



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월11일
(11) 등록번호 10-1241578
(24) 등록일자 2013년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/64 (2006.01)
H01M 10/02 (2006.01) H01M 6/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7009537
(22) 출원일자(국제) 2005년10월27일
심사청구일자 2010년10월26일
(85) 번역문제출일자 2007년04월26일
(65) 공개번호 10-2007-0093048
(43) 공개일자 2007년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/038942
(87) 국제공개번호 WO 2006/050098
국제공개일자 2006년05월11일
(30) 우선권주장
10/978,712 2004년10월29일 미국(US)
10/979,040 2004년10월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성10284132 A
JP2004006234 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
메드트로닉 인코포레이티드
미합중국 미네소타 55432, 미네아폴리스, 메드트로닉 파크웨이 노스이스트 710
(72) 발명자
하워드, 윌리엄, 쥘.
미국, 미네소타 55113, 로즈빌, 2550 노스 피스크 스트리트
슈미트, 크레이그, 엘.
미국, 미네소타 55311, 이건, 831 히든 메도우 트레일
스코트, 에릭, 알.
미국, 미네소타 55311, 메이플 그로브, 7781 세난도아 레인 엔.
(74) 대리인
김학제, 문혜정

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬-이온 전지 및 의료 장치

(57) 요약

본 발명의 리튬-이온 전지는 집전체 및 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, $\text{LiTi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 활성 물질을 포함하는 양극을 포함한다. 상기 전지는 또한 집전체 및 리튬 티탄염 물질을 포함하는 활성 물질을 포함하는 음극을 포함한다. 음극 집전체는 알루미늄, 티타늄, 실버 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 물질을 포함한다. 상기 전지는 근-제로-전압 조건(near-zero-voltage conditions)으로 순환하도록 구성되어 집전체들이 부식되거나 활성 물질이 분해되지 않는다.

특허청구의 범위

청구항 1

집전체(current collector) 및 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (x 는 0.05와 0.3 사이이고, y 는 0.1과 0.3 사이이다), $\text{LiTi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (x 는 0.05와 0.3 사이이고, y 는 0.1과 0.3 사이이다) 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 활성 물질(active material)을 포함하는 양극(positive electrode); 및

집전체 및 리튬 티탄염 물질(lithium titanate material)을 포함하는 활성 물질(active material)을 포함하는 음극(negative electrode)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지(lithium-ion battery)로서;

상기 음극 집전체는 알루미늄(aluminum), 티타늄(titanium), 은(silver) 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하고;

상기 전지는 근-제로-전압 조건(near-zero-voltage conditions)으로 순환하도록 구성되어 집전체들이 부식되거나 활성 물질이 분해되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지(lithium-ion battery).

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 음극 집전체는 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 3

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 양극 집전체는 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 4

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 리튬-이온 전지는 음극과 접촉하는 전지 케이스(case)를 더 포함하고, 상기 전지 케이스는 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 5

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 음극의 상기 활성 물질은 상기 음극의 전도도(conductivity)를 증가시키기 위한 전도성 물질(conductive material)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 전도성 물질은 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 7

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 리튬 티탄염 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 8

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 전지는 10mAh 와 1000mAh 사이의 용량을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 9

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 양극 및 음극은 상기 양극 활성 물질의 분해 전위(decomposition potential)를 초과하는 제로 전압 교차 전위(zero voltage crossing potential)를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 제로 전압 교차 전위는 3.8 볼트인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 11

제 1항 또는 2항에 있어서, 상기 리튬 이온 전지가 의료 장치에 제공되는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 의료 장치의 적어도 일부분은 환자의 체내에 이식되도록 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 의료 장치는 신경 자극 기구(neurological stimulation device), 심세동기(cardiac defibrillator), 심장 박동 조절기(cardiac pacemakers), 심수축용 변조기(cardiac contractility modulator), 제세동기(cardioverters), 약물 투여용 기구(drug administering devices), 인공 와우 이식기(cochlear implants), 보청기(hearing aids), 센서(sensors), 원격 측정 기구(telemetry devices) 및 진단 레코더(diagnostic recorders)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 리튬 전지들에 관련된다. 보다 구체적으로, 본 발명은 과방전 조건에서 비교적 내구성이 뛰어난 리튬-이온 전지들에 관련된다.

배경 기술

[0002] 리튬-이온 전지는 그 위에 활성 물질(예를 들어, LiCoO_2)을 갖는 양극 집전체(positive current collector)(예를 들어, 알루미늄 호일과 같은 알루미늄) 및 그 위에 활성 물질(예를 들어 흑연과 같은 탄소 물질)을 갖는 음극 집전체(negative current collector)(예를 들어, 구리 호일과 같은 구리)를 포함한다. 양극 집전체 및 그 위에 공급되는 활성 물질은 양극으로 간주되고, 음극 집전체 및 그 위에 공급되는 활성 물질은 음극으로 간주된다.

[0003] 도 1은 상술한 리튬-이온 전지(10)의 일부분에 대한 개략도이다. 상기 전지(10)는 양극 집전체(22) 및 양극 활성 물질(24)을 포함하는 양극(20), 음극 집전체(32) 및 음극 활성 물질을 포함하는 음극(30), 전해질(40) 및 양극(20)과 음극(30)의 중간 또는 사이에 제공되는 세퍼레이터(separator)(예를 들어, 고분자 미세다공성 세퍼레이터, 미도시)를 포함한다. 상기 전극들(20,30)은 각각 플랫(flat) 또는 평판(planar plate)으로 제공되거나 나선형(spiral) 또는 다른 배치(예를 들어, 타원 배치)로 래핑되거나 와운드(wound)될 수 있다. 상기 전극은 또한 폴디드(folded) 배치로 제공될 수 있다.

[0004] 상기 전지(10)가 충전되고 방전되는 동안, 리튬 이온들은 양극(20) 및 음극(30) 사이에서 이동한다. 예를 들어, 전지(10)가 방전될 때, 리튬 이온은 음극(30)에서 양극(20)으로 흐른다. 반대로 전지(10)가 충전될 때, 리튬 이온은 양극(20)에서 음극(30)으로 흐른다.

[0005] 도 2는 기존의 리튬-이온 전지의 이론적인 충방전 특성을 도시한 그래프(100)이다. 곡선 110은 그 위에 LiCoO_2 활성 물질을 갖는 알루미늄 집전체를 포함하는 양극의 리튬 기준 전극에 대한 전극 전위를 나타내고, 곡선 120은 그 위에 탄소질 활성 물질을 갖는 구리 집전체를 포함하는 음극의 리튬 기준 전극에 대한 전극 전위를 나타낸다. 곡선 110과 120의 차이는 총체적인 전지 전압(cell voltage)을 나타낸다.

[0006] 도 2에 도시된 바와 같이, 최대용량으로 초기 충전되면, 양극 전위는 곡선 110으로 도시된 것과 같이, 약 3.0 볼

트에서부터 음극을 형성하기 위하여 사용된 구리의 부식 전위(corrosion potential)(점선 122)를 초과하는 점까지 증가한다. 음극 전위는 약 3.0 볼트부터 알루미늄 집전체 위에 제공된 LiCoO_2 활성 물질의 분해 전위(decomposition potential)(점선 112) 미만의 점까지 감소한다. 초기 충전되면, 전지는 음극 집전체 위의 비활성층의 형성으로 인해서 용량의 비가역적 손실이 초래되고, 이는 고체-전해질 인터페이스(interface)("SEI")로 불릴 수 있다. 이러한 용량의 비가역적 손실은 곡선(120)에서 레지(ledge) 또는 쉘프(shelf)(124)로 도시된다.

[0007] 기존의 리튬-이온 전지의 하나의 문제점은 전지가 근-제로 전압(near-zero volts)으로 방전되면, 사용된 재료 및 케이스의 극성에 따라서 전달가능한 용량의 손실 및 음극 집전체(구리) 및 혹은 전지 케이스의 부식을 초래한다는 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 전지의 초기 충전 후 계속 전지가 방전되어 전지 전압이 제로 전압에 접근하면서(즉, 제로 퍼센트 용량) 음극 전위는 점선(126)에 의한 경로를 따른다. 도 2에 도시된 바와 같이, 음극 전위는 음극 집전체의 구리 부식 전위(구리의 경우 약 3.5 볼트이고 도 2의 점선 122로 도시)에 접근하여 안정 상태에 이른다.

[0008] 곡선 110과 120이 교차하는 지점은 때때로 제로 전압 교차 전위(zero voltage crossing potential)라고 칭하는데, 전지 전압이 0인 것에 해당한다.(즉 이 지점에서 두 곡선들 사이의 차이는 제로이다.) 구리 부식 전위에서 발생하는 상기 구리 집전체의 분해(degradation)로 인하여, 음극 집전체에 사용된 구리 물질은 전지가 제로 전압 조건에 다다르기 전에 부식되어 전지에 있어서 전달가능한 용량의 극심한 손실을 가져온다.

[0009] 도 2에 전지가 제로 전압 배치에 접근할 때 음극 집전체의 부식이 초래될 수 있는 이론적인 전지의 충방전 특성이 도시되었지만, 양극 집전체상의 활성 물질이 제로-볼트에 가까운 조건하에서 분해될 수 있는 경우도 있다. 이와 같은 경우에, 리튬 기준 전극에 대한 양극의 이론적인 충방전 전위는 양극 활성 물질의 분해 전위(도 2의 112로 도시)까지 감소하는데, 이러한 지점에서는 양극 활성 물질이 분해되어 장래의 과방전 조건에 대한 보호가 감소될 가능성이 있다.

[0010] 리튬 이온 전지의 손상은 저전압 조건에서도 일어날 수 있기 때문에, 기존의 리튬 이온 전지는 보호 회로를 포함할 수 있고/있거나 전지로부터의 전류 드레인(drain)을 현저하게 감소시키는(예를 들어, 전지를 절연함으로써) 보호 회로를 포함하는 장치 내에서 사용될 수 있다.

[0011] 의료 장치 산업은 환자를 치료하기 위한 광범위한 전자적 및 기계적 기구를 생산하고 있다. 의학적인 상태에 따라서, 의료 장치는 치료를 받는 환자에게 외과 적으로 이식되거나 외부적으로 연결될 수 있다. 임상의학자들은 환자의 의학적 상태를 치료하기 위하여 의료 장치를 단독으로 사용하거나 약물 치료 및 외과 수술과 함께 사용한다. 몇몇 질병에 있어서, 의료 장치는 환자를 보다 건강한 상태로 회복시키고 충분한 삶을 제공하는 가장 좋은, 때때로 유일한, 치료방법을 제공한다.

[0012] 이식가능한 의료 장치를 포함하여 이와 같은 의료 장치에 전지 전력을 제공하는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우에, 재충전될 수 있는 전지를 제공하는 것이 유리할 것이다. 또한 전지가 손상되어 계속적인 충방전 작동에 있어서 전지의 기능이 떨어지는 실질적인 위험 없이(즉 전극 또는 전지 케이스의 부식이 일어나지 않고, 양극 활성 물질이 분해되지 않는 등) 근 제로 볼트로 방전될 수 있는 전지를 제공하는 것이 유리할 것이다.

[0013] 전달 가능한 용량이 뒤이어 감소하거나 음극 또는 전지 케이스가 부식되지 않고 근 제로 볼트로 방전될 수 있는 전지(예를 들어 리튬 이온 전지)를 제공하는 것이 유리할 것이다. 전지 기능이 현저하게 떨어지지 않고 전지가 근 제로 전압 조건에서 사용될 수 있도록 전지의 초기 충전으로 인한 비가역적 용량의 손실이 보상되는 전지를 제공하는 것도 유리할 것이다. 이들 중의 하나 이상 또는 다른 이점들을 포함하는 전지를 활용하는 의료 장치(예를 들어, 이식 가능한 의료 장치)를 제공하는 것 또한 유리할 것이다.

[0014] [요약]

[0015] 본 발명의 리튬-이온 전지는 집전체 및 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, $\text{LiTi}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 물질을 포함하는 활성 물질을 포함하는 양극을 포함한다. 상기 전지는 또한 집전체 및 리튬 티탄염 물질을 포함하는 활성 물질을 포함하는 음극을 포함한다. 음극 집전체는 알루미늄, 티타늄, 실버 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 물질을 포함한다. 상기 전지는 현저한 전지 용량의 손실 없이 근-제로-전압 조건(near-zero-voltage conditions)으로 순환하도록 구성된다.

발명의 상세한 설명

- [0025] 도 3에 본 발명의 일구현예에 의한 리튬-이온 전지(200)의 일부분에 대한 개략적인 단면도가 도시되었다. 일 구현예에 의하면, 상기 전지(200)는 약 10과 1000 mAh 사이의 정격(rating)을 갖는다. 다른 일구현예에 의하면 상기 전지는 약 100과 400 mAh사이의 정격을 갖는다. 다른 일구현예에 의하면, 상기 전지는 약 300 mAh 전지이다. 다른 일구현예에 의하면, 상기 전지는 약 75 mAh 전지이다.
- [0026] 전지(200)는 적어도 하나의 양극(210) 및 음극(220)을 갖는다. 상기 극들은 전지(200)의 플레이트(flat) 또는 편평한 구성요소로 제공될 수 있다. 전극들은 나선형 또는 다른 배치로 감기거나 폴디드(folded) 배치로 제공될 수 있다. 예를 들어, 전극들은 직사각의 맨드릴(rectangular mandrel) 둘레에 감겨서 각형 전지 케이스에 삽입되도록 타원형 와운드 코일(oval wound coil)을 형성한다. 다른 구현예에 의하면, 전지는 버튼 전지 전지(a button cell battery), 박막 고체상 전지 또는 다른 리튬-이온 전지 구성으로 제공될 수 있다.
- [0027] 상기 전지 케이스(미도시)는 스테인리스 스틸 또는 다른 금속으로 만들어질 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전지 케이스는 티타늄, 알루미늄 또는 그들의 합금으로 만들어질 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전지 케이스는 플라스틱 재료 또는 플라스틱-호일 라미테이트(laminate) 물질(예를 들어, 폴리올레핀층(polyolefin layer)과 폴리에스터층(polyester layer)에 중간층으로 제공되는 알루미늄 호일)로 만들어질 수 있다.
- [0028] 다른 구현예에 의하면, 음극은 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 구성된 부재(member) 또는 탭(tab)에 의하여 알루미늄 케이스에 연결된다. 알루미늄 또는 알루미늄 합금 부재 또는 탭은 양극에 연결되거나 부착될 수 있다. 일 구현예에 의하면, 이러한 탭들은 전지에 대한 단자들(terminals)로 기능할 수 있다.
- [0029] 전지(200)의 용적은 다양한 구현예들에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 전극이 와운드되어 각형 전지 케이스로 제공될 수 있는 하나의 구현예에 의하면, 전지는 약 30-40 mm 사이 × 약 20-30 mm 사이 × 약 5-7 mm 사이의 용적을 갖는다. 다른 구현예에 의하면, 전지의 용적은 약 20mm × 20mm × 3mm 이다. 다른 구현예에 의하면, 전지는 약 30mm의 직경 및 약 3mm의 두께를 갖는 버튼 전지 타입(button cell type) 전지의 형태로 제공될 수 있다. 관련된 기술분야의 당업자들에게 본원에 기술된 치수들 및 구조들은 예시적인 것에 불과하고, 다양한 크기, 모양 및 구조를 가진 전지들이 본원 발명과 관련하여 생산될 수 있다.
- [0030] 전해질(230)은 양극과 음극의 중간 또는 사이에 제공되어 리튬 이온이 지나는 매체를 제공한다. 전해질은 액체(예를 들어, 하나 이상의 비-수용성 용매들에 용해된 리튬 염)일 수 있다. 일 구현예에 의하면, 상기 전해질은 폴리카보네이트(polycarbonate) (PC)와 1.0 M의 LiPF₆의 혼합물일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 종래의 리튬 전지에 사용되는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 또는 리튬 비스-옥살라토보레이트염(a lithium bis-oxalatoborate salt)(LiBOB 으로 칭해지기도 함)일 수 있다.
- [0031] 다양한 다른 전해질들이 다른 구현예들에서 사용될 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 폴리(에틸렌 옥사이드) 또는 실리콘과 같은 고분자 물질에 용해된 리튬염일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 N-메틸-N-알킬파이롤리디니움비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드염(N-methyl-N-alkylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salts)과 같은 이온성 액체일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드(lithium phosphorous oxynitride)(LiPON)와 같은 리튬-이온 전도성 유리와 같은 고체상 전해질일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 1.0 M의 LiPF₆염에서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate)와 다이에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate)(EC :DEC)의 1:1 혼합물일 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 폴리프로필렌 카보네이트(polypropylene carbonate) 용액 및 리튬 비스-옥살라토보레이트염(lithium bis-oxalatoborate salt)(때때로 LiBOB로 간주되는)을 포함할 수 있다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전해질은 하나 이상의 PVDF 공중합체(PVDF copolymer), PVDF-폴리이미드 물질(PVDF-polyimide material) 및 유기실리콘 중합체(organosilicon polymer), 열중합 겔(thermal polymerization gel), 라디에이션 경화된 아크릴레이트(a radiation cured acrylate), 중합체 겔을 포함한 미립자(a particulate with polymer gel), 무기 겔 중합체 전해질, PVDF 겔, 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)(PEO), 유리 세라믹 전해질(a glass ceramic electrolyte), 인산염 유리(phosphite glasses), 리튬 전도성 유리(lithium conducting glasses) 및 무기 이온성 액체 또는 겔 등을 포함할 수 있다.
- [0033] 세퍼레이터(250)는 양극(210) 및 음극(220) 중간 또는 사이에 제공된다. 일구현예에 의하면 상기 세퍼레이터(250)는 전해질 및 리튬 이온이 세퍼레이터의 한 방향에서 다른 방향으로 이동하도록 허용하는 미세공

(micropores)을 포함하는 폴리프로필렌/폴리에틸렌(polypropylene/polyethylene) 또는 폴리올레핀 다중층 라미네이트(polyolefin multilayer laminate)와 같은 고분자 물질이다. 일 구현예에 의하면 세퍼레이터(250)의 두께는 약 10 μm 와 50 μm 사이이다. 특별한 일 구현예에 의하면, 세퍼레이터의 두께는 약 25 μm 이고 포어(pore)의 평균 크기는 약 0.02 μm 및 0.1 μm 사이이다.

[0034] 상기 양극(210)은 금속과 같은 전도성 물질로 만들어진 집전체(212)를 포함한다. 일 구현예에 의하면, 상기 집전체(212)는 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 구성된다.

[0035] 일 구현예에 의하면, 상기 집전체(212)의 두께는 약 5 μm 와 75 μm 사이이다. 특별한 일 구현예에 의하면, 상기 집전체(212)의 두께는 약 20 μm 이다. 양극 집전체(212)가 얇은 호일 물질로 도시되고 기술되었지만, 상기 양극 집전체는 다양한 구현예들에 의한 임의의 다른 구성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 메쉬 그리드(mesh grid), 확장된 금속 그리드, 광화학적인 에칭된 그리드 등과 같은 그리드(grid)일 수 있다

[0036] 집전체(212)는 그 위에 활성 물질층(214)(예를 들어 집전체 위에 코팅된)을 갖는다. 도 3에서 활성 물질층(214)이 집전체(212)의 한 쪽에만 도시되었지만, 활성 물질층(214)과 동일하거나 유사한 활성 물질층이 집전체의 양쪽에 코팅될 수 있다.

[0037] 일 구현예에 의하면, 제 1 활성 물질(216)은 리튬을 포함하는 물질 또는 화합물이다. 제 1 활성 물질(216)에 포함된 상기 리튬은 전지가 방전되고 충전되는 동안 상대적으로 도핑(doped)되고 언도핑(undoped)될 수 있다. 일 구현예에 의하면, 제 1 활성 물질(216)은 리튬 코발트 옥사이드(lithium cobalt oxide)(LiCoO_2)이다. 다른 일 구현예에 의하면, 집전체(212) 위에 제공되는 활성 물질은 LiMn_2O_4 이다. 다른 일 구현예에 의하면, 집전체(212) 위에 제공되는 활성 물질은 x 가 약 0.05와 0.8 사이인 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 의 형태이다. 다른 일 구현예에 의하면, 집전체(212) 위에 제공되는 활성 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 의 형태(예를 들어, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 이다. 다른 일 구현예에 의하면, 집전체(212) 위에 제공되는 활성 물질은 M은 알루미늄 또는 티타늄, x는 약 0.05와 0.3 사이, y는 약 0.1과 0.3 사이인 $\text{LiM}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 형태의 물질과 같은 금속-도핑된 다양한 물질들 중 하나이다.

[0038] 어떤 적용에 있어서는 약 3 볼트보다 큰 전지 전압을 갖는 전지의 제공이 바람직할 수 있다. 이러한 경우에, $\text{Li}_{2-x}\text{Co}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{4-(y+z)}\text{O}_8$ (예를 들어, $\text{Li}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_8$) 형태의 물질과 같은 더 높은 전압 활성 물질은 양극 집전체 상에 사용될 수 있다. 이와 같은 활성 물질은 리튬 기준 전극에 대하여 5.2 볼트까지 충전될 수 있어서, 전체 전지 전압을 약 3.7 볼트까지 얻을 수 있도록 한다. 양극에 사용되는 상대적으로 고전압인 다른 활성 물질들은 LiCoPO_4 ; $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$; LiNiPO_4 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$; 및 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (예를 들어, $\text{LiCo}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$)을 포함한다.

[0039] 다양한 구현예들에 의하면, 활성 물질은 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (여기서 M은 금속) 형태의 물질(예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , 및 LiMnO_2), $\text{Li}_{1-w}(\text{M}'_x\text{M}''_y)\text{O}_2$ (여기서 M' 및 M''은 다른 금속) 형태의 물질(예를 들어, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})$, $\text{Li}(\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x})$, $\text{Li}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$), $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 형태의 물질(예를 들어, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, 및 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8})\text{O}_2$), $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2x})\text{O}_2$ 형태의 물질, $\text{Li}_{1-w}(\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ 형태의 물질, $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 형태의 물질(예를 들어, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$), $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (여기서 M은 금속) 형태의 물질, $\text{Li}_{1-w}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ (여기서 M은 금속) 형태의 물질, $\text{Li}(\text{Ni}_{x-y}\text{Mn}_y\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ 형태의 물질, LiMn_2O_4 , $\text{LiM}'\text{M}''_2\text{O}_4$ (여기서 M' 및 M''은 서로 다른 금속) 형태의 물질(예를 들어, $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Li}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, LiNiCuO_4 , $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$, 및 $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$), Li_2MnO_3 , $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ 형태의 물질(예를 들어, LiV_3O_8 , LiV_2O_5 , 및 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$), LiMPO_4 (여기서 M은 금속) 또는 $\text{LiM}_x'\text{M}''_{1-x}\text{PO}_4$ (여기서 M' 및 M''은 서로 다른 금속)(예를 들어, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$, LiVO_4 , 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 및 LiMPO_{4x} (M은 철(iron) 또는 바나듐(vanadium)과 같은 금속이고 x는 플루오린(fluorine)과 같은 할로젠이다) 및 이들의 조합들과 같은 물질을 포함할 수 있다.

[0040] 바인더 물질 역시 활성 물질층(224)과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 일 구현예에 의하면 상기 활성 물질층은 흑연과 같은 전도성 첨가제 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(as polyvinylidene fluoride)(PVDF) 또는 탄성중합체(elastomeric polymer)와 같은 바인더를 포함할 수 있다.

[0041] 다양한 구현예들에 의하면, 상기 활성 물질층(216)의 두께는 약 0.1 μm 와 3 μm 사이이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 활성 물질층(216)의 두께는 약 25 μm 와 300 μm 사이이다. 다른 특별한 구현예에 의하면, 상기 활성

물질층(216)의 두께는 약 $75\mu\text{m}$ 이다.

- [0042] 음극(220)의 일부분으로 포함된 음극 집전체(222)는 금속과 같은 전도성 물질로 만들어진다. 일 구현예에 의하면, 집전체(222)는 알루미늄 또는 알루미늄 합금이다. 알루미늄 또는 알루미늄 합금 집전체를 사용하는 이점의 하나는 저렴하고, 상대적으로 쉽게 집전체 내에 형성된다는 것이다. 알루미늄 또는 알루미늄 합금 집전체를 사용하는 이점의 다른 하나는 상대적으로 낮은 밀도, 높은 전도성을 갖고 쉽게 용접할 수 있으며 일반적으로 구입이 용이하다는 것이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 집전체(222)는 티타늄 또는 티타늄 합금이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 집전체(222)는 은 또는 은 합금이다.
- [0043] 음극 집전체(222)가 얇은 호일 물질로 도시되고 기술되었지만, 상기 양극 집전체는 다양한 구현예에 따른 다양한 다른 구성의 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 메쉬 그리드(mesh grid), 확장된 금속 그리드, 광화학적으로 에칭된 그리드 등일 수 있다.
- [0044] 일 구현예에 의하면, 상기 집전체(222)의 두께는 약 100 nm 와 $100\mu\text{m}$ 사이이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 집전체(222)의 두께는 약 $5\mu\text{m}$ 와 $25\mu\text{m}$ 사이이다. 다른 특별한 구현예에 의하면 상기 집전체(222)의 두께는 약 $10\mu\text{m}$ 이다.
- [0045] 상기 음극 집전체(222)는 그 위에 음극 활성 물질(224)을 갖는다. 도 3에서 활성 물질층(224)이 집전체(222)의 한 면에만 도시되었지만, 활성 물질층과 동일하거나 유사한 활성 물질층이 집전체(222)의 양쪽에 코팅될 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 의하면, 음극 활성 물질은 탄소질 물질(예를 들어, 탄소)이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 음극 활성 물질(224)은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 리튬 티탄염 (lithium titanate)물질이다. 음극 활성 물질로서 적당한 다른 리튬 티탄염 물질들은 하나 이상의 다음과 같은 리튬 티탄염 스피넬 물질을 포함할 수 있다: $\text{H}_x\text{Li}_{y-x}\text{TiO}_x\text{O}_4$, $\text{H}_x\text{Li}_{y-x}\text{TiO}_x\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{M}_x\text{Ti}_{5-x}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{11.88}$, 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{12}$, 및 $\text{LiM}^{\text{'}}\text{M}^{\text{'}}\text{XO}_4$ (여기서 $\text{M}^{\text{'}}$ 은 니켈, 코발트, 철, 망간, 바나듐, 구리, 크로뮴, 몰리브덴, 니오비움 또는 이들의 조합), $\text{M}^{\text{'}}$ 은 3가의 비-전이 금속, X 는 지르코늄, 티타늄 또는 이들 둘의 조합. 이와 같은 리튬 티타늄 스피넬 물질들은 임의의 리튬화 상태로 사용될 수 있다(예를 들어, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $0 < x \leq 3$).
- [0047] 바인더 물질 역시 활성 물질층(224)과 관련하여 사용될 수 있다. 예를 들어, 일 구현예에 의하면 상기 활성 물질층은 흑연과 같은 전도성 첨가제 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(as polyvinylidene fluoride)(PVDF) 또는 탄성중합체(elastomeric polymer)와 같은 바인더를 포함할 수 있다.
- [0048] 다양한 구현예들에 의하면, 상기 활성 물질층(224)의 두께는 약 $0.1\mu\text{m}$ 와 $3\mu\text{m}$ 사이이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 활성 물질층(224)의 두께는 약 $25\mu\text{m}$ 와 $300\mu\text{m}$ 사이이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 활성 물질층(224)의 두께는 약 $20\mu\text{m}$ 와 $90\mu\text{m}$ 사이이다. 다른 특별한 구현예에 의하면, 상기 활성 물질층의 두께는 약 $75\mu\text{m}$ 이다.
- [0049] 도 4는 도 3에 도시되고 기술된 일구현예에 대한 리튬-이온 전지의 이론적인 충방전 방식을 도시한 그래프(300)이다. 곡선 310은 그 위에 LiCoO_2 제 1 활성 물질을 갖는 알루미늄 집전체를 포함하는 양극(예를 들어, 양극(210))의 리튬 기준 전극에 대한 전극 전위를 나타낸다.
- [0050] 곡선 320은 충전되는 동안 LiCoO_2 리튬 티탄염 물질(즉, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)을 갖는 구리 집전체를 포함하는 음극의 리튬 기준 전극에 대한 전극 전위를 나타낸다. 도 4에서 곡선 310과 320 사이의 차이는 전지의 총체적인 전지 전압을 나타낸다.
- [0051] 도 4에 도시된 바와 같이, 음극 전압을 나타내는 곡선 320의 상대적인 플랫(plateau) 부분(324)은 약 1.5과 1.6 볼트 사이이다. 그러므로, 곡선 320의 상대적인 플랫(plateau) 부분(324)은 탄소 활성 물질을 사용한 전극보다 현저하게 더 큰 레벨에 있다.(도 2의 곡선 120은 리튬 기준 전극에 대한 탄소 활성 물질과 상호작용하는 음극의 이론적인 전압을 나타낸다.)
- [0052] 상기 전지가 충전되면, 양극 및 음극의 전위는 곡선 310, 320을 따라 오른쪽으로 진행된다. 전지가 방전되면, 양극 및 음극의 전위는 곡선 310, 320을 따라 왼쪽으로 진행하고 제로 전압 교차 전위는 약 3.8볼트(도 3의 지점 330으로 도시)이다. 전지가 제로 전압 조건(예를 들어, 곡선 340은 제로 볼트로 떨어지고, 양극과 음극 사이의 전압 차이를 나타낸다.)에 다가가면서, 양극 전압은 LiCoO_2 활성 물질의 분해 전위(도 4의 점선 322)를 초과한다.

부가적으로, 알루미늄 집전체는 음극에 사용되고, 음극에 사용될 수 있는 구리 물질과 비교할 때 상기 음극의 부식에 대한 내성이 증가한다.

- [0053] 본원에 기술된 리튬-이온 전지가 완전히 충전되는 동안 대응하는 집전체를 포함한 양 극들의 물질들은 안정하다 (예를 들어, 집전체들의 부식 및/또는 활성 물질의 분해를 피할 수 있다.). 예를 들어, 알루미늄 집전체 및 LiCoO_2 활성 물질을 포함하는 양극 및 알루미늄 집전체 및 리튬 티탄염 활성 물질을 포함하는 음극을 사용하여 제작된 전지는 전지의 충전 용량 및 기능에 현저한 감소 없이 제로 또는 근-제로 전압 조건으로 전지가 반복하여 순환하게 한다. 이와 같은 배열의 이점 중 하나는 감소된 기구 기능성(즉, 더 빈번한 재충전의 필요)의 발생 및 집전체 및 전지 케이스(잠재적인 부식 및 유해한 전지 컨텐츠(contents)의 누출 가능성과 함께)의 부식을 감소시키거나 피할 수 있다는 것이다.
- [0054] 본원에 도시되고 기술된 전지를 사용하여 다양한 이점들을 얻을 수 있다. 예를 들어, 이와 같은 전지를 사용하면 근 제로 전압 조건에 다가가도록 전지의 연결을 끊기 위해 회로를 사용하지 않을 수 있다. 이와 같이 함으로써 볼륨 및 비용을 줄일 수 있다.
- [0055] 리튬 티탄염을 사용하는 다른 이점은 리튬-이온 전지의 음극에서 사용될 때, 그와 같은 물질은 리튬 기준 전극에 대하여 약 1.5 V의 전위 플레토(plateau)에서 리튬을 순환시킨다는 것이다. 이는 리튬 이온 전지에 일반적으로 사용되는 그래파이트 탄소보다 훨씬 높고, 완전히 충전된 상태에서 약 0.1 V 아래로 리튬을 순환시킨다. 그 결과, 리튬 티탄염을 사용한 전지는 충전되는 동안 리튬이 잘 도금되지 않을(기준 리튬에 대하여 0 V에서 일어남)것으로 생각된다. 리튬 도금은 리튬 이온 전지의 작동에 있어서 손실을 주는 것으로 잘 알려져 있다.
- [0056] 음극으로 탄소질 물질 대신 리튬 티탄염을 사용하는 다른 이점은 리튬 티탄염 음극들은 탄소 음극보다 높은 정격으로 충방전될 수 있다는 것이다. 예를 들어, 리튬 이온 전지의 충전 정격에 대한 공통 상위 한계는 약 1C이다.(상기 전지는 한 시간 이내에 방전 상태에서 완전하게 충전될 수 있다는 것을 의미) 이와 달리, 리튬 티탄염이 10C 정격으로까지 충전될 수 있다는 것이 보고되었다(즉, 1/10 시간 또는 6분에 완전히 충전됨). 전지를 보다 빨리 재충전 할 수 있는 것은 그와 같은 전지를 사용하는 기구의 기능을 증가시킨다.
- [0057] 리튬 티탄염 활성 물질을 포함하는 음극을 사용하면 탄소 활성 물질을 이용한 음극을 사용한 전지들을 충전하는데 사용되는 것을 초과하는 전압으로 충전될 수 있다. 이의 이점 중의 하나는 비밀봉 전지(nonhermetic cells) (예를 들어, 리벳 폴리머 피드쓰루(a rivet polymer feedthrough)를 사용한 전지, 호일 패키지(foil package) 등)들을 생산할 수 있다는 것이다. 비밀봉 전지들은 전형적으로 다른 전지들보다 더 좋은 에너지 밀도를 갖고, 제작 비용이 저렴하며 다양한 물질(예를 들어, 폴리머 호일 라미네이트(polymer foil laminates 등)을 사용하여 생산할 수 있다. 의학적인 적용에 있어서, 이와 같은 전지들은 누수의 위험을 줄이기 위하여 낮은 증기압을 가진 중합체 또는 겔 전해질과 사용되어 왔다. 그러나, 이와 같은 전해질들은 전형적으로 액체 전해질보다 전도성이 낮아서 낮은 전압 및/또는 충전 정격을 갖는다. 알루미늄 집전체 상에 리튬 티탄염 활성 물질을 포함하는 전지를 사용하면 전지의 충전 전압이 증가하여 전해질의 저항 손실(예를 들어, IR 드롭(drops))이 보상된다.
- [0058] 리튬 티탄염은 또한 소위 " 제로-스트레인(zero-strain) " 물질이기 때문에 우수한 사이클 수명을 갖는다. 제로-스트레인" 물질은 리튬 도핑/디-도핑(de-doping)에 의해 수축 또는 신축되지 않고 그것들을 스트레인-연관 분해 메커니즘(strain-related degradation mechanism)으로부터 자유롭게 하는 결정 격자(crystal lattice)를 갖는다. 이와 같은 물질들은 또한 흑연에 대하여 상대적으로 높은 비용량(specific capacity)(약 155 mAh/g) 및 유사한 체적 용량(volumetric capacity) 밀도를 가질 수 있다.
- [0059] 리튬 티탄염 물질의 높은 전위의 다른 이점은 리튬 이온 전지에 흔히 사용되는 유기 용매(프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)와 같은)의 분해를 피한다는 것이다. 이렇게 함으로써, 가스의 생성, 전지 스웰링(cell swelling), 가역적인 전지 용량의 감소 및 전지 파워를 감소시키는 저항 필름(resistive films)의 축적과 같은 단점들을 줄일 수 있다.
- [0060] 음극 활성 물질로서 리튬 티탄염 물질을 사용하는 다른 잠재적인 이점은 보다 적합한 디자인이 가능하다는 것이다. 예를 들어, 기존의 리튬-이온 전지들은 리튬이 도금되는 것을 피하기 위하여 음극이 양극의 모든 모서리의 약 1 mm 위에 오버랩되어야 한다. 공간이 관련되는 적용에 있어서, 이는 현저한 체적의 낭비를 가져온다(예를 들어, 약 22 mm 높은 크래니얼 임플란트 전지(a cranial implant cell)에 있어서 이는 약 10 퍼센트의 체적 낭비를 가져온다.). 티탄염 물질이 리튬 도금의 위험을 줄이기 때문에, 양극 및 음극의 오버래핑에 필요한 디자인은 불필요하고 따라서 향상된 에너지 밀도를 가진 리튬-이온 전지의 생산이 가능하다.

- [0061] 리튬 티탄염 물질의 리튬 확산 계수(diffusion coefficient)는 약 탄소의 10배인 약 $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이고, 따라서 상대적으로 빠른 유지 레이트 케퍼빌리티(sustained rate capability)를 허용한다. 이와 같은 물질을 사용하여 충분한 전력 및 재충전 정격을 여전히 구비하면서도 낮은 표면적 전극을 가진 전지들을 제조할 수 있다. 일 구현예에 의하면, 전지는 코인 전지 또는 호일 라미테이트 패키지(foil laminate package)에서 모노리틱(monolithic)(즉, 단판)을 이용한다. 리튬 티탄염 물질의 상대적으로 빠른 유지 레이트 케퍼빌리티에 기인하여, 상기 전지는 얇고(예를 들어, 약 1mm) 저렴할 수 있다. 더욱이, 다른 일 구현예에 의하면, 전지들은 컨투어링된 모양(contoured shapes)으로 생산되어, 이와 같은 전지들의 포장에 눈에 띄지 않는 새로운 방식(기구 하우징 또는 케이스의 내부 표면을 따라, 의료 장치의 하우징 또는 케이스로, 페이스 메이커(a pacemaker)로)으로 가능하게 한다. 이것은 크래니얼 임플란트(a cranial implant)와 같은 기구에 특히 이점을 줄 수 있고, 두개골의 만곡 부에 맞추도록 외형을 구비한 기구를 제공하는데 바람직하다.
- [0062] 기존의 리튬-이온 전지들은 리튬의 도금을 피하기 위하여 약 5 내지 10퍼센트 사이의 공칭 초과(nominal excess) 음극 활성 물질로 균형이 맞추어진다. 대형 전지에서 초과 활성 물질을 사용하면 전지의 에너지 밀도가 감소한다. 일 구현예에 의하면, 알루미늄 음극 집전체에 리튬 티탄염을 사용한 전지는 초과하는 음극 활성 물질 없이 생산될 수 있다. (예를 들어, "평형 디자인")
- [0063] 비교예 #1
- [0064] 이 예는 구리 집전체 상에 탄소 활성 물질(흑연화 MCMC)이 코팅된 리튬 이온 전지의 기능과 비교한 알루미늄 집전체 상에 코팅된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활성 물질을 갖는 음극을 이용한 리튬 이온 전지의 과방전 기능에 대한 것이다. 모든 경우에 전극들은 알루미늄 집전체 상에 코팅된 5.53 mAh 용량의 LiCoO_2 활성 물질을 갖는 양극에 대하여 순환된다.
- [0065] 음극은 리튬 티탄염(Sud Chemie Corporation에서 상업적으로 구매가능함)과 폴리(비닐리덴 플루오라이드)바인더, 흑연 및 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone) (NMP)를 슬러리 내에서 혼합하여 알루미늄 호일 집전체 상에 증착시킨 후 가열된 드럼(heated drum)에서 건조시켜서 생산된다. 건조된 코팅의 활성 중량 퍼센트는 89.25%이다. 상기 코팅의 세 가지 코팅 증착 레벨이 사용된다: 17.37, 18.78 및 20.69 mg/cm^2 . $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론적인 구체적 용량(155 mAh/g)에 비교하여, 전극들의 용량은 4.76, 5.14 및 5.67 mAh이다. 그러므로 양극에 대하여 순환될 때, 상기 전지 밸런스(즉, 음극 및 양극 용량의 비율)는 각각 0.85, 0.93 및 1.02 이다.
- [0066] 건조 후에, 전극 코팅은 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 의 밀도로 캘린더(calendared) 되고, 1.98 cm^2 의 면적을 가진 순환 디스크(circular disks)로 커팅된다. 리튬 이온 전지들은 이러한 전극들을 2032-유형 코인 전지 하드웨어(type-2032 coin cell hardware)안으로 조립하여 생산된다. 미공성 폴리올레핀 세퍼레이터가 음극과 양극을 분리하기 위하여 사용되고, 상기 전지는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)의 혼합물에서 1 M의 LiPF_6 로 구성된 전해질의 첨가에 의하여 활성화된다.
- [0067] 비교 전지들은 음극이 구리 호일상에 코팅된 흑연 활성 물질(메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads))를 이용한다는 것을 제외하고 동일한 방법으로 제조된다.
- [0068] 전지들은 ARBIN BT2000 전지 순환기(battery cycler)를 이용하여 0.2 mA의 레이트(rate)에서 충전되고 방전된다. 처음 4 순환에서, 전지들은 정상 작동 전압 범위를 초과하여 순환된다($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전지에 대하여 3.0에서 1.8 V, 비교 전지에 대하여 4.075에서 2.75 V). 4 순환이 끝나면, 상기 전지들은 0 볼트로 방전되고 정상 충전 전압으로 다시 충전되는 4 과방전 순환된다. 상기 과방전은 점진적으로 전류가 낮아지는 일련의 단계로서 일어난다: 0.2 mA로 1.8 볼트, 0.05mA로 1.0 볼트, 0.01mA로 0볼트. 과방전 순환 후 전지들은 회수된 전지들의 용량을 측정하기 위하여 고유의 전압 범위로 순환된다.
- [0069] 도 5는 측정된 각각의 전지의 주기 횟수에 대한 방전 용량을 도시한 그래프이다. 측정된 데이터는 비교 전지(즉, 구리 집전체 상에 흑연 활성 물질을 사용한 전지)들의 반복적인 과방전 순환 후 방전 용량 초과 시간의 손실을 나타낸다. 반면 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극 활성 물질 및 알루미늄 호일 집전체를 사용한 전지는 방전 용량의 손실이 거의 또는 전혀 관찰되지 않는다.

[0070] 표 1에 측정을 4회 및 9회 순환하는 동안의 전지들의 전지 방전 용량이 열거되었다(즉, 상기 순환들은 과방전 순환을 즉시 선행하고 후행한다.). 알루미늄 집전체상에 활성 물질을 알루미늄 집전체상에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활성 물질을 갖는 음극을 사용한 전지는 과방전 순환시 용량이 거의 또는 전혀 손실되지 않는다. 비교 전지들(구리 집전체 상의 흑연 활성 물질)의 경우, 평균 용량 손실이 84%로 관찰된다.

[0071] 표 1에 또한 이론적인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전지의 음극 및 양극 용량비가 열거되었다. 이 데이터는 전지가 네거티브 리미티드(negative limited)(1보다 작은 음극 대 양극 용량비) 또는 포지티브 리미티드(positive limited)(1보다 큰 음극 대 양극 용량비) 되는 것과 관계없이 용량 손실이 거의 또는 전혀 없다는 것을 나타낸다.

표 1

그룹/연속 번호	음의 활성물질	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 셀의 음극/양극 용량 비율	순환4 방전용량 (mAh)	순환9 방전용량 (mAh)	과방전에 의한 용량손실
17-CAL-01	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.12	4.13	-0.3%
17-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.37	4.40	-0.6%
17-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.86	4.49	4.47	0.4%
		평균	4.33	4.33	-0.2%
		표준편차	0.19	0.18	0.5%
19-CAL-01	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.81	4.83	-0.4%
19-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.36	4.40	-0.8%
19-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.93	4.84	4.78	1.2%
		평균	4.67	4.67	0.0%
		표준편차	0.27	0.24	1.1%
21-CAL-02	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.02	5.32	5.32	0.1%
21-CAL-03	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1.02	4.37	4.23	3.2%
		평균	4.84	4.77	1.6%
		표준편차	0.67	0.77	2.2%
MCMB-02	Carbon	n/a	4.99	1.68	66.4%
MCMB-03	Carbon	n/a	4.96	1.44	71.0%
MCMB-04	Carbon	n/a	4.88	0.14	97.1%
MCMB-05	Carbon	n/a	4.91	0.72	85.3%
MCMB-06	Carbon	n/a	4.88	0.00	100.0%
		평균	4.93	0.80	84.0%
		표준편차	0.05	0.75	15.1%

[0072]

[0073] 비교예 #2

[0074] 이 예는 구리로 만들어진 음극 집전체에 대응하여 알루미늄으로 만들어진 음극 집전체 상에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활성 물질을 사용하는 잠재적인 이점을 나타낸다. 후술하는 모든 경우에 음극들은 14.1 mAh 의 용량을 갖는 LiCoO_2 을 구비한 양극에 대하여 순환된다.

[0075] 음극은 리튬 티탄염(Sud Chemie Corporation에서 상업적으로 구매가능함)과 폴리(비닐리딘 플루오라이드)바인더, 흑연 및 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidone) (NMP)를 슬러리 내에서 혼합하여 알루미늄 호일 집전체 상에 증착시킨 후 가열된 드럼(heated drum)에서 건조시켜서 생산된다. 건조된 코팅의 활성 중량 퍼센트는 89.25%이다. 코팅 증착 레벨은 18.78 mg/cm^2 이다. 전극의 활성 면적은 5.04 cm^2 이다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론적인 구체적 용량(155 mAh/g) 에 비교하여, 전극의 용량은 13.1 mAh 이다.

[0076] 전지는 상술한 음극 및 양극을 조합하여 조립되고, 미공성 세퍼레이터에 의해 간격을 두고, 밀폐형 스테인리스

스틸캔(hermetic stainless steel can)이 삽입될 수 있다. 음극은 캔의 내부로 웰드(welded)되고, 양극은 전기적인 피드쓰루(feedthrough)에 연결된다. 리튬 기준 전극은 제 1 피드쓰루 핀의 말단에 위치되어 리튬은 전지의 헤드스페이스(headspace)에 위치된다. 폴리올레핀 스페이서가 양극에 평행하게 캔 내부에 위치되어 총 전극 표면을 가로질러 균일한 접촉을 유지시킨다. 전지는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)의 혼합물에서 1 M 의 LiPF_6 로 구성된 전해질의 첨가에 의하여 활성화된다.

[0077] 전지들은 ARBIN BT2000 전지 순환기(battery cycler)를 이용하여 0.5 mA의 레이트(rate)에서 충전되고 방전된다. 처음 4 순환에서, 전지들은 정상 작동 전압 범위를 초과하여 순환된다(3.0 V 로 충전, 1.8 V로 방전). 다음으로, 전지는 정상 충전에 이어 0 볼트로의 과방전이 뒤따르는 것으로 구성되는 4 과방전 단계를 거친다.

[0078] 상기 과방전은 일련의 정전류(galvanostatic)단계로서 일어난다: 0.5 mA 로 1.8 볼트, 0.125mA 로 1.0 볼트, 0.05mA 로 0볼트. 과방전 단계 후, 전지들은 고유의 방법에 의하여 다시 충전된다. 채널을 측정할 보조 전압은 리튬 기준 전극에 대한 음극의 전위를 기록하도록 사용된다. 양극의 전위는 보조 전압과 총 전지 전압을 합하여 얻어진다.

[0079] 도 6은 전지의 세 가지 전압 트레이스(voltage traces)를 도시한 것이다. 곡선(630)은 총 전지 전압이고, 곡선(620)은 양극(Li 기준에 대한)이고 곡선(610)은 음극(Li 기준에 대한)이다. 정상 순환 동안, 음극의 전위는 약 1.2와 2.1 볼트사이이다. 그러나 과방전 되는 동안, 음극 전위는 양극 전위와 만날 때까지 증가한다. 상기 두 극은 약 3.9 볼트의 전위에서 만난다. 제로-전압 교차 전위(zero voltage crossing potentials)로 알려진 이 지점에서, 전지 전압(양극 및 음극 전위 사이의 차이로 정의)은 0 볼트이다. 만일 이 전지의 음극이 구리 집전체로 만들어진다면 3.9 볼트는 구리의 부식 전위(약 3.5 볼트) 보다 몇백 mV 더 아노딕(anodic)하기 때문에 구리는 부식될 것이다.

[0080] 전지는 상술한 것과 동일한 방법으로 제조되고 측정된다. 상기 전지는 구리 집전체 상의 흑연 활성 물질을 포함한 음극을 사용한다. 도 7에 이 전지의 전압 트레이스들이 도시되었다(즉, 곡선(710)은 총 전지 전압, 곡선(720)은 양극(Li 기준에 대한)이고 곡선(710)은 음극(Li 기준에 대한)). 과방전 순환 동안, 음극의 전위는 약 3.5 볼트를 초과하지 않는다. 이것은 이 지점에서 양극에 의하여 제공되는 부식 반응의 구동력에 의하여 구리 집전체가 부식되기 때문인 것으로 여겨진다.

[0081] * * *

[0082] 일 구현예에 의하면, 상술한 리튬-이온 전지들은 인체에 이식될 수 있는 의료 장치("이식 가능한 의료 장치(implantable medical devices)" 또는 "IMD's"로 표기)와 관련하여 사용될 수 있다.

[0083] 도 8은 인체 또는 환자(430)의 몸통(432)내에 이식된 시스템(400)(예를 들어, 이식 가능한 의료 장치)의 개략도이다. 상기 시스템(400)은 환자(430)에게 치료 고전압(therapeutic high voltage)(예를 들어, 700 볼트) 치료를 제공하기 위해 구성된 제세동기(defibrillator)로 도시된 이식가능한 의료 장치의 형태로서 기구(410)를 포함한다.

[0084] 일 구현예에 의하면, 상기 기구(410)는 밀폐형으로 봉해지고, 생물학적으로 삽입된 컨테이너(container) 또는 하우징(housing)(414)을 포함한다. 상기 컨테이너는 전도성 물질로 만들어질 수 있다. 하나 이상의 리드들(leads)(416)은 혈관(422)을 거쳐 전기적으로 기구(410) 및 환자의 심장(420)에 연결된다. 전극(417)은 심장의 활동을 감지하도록 제공되고/제공되거나 심장(420)에 전기적인 전위를 제공한다. 적어도 상기 리드들(416)의 일 부분(예를 들어, 노출된 전극(417)으로 도시된 리드의 말단 부분)은 하나 이상의 심실 및 심방에 근접하거나 접촉하여 제공될 수 있다.

[0085] 상기 기구(410)는 전력을 제공하는 전지(450)를 포함한다. 다른 일 구현예에 의하면, 상기 전지는 기구 또는 환자(430)의 외부에 제공될 수 있다.(예를 들어, 전지의 제거 및 교체 및/또는 충전을 허용하도록) 전지(450)의 크기 및 용량은 환자의 신체적 또는 의학적 특성에 요구되는 충전량, 기구의 크기 또는 구성 및 다른 다양한 인자들을 포함한 인자들에 기초하여 선택될 수 있다. 일 구현예에 의하면, 상기 전지는 5 mAh 전지이다. 다른 구현예에 의하면, 상기 전지는 300 mAh 전지이다. 다양한 다른 구현예에 의하면, 상기 전지는 약 10 과 1000 mAh 사이의 용량을 갖는다.

[0086] 다른 구현예에 의하면, 하나 이상의 전지가 기구(410)에 전력을 제공한다. 이와 같은 구현예들에서, 상기 전지는 동일한 용량을 가지거나 하나 이상의 전지는 다른 전지 또는 전지들에 비하여 더 높거나 낮은 용량을 가질

수 있다. 예를 들어, 일 구현예에 의하면, 전지들 중 하나는 약 500 mAh의 용량을 가지는 반면, 전지들 중 다른 하나는 약 75 mAh의 용량을 갖는다.

[0087] 도 9에 도시된 다른 일 구현예에 의하면, 이식 가능한 신경계 자극 기구(implantable neurological stimulation device)(500)(이식가능한 뉴로(neuro) 자극기 또는 INS)는 상술한 다양한 구현예들에 의한 전지(502)를 포함할 수 있다. 몇몇 뉴로 자극기 및 연관된 부품들은 메드트로닉사의 "이식 가능한 뉴로자극 시스템"("Implantable Neurostimulation Systems")이라는 제목의 브로셔에 도시되고 기술되었다.

[0088] INS는 인체의 신경 시스템 또는 기관들에 영향을 주기 위해 사용되는 하나 이상의 전기적인 자극 신호들을 형성한다. 리드의 원위단에 이동된 전기적인 접촉은 척추 또는 뇌와 같은 소정의 자극 위치에 위치되고 상기 리드의 근위단은 INS에 연결된다. INS는 외과 수술적으로 복부(abdomen), 큰 가슴근 부위(pectoral region), 상부 엉덩이 부위(upper buttocks area) 내의 피하 주머니와 같은 개체 내에 이식된다. 임상학자는 프로그래머를 사용한 치료법으로 INS를 계획한다. 상기 치료법은 구체적인 환자의 치료법에 대한 자극 신호의 파라미터를 구성한다. INS는 통증, 실금(incontinence), 간질(epilepsy) 및 파킨슨 질병(Parkinson's disease)과 같은 움직임 장애 및 수면 무호흡(sleep apnea)과 같은 상태를 치료하기 위해 사용된다. 부가적인 치료법들이 다양한 생리학 적, 심리학 적 및 감정적 질병들을 치료하기 위해 나타날 수 있다. 치료법을 실행하기 위하여 INS가 이식되기 이전에, INS 기능들의 일부 또는 전부를 복제한 외부 스크리너(screener)가 계획된 치료법의 효력을 평가하기 위하여 환자에게 연결된다.

[0089] INS(500)은 리드 연장부(522) 및 자극 리드(524)를 포함한다. 상기 자극 리드(524)는 근위단 위에 커넥터(532)를 구비하고 원위단 위에 전기적인 접촉부들(미도시)을 구비한 하나 이상의 절연된 전기적인 전도체들이다. 미네아폴리스의 메드트로닉사에서 구입 가능한 3487A, Pisces-Quad[®]와 같은 자극 리드들은 경피적으로 환자에게 삽입되고, 역시 메드트로닉사에서 구입 가능한 3998 Specify[®]와 같은 자극 리드들은 외과 수술적으로 이식된다.

[0090] 비록 상기 리드 커넥터(532)가 INS(500)에 직접적으로 연결될 수 있지만(예를 들어, 지점 536에서) 일반적으로 상기 리드 커넥터(532)는 리드 연장부(522)에 연결된다. 메드트로닉사에서 구입 가능한 7495와 같은 상기 리드 연장부(522)는 INS(500)에 연결된다.

[0091] INS(500)의 이식은 일반적으로 환자가 국소 마취되는 동안에 적어도 하나의 자극 리드(524)를 이식함으로써 시작된다. 상기 자극 리드는 경피적으로 또는 외과 수술적으로 이식된다. 상기 자극 리드(524)가 일단 이식되어 위치되고 나면, 일반적으로 이식 후에 자극 리드(524)의 움직임을 최소화하기 위하여 상기 자극 리드(524)의 원위단은 고정된다. 자극 리드(524)의 근위단은 리드 연장부(522)에 연결되도록 배치될 수 있다.

[0092] 상기 INS(500)는 치료법에 의해 프로그래밍 되고 치료법은 종종 환자에게 최적이 되도록 수정된다.(즉, INS는 주어진 상황에 적절한 치료법이 행해지도록 다수의 프로그램 또는 치료법들과 함께 프로그래밍 될 수 있다.) 전지(502)가 재충전이 필요한 경우에, 외부 리드(미도시)는 전기적으로 상기 전지를 충전기에 연결하기 위하여 사용될 수 있다.

[0093] 의사 프로그래머와 환자 프로그래머(미도시)는 의사 또는 환자가 다양한 치료법을 행할 수 있도록 하기 위하여 제공될 수 있다. 콘솔(console) 프로그래머로 알려진 의사 프로그래머는 또한 이식된 INS(500)과 통신하기 위하여 원격 측정(telemetry)을 사용하고, 임상학자는 INS(500)내에 저장된 환자의 치료법, 환자의 INS(500) 시스템의 고장을 계획하고 관리할 수 있고/있거나 데이터를 수집할 수 있다. 의사 프로그래머의 하나의 예는 메드트로닉사에서 구입 가능한 7432 Console Programmer 이다. 환자 프로그래머 또한 INS와 통신하기 위하여 원격 측정을 사용할 수 있고, 환자는 임상 의사에 의해 정해진 자신의 치료법에 대한 것들을 관리할 수 있다. 환자 프로그래머의 하나의 예는 메드트로닉사에서 구입 가능한 7434 Itrel 3 EZ Patient[®]이다.

[0094] 본원에 기술된 의료 장치들(예를 들어, 시스템(400, 500))이 심폐제동기(cardiac defibrillator) 및 신경 자극 기구로 도시되고 기술되었지만, 심장 박동 조절기(cardiac pacemakers), 제세동기(cardioverters), 심수축 용 변조기(contractility modulators), 약물 투여용 기구(drug administering devices), 진단 레코더(diagnostic recorders), 보청기(hearing aids), 센서(sensors), 원격 측정 기구(telemetry devices), 인공 와우 이식기(cochlear implants) 및 이와 같은 기구들과 같은 다양한 질병의 증상을 경감시키기 위한 다른 유형의 이식가능한 의료 장치들이 다른 일 구현예에서 사용될 수 있다. 다른 일 구현예에서, 본원에 도시되고 기술된 바와 같은 전지들이 이식할 수 없는 의료 장치 또는 다른 유형의 기구에 사용될 수 있다.

[0095] 상기 의료 장치들이 환자의 체내에 이식될 때 본원에 기술된 의료 장치들이 충전되거나 방전되는 것도 고려된다. 즉 일 구현예에 의하면, 의료 장치를 충방전시키기 위하여 환자로부터 상기 의료 장치를 분리하거나 제거할 필요가 없다. 예를 들어, 신체의 외부에서 이식된 전지로 에너지를 전달하기 위하여 자기적인 유도가 사용될 때 이식된 전지에 직접적으로 접촉하지 않고 또한 환자의 피부에서 임플란트가 돌출되는 부분 없이 경피성 에너지 전달 기구(transcutaneous energy transfer (TET))가 사용될 수 있다. 다른 일 구현예에 의하면, 상기 커넥터는 환자의 신체 외부에 제공될 수 있어서 전지를 충방전하기 위하여 충전 기구에 전기적으로 연결될 수 있다. 다른 일 구현예에 의하면, 의료 장치는 전지를 충방전하기 위하여 환자로부터 제거 또는 분리가 필요하도록 제공될 수 있다.

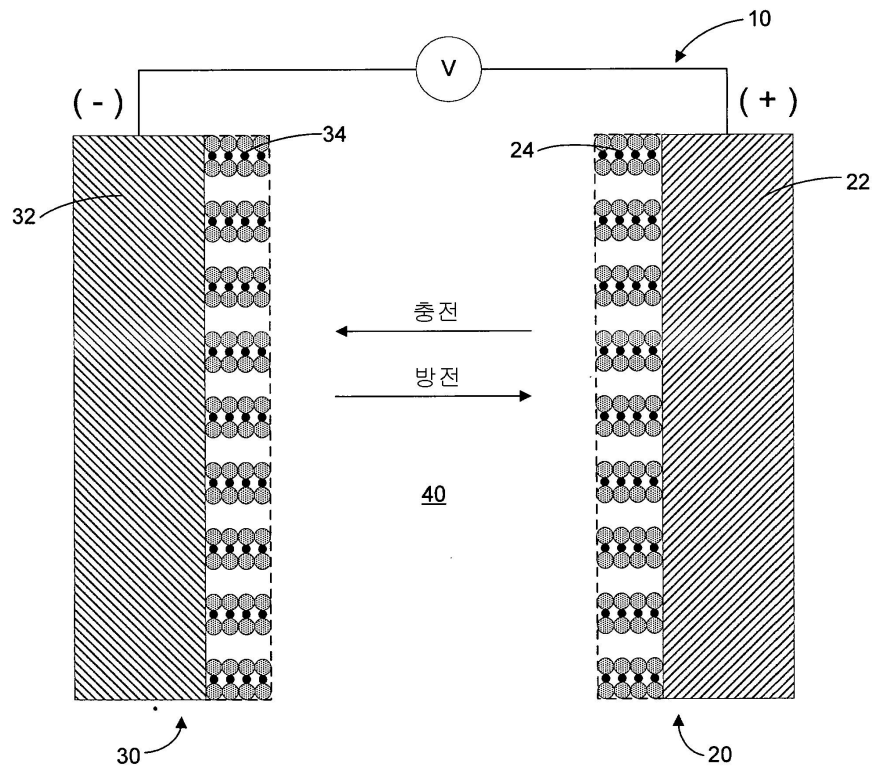
[0096] 다양한 구현예들에 의하여 도시되고 기술된 리튬-이온 전지의 구조 및 배열은 단지 예시적인 것에 불과하다. 비록 본원에 단지 몇몇의 구현예들만이 상세하게 기술되었지만, 본 발명의 본질 내에서 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자들에 의하여 다양한 변경이 가능하다. (예를 들어, 크기, 용적, 구조, 다양한 요소들의 형태 및 부분, 파라미터 값들, 탑재 구조(mounting arrangements), 물질의 사용, 색, 방향 등) 따라서 이러한 모든 변형은 첨부된 청구범위에 의해서 정해지는 본 발명의 보호범위 내에 포함되는 것으로 의도된다. 바람직한 구현예 및 기타의 구현예의 디자인, 동작 조건 및 배열에 대해서 첨부된 청구범위에 표현된 본 발명의 보호범위로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 다른 치환, 변경, 변화 및 생략이 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

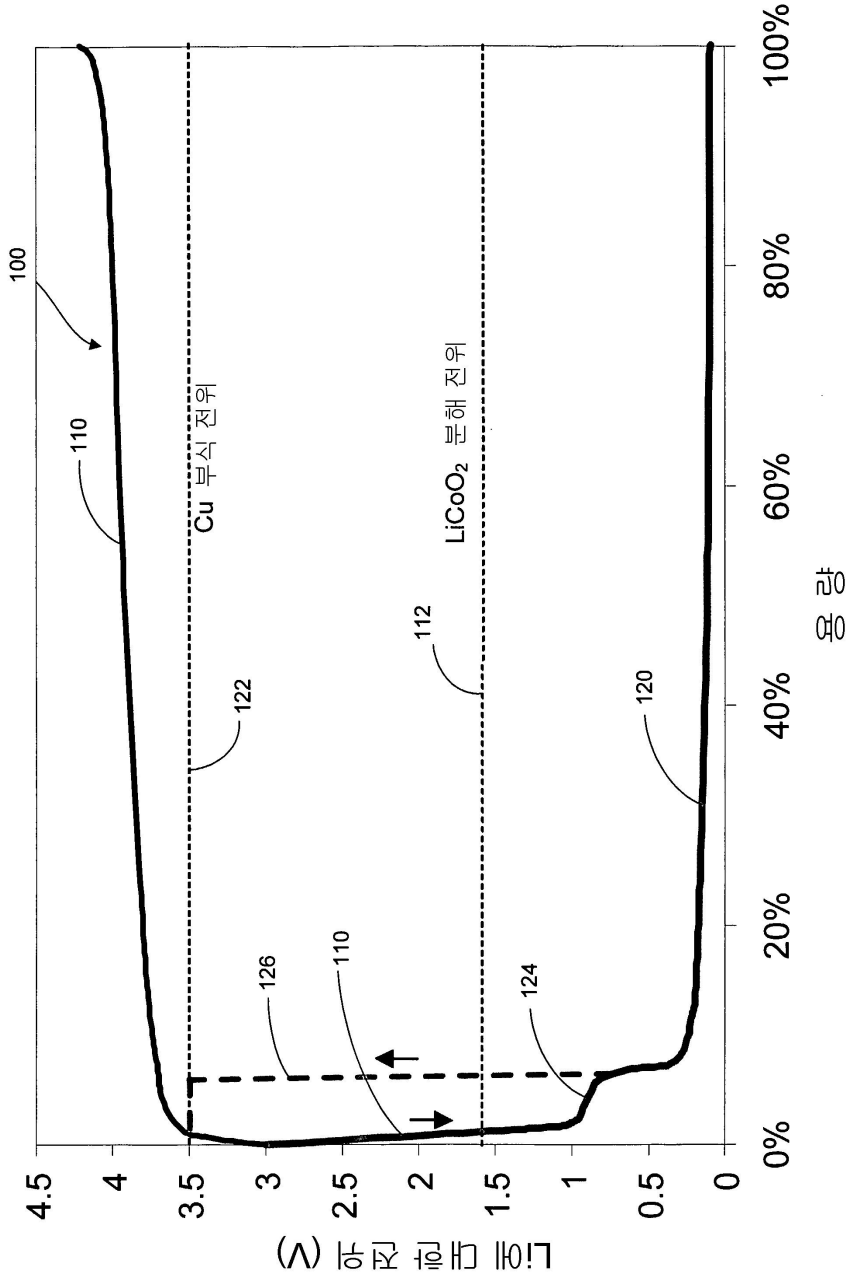
- [0016] 도 1은 종래의 리튬-이온 전지의 단면 개략도,
- [0017] 도 2는 도 1에 개략적으로 도시된 종래의 리튬-이온 전지의 이론적인 충방전 특성을 도시한 그래프,
- [0018] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 의한 리튬-이온 전지 일부분의 단면 개략도,
- [0019] 도 4는 도 3에 도시된 리튬-이온 전지의 이론적인 충방전 특성을 도시한 그래프,
- [0020] 도 5는 전지의 방전 용량 및 이와 같은 전지의 과방전 순환의 결과를 도시한 그래프,
- [0021] 도 6은 알루미늄 음극 집전체상에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활성 물질을 사용한 전지의 전압 트레이스(voltage trace)를 도시한 그래프,
- [0022] 도 7은 구리 음극 집전체상에 탄소 활성 물질을 사용한 비교 전지의 전압 트레이스(voltage trace)를 도시한 그래프,
- [0023] 도 8은 환자의 신체 또는 몸통 내에 이식된 이식 가능한 의료 장치 형태의 시스템에 대한 개략도, 및
- [0024] 도 9는 이식 가능한 의료 장치 형태의 다른 시스템에 대한 개략도이다.

도면

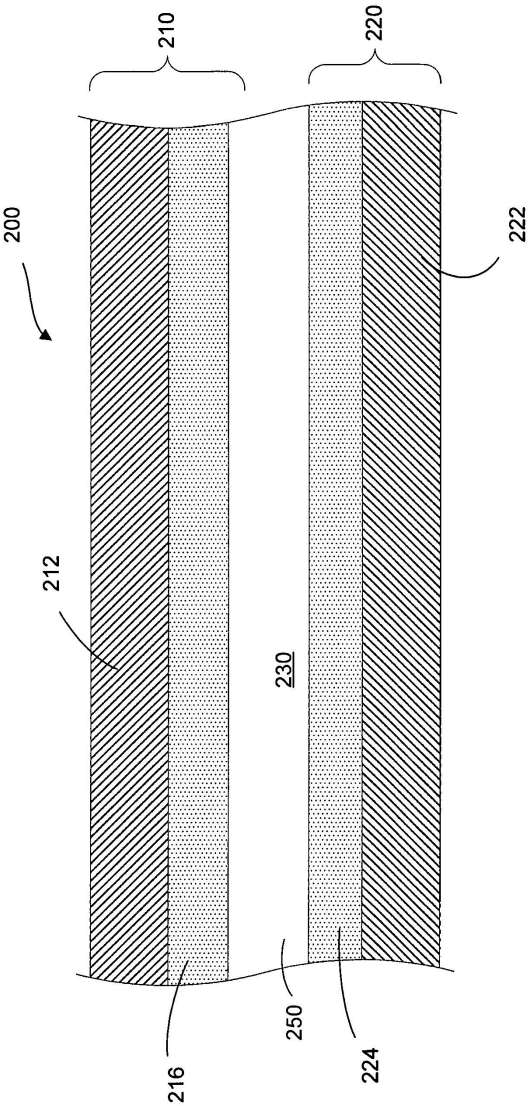
도면1



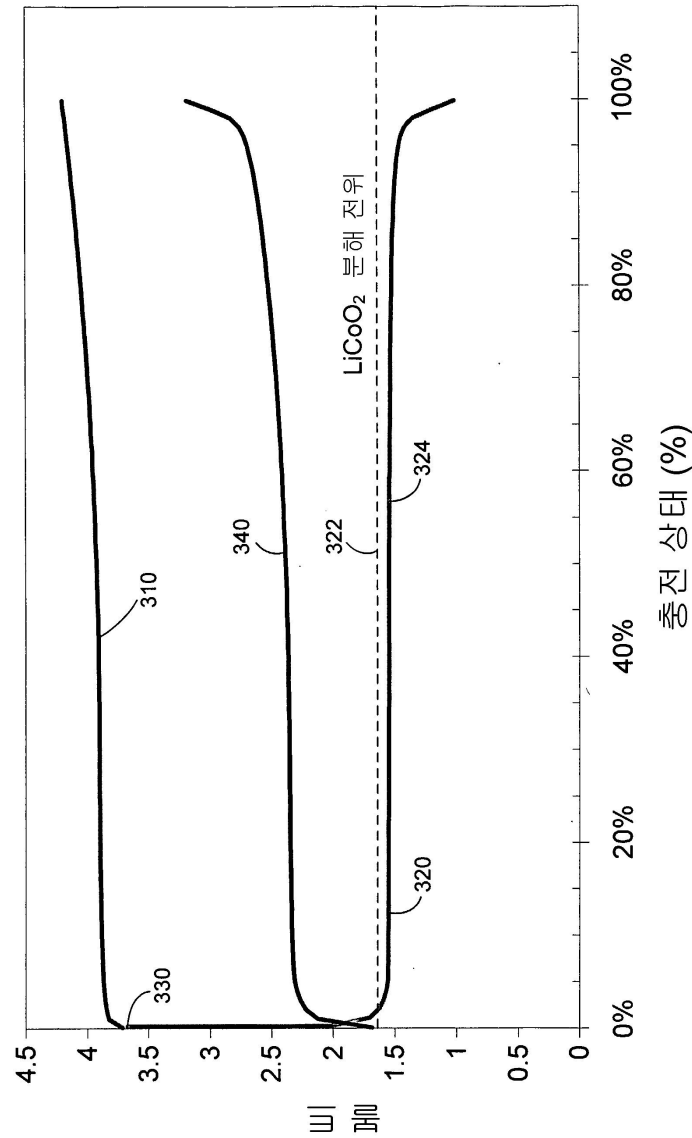
도면2



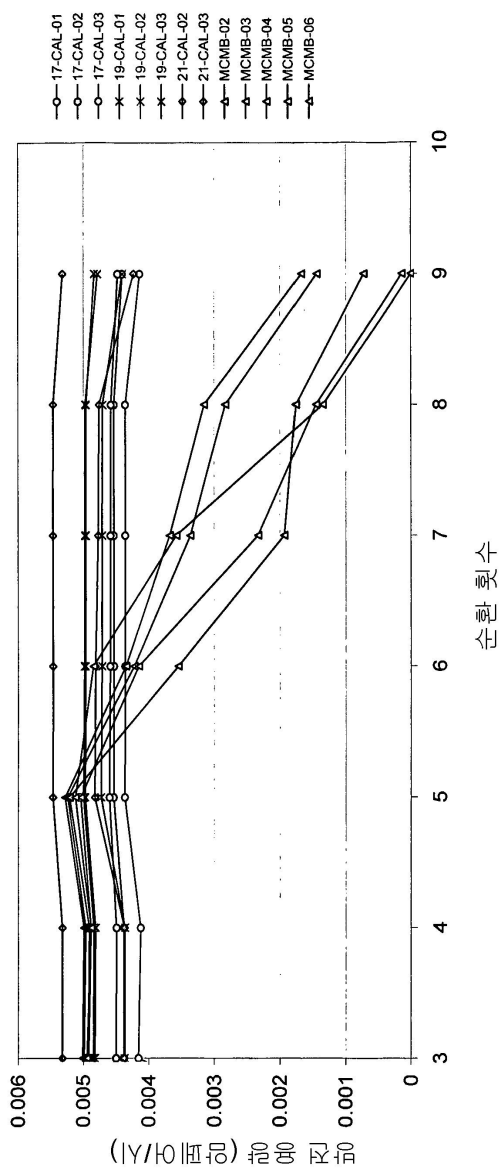
도면3



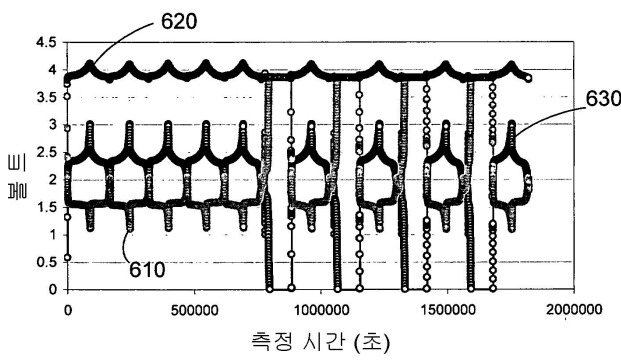
도면4



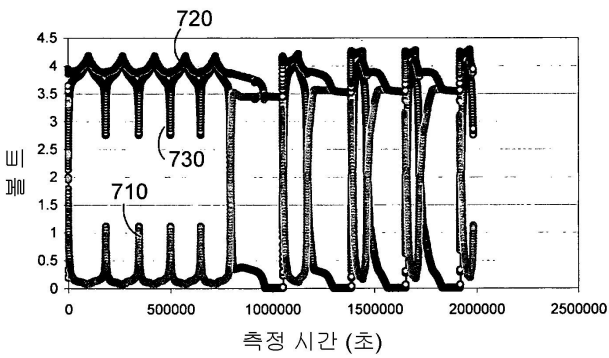
도면5



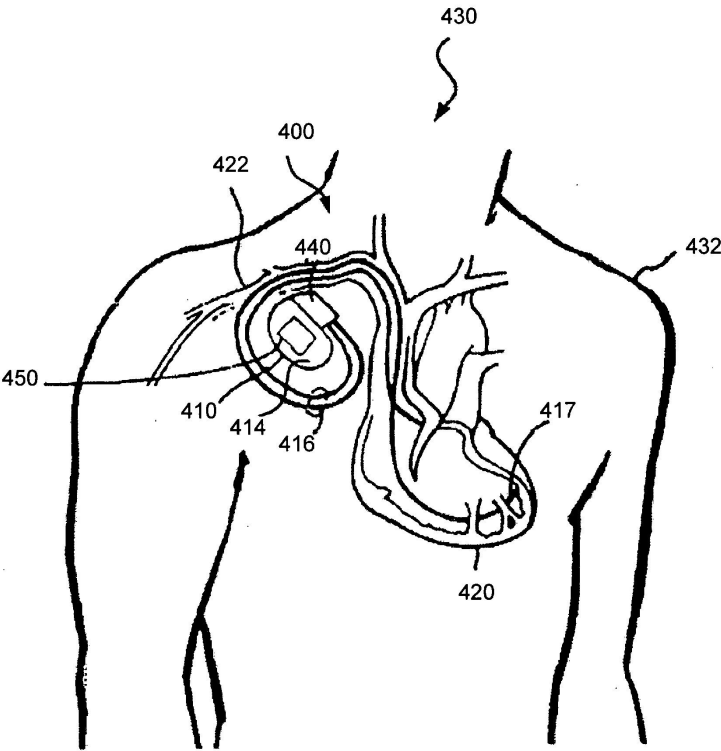
도면6



도면7



도면8



도면9

