



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0067050
(43) 공개일자 2014년06월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C25D 9/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7007010
- (22) 출원일자(국제) 2012년08월17일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2012/052020
- (87) 국제공개번호 WO 2013/024305
국제공개일자 2013년02월21일
- (30) 우선권주장
1114266.8 2011년08월18일 영국(GB)

- (71) 출원인
넥세온 엘티디
영국 오엑스 14 4에스비 옥스포드샤이어 아빙돈
밀톤파크 136
- (72) 별명자
라이너, 필
영국 피이28 2엔엘 캠브리지샤이어 헌팅돈 킹즈
립تون 스쿨 래인 3
라인, 마이크
영국 5피엑스 오엑스14 옥스포드샤이어 아빙돈 올
프우드 웨이 11
바커, 제레미
영국 6이에이치 오엑스7 옥스포드샤이어 십顿-언
더-위츠우드 홈 팜 클로즈 10
- (74) 대리인
한라특허법인

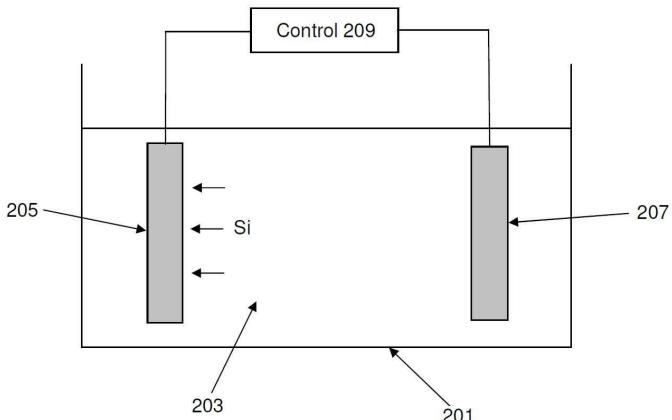
전체 청구항 수 : 총 47 항

- (54) 발명의 명칭 활성물질 및 활성물질을 함유하는 전극 형성 방법

(57) 요 약

금속이온배터리용 활성물질을 증착시키기 위한 방법으로서, 전착용에 도전성 물질을 제공하는 단계로, 상기 전착 욕은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함하는 단계; 그리고 활성물질을 도전성 물질의 표면위로 전착시키는 단계;를 포함하는 방법이 개시되어 있다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

금속 이온 배터리에서 사용하기에 적합한 활성물질을 포함하는 다수의 입자들을 형성하기 위한 방법으로서, 전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 상기 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -; 상기 작업전극의 표면, 상기 작업전극과 전기적으로 접촉하는 도전층의 표면, 또는 상기 전해질에 있는 도전성 입자들의 표면 위로 상기 활성물질을 전착시키는 단계; 그리고 상기 활성물질을 함유하는 입자들을 제공하는 단계 - 상기 작업전극으로부터 상기 전착된 물질을 분리시키는 과정 또는 상기 작업전극으로부터 상기 전착된 활성물질을 가진 상기 도전성 입자들을 분리시키는 과정을 포함함 -;를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 활성물질은 상기 작업전극 위의 다공성 템플릿(template)의 공극들내로 전착되는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 템플릿은 상기 작업전극과 접촉하거나, 또는 템플릿 릴리스 층이 상기 작업전극과 상기 템플릿 사이에 제공되는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 활성물질은 상기 템플릿의 표면 또는 상기 템플릿 릴리스 층의 표면위로 전착되는 방법.

청구항 5

상기 항들에 있어서, 상기 작업전극은 회전 실린더 전극인 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 작업전극은 기판 공급원과 기판 리시버 사이에서 연장되고 이동이 가능하며, 상기 기판 공급원과 상기 기판 리시버 사이의 경로는 상기 전착용을 통과하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 기판 공급원은 기판-공급 릴이며, 상기 기판 리시버는 기판-수용 릴인 방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 작업전극은 상기 전착용을 통해서 끌어당겨지고, 상기 작업전극표면의 다른 부분들은 다른 횟수로 전착을 겪는 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 상기 기판-공급 릴이나 상기 기판-수용 릴은 상기 작업전극과 전기적으로 접촉하는 회전 실린더 전극인 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 항에 있어서, 상기 작업전극의 표면은 전착에 의해서 패턴된 활성물질의 형성을 위하여 그 표면상에 리세스를 한정하도록 패터닝되는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 전기활성물질은 상기 작업전극의 표면위에 형성되고, 상기 작업전극의 선택적인 에칭 또는 용해에 의해서 상기 작업전극으로부터 분리되는 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 작업전극은 상기 활성물질로부터 상기 작업전극을 분리하기전에 그것의 취약함을 증가시키도록 처리되는 방법.

청구항 13

상기 항에 있어서, 상기 입자들을 제공하는 단계는, 입자들을 형성하도록 상기 작업전극 위로 증착된 상기 전착된 활성물질을 처리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 전착된 물질은 상기 작업전극으로부터 분리되고, 분리된 전기활성물질은 상기 처리전에 제거된 물질의 크기보다 작은 평균크기를 갖는 입자들을 형성하도록 처리되는 방법.

청구항 15

상기 항에 있어서, 상기 입자들의 표면을 에칭하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 입자들은 입자코어 및 상기 입자코어로부터 연장되는 필러들(pillars)을 포함하는 기둥꼴 입자들을 형성하도록 에칭되는 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 활성물질은 상기 전해질에 있는 도전성 입자들의 표면위로 전착되고, 증착된 활성물질은 상기 도전성 입자들을 적어도 부분적으로 피복하는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 다수의 도전성 입자들은 전착과정 동안에 패키지화된 층(packed bed)을 형성하는 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기 다수의 도전성 입자들은 전착과정 동안에 유동화 층(fluidised bed)을 형성하는 방법.

청구항 20

제 17 항 내지 제 19 항들중 어느 항에 있어서, 에칭에 의해서 상기 활성물질의 코팅의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 21

제 17 항 내지 제 20 항들중 어느 항에 있어서, 상기 활성물질의 코팅은 상기 입자들의 표면상에 필러들을 형성하도록 식각되는 방법.

청구항 22

제 15 항, 제 16 항, 제 20 항 또는 제 21 항에 있어서, 상기 전착된 활성물질은 규소이고, 상기 부식액은 플루오르화수소이며, 상기 방법은 상기 에칭공정에서 형성된 H_2SiF_6 로부터 실리카를 발생시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항중 어느 항에 있어서, 상기 활성물질은 규소, 주석 및 알루미늄으로부터 선택되는 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 상기 활성물질은 규소이고 상기 활성물질의 공급원은 실리콘 테트라헬라이드(silicon tetrahalide)인 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 원소 할로겐은 상기 전착과정 동안에 실리콘 테트라헬라이드로부터 발생되고, 상기 원소 할로겐은 실리콘 테트라헬라이드를 추가로 발생시키도록 산화규소과 반응하는 방법.

청구항 26

상기 어느 항에 있어서, 상기 활성물질을 함유하는 입자들은 0.5nm 내지 1미크론 범위의 적어도 한 치수를 갖는 입자활성물질인 방법.

청구항 27

상기 어느 항에 있어서, 슬러리를 형성하도록 활성물질을 함유하는 입자들을 용매와 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 방법은 상기 활성물질을 함유하는 상기 입자들을 적어도 하나의 다른 물질과 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 적어도 하나의 다른물질은 활성물질 및/또는 도전성물질인 방법.

청구항 30

상기 어느 항에 있어서, 기체는 상기 전착과정동안에 상기 부식액을 통해서 기포로 발생되는 방법.

청구항 31

상기 어느 항에 있어서, 상기 전착된 활성물질은 비정질이고, 상기 비정질 활성물질은 열처리에 의해서 적어도 부분적으로 결정화되는 방법.

청구항 32

상기 어느 항에 있어서, 상기 부동화 박막이 상기 전착된 활성물질상에 형성되는 방법.

청구항 33

전극층을 형성하는 방법으로서, 상기 어느 항에 따른 활성물질을 함유하는 입자들을 도전성물질 위로 증착시킨 단계를 포함하는 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 활성물질을 함유하는 입자들은 상기 도전성물질에 대하여 열적으로 결합되는 방법.

청구항 35

제 33 항에 있어서, 상기 제 27 항 내지 제 29 항중 어느 항에 따른 슬러리를 상기 도전성물질 위로 증착시키는 단계 및 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 36

제 33 항 내지 제 35 항중 어느 항에 있어서, 상기 전극층은 금속이온 배터리의 양극층인 방법.

청구항 37

금속이온배터리의 형성방법으로서, 상기 제 36 항에 따른 양극과 금속이온을 방출 및 흡수할 수 있는 음극 사이에서 전해질을 함유하는 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 38

금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -;
상기 작업전극의 표면위로 활성물질을 전착시키는 단계;
전착된 활성물질을 상기 작업전극으로부터 분리시키는 단계; 그리고
처리전에 제거된 물질의 크기보다 작은 평균크기를 갖는 입자들을 형성하기 위해서 상기 작업전극으로부터 분리된 활성물질을 처리하는 단계;
를 포함하는 방법.

청구항 39

금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -; 그리고
상기 작업전극과 접촉하여 다공성 템플릿의 공극들 내로 상기 활성물질을 전착시키는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 40

금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
전착용의 전해질에 도전성 입자들을 제공하는 단계 - 상기 전해질은 활성물질의 공급원을 함유함 -; 그리고
상기 도전성 입자들을 적어도 부분적으로 피복하도록 상기 도전성입자들 위로 활성물질을 전착시키는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 41

전극층의 형성방법으로서, 상기 방법은 제 38 항 내지 제 40 항들중 어느 항에 따른 활성물질을 함유하는 입자들을 도전성물질 위로 증착시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 활성물질을 함유하는 입자들이 상기 도전성물질 위로 열적으로 결합되는 방법.

청구항 43

제 41 항에 있어서, 상기 활성물질과 용매를 함유하는 입자들을 포함한 슬러리를 상기 도전성물질위로 증착시키는 단계와 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 44

제 41 항 내지 제 43 항중 어느 항에 있어서, 상기 전극층은 금속이온 배터리의 양극층인 방법.

청구항 45

금속이온 배터리의 형성방법으로서,

제 44 항에 따른 양극과 상기 금속이온을 방출 및 흡수할 수 있는 음극 사이에 전해질을 함유하는 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 46

원소 할로겐을 재활용하기 위한 방법으로서,

상기 규소의 전착과정 동안에 할로겐화 규소의 전해환원에 의해서 원소 할로겐을 발생시키는 단계; 그리고

할로겐화 규소를 더욱 발생시키기 위해서 발생 원소 할로겐과 산화규소를 반응시키는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 47

제 46 항에 있어서, 상기 할로겐화 규소는 삼염화규소 또는 사염화규소이며, 상기 할로겐화물은 임의적으로 브롬화물 또는 염화물인 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 형성하기 위한 방법, 및 금속이온 배터리의 양극과 같이 활성 물질을 함유하는 전극을 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

충전 가능한 리튬-이온 배터리들은 휴대폰 및 휴대용 컴퓨터와 같은 휴대용 전자장치들에서 광범위하게 사용되고 있으며, 전기자동차 또는 하이브리드 전기자동차에서 적용사례가 증가하고 있는 것으로 밝혀졌다.

[0003]

종래의 리튬-이온 충전형 전지 구조가 도 1에 도시되어 있다. 배터리는 적어도 하나의 전지를 포함하며, 하나의 전지 이상을 포함할 수도 있다. 배터리는 적어도 하나의 전지를 포함하지만, 하나의 전지 이상을 포함할 수도 있다. 예를 들어 나트륨이온 및 마그네슘이온 배터리들과 같은 다른 금속이온들의 배터리들이 알려져 있으며, 필수적으로 동일한 전지 구조를 갖는다.

[0004]

배터리 전지는 예를 들어 구리로 이루어진 양극(10)용 집전체, 및 예를 들어 알루미늄으로 이루어진 음극(12)용 집전체를 포함하는데, 이들은 적절하게 부하나 충전공급원에 외부적으로 연결될 수 있다. 복합 양극층(14)은 집전체(10) 위에 놓이고, 리튬함유 금속 산화물-기지 복합 음극층(16)은 집전체(12) 위에 놓인다(의심의 소지를 없애기 위하여, 여기에서 사용되는 용어 "양극"과 "음극"은 배터리가 부하를 가로질러서 위치하는 관점에서 사용됨 - 이러한 점에서 네가티브 전극은 애노드(anode)로서 언급되고 포지티브 전극은 캐소드(cathode)로서 언급함).

[0005]

음극은 예를 들어 리튬-기지 금속산화물이나 인산염, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 또는 LiFePO_4 의 리튬이온들을 방출하고 재삽입할 수 있는 물질을 함유한다.

[0006]

흑연-기지 복합 양극층(14)과 리튬함유 금속산화물-기지 복합 음극층(16) 사이에는 다공성 플라스틱 스페이서나 분리기(20)가 제공된다. 액체 전해물질이 다공성 플라스틱 스페이서나 분리기(20), 복합 양극층(14) 및 복합 음극층(16) 내에 분산된다. 몇몇 경우에 있어서, 다공성 플라스틱 스페이서나 분리기(20)는 중합체 전해물질로 대체될 수 있으며, 그러한 경우에 중합체 전해물질은 복합 양극층(14) 및 복합 음극층(16) 내에 존재한다. 중합체 전해물질은 고체 중합체 전해질 또는 겔-타입 중합체 전해질이 될 수 있으며, 분리기를 통합할 수 있다.

[0007]

배터리 셀이 완전히 충전되는 경우에, 리튬은 리튬함유 금속산화물 음극층(16)으로부터 전해질을 거쳐서 양극층(14)으로 운반된다. 흑연-기지 양극층의 경우에 있어서, 리튬은 화합물 Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)을 생성하도록 흑연과 반응한다. 복합 양극층에서 전기화학적으로 활성물질인 흑연은 372 mAh/g의 최대용량을 갖는다("여기에서 사용되는 "활성물질"은 그것의 구조물내로 통합될 수 있고 배터리의 충전상태 및 방전상태 동안에 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘 또는 마그네슘과 같은 금속이온들로부터 방출될 수 있는 물질을 의미한다. 바람직하게는, 이 물질은 리튬을 통합, 삽입 및 방출할 수 있다").

[0008]

흑연보다 큰 용량을 갖는 규소-기지 활성 양극 물질의 사용이 또한 알려져 있다.

[0009]

WO2009/010758에는 리튬이온배터리에서 사용하기 위한 규소 물질을 제조하기 위해서 규소 분말을 에칭하는 것이 개시되어 있다. 결과로서 에칭된 입자들은 그들의 표면에 필러(pillars)를 함유한다. 기둥꼴 입자들(pillared particles)은 10 내지 1000미크론의 초기 크기를 갖는 입자를 식각함으로써 제조될 것이다.

[0010]

기둥꼴 입자들은 리튬이온배터리의 활성물질로서 사용될 것이다. 이와는 달리, 필러는 기둥꼴 입자들로부터 분리될 수 있고 활성물질로서 사용될 것이다. 기둥꼴 입자들을 형성하기 위해서 사용되는 출발물질은 비교적 높은 순도의 단결정 웨이퍼 또는 금속급 규소과 같은 규소의 저렴한 공급원이 될 것이다.

[0011]

US 2010/0285358에는 리튬이온배터리에서 사용하기 위하여 기판 상에서 성장한 나노와이어 규소가 개시되어 있

다.

[0012] US 2010/0297502에는 리튬이온배터리에서 사용하기 위하여 탄소입자들상에서 성장한 나노와이어 규소가 개시되어 있다.

[0013] Chen et al, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 380-387에는 바이러스 구조화(virus- structured) 니켈 집전체 상에 규소를 전착하여 제조한 패턴형 3D 규소 양극의 형성이 개시되어 있다.

[0014] Mallet et al, Nanoletters 2008, 8(1), 3468-3474에는 다른 직경의 공극들을 갖는 나노다공성 폴리카보네이트 맴브레인 내로 규소를 전착시킴으로서 규소 나노와이어를 제조하는 것이 개시되어 있다. 맴브레인은 금 층상에 제공된다.

[0015] 나노와이어들을 형성하기 위해서 공극들 내로 전착한 다음에는, 금 층과 맴브레인은 나노와이어를 방출하도록 용융된다.

[0016] Yang et al, Journal of Power Sources 2011, 196, 2868-3873에는 다공성 미소구체 Li-Si 박막의 전착이 개시되어 있다.

[0017] US20100297502호에는 VLS (증기-액체-고체) 방법을 사용하여 흑연이나 그라핀 입자들 및 시이트들을 포함하는 탄소기지 기판들 위로 규소 나노구조물을 부착 또는 증착시키는 것이 개시되어 있다.

[0018] US7713849호에는 다공성의 산화피막처리된 매트릭스 내로 전착에 의해서 나노와이어의 어레이를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0019] US20060216603호에는 전착된 리튬산화물 나노와이어를 포함하는 리튬이온 배터리용 음극이 개시되어 있다.

[0020] JP 03714665호에는 집전체 위에 탄소물질을 형성하고 활성층위로 규소의 피복을 전착함으로써 양극을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0021] JP2006172860호에는 바인더를 사용함이 없이 집전체위로 활성층을 형성하고 바인더를 포함하는 제 2 활성층을 추가하여 리튬이온배터리용 양극을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0022] KR2008091883호에는 양극을 위한 활성물질을 제조하기 위해서 탄소나노튜브들 또는 탄소섬유들 위로 주석 또는 규소 나노입자들을 전착시키는 것이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 제 1 양태로서 금속 이온 배터리에서 사용하기에 적합한 활성물질을 포함하는 다수의 입자들을 형성하기 위한 방법을 제공하고자 한 것이다.

[0024] 본 발명은 제 2 양태로서 상기 제 1 양태에 따른 활성물질을 함유하는 입자들을 도전성물질 위로 증착시키는 단계를 포함하는 전극층을 형성하는 방법을 제공하고자 한 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 제 1 양태에 있어서, 본 발명은, 금속 이온 배터리에서 사용하기에 적합한 활성물질을 포함하는 다수의 입자들을 형성하기 위한 방법으로서,

[0026] 전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 상기 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -;

[0027] 상기 작업전극의 표면, 상기 작업전극과 전기적으로 접촉하는 도전층의 표면, 또는 상기 전해질에 있는 도전성 입자들의 표면 위로 상기 활성물질을 전착시키는 단계; 그리고

[0028] 상기 활성물질을 함유하는 입자들을 제공하는 단계 - 상기 작업전극으로부터 상기 전착된 물질을 분리시키는 과정 또는 상기 작업전극으로부터 상기 전착된 활성물질을 운반하는 상기 도전성 입자들을 분리시키는 과정을 포함함 -;를 포함하는 방법을 제공한다.

[0029] 임의적으로, 상기 활성물질은 상기 작업전극 위에서 다공성 템플릿의 공극들내로 전착된다.

[0030] 임의적으로, 상기 템플릿은 상기 작업전극과 접촉하거나, 또는 템플릿 릴리스 층이 상기 작업전극과 상기 템플

렛 사이에 제공된다.

- [0031] 임의적으로, 상기 활성물질은 상기 템플렛의 표면 또는 상기 템플렛 릴리스 층의 표면위로 전착된다.
- [0032] 임의적으로, 상기 작업전극은 회전 실린더 전극이다.
- [0033] 임의적으로, 상기 작업전극은 기판 공급원과 기판 리시버 사이에서 연장되고 이동이 가능하며, 상기 기판 공급원과 상기 기판 리시버 사이의 경로는 상기 전착욕을 통과한다.
- [0034] 임의적으로, 상기 기판 공급원은 기판-공급 릴이며, 상기 기판 리시버는 기판-수용 릴이다.
- [0035] 임의적으로, 상기 작업전극은 상기 전착욕을 통해서 당겨지고, 상기 작업전극표면의 다른 부분들은 다른 회수로 전착을 겪는다.
- [0036] 임의적으로, 상기 기판-공급 릴이나 상기 기판-수용 릴은 상기 작업전극과 전기적으로 접촉하는 회전 실린더 전극이다.
- [0037] 임의적으로, 상기 작업전극의 표면은 전착에 의해서 패턴된 활성물질의 형성을 위하여 그 표면상에 리세스를 한정하도록 패터닝된다.
- [0038] 임의적으로, 상기 전기활성물질은 상기 작업전극의 표면위에 형성되고, 상기 작업전극의 선택적인 에칭 또는 용해에 의해서 상기 작업전극으로부터 분리된다.
- [0039] 임의적으로, 상기 작업전극은 상기 활성물질로부터 상기 작업전극을 분리하기전에 그것의 취약함을 증가시키도록 처리된다.
- [0040] 임의적으로, 상기 입자들을 제공하는 단계는, 입자들을 형성하도록 상기 작업전극 위로 증착된 상기 전착된 활성물질을 처리하는 단계를 포함한다.
- [0041] 임의적으로, 상기 전착된 물질은 상기 작업전극으로부터 분리되고, 분리된 전기활성물질은 상기 처리전에 제거된 물질의 크기보다 작은 평균크기를 갖는 입자들을 형성하도록 처리된다.
- [0042] 임의적으로, 상기 방법은 상기 입자들의 표면을 에칭하는 단계를 포함한다.
- [0043] 임의적으로, 상기 입자들은 입자코어 및 상기 입자코어로부터 연장되는 필러를 포함하는 기둥꼴 입자들을 형성하도록 에칭된다.
- [0044] 임의적으로, 상기 활성물질은 상기 전해질에 있는 도전성 입자들의 표면위로 전착되고, 증착된 활성물질은 상기 도전성 입자들을 적어도 부분적으로 피복한다.
- [0045] 임의적으로, 상기 다수의 도전성 입자들은 전착과정 동안에 패키지화된 층을 형성한다.
- [0046] 임의적으로, 상기 다수의 도전성 입자들은 전착과정 동안에 유동화 층을 형성한다.
- [0047] 임의적으로, 상기 방법은 에칭에 의해서 상기 활성물질의 코팅의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함한다.
- [0048] 임의적으로, 상기 활성물질의 코팅은 상기 입자들의 표면상에 필러를 형성하도록 식각된다.
- [0049] 입자들이 식각되는 경우, 전착된 활성물질은 임의적으로 규소이며, 식각액은 플루오르화 수소이고, 상기 방법은 에칭공정에서 형성된 H_2SiF_6 로부터 실리카를 발생시키는 단계를 더 포함한다.
- [0050] 임의적으로, 상기 활성물질은 규소, 주석 및 알루미늄으로부터 선택된다.
- [0051] 임의적으로, 상기 활성물질은 규소이고 상기 활성물질의 공급원은 실리콘 테트라헬라이드(silicon tetrahalide)이다.
- [0052] 임의적으로, 상기 원소 할로겐은 상기 전착과정 동안에 실리콘 테트라헬라이드로부터 발생되고, 상기 원소 할로겐은 실리콘 테트라헬라이드를 추가로 발생시키도록 산화규소과 반응한다.
- [0053] 임의적으로, 상기 활성물질을 함유하는 입자들은 0.5nm 내지 1미크론 범위의 적어도 한 치수를 갖는다.
- [0054] 임의적으로, 상기 방법은 슬러리를 형성하도록 활성물질을 함유하는 입자들을 용매와 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0055] 임의적으로, 상기 방법은 상기 활성물질을 함유하는 상기 입자들을 적어도 하나의 다른 물질과 혼합하는 단계

를 포함한다.

- [0056] 임의적으로, 적어도 하나의 다른물질은 활성물질 및/또는 도전성물질이다.
- [0057] 임의적으로, 기체는 상기 전착과정동안에 상기 부식액을 통해서 기포로 발생된다.
- [0058] 임의적으로, 상기 전착된 활성물질은 비정질이고, 상기 비정질 활성물질은 열처리에 의해서 적어도 부분적으로 결정화된다.
- [0059] 임의적으로, 상기 부동화 박막이 상기 전착된 활성물질상에 형성된다.
- [0060] 제 2 양태에 있어서, 본 발명은, 전극층을 형성하는 방법으로서, 상기 제 1 양태에 따른 활성물질을 함유하는 입자들을 도전성물질 위로 증착시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0061] 임의적으로, 상기 제 2 양태에 따르면, 활성물질을 함유하는 입자들은 상기 도전성물질에 대하여 열적으로 결합된다.
- [0062] 임의적으로, 상기 제 2 양태에 따르면, 상기 제 1 양태에서 설명한 바와 같은 슬러리를 상기 도전성물질 위로 증착시키는 단계 및 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함한다.
- [0063] 임의적으로, 상기 제 2 양태에 따르면, 상기 전극층은 금속이온 배터리의 양극층이다.
- [0064] 제 3 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온배터리의 형성방법으로서, 상기 제 2 양태에 따른 양극과 금속이온을 방출 및 흡수할 수 있는 음극 사이에서 전해질을 함유하는 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0065] 제 4 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
- [0066] 전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -;
- [0067] 상기 작업전극의 표면위로 활성물질을 전착시키는 단계;
- [0068] 전착된 활성물질을 상기 작업전극으로부터 분리시키는 단계; 그리고
- [0069] 처리전에 제거된 물질의 크기보다 작은 평균크기를 갖는 입자들을 형성하기 위해서 상기 작업전극으로부터 분리된 활성물질을 처리하는 단계;를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0070] 제 5 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
- [0071] 전착용에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착용은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -; 그리고
- [0072] 상기 작업전극과 접촉하여 다공성 템플릿의 공극들 내로 상기 활성물질을 전착시키는 단계;를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0073] 제 5 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 함유하는 입자들을 형성하는 방법으로서,
- [0074] 전착용의 전해질에 도전성 입자들을 제공하는 단계 - 상기 전해질은 활성물질의 공급원을 함유함 -; 그리고
- [0075] 상기 도전성 입자들을 적어도 부분적으로 회복하도록 상기 도전성입자들 위로 활성물질을 전착시키는 단계;를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0076] 상기 제 3, 제 4 및 제 5 양태들중 어느 것의 방법들은 상기 제 1 양태의 방법에서 설명한 임의의 특징들중 어느 것을 포함할 것이며, 제한됨이 없이, 상기 제 1 양태에서 설명한 바와 같은 입자들을 예칭하는 단계, 상기 전착장치의 구조 및 전착방법을 포함할 것이다.
- [0077] 제 6 양태에 있어서, 본 발명은, 전극층의 형성방법으로서, 상기 방법은 상기 제 3, 제 4 및 제 5 양태들중 어느 것에 따른 활성물질을 함유하는 입자들을 도전성물질 위로 증착시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0078] 임의적으로, 제 6 양태에 따르면, 활성물질을 함유하는 입자들이 상기 도전성물질 위로 열적으로 결합된다.
- [0079] 임의적으로, 제 6 양태에 따르면, 상기 방법은 상기 활성물질과 용매를 함유하는 입자들을 포함한 슬러리를 상

기 도전성물질위로 증착시키는 단계와 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함한다.

[0080] 임의적으로, 제 6 양태에 따르면, 상기 전극층은 금속이온 배터리의 양극층이다.

[0081] 제 7 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리의 형성방법으로서, 상기 제 6 양태에 따른 양극과 상기 금속이온을 방출 및 흡수할 수 있는 음극 사이에 전해질을 함유하는 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0082] 전착된 활성물질을 함유하는 다수의 입자들을 분리함으로써 분말이 얻어지게 된다. 이 분말은 본 명세서에서 설명하는 바와 같이 전기, 전자 또는 광학장치, 예를 들어 금속이온 배터리의 전극이나 활성물질을 형성하는데 사용될 것이다.

[0083] 제 8 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리용 활성물질을 증착시키는 방법으로서,

[0084] 전착욕에 작업전극을 제공하는 단계 - 상기 전착욕은 활성물질의 공급원을 함유하는 전해질을 포함함 -; 그리고

[0085] 도전성 물질의 표면위로 활성물질을 전착시키는 단계;를 포함하는 방법을 제공한다.

[0086] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 상기 활성물질이 증착되는 작업전극이다.

[0087] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 활성물질은 상기 도전성 물질과 접촉하여 다공성 템플릿의 공극들 내로 상기 활성물질을 전착된다.

[0088] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 작업전극은 회전 실린더 전극이다.

[0089] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 기판 공급원과 기판 리시버 사이에서 연장되고 이동이 가능하며, 상기 기판 공급원과 상기 기판 리시버 사이의 경로는 상기 전착욕을 통과한다.

[0090] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 기판 공급원은 기판-공급 릴이며, 상기 기판 리시버는 기판-수용 릴이다.

[0091] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 상기 전착욕을 통해서 당겨지고, 상기 도전성 물질의 다른 부분들은 다른 횟수로 전착을 겪는다.

[0092] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 기판-공급 릴이나 상기 기판-수용 릴은 상기 도전성 물질과 전기적으로 접촉하는 회전 실린더 전극이다.

[0093] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질의 표면은 전착에 의해서 패턴된 활성물질의 형성을 위하여 그 표면상에 리세스를 한정하도록 패터닝된다.

[0094] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 전착된 활성물질은 상기 도전성 물질로부터 분리된다.

[0095] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 상기 도전성 물질의 선택적인 에칭 또는 용해에 의해서 상기 전착된 활성물질로부터 분리된다.

[0096] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 상기 활성물질로부터 상기 도전성 물질을 분리하기전에 그것의 취약함을 증가시키도록 처리된다.

[0097] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 방법은, 상기 처리전에 제거된 물질의 크기보다 작은 평균크기를 갖는 입자들을 형성하기 위해서 상기 도전성 물질로부터 분리된 상기 전착된 활성물질을 처리하는 단계를 더 포함한다.

[0098] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 방법은 상기 입자들의 표면을 에칭하는 단계를 포함한다.

[0099] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 입자들은 입자코어 및 상기 입자코어로부터 연장되는 필러를 포함하는 기둥꼴 입자들을 형성하도록 에칭된다.

[0100] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 도전성 물질은 다수의 도전성 입자들 및 상기 도전성 입자들을 적어도 부분적으로 피복하는 증착된 활성물질을 포함한다.

[0101] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 다수의 도전성 입자들은 전착과정 동안에 패키지화된 층(packed bed)을 형성한다.

[0102] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 방법은 에칭에 의해서 상기 활성물질의 코팅의 적어도 일부를 제거하는

단계를 포함한다.

- [0103] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 활성물질의 코팅은 상기 입자들의 표면상에 필러들을 형성하도록 식각된다.
- [0104] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 전착된 활성물질은 규소이고, 상기 부식액은 플루오르화수소이며, 상기 방법은 상기 에칭공정에서 형성된 H_2SiF_6 로부터 실리카를 발생시키는 단계를 더 포함한다.
- [0105] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 활성물질은 규소, 주석 및 알루미늄으로부터 선택된다.
- [0106] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 활성물질은 규소이고 상기 활성물질의 공급원은 실리콘 테트라헬라이드이다.
- [0107] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 원소 할로겐은 상기 전착과정 동안에 실리콘 테트라헬라이드로부터 발생되고, 상기 원소 할로겐은 실리콘 테트라헬라이드를 추가로 발생시키도록 산화규소와 반응한다.
- [0108] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 활성물질의 입자들 또는 상기 활성물질로 적어도 부분적으로 피복된 상기 도전성 입자들은 0.5nm 내지 1미크론 범위의 적어도 한 치수를 갖는다.
- [0109] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 방법은 슬러리를 형성하기 위해서 상기 활성물질의 입자들 또는 상기 활성물질로 적어도 부분적으로 피복된 상기 도전성 입자들을 용매와 혼합시키는 단계를 더 포함한다.
- [0110] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 방법은 상기 활성물질의 입자들 또는 상기 활성물질로 적어도 부분적으로 피복된 상기 도전성 입자들을 적어도 하나의 다른 물질과 혼합시키는 단계를 더 포함한다.
- [0111] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 적어도 하나의 다른 물질은 활성물질 및/또는 도전성물질이다.
- [0112] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 기체는 상기 전착과정동안에 상기 부식액을 통해서 기포로 발생된다.
- [0113] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 전착된 활성물질은 비정질이고, 상기 비정질 활성물질은 열처리에 의해서 적어도 부분적으로 결정화된다.
- [0114] 임의적으로, 제 8 양태에 따르면, 상기 전착된 활성물질상에 부동태 박막이 형성된다.
- [0115] 제 9 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리의 양극층을 형성하는 방법으로서, 상기 도전성물질 위로 슬러리를 증착시키는 단계 및 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0116] 제 10 양태에 있어서, 본 발명은, 금속이온 배터리의 형성방법으로서, 상기 제 2 양태에 따른 양극과 금속이온을 방출 및 흡수할 수 있는 음극 사이에서 전해질을 함유하는 구조물을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0117] 제 11 양태에 있어서, 본 발명은, 양극 전류 콜렉터, 양극층, 금속이온을 방출 및 재삽입할 수 있는 음극층, 및 상기 양극층과 상기 음극층 사이에 제공된 전해질을 포함하는 금속이온 배터리의 형성방법을 제공하며, 이때 상기 양극 전류 콜렉터와 양극층은 전착된 활성물질을 가지고 있는 작업전극으로부터 형성된다.
- [0118] 제 12 양태에 있어서, 본 발명은,
- [0119] 원소 할로겐을 재활용하기 위한 방법으로서,
- [0120] 상기 규소의 전착과정 동안에 할로젠회 규소의 전해환원에 의해서 원소 할로겐을 발생시키는 단계; 그리고
- [0121] 할로젠회 규소를 더욱 발생시키기 위해서 발생 원소 할로겐과 산화규소를 반응시키는 단계;를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0122] 임의적으로 제 12 양태에 따르면, 상기 할로젠회 규소는 삼염화규소 또는 사염화규소이며, 상기 할로젠회물은 임의적으로 브롬화물 또는 염화물이다.
- [0123] 여기에서 설명한 바와 같은 활성물질을 함유하는 입자들은 상기 활성물질의 입자들 및 상기 활성물질로 적어도 부분적으로 피복된 도전성 입자들을 포함함을 이해할 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [0124] 본 발명은 금속이온 배터리에 적합한 활성물질을 형성하기 위한 방법, 및 금속이온 배터리의 양극과 같이 활성물질을 함유하는 전극을 형성하기 위한 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0125]

본 발명은 첨부도면을 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다. 첨부도면에서:

도 1은 리튬이온 배터리의 개략적인 설명도;

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 전착공정을 위한 장치의 개략적인 설명도;

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 공정을 설명하는 흐름도;

도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 전착된 박막으로부터 금속이온 배터리의 양극을 형성하기 위한 공정에 대한 개략적인 설명도;

도 5A는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전착공정을 위한 장치의 개략적인 설명도;

도 5B는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전착공정을 위한 장치의 개략적인 설명도;

도 6A는 본 발명의 실시 예에 따른 폐턴 기판상에 형성된 전착박막의 단면도;

도 6B는 도 6A의 전착된 박막 및 기판의 평면도;

도 7A는 본 발명의 실시 예에 따른 공정에서 사용하기 위한 템플릿의 평면도;

도 7B는 도 7A의 템플릿을 사용하는 본 발명의 실시 예에 따른 전착공정을 개략적으로 나타낸 도면;

도 7C는 추가의 템플릿을 사용하는 본 발명의 실시 예에 따른 전착공정을 개략적으로 나타낸 도면;

도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 전착공정을 위한 장치의 개략적인 설명도; 그리고

도 9는 전착된 피복을 갖는 입자로부터 기둥꼴 입자를 형성하기 위한 공정의 개략적인 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0126]

본 발명은 리튬이온배터리 및 리튬이온들의 흡착과 탈착을 참조하고 규소의 전착을 참조하여 여기에서 설명되지만, 본 발명은 예를 들어 나트륨이나 마그네슘 이온 배터리들과 같은 다른 금속이온 배터리들에도 적용이 가능하고, 규소 이외의 다른 물질들, 예를 들면, 주석; 주석이나 규소의 산화물; 규소 합금 또는 규소를 함유하는 다른 혼합물; 및 주석합금이나 주석을 함유하는 다른 혼합물들에도 적용될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 또한, 여기에서 설명한 전착된 물질들은 예를 들어 필터들, 연료전지와 같은 다른 에너지 저장장치들, 태양전지, 센서, 축전지들과 같은 광휘발성장치들에서도 사용될 수 있음을 알 수 있을 것이다. 여기에서 사용되는 전착된 물질들은 전자회로의 도전성 부품들 또는 반도체 부품들을 형성할 수도 있다.

[0127]

도 2를 참조하면, 규소의 전착을 위한 장치는 전해질(203)을 함유하기 위한 용기(201); 규소가 증착될 기판을 제공하는 작업전극(205); 및 카운터 전극(207)을 포함한다. 작업전극(205)과 카운터전극(207)은 제어장치(209)에 연결된다. 제어장치(209)는 규소가 필요한 비율로 증착되도록 연속적인 직류, 펄스 직류 또는 교류와 같은 전류를 제공한다. 참조전극(도시되지 않음)이 또한 제공된다. 전지는 2개의 전극들(도시되지 않음) 사이에 다공성 분리기를 또한 포함할 수 있다. 전해질은 예를 들어 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 극성, 반양자성 유기 용매의 비수성 전해질이 될 수 있다. 이와는 달리, 상기 전해질은 상온 이온 성 액체와 같은 이온성 액체 전해질이 될 수 있다.

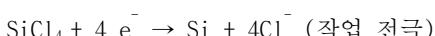
[0128]

규소의 공급원은 전해질에 용해된다. 적당한 규소 공급원은 화학식 SiX_4 또는 SiHX_3 의 화합물을 포함하는데, 여기에서 X는 Cl 또는 Br로부터 독립적으로 선택된다. 전해질은 또한 이온 전도도를 증가시키기 위한 염, 즉 테트라에틸 암모늄 보로플루오레이트(tetraethyl ammonium borofluoride)를 함유할 수 있다.

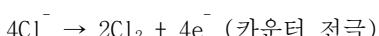
[0129]

다음의 반쪽 반응은 전착과정 동안에 일어나는 것으로서, 여기에서는 규소 공급원이 사염화규소인 경우를 예로 들어서 설명한다:

[0130]



[0131]



- [0132] 사염화규소는 예를 들어 BCl_3 또는 POCl_3 와 같은 촉매의 존재하에서 약 700°C 의 온도에서 실리카, 탄소 및 염소의 다음과 같은 반응에 의해서 형성될 것이다.
- [0133] $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$
- [0134] 위에서 설명한 전착과정동안에 형성된 염소는 도 3에 나타낸 바와 같이 SiCl_4 를 형성하도록 재활용될 것이다.
- [0135] 단계(310)에서, 실리카와 탄소는 일산화탄소와 SiCl_4 를 형성하도록 증가된 온도하에서 반응하게 된다. SiCl_4 는 SiCl_4 를 형성하기 위한 반응에 재활용될 염소를 형성하기 위해서 전착공정(320)에서 사용된다.
- [0136] 규소공급원을 형성하든 사용되는 출발물질의 순도와 전착된 규소박막의 순도 사이에는 상관관계가 없거나 거의 없고, 그래서 규소공급원을 형성하도록 사용되는 물질은 비교적 낮은 순도(예를 들어, 98%미만 또는 95%미만)를 갖게될 것임을 알 수 있을 것이다. 예를 들면, 사염화규소는 전착에 의해서 형성되는 규소박막의 순도에 악영향을 끼침이 없이 저순도 실리카로부터 형성될 수 있다. 그런데, 실리카는 촉매에 독이 되거나 몇몇 다른 방식으로 반응을 금지시키는 농도의 분순물들은 포함하지 않아야 한다.
- [0137] 규소가 증착되는 비율은 적어도 1미크론/시간, 임의적으로는 적어도 10미크론/시간이 될 것이다. 10미크론/시간 이상의 비율이 바람직하다. 작업전극과 카운터전극 사이의 전위차는 바람직한 규소 증착율에 따라서 선택될 것이다. 높은 증착율은 느린 증착율에 비해서 리튬의 흡수과정 동안에 규소의 팽창을 위한 보다 확대된 공간을 갖는 저밀도 박막을 제공하게 될 것이다.
- [0138] 기체, 예를 들면 수소는 전착된 박막에서 거품을 유발하도록 전해질 욕을 통해서 기포를 발생시키게 된다. 발포 전착된 박막에 형성된 공극들은 리튬의 흡수동안에 팽창공간을 제공할 것이다.
- [0139] 전착된 규소는 비정질이고, 이 형태로 활성물질로서 사용되거나, 또는 고상 결정화(250°C 이상의 온도로 규소를 가열하는 것이 필요함), 레이저 결정화(규소물질의 영역들이 융점 이상의 온도로 레이저에 의해서 국부적으로 가열됨) 또는 금속유도 결정화(규소는 은, 금 또는 알루미늄과 같은 금속박막과 접촉하여 150°C 와 같은 낮은 온도로 열처리됨)와 같은 다양한 공지기술들에 의해서 전체적으로 또는 부분적으로 결정화될 것이다.
- [0140] 전착된 박막은 Si-H 결합을 포함할 것이며, 이 결합들은 산화되기 쉬우며, 그 표면상에 비활성 이산화규소(실리카)의 형성을 피하는 것이 바람직하다. 전착된 물질은 배터리 제조과정 동안에 환경으로부터 밀봉되는 시간까지는 실질적으로 무산소 환경하에서 유지될 것이다. 이와는 달리, 전착된 물질은 규소의 표면상에 산화를 방지하는 얇은(수 nm, 예를 들면 1~10nm) 박막을 형성하도록 안정화(또는 부동태화) 처리를 거치게될 것이다. 그러한 부동태 박막은 알루미나, 산화물, 수소화물, 질화물 및 플루오르화물을 포함한다. 바람직하게는, 부동태화 박막은 금속이온들이 규소내로 삽입되는 것을 자연시키지는 않는다. 예시적인 안정화처리는 실질적으로 무산소 분위기, 예를 들면 수소, 질소 및/또는 불활성 기체 환경하에서 예를 들어 약 250°C 내지 약 350°C 범위의 온도로 열처리하는 것이다. 열처리에 의한 비정질 박막의 안정화가 US 4192720에 개시되어 있다. 바람직한 부동태 박막의 예들은 플루오르화 금속, 예를 들면 플루오르화 리튬, 금속 카보네이트, 예를 들면 리튬 카보네이트, 질화규소 및 이산화티타늄을 포함한다. 부동화는 박막표면에서 결합들에서의 불포화결합의 반응을 위해서 박막을 예를 들어 원소 수소, 산소, 불소 또는 질소와 같은 반응성 기체에 노출시키는 것을 포함한다. 패시베이션층은 고체 전해질 인터페이스로서 기능할 것이다.
- [0141] 전착된 박막은 필수적으로 전착된 물질로 구성될 것이다. 이와는 달리, 전착과정동안에 다른 물질들이 전해질에 입자 첨가물들로서 제공됨으로써 박막내로 통합될 것이다. 예를 들면, 탄소는 전해질에 입자 탄소를 제공함으로써 박막내로 통합될 수 있다. 입자 첨가물들이 작업전극상에 쌓이는 것을 방지하기 위해서 전착공정동안에 전해질은 교반된다. 플루오르화 리튬과 같은 플루오르화 입자의 통합은 양극물질에 "빌트-인" 고체전해질 인터페이스를 제공할 것이며, 이것은 전착된 박막을 부동태화시키는 기능을 수행한다.
- [0142] 규소는 그것의 전도도를 개선시키기 위해서 p-타입 또는 n-타입으로 도핑된 규소를 제조하도록 도핑될 것이다. 도편트들은 예를 들면 알루미늄, 봉소, 인을 포함할 것이다. 도핑은 적당한 도편트를 전해질에 추가함으로써 전자증착된 규소의 형성과정 동안에 현장에서 수행된다. 전지의 금속이온들, 즉 리튬은 전착 도중에 또는 후 전착 처리시에 규소의 표면 내로 또는 표면상에 통합될 것이다.
- [0143] 작업전극 기판은 리튬이온 배터리를 형성하기 위해서 전착된 규소의 제거없이 직접적으로 사용될 것이며, 이 경우에 기판은 양극 전류 콜렉터가 되며, 전착된 규소층은 리튬이온 배터리의 양극층이 된다. 바람직한 배열에 있어서, 전착된 규소는 기판으로부터 분리되고, 양극 전류 콜렉터와 리튬이온 배터리의 양극층을 형성하기

위해서, 예를 들어 전착된 규소를 함유하는 슬러리나 전착된 규소의 열적결합을 사용하여 다른 도전층에 적용된다.

[0144] 전착을 위한 작업전극 및 양극 전류 콜렉터로서 별도의 도전층들을 사용하는 것은 작업전극과 양극 전류 콜렉터의 최적화를 가능하게 한다. 최적화는 도전성 물질 및 도전성 물질의 두께의 선택을 포함한다. 전착공정의 기계적인 요구조건들을 견디는데 필요한 작업전극의 최적두께는 리튬이온 배터리의 광학 에너지밀도에 대한 양극 전류 콜렉터의 두께보다 크다.

[0145] 별도의 양극 전류 콜렉터를 사용하는 것의 추가적인 장점들은 다음을 포함한다:

- 전착공정 조건 및 주기와는 독립적인 양극층의 두께와 다공성의 제어

- 전착된 물질 이외의 양극층에 성분들, 예를 들면 양극층을 형성하는데 사용된 슬러리에 포함되는 하나 또는 그 이상의 바인더들이나 도전성 첨가제들(바인더는 양극층의 박리를 회피하는데 특히 유용함)을 포함시키는 것

[0148] - 전착공정 후에 전착된 규소의 표면상에 남아있을 전해질의 성분들과 같은 오염물질들의 세척 및 제거가 용이함.

[0149] 만약 전착된 규소가 기판으로부터 분리되면, 하기에서 보다 상세하게 설명하는 바와 같이, 열처리, 결정화, 안정화, 도핑 또는 다른 후 전착 처리들이 규소가 기판으로부터 분리되기 전 또는 후에 진행될 것이다.

[0150] 도 4는 일 실시 예에 따른 전착된 박막으로부터 금속이온 배터리의 양극을 형성하는 것을 나타낸다.

[0151] 도전성 기판(405) 상에 전착된 박막(420)을 형성한 다음에, 규소층(420)이 기판(405)으로부터 분리된다. 도 4에 있어서, 전착된 박막(420)은 기판(405)으로부터 분리된 다음에도 실질적으로 부서지지 않는 것으로 나타나지만, 전착된 박막은 기판(405)으로부터 박막(420)을 분리하는 동안에 부서질 것이다.

[0152] 도전성 기판으로부터 전착된 박막(410)을 분리하기 위한 예시적인 방법들은 기판으로부터 박막을 긁어내고 기판을 긁히는 것과 같은 기계적인 방법, 및 애칭과 같은 화학적인 방법을 포함한다. 양극을 형성하도록 사용되는 활성물질은 1미크론 미만의 적어도 하나의 최소 수치를 갖는 입자들을 포함할 것이다. 바람직하게는, 최소 수치는 500nm미만, 보다 바람직하게는 300nm미만이다. 최소 치수는 0.5nm이상일 것이다. 입자의 최소 치수는 로드, 섬유소 또는 와이어에 대한 직경, 입방체 또는 구체의 최소 직경 또는 리본, 플레이트 또는 시이트에 대한 최소 평균두께와 같은 입자의 요소의 최소치수의 크기로서 정의되며, 여기에서 입자는 로드, 섬유소, 와이어, 입방체, 구체, 리본, 플레이트 또는 시이트 자체로 구성되거나, 또는 입자의 구조적 원소로서 로드, 섬유소, 와이어, 입방체, 구체, 리본, 플레이트 또는 시이트를 포함한다. 3D 메쉬 타입 구조물에 대하여, 이러한 최소 치수는 메쉬의 가장 얇은 부분이 될 것이며, 이 메쉬는 기계적인 파쇄나 연마에 의해서 구형이나 다른형태의 입자들로 긁어내어지거나 파쇄된다.

[0153] 바람직하게는, 입자들은 단지 1mm, 바람직하게는 단지 500미크론, 보다 바람직하게는 100μm, 보다 바람직하게는 단지 50μm, 특히 단지 30μm인 최대 치수를 갖는다. 입자는 바람직하게는 적어도 0.5미크론의 최대 치수를 갖는다.

[0154] 입자 크기는 예를 들어 스캐닝 전자 마이크로스코피와 같은 광학적 방법을 사용하여 측정될 것이다.

[0155] 예를 들면 분말과 같은 다수의 입자들을 함유하는 혼합물에 있어서, 바람직하게는 입자들의 적어도 20%, 보다 바람직하게는 입자들의 적어도 50%는 여기에서 한정된 범위에서 최소 및/또는 최대 치수를 갖는다. 입자크기 분포는 레이저 회절 방법 또는 광 디지털 이미징 방법을 사용하여 측정될 것이다.

[0156] 박막(420)이 기판(405)으로부터 분리되는 공정은 필요한 치수를 갖는 입자들의 생성을 초래할 것이다. 예를 들면, 박막(420)의 스크레이핑은 필요한 치수를 갖는 입자들을 생성하게될 것이다.

[0157] 그런데, 만약 제거공정이 박막(420)의 파괴를 전혀 초래하지 않거나 거의 약간만 초래하거나, 또는 파괴가 필요한 크기의 활성물질을 생성하지 않는다면, 처리단계는 필요한 크기를 갖는 입자들(430)을 생성하도록 수행될 것이다. 예시적인 처리는 연마나 밀링과 같은 기계적인 처리 또는 애칭과 같은 화학적인 처리를 포함한다.

[0158] 입자들(430)은 플레이크, 와이어, 섬유 입방체, 대체적으로 타원형이나 구형의 형상을 갖거나 그러한 입자들이 될 것이다. 이러한 방식으로 형성된 플레이크는 약 20미크론이나 10미크론, 2미크론, 임의로는 약 0.1미크론에 달하는 두께, 그리고 5 내지 50미크론의 다른 칫수에 해당하는 두께를 가질 수 있다. 플레이크는 적어도 약 20nm의 두께를 가질 것이다. 와이어, 섬유소, 로드 또는 리본들은 2미크론, 임의적으로 약 0.1미크론에 달하는

직경이나 최소 두께로서 최소 칫수를 가질 것며, 적어도 2:1, 임의적으로는 적어도 5:1 또는 적어도 10:1의 형상비로 $1\mu\text{m}$ 이상, 임의적으로는 $5\mu\text{m}$ 이상의 길이를 가질 것이다. 최소 칫수는 적어도 약 10nm가 될 것이다. 리본들은 최소두께의 적어도 2배, 임의적으로는 최소두께의 적어도 5배에 달하는 폭을 가질 것이다.

[0159] 도면 420은 기판(405)의 일 표면 전체를 실질적으로 덮는 연속적인 박막을 나타낸다. 그런데, 형성된 박막은 비연속적이고, 예를 들면 배터리에서 사용하는데 필요한 범위내의 칫수를 갖는 활성물질의 다수의 "섬(islands)" 형태가 될 것이며, 이 경우 기판으로부터 긁어지어가 제거될 입자들의 크기를 줄이기 위한 추가적인 처리는 필요하지 않을 것이다. 예를 들면, 10미크론/시간 이상의 비율과 같은 높은비율의 증착은 비연속적인 박막을 생성하게 된다. 그러나 연속적이지만 와이어, 플레이크 또는 쉘들을 형성하기 위해서 기판으로부터 제거될 피복들을 생성하는 방법들은 연속적이지 않은 피복들을 만들기 위해서 수행될 수 있으며, 이에 의해서 전착에 의해 형성된 증은 연속적인 Si 박막을 형성하는 것보다 훨씬 높은 전류밀도와 증착율을 사용하는 것 또는 증착 불연속성을 야기하는 증착 액체에 불순물을 추가하는 것과 같은 기술들에 의해서 다공성 또는 메쉬형으로 만들어지게 된다. 이러한 피복들이 조각으로 파쇄되는 경우, 이것들은 특징적으로 작은 칫수, 즉 10~200nm의 최소 칫수를 갖는 반면에 피복두께는 1~1000nm로 비교적 크게 될 수 있으며, 그러면 피복은 다공성 입자들로 파쇄되거나 또는 개방된 공극이 있는 파편들이 된다.

[0160] 입자들(430)은 기둥꼴 입자들을 형성하도록 예칭될 것이다. 기둥꼴 입자들을 형성하기 위해서 입자들을 예칭하는 공정이 도 9를 참조하여 하기에서 상세하게 설명될 것이며, 입자들(430)의 예칭은 동일한 방식으로 수행될 것임을 알 수 있을 것이다.

[0161] 실리콘 와이어 및 메쉬의 형성은 전착전에 작업전극의 표면을 예비 패터닝함으로써 실현될 것이다. 예비 패터닝의 한가지 방법은 바이러스들이 도전성 표면에 패턴을 이루어 결합하는 "담배 바이러스("tobacco virus" method)" 방법이다. 금속이온들(예를 들면, 은, 구리, 주석, 니켈)의 섬의 임의적이거나 정해진 분포들은 단일의 이온 또는 이온들의 클러스터, 예를 들어 무전해 증착(예를 들면, 질산은 용액으로부터 얻어지는 은 입자들이나 클러스터들 또는 황산구리 용액으로부터 얻어지는 구리이온들의 증착)과 같은 어느 적당한 증착기술을 사용하여, 바람직하게는 30~300nm 직경의 섬으로부터 형성될 것이다. 섬들은 실리콘 와이어들이 연속적인 층보다 성장할 수 있도록 도트들의 자체조립된 패턴으로서 작용한다. 작업전극의 표면은 메쉬를 형성하도록 패터닝될 것이며, 그 결과 활성물질의 전착된 플레이크가 형성된다. 이렇게 형성된 플레이크들은 약 5미크론, 2미크론, 임의적으로는 약 0.1미크론의 두께, 및 5~50미크론 범위의 다른 칫수를 가질 것이다. 플레이크는 적어도 약 20nm의 두께를 가질 것이다.

[0162] 박막(420)으로부터 형성된 입자들(430)의 표면은 코어로부터 연장된 필러들을 갖는 코어를 포함하는 기둥꼴 입자들을 형성하기 위하여 예를 들어 액상 화학적 또는 전기화학적 예칭(금속을 이용한 예칭을 포함하여) 또는 반응성 이온 예칭, 또는 플라즈마 예칭과 같은 기술들을 사용하여 예칭될 것이다. 기둥꼴 입자 형성공정 및 기둥꼴 입자들의 구조가 하기에서 보다 상세하게 설명된다. 이와는 달리, 입자들은 고체 코어와 다공성 외부 쉘을 갖는 다공성 입자 또는 입자들을 형성하기 위해서 스테인 예칭과 같은 액상 화학적 또는 전기화학적 예칭 기술들을 사용하여 예칭될 것이다. 다공성 규소 입자들은 다공성 입자의 예칭된 규소영역이 내부에 공극들이나 공간을 갖는 서로연결된 규소 구조물을 형성한다는 점에서 기둥꼴 규소입자들과 구별되며, 기둥꼴 입자의 예칭된 영역은 공극 공간내로 연장되는 각각의 규소 구조들을 갖는 공극들의 실질적으로 연결된 네트워크를 포함한다. 비정질 또는 결정성 규소는 예칭될 것이며, 몇몇 예칭기술들은 비정질 규소보다는 결정성 또는 다결정 규소를 예칭하는 것에 보다 적합할 것이며, 비정질 규소입자들은 예칭이 수행되기전에 여기에서 설명한 기술들을 사용하여 전체적으로 또는 부분적으로 결정화된다.

[0163] 입자들(430) 또는 그로부터 파생된 입자들, 예를 들면 기둥꼴 입자들 또는 다공성 입자들을 포함하는 슬러리 및 용매나 용매혼합물이 생성될 것이며, 이러한 슬러리는 도전성 양극 전류 콜렉터(440) 위로 증착되고 이어서 리튬이온 배터리의 양극(450)을 형성하도록 용매나 용매혼합물을 증발시킨다. 대체적으로 모든 입자들은 불균일한 입자들이 될 것이다. 여기에서 사용하는 "불균일한 입자들"은 서로 연결되지 않은 입자들을 의미한다. 예를 들면, 기둥꼴 입자들의 경우에 있어서, 다른 입자들의 기둥은 꼬이지 않을 것이다. 입자들 사이의 물리적인 연결을 회피함으로써, 리튬 흡수과정 동안에 활성물질의 상호연결된 매스의 확장으로부터 발생하는 "heave"가 줄어들거나 감소하게 될 것이다.

[0164] 도 4를 참조하여 설명한 바와 같이 전착후에 입자들을 형성하기 위한 대안으로서, 예를 들면 도 2에 나타낸 전착욕과 같은 전착욕의 전해질에 도전성 물질의 입자들을 제공하는 단계와, 도전성 입자들을 활성물질로 적어도 부분적으로 피복하는 단계와, 그리고 활성입자들의 분말을 전착욕으로부터 분리시키는 단계를 수행함으로써 활

성입자들의 분말이 형성될 것이다.

[0165] 입자들은 전해질 내에서 이동할 수 있거나 또는 실질적으로 움직일 수 없다. 입자들을 움직이지 못하게 하는 한 가지 방법은 전착욕에서 입자들의 충전층을 형성하는 것이다. 전착욕은 충전층의 입자들을 전착욕 내의 영역(여기에서 입자들이 함께 패키지화되고 작업전극과 전기적으로 접촉하고 있음)으로 제한하기 위해서 다공성 멤브레인이나 분리기를 포함할 것이다. 다른 배열에 있어서, 입자들은 중력에 의해서 전착욕의 바닥표면에 머물도록 제한될 것이다.

[0166] 전해질 내의 입자들은 작업전극과 전기적으로 접촉하거나 접촉하지 않을 것이다. 작업전극과 도전성 입자, 예를 들어 입자들의 충전층에 있는 도전성 입자 사이의 전기적 접촉은, 도전성 입자와 작업전극 사이의 직접적인 접촉을 통해서 또는 도전성 입자와 작업전극 사이에서 하나 또는 그 이상의 도전성 입자들의 유도경로를 통해서 이루어지게 될 것이다.

[0167] 만약 입자들이 전해질 내에서 이동할 수 있다면, 각각의 입자는 전착과정 동안에 작업전극과 전기적인 접촉 내외로 이동할 것이다. 만약 입자들이 충전층을 형성하면, 필수적으로 모든 입자들은 전착과정 동안에 작업전극과 전기적으로 접촉하게 될 것이다.

[0168] 입자들의 표면은 활성물질에 의해서 부분적으로 혹은 완전히 피복될 것이다. 충전층의 경우에 있어서, 전착은 단지 충전층의 입자들이 노출된 표면상에서만 일어날 것이며, 표면 커버리지의 범위는 충전층의 표면에서 입자들에 대하여 최대가 될 것이다. 만약 입자들이 전해질 내에서 움직일 수 있다면, 입자들은 부분적으로 또는 완전히 피복될 것이다. 도전성 입자 위로 활성물질을 전착시키면, 다수의 도전성 입자들을 가로질러서 연장되는 활성물질의 연속적인 피복을 형성하게 될 것이다. 이것은 특히 만약에 충전층이 사용되면 연속적인 피복을 갖는 합체된 다수의 입자들이 형성되는 결과를 초래하게 된다. 이러한 경우에 있어서, 도전성 입자들의 일부 또는 필수적으로 전부는 합체된 입자들의 하나 또는 그 이상의 매스로 합체될 것이다.

[0169] 도전성 입자들, 및 전착에 이어서 형성된 적어도 부분적으로 피복된 입자들이 도 8을 참조하여 설명될 것이다.

[0170] 도 5A는 본 발명의 실시 예에 따른 활성물질 양극물질을 형성하기 위한 장치 및 공정을 나타낸다. 이 실시 예에 있어서, 도전성 박막은 릴-투-릴 공정(reel-to-reel process)에서 공급 릴(511)과 수용 릴(513) 사이에서 움직이는 기판(505)을 제공한다. 기판(505)은 하나 또는 그 이상의 금속물질 및/또는 유기물질을 포함할 것이다. 유기물질은 도전성 또는 비도전성이 될 것이다. 공급 릴과 수용 릴 사이의 기판(505)은 도 2를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 전해질 및 전해질에 용해된 규소의 공급원을 함유하고 있는 전착욕(503)을 통과한다. 공급 릴(511)은 전착장치의 작업전극을 형성하기 위해서 기판과 전기적으로 접촉하고 연결된 회전 실린더 전극이 될 것이다. 수용 릴(513)은 회전 실린더 전극이 될 수 있음을 알 수 있을 것이다. 도 2를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 카운터 전극(507)이 제공된다. 제어유닛(509)이 공급 릴(511)과 카운터 전극(507)에 연결된다.

[0171] 2개의 릴들 사이에서 이동하는 기판의 속도와 전착율은 전류밀도와 같은 증착 메카니즘의 다른 요소들에 추가하여 전착박막의 원하는 두께에 따라서 선택될 것이다.

[0172] 예를 들면 하기에서 보다 상세하게 설명하는 바와 같은 슬리리의 증착에 의해서 양극의 형성에 적합한 규소 플레이크를 형성하도록 전착박막을 기판으로부터 긁어내기 위해서 스크레이퍼(515)가 수용 릴에 제공될 것이다.

[0173] 전착된 규소물질은 예침에 의해서 제거되거나 또는 규소물질가 증착되는 기판(505)의 표면층을 용해시켜서 제거될 수 있다. 예를 들면, 기판(505)은 활성 규소물질가 전착되는 산화규소나 알루미늄(또는 그러한 물질로 필수적으로 구성됨)의 연속적인 또는 부분적인 얇은 층을 포함할 것이다. 전착후에, 알루미늄이나 산화규소층은 해당 기술분야의 숙련된 당업자에게 알려진 기술들(전착된 규소를 실질적으로는 식각하지 않음)을 사용하여 활성 규소물질을 자유롭게 하도록 선택적으로 식각될 수 있다. 이와는 달리, 기판(505)은 폴리아닐린, 폴리피를 또는 유기용매에서 용해될 수 있는 도전성 형태의 다른 도전성 중합체들과 같은 유기물질을 포함할 것이다. 규소물질을 유기물질 위로 전착시킨 후에, 유기물질은 규소물질을 자유롭게 하도록 유기용매에서 용해될 수 있다. 그러면, 유기물질은 용액으로부터 리캐스트(recast)되고 재사용될 수 있다.

[0174] 기판(505)이나 그것의 한 부품은 규소물질의 전착후에 가열되거나 화학적으로 변형될 수 있고, 그래서 기판은 취약해지고, 스트레칭, 벤딩, 스크레이핑 또는 기계적인 교반에 의해서 기판물질은 기판으로부터 보다 쉽게 제거될 수 있다.

[0175] 동등하게, 여기에서 열거한 것들과는 다른 기판물질들도 위에서 언급한 방식으로 취약해지도록 식각, 용해 및 변형될 수 있음을 알 수 있을 것이다.

- [0176] 기판(505)으로부터 제거된 플레이크나 다른 입자들은 리튬이온 배터리의 양극을 형성하기 위한 추가적인 변형없이 사용될 것이다.
- [0177] 이와는 달리, 제거된 입자들의 크기는 도 4를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 감소할 것이다.
- [0178] 일단, 공급 릴로부터 기판의 공급이 고갈되면, 릴의 회전방향은 역전되어 역의 방향으로 릴들이 작동하면서 전착이 계속되고 그래서 수용 릴은 공급 릴이 되고 공급 릴은 수용 릴이 된다. 이와는 달리, 기판은 공급 릴 위로 다시 감겨지거나, 또는 전착이 재개되기 전에 새로운 기판이 공급 릴 위로 감겨질 것이다.
- [0179] 도 5B는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 활성 규소 양극물질을 형성하기 위한 장치 및 공정을 나타낸다. 작업전극(505)이 회전 실린더 전극인 것을 제외하고는, 상기 장치는 도 2를 참조하여 설명한 것과 거의 같다. 회전 실린더 전극 위로 전착된 규소는 회전 실린더 전극의 제 1 영역으로부터 긁어내어지고, 반면에 규소는 실린더의 다른 영역 위로 전착된다. 전착된 규소는 도 5A를 참조하여 설명한 바와 같이 플레이크의 형태로 긁어내어질 것이다.
- [0180] 회전 실린더 전극들은 예를 들어, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) p. 3 and Hydrometallurgy 26 (1991) p. 93에서 보다 상세하게 설명되어 있다.
- [0181] 전착이 진행되는 기판의 표면은 대체로 매끄러울 것이다. 이와는 달리, 기판은 패턴된 표면을 가질 수도 있다.
- [0182] 도 6A는 패턴된 표면을 갖는 도전성 기판(605)의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다. 패턴된 표면은 리세스를 한정하는 융기된 영역(610)을 포함하는데, 여기에는 활성물질(620)이 전착될 것이다.
- [0183] 기판은 예를 들어 도 2 및 5B를 참조하여 앞서 설명한 바와 같이 작업전극을 형성하는 기판의 형태로 제공되거나, 또는 도 5A에 나타낸 바와 같이 공급 릴이나 수용 릴 사이에서 연장되는 기판의 형태로 제공된다.
- [0184] 도 5B에 도시된 회전 실린더 전극(505)은 패터닝될 것이고, 패턴된 전극에 의해서 한정되는 패턴으로 형성된 규소는 전착공정 동안 또는 그 후에 스크레이핑이나 다른 수단에 의해서 제거될 것이다.
- [0185] 이러한 실시 예에 있어서, 리세스는 채널들을 한정하는데, 다른 형상을 한정할 수도 있음을 알 수 있을 것이다.
- [0186] 도 6B는 도 6A의 기판(605)의 평면도를 나타낸다. 규소는 패턴된 기판(605)으로부터 제거되고, 하기에서 보다 상세하게 설명하는 바와 같이 슬러리로부터 양극을 형성하도록 사용된다. 이 경우에, 제거된 규소는 도 4를 참조하여 위에서 설명한 바와 같이 패턴된 기판(605) 위로의 증착에 의해서 형성된 규소 특징들(features)의 크기에 따라서 더 작은 크기의 규소입자들을 형성하도록 부서지거나 부서지지 않을 것이다.
- [0187] 이와는 달리, 전착된 규소(620)를 갖는 패턴된 기판(605)은 전착된 규소(620)의 제거없이 리튬이온 배터리를 형성하도록 직접적으로 사용될 것이며, 이 경우에 기판(605)은 양극 전류 콜렉터가 되고 전착된 규소(620)는 리튬이온 배터리의 양극 층이 될 것이다.
- [0188] 도 7A 및 7B는 다른 실시 예에 따른 활성규소의 형성을 위한 방법을 나타낸다.
- [0189] 예를 들어 폴리카보네이트 구리나 니켈 템플릿과 같이 틈새들(730)을 포함하는 템플릿(710)이 도전성 기판(705) 위로 제공된다. 템플릿은 도전성 또는 비도전성 물질로부터 형성될 것이다. 템플릿을 형성하는 한가지 방법은 메조포러스 박막을 형성하기 위해서 액정 템플레이팅(templateting)에 의한 것이다. 전착과정 동안에 전해질은 메조포러스 박막의 공극들과 같은 틈새들(730)로 들어가고, 규소는 틈새들의 형상으로 기판(705) 상에 전착된다.
- [0190] 전착이 완료되면, 템플릿은 기판으로부터 연장되는 패턴된 활성물질(720)을 갖는 기판(705)을 남기도록 예를 들어 템플릿의 용해에 의해서 도 7B에 나타낸 바와 같이 제거된다.
- [0191] 다른 배열에 있어서, 템플릿의 릴리스를 용이하게 하기 위해서 도전성 또는 비도전성 물질의 템플릿 릴리스 층이 기판(705)과 템플릿 사이에 제공될 수 있다. 만약 도전성 릴리스 층이 사용되면, 작동에 있어서, 활성물질이 상기 릴리스 층 위로 전착되고 작업전극은 상기 도전성 릴리스 층을 기판(705)과 결합시킴으로써 효과적으로 제공됨을 알 수 있다. 비도전성 템플릿 릴리스 층은 틈새들을 제공하도록 예를 들면 템플릿으로서 동일한 패턴으로 패터닝될 것이며, 그런 경우 활성물질이 작업전극 기판(705) 위로 증착된다.
- [0192] 규소(720)는 패턴된 기판(705)으로부터 제거되고 하기에서 더욱 상세하게 설명하는 바와 같이 슬러리로부터 양극을 형성하도록 사용된다. 이러한 경우에 있어서, 제거된 규소는 기판(705) 상에 형성된 규소 특징들의 크기에 따라서 도 4를 참조로 위에서 설명한 바와 같이 작은 크기의 규소입자들을 형성하도록 파쇄되거나 파쇄되지 않

을 것이다. 임의적으로, 제거된 규소는 만일 그것의 칫수들이 도 4를 참조하여 설명한 하나 또는 그 이상의 입자크기 범위 내에 있으면 크기가 감소하지 않는다. 이러한 방법에 의해서, 활성물질의 입자들은 전착과정 동안에 형성될 것이며, 전착된 입자들의 형상 및/또는 칫수들은 템플릿 장치들의 형상 및/또는 칫수들에 의해서 결정되고, 입자들의 형상 및/또는 칫수들은 입자들의 후-전착에 의해서 조정될 것이다.

[0193] 이와는 달리, 전착된 규소(720)을 갖는 기판(705)은 전착된 규소(720)의 제거없이 리튬이온 배터리를 제조하도록 직접적으로 사용될 것이며, 이 경우에 기판(705)은 양극 전류 콜렉터가 되고, 전착된 규소(720)는 리튬이온 배터리의 양극 층이 된다.

[0194] 도 7C는 템플릿의 두께 전부가 아니라 일부를 따라서 연장되는 틈새들(730)을 구비한 다른 템플릿(710)을 사용하는 전착공정을 나타낸다. 이러한 경우에, 템플릿은 도전성 물질로부터 형성되고, 전착된 물질(720)은 틈새들(730)에서 템플릿의 베이스 상에 형성된다. 활성물질은 템플릿(710)의 상부면상에 중착될 것이다. 이러한 실시 예에 있어서, 전기적으로 연결된 기판(705)과 템플릿(710)은 전착과정 동안에 작업전극을 함께 효과적으로 형성한다. 전착에 이어서, 템플릿(720)은 기판(705)으로부터 분리될 것이다.

[0195] 따라서, 기판으로부터 분리될 템플릿의 사용은 다음; 전착과정 동안에 작업전극의 일부를 형성하지 않는 비-도전성 템플릿의 사용; 전착과정 동안에 작업전극의 일부를 효과적으로 형성하도록 도전성 기판과 함께 적용되는 도전성 템플릿의 사용 - 상기 도전성 템플릿은 상기 작업전극의 전착표면을 제공함 -; 전착과정 동안에 작업전극의 일부를 형성하지 않는 비-도전성 릴리스 층의 사용; 그리고 전착과정 동안에 작업전극의 일부를 효과적으로 형성하도록 도전성 릴리스 층의 사용 - 상기 도전성 릴리스 층은 상기 작업전극의 전착표면을 제공함-;을 포함하도록 적용될 것임을 알 수 있다:

[0196] 위에서 설명한 작업전극들중 어느 것의 표면에는 비도전성 라인들이나 비도전성 섬들과 같은 비도전성 특징들이 제공되며, 이러한 비도전성 특징들 사이에서 도전성 작업전극 표면의 영역들에서 전착이 바람직하게 수행될 것이다.

[0197] 도 8은 본 발명의 다른 실시 예에 따른 활성규소 양극물을 형성하기 위한 장치 및 공정을 나타낸다. 도 8은 유동화 층의 형태로 제공된 도전성 입자들 위로 전착의 예를 나타낸 도면이며, 여기에서 입자들은 장치의 작업전극 근처에서 전착장치의 일부로 제한된다. 예를 들어 입자들을 젓기(stirring) 또는 텀블링(tumbling)하는 것에 의한 입자들의 교반은, 전착이 일어나는 유동화 층의 표면을 변화시키기 위해서 전착과정 동안에 일어날 것이다. 다른 배열에 있어서, 입자들의 몇몇 혹은 모두는 필수적으로 움직일 수 없다. 예를 들면, 입자들은 패키지화된 층으로서 제공될 것이다.

[0198] 도 8의 실시 예에 있어서, 규소는 유동화층 제폐기(800)에서의 전착에 의해서 고체 중공 혹은 다공성 입자들(810) 위로 전착된다. 유동화층 제폐기(800)는 작업전극 전류 콜렉터(805), 카운터 전극(807), 그리고 작업전극 전류 콜렉터(805) 및 다공성 멤브레인이나 분리기(817)와 전기적으로 접촉하는 도전성 입자들(810)을 포함한다. 작업전극 전류 콜렉터(805)와 카운터 전극(807)은 제어장치에 연결되고, 참조전극이 제공될 것이다.

[0199] 전해질(803)은 전해질 유입구(819)와 전해질 배출구(821) 사이에서 유동화층 제폐기를 통해서 유동한다. 도 8은 비록 많은 수의 유입구(819)와 배출구(821)가 제공되거나 또는 단지 하나의 유입구(819)와 하나의 배출구(821)가 제공될 수 있다는 것을 알 수 있지만, 다공성 멤브레인이나 분리기(817)의 각 측에 있는 유입구(819)와 배출구(821)를 나타낸다. 유입구(819)와 배출구(821)는 전해질의 통과는 허용하지만 입자들(810)이 제폐기(800) 밖으로 이동하는 것은 막는 미세한 메쉬를 가질 것이다. 동일한 전해질이나 다른 전해질들이 제폐기(800)의 2개 컴파트먼트들에서 사용될 수 있다.

[0200] 작업전극 전류 콜렉터(805)는 통상적으로 다공성이고, 전해질(803)이 작업전극 전류 콜렉터(805)를 통해서 유동하는 것을 허용하는 메쉬 전극이 될 수 있다. 카운터 전극(807)은 메쉬 및 고체판 형태를 포함하여 적당한 형태를 취할 것이다. 전해질은 예를 들어 실리콘의 용해된 공급원을 포함하는 도 2를 참조하여 설명된 전해질이 될 수 있다. 입자들(810)은 예를 들어 전해질의 하나 또는 그 이상의 운동에 의해서 교반될 것이며, 입자들(810)은 코어 입자들의 거의 모든 표면들이 피복되도록 교반되고 회전하는 용기내에 제공된다.

[0201] 작동에 있어서, 규소는 도전성 입자들(810)의 코어상에 제공된 규소피복의 입자들을 형성하기 위해서 도전성 입자들(810) 위로 전착된다. 입자들 상에 전착된 피복은 $10\mu m$ 에 달하는 두께, 예를 들면 5미크론 이내, 임의로는 0.5미크론 미만의 두께를 가질 것이다. 도 8에 도시된 입자들(810)은 대체로 구형을 이루지만, 입자들(810)은 다른 형상을 가질 수도 있다.

[0202] 예를 들어 도 8을 참조하여 설명된 바와 같은 공정에 의해서 전착 피복을 갖는 코어입자를 형성하기 위해서 규

소가 전착된 입자들은 플레이트나 와이어 또는 입방체, 대체로 구형인 입자들의 형태가 될 수 있다. 비구형 코어 입자들은 적어도 1.5:1, 임의적으로는 적어도 2:1의 형상비를 가질 것이다. 코어 입자들은 금속-이온 전지에서 사용하기에 적당한 어느 재료로 이루어지지만, 바람직하게는 도전성 물질로부터 형성된다. 예시적인 도전성 코어 입자들은 금속 및 도전성 형태의 탄소, 예를 들면 도전성 나노튜브, 도전성 나노섬유소, 흑연, 그라핀, 결정 규소 또는 주석, 도핑된 규소 또는 합금, 산화물, 질화물, 수화물, 플루오르화물, 혼합물, 그러한 물질들의 화합물이나 집합체를 포함할 것이다.

- [0203] 이 입자들은 약 $100\mu\text{m}$, 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이하, 예를 들면 5미크론 직경을 갖는 탄소 구체에 달하는 최대 치수의 크기를 가질 것이다.
- [0204] 피복된 입자들은 1미크론 이하의 적어도 하나의 최소치수를 가질 것이다. 바람직하게는, 최소 치수는 500nm, 보다 바람직하게는 300nm이다. 최소 치수는 0.5nm이상이 될 것이다. 입자의 최소 치수는 로드, 섬유소 또는 와이어에 대한 직경과 같은 입자의 요소의 최소치수의 크기로서 한정되며, 입방체나 구체의 최소 직경이나 리본, 플레이크나 시이트에 대한 최소 평균직경으로서 한정되고, 여기에서 입자는 로드, 섬유소, 와이어, 입방체, 구체, 리본, 플레이크 또는 시이크로 구성되거나 입자의 구조적인 요소로서 로드, 섬유소, 와이어, 입방체, 구체, 리본, 플레이크 또는 시이크를 포함한다.
- [0205] 바람직하게는, 입자는 $100\mu\text{m}$ 이내, 보다 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 이내, 특히 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 이내의 최대 치수를 갖는다.
- [0206] 입자 크기는 예를 들면 주사 전자 현미경 또는 투과 전자 현미경의 현미경 기술 및 방법을 사용하여 측정된다.
- [0207] 다수의 입자들, 예를 들면 분말을 함유하는 혼합물에 있어서, 바람직하게는 입자들의 적어도 20%, 보다 바람직하게는 적어도 50%는 여기에서 한정된 범위의 최소 및/또는 최대 치수를 갖는다. 입자크기 분포는 레이저 회절 방법이나 광학 디지털 이미징 방법을 사용하여 측정될 것이다.
- [0208] 도핑되거나 도핑되지 않은 규소로 필수적으로 구성되는 입자들 및 규소의 전착된 피복을 갖는 입자들을 포함하여 입자 크기의 분포는 측정되는 입자들이 통상적으로 구형으로 추정되는 레이저 회절법에 의해서 임의적으로 측정되고, 여기에서 입자 크기는 예를 들어 Malvern Instruments Ltd.사에 의해서 시판중인 Mastersizer™ 입도 분석기를 사용하여 구형 등가 볼륨 직경으로서 표현된다. 구형 등가 볼륨 직경은 측정되는 입자의 것과 동일한 볼륨을 갖는 구의 직경이다. 측정에서, 분말은 통상적으로 분말 재료의 굴절률과는 다른 굴절률을 갖는 매체에 분산된다. 본 발명의 분말들에 대하여 적당한 분산액은 물이다. 다른 크기의 치수를 갖는 분말에 대하여, 그러한 입도 분석기는 구형의 등가 볼륨 직경 분포곡선을 제공한다.
- [0209] 이러한 방식으로 측정한 분말에서 입자들의 크기 분포는 직경값 D_n 으로서 표현될 것이며, 여기에서 입자들로부터 형성된 분말의 볼륨의 적어도 $n\%$ 는 D 와 같거나 작은 측정된 구형 등가 볼륨 직경을 갖는다.
- [0210] 임의적으로, 활성입자들의 분말은 $D_{90} \leq 60$ 미크론, 임의로는 ≤ 30 미크론, 임의로는 ≤ 25 미크론을 갖는다.
- [0211] 임의적으로, 활성입자들의 분말은 $D_{50} \leq 20$ 미크론, 임의로는 ≤ 15 미크론, 임의로는 ≤ 12 미크론을 갖는다.
- [0212] 임의적으로, 활성입자들의 분말은 $D_{10} \geq 100$ 미크론, 임의로는 ≥ 500 미크론, 임의로는 ≥ 1000 미크론을 갖는다.
- [0213] 임의적으로, $(D_{90}-D_{50})/D_{10}$ 은 1 이하이다.
- [0214] 피복된 입자는 리튬이온 배터리 양극의 활성물질로서 사용되기 전에 변형을 거치거나 거치지 않을 것이다. 한가지 바람직한 변형은, 비록 비정질 활성물질로 피복된 입자들이 또한 식각됨을 알 수 있지만, 기동꼴 입자 또는 다공성 웰 입자를 형성하기 위해서 임의의 결정화 처리 예시식각을 사용하여 피복 입자의 에칭을 수행하는 것이다. 다른 바람직한 변형은 활성 금속-이온들의 부동태화, 도핑 및/또는 통합을 포함한다.
- [0215] 전착 및 식각 전에, 피복된 입자들은 불활성 분위기, 특히 산소 및/또는 습기가 없는 환경하에서에서 유지될 것이다. 이와는 달리 또는 추가적으로, 여기에서 설명된 바와 같은 부동태 층은 식각전에 전착된 물질의 표면위로 도포될 것이다.
- [0216] 다른 배열에 있어서, 전착된 물질의 피복은 입자 코어로부터 분리될 수 있으며, 금속 이온 배터리의 활성물질로서 사용하기 위해서 0.5nm 내지 1미크론의 특징적인 두께를 갖는 규소의 부분적인 웰이 남겨진다. 피복은 기계적 및 화학적 방법을 포함한 방법에 의해서 입자 코어로부터 제거될 것이다. 탄소입자 코어의 경우에 있어서,

코어는 이산화탄소를 형성하도록 코어의 산화에 의해서 부분적으로 또는 완벽하게 제거될 수 있다. 입자 코어로부터 전착 물질의 플레이크를 제거하는 방법은 파쇄 및 식각을 포함한다.

[0217] 도 9는 흑연이나 금속과 같은 도전성 입자들(910)이 전착에 의해서, 예를 들어 도 8에 나타낸 바와 같은 유동층 배열에서의 전착에 의해서, 규소(920)의 피복을 구비하는 제 1 단계를 나타낸다. 다음에는, 비록 비정질 규소도 또한 식각될 것임을 알 수 있을 지라도, 식각전에 비정질로부터 결정성 규소로 피복(920)을 변환시키기 위해서, 규소 피복은 예를 들어 어닐링과 같은 방법에 의해서 완전하게 또는 부분적으로 결정화 된다. 피복(920)은 식각전에 피복(920)의 두께보다 얇은 규소 피복(920')을 갖는 도전성 입자들(910)의 코어를 포함하는 기둥꼴 입자를 형성하도록 식각되고, 규소 필러들(930)은 나머지 피복(920')과 통합되어 이것으로부터 연장된다. 이와는 달리, 피복된 입자는 다공성 규소피복이나 웰을 제공하도록 식각될 것이다.

[0218] 만약 입자위로 전착된 후에 입자들이 식각되면, 전착된 박막의 두께는 약 2~10미크론의 두께로 형성될 것이며, 전착된 피복의 식각은 2~5미크론 이하, 임의적으로는 적어도 0.5미크론의 깊이로 이루어진다. 예를 들면, 2.5미크론 피복은 2미크론의 길이를 갖는 필러들(930)을 구비한 0.5미크론의 피복(920')을 남기도록 2미크론의 깊이로 식각될 것이다.

[0219] 필러들은 소정의 형상을 가질 것이다. 예를 들면, 필러들은 분기되거나 분기되지 않을 것이며, 대체로 직선형이거나 또는 구부러질 것이고; 대체로 일정한 두께를 갖거나 테이퍼질 것이다.

[0220] 필러들은 표면(920') 상에서 이격된다. 한가지 배열에 있어서, 대체로 모든 필러들은 이격될 것이다. 다른 배열에 있어서, 필러(930)의 몇몇은 함께 무리를 이루게 될 것이다.

[0221] 적당한 에칭공정은 플루오르화 수소, 은 이온의 공급원 및 질산염 이온들의 공급원을 이용하는 피복 입자의 처리를 포함한다.

[0222] 에칭공정은 피복된 입자의 규소 표면상에 은 나노클러스터들이 형성되는 핵형성 단계 및 에칭단계를 포함하는 2개의 단계를 포함할 것이다. 이온의 존재가 줄어드는 것은 에칭 단계에서 필요하다. 이러한 목적에 적합한 예시적인 음이온들은 은, 철(III), 알칼리 금속 및 암모늄의 질산염들을 포함한다. 필러의 형성은 규소표면의 영역(그 밑에 은 나노클러스터가 있는 영역에 필러들을 남기도록 나노클러스터의 형성 후에 노출되도록 남겨짐)에서 진행되는 식각의 결과로서 이루어지거나, 또는 은 나노클러스터 아래의 영역에서 진행될 선택적인 식각의 결과로서 이루어질 것이다.

[0223] 핵형성 및 에칭단계는 단일 용액 또는 2개의 별도 용액에서 진행될 것이다.

[0224] 은은 재활용을 위해서 반응성 혼합물로부터 회수될 것이다.

[0225] 규소를 HF로 에칭하면 H_2SiF_6 이 형성된다. 다음의 반응에 따른 에칭공정의 부산물로부터 실리카가 발생될 것이다:



[0227] 이러한 반응의 실리카 부산물은 위에서 언급한 바와 같이 실리콘 테트라헬라이드(silicon tetrahalide)를 발생시키기 위해서 사용될 것이다. 이러한 재활용 단계가 이용되는 경우에 출발물질로부터 활성물질을 얻는 생산성은 이론적으로는 최대 100%이다. 그에 반해서, 반도체 웨이퍼나 금속급 규소로서 규소 공급원으로부터 형성되는 규소 과립들의 식각은 출발물질의 비용관점에서 보면 매우 고가로 수행될 것이며, 에칭공정에서 형성된 H_2SiF_6 의 처분으로 인해 생산성이 낮아지게될 것이다.

[0228] 다공성 또는 기둥꼴 입자들을 형성하기에 적합한 예시적인 에칭공정들이 WO 2009/010758 및 WO 2010/040985에 개시되어 있으며, 예를 들어 US7244513에 개시된 스트레인 에칭을 포함한다.

[0229] 전착된 물질의 박막으로부터 형성된 입자들은, 예를 들어 도 4를 참조하여 설명한 바와 같이, 위에서 언급한 피복입자들의 에칭과 동일한 방식으로 기둥꼴 입자들을 형성하도록 식각될 것이다.

배터리 형성

[0231] 활성물질과 하나 또는 그 이상의 용매를 함유하는 슬러리가가 양극층을 형성하도록 양극 전류 콜렉터 위로 증착될 것이다. 슬러리는 바인더물질, 예를 들면, 폴리아크릴산(PAA) 및 그것의 알칼리 금속염, 폴리비닐알코올(PVA) 및 플루오르화폴리비닐리덴(PVDF), 소듐 카르복시메틸셀룰로스(Na-CMC) 및 임의의 비활성 도전성 첨가물, 예를 들면 카아본 블랙, 탄소 섬유소, 켓젠틀 블랙 또는 탄소 나노튜브들을 더 포함할 것이다. 하나 또는 그 이상

의 활성물질, 예를 들어 흑연이나 그라핀과 같은 활성형태의 탄소가 슬러리에 또한 제공될 수 있다. 활성흑연은 활성규소에 비해서 용량의 상당한 손실없이 많은 횟수의 충전/방전 사이클을 위해서 제공될 것이며, 반면에 규소는 흑연보다는 높은 용량을 위해서 제공될 것이다. 따라서, 높은 용량과 많은 횟수의 충전/방전 사이클의 장점을 제공하도록 규소함유 활성물질과 흑연 활성물질을 함유하는 전극 조성물이 리튬이온 배터리에 제공될 것이다. 예를 들어 구리, 니켈 또는 알루니뮴과 같은 금속 박막의 전류 콜렉터 또는 탄소지와 같은 비금속 전류 콜렉터 상에 중착되고 건조될 것이며, 그래서 용매는 전류 콜렉터 상에 복합 전극층을 형성하도록 증발된다. 규소입자들을 서로에 대해서 및/또는 전류 콜렉터에 대해서 직접적으로 결합시키는 것과 같은 추가적인 처리가 필요에 따라서 수행될 것이다. 바인더 물질과 다른 피복들이 초기 형성후에 복합 전극층의 표면에 도포될 수 있다.

[0232] 양극층을 형성하기 위한 다른 방법은, 전착된 활성물질을 함유하는 입자들을 위에서 설명한 바와 같이 금속층과 같은 양극 전류 콜렉터 위로 열적으로 결합시키는 것이다. 표면에 규소를 갖는 입자들, 예를 들어 규소 섬유소들은 양극 전류 콜렉터 층에 열적으로 결합될 것이다. 열적으로 결합된 양극 층은 전착된 활성물질을 함유하는 열적으로 결합된 입자들로 필수적으로 구성되거나, 또는 그 층은 하나 또는 그 이상의 성분들을 함유할 것이다. 예시적으로 추가의 성분들이 위에서 설명한 바와 같이 존재할 것이며, 하기의 예로서 제한되는 것은 아니지만, 하나 또는 그 이상의 활성물질들 및 하나 또는 그 이상의 도전성 첨가제들을 포함할 것이다.

[0233] 결과로서 생기는 복합 전극층은 원소들을 다음의 양으로 바람직하게 포함할 것이다:

[0234] 50~90 질량%의 활성물질, 여기에서 활성물질의 적어도 5 질량%, 임의적으로는 적어도 10 질량%는 규소임;

[0235] 0~50 질량%, 임의적으로는 5~20 질량%의 바인더 물질;

[0236] 0~50 질량%, 임의적으로는 5~30 질량%의 비활성 도전성 첨가제;

[0237] 0~25 질량%의 다른 첨가제 및/또는 피복;이고, 이에 의해서 백분율의 합은 100%가 된다. 복합 전극층의 질량 백분율은 하나 또는 그 이상의 용매들이 존재하지 않는 건식 혼합물의 백분율이다.

[0238] 슬러리에 제공될 다른 첨가 물질들은, 하기의 예로서 제한됨이 없이, 점도 조절제, 충진제, 가교촉진제, 결합제, 이온 전도체, 커플링제 및 접착 촉진제를 포함한다.

[0239] 복합 전극층은 바람직하게는 적어도 5%, 보다 바람직하게는 적어도 15%의 다공성을 가지며, 그 다공성은 적어도 30%가 될 것이다. 이것은 충전중에 활성물질의 팽창공간을 허용하고 활성물질과 전해질의 접촉을 증진시킬 수 있다.

[0240] 그러나, 만약 다공성이 너무 높으면, 구조적 완결성을 저해할 수 있고 전극의 전체 용량이 감소하게 된다. 바람직하게는, 다공성은 75% 미만이다.

[0241] 적당한 음극물질들의 예들은 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_{x}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$, LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.82}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 을 포함한다. 음극 전류 콜렉터는 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 음극 전류 콜렉터로서 사용될 수 있는 물질들의 예들은 알루미늄, 스테인레스강, 니켈, 티타늄 및 소결된 탄소를 포함한다. 전해질은 리튬염을 함유하는 비수성 전해질이 적합하며, 하기의 예로서 제한됨이 없이, 비수성 전해질 용액, 고체 전해질 및 무기 고체 전해질을 포함할 것이다. 사용될 수 있는 비수성 전해질 용액의 예들은 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 감마 부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 디메틸셀록사이드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 니트로메탄, 메틸포르메이트, 메틸 아세테이트, 인산 트리메스테르, 트리메톡시 메탄, 술폴란, 메틸 술폴란 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리디온과 같은 무극성 유기용매들을 포함한다.

[0242] 유기 고체 전해질의 예들은 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 중합체, 폴리에스테르 황화물, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 이온성 해리그룹들을 함유하는 중합체들을 포함한다.

[0243] 무기 고체 전해질의 예들은 Li_5NI_2 , Li_3N , LiI , LiSiO_4 , Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , LiOH and Li_3PO_4 와 같은 리튬염의 질화물, 할로겐화물 및 황화물을 포함한다.

[0244] 리튬염은 선택된 용매나 용매들의 혼합물에 적당히 용해될 수 있다. 적당한 리튬염들의 예들은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , LiBC_4O_8 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 를 포함한다.

[0245]

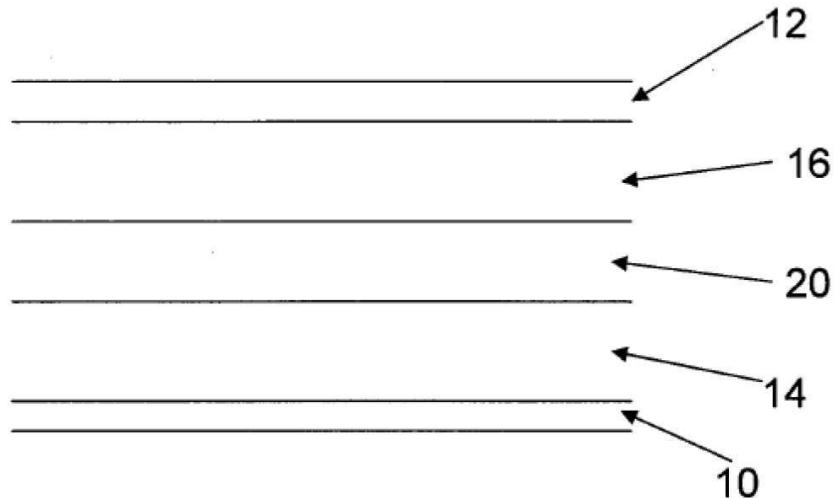
여기에서 전해질은 비수성 유기용액이며, 배터리에는 양극과 음극 사이에 개재된 분리기가 제공된다. 분리기는 통상적으로 높은 이온 침투성과 높은 기계적 강도를 갖는 단열물질로 형성된다. 분리기는 0.01 내지 $100\mu\text{m}$ 범위의 공극 직경 및 5 내지 $300\mu\text{m}$ 범위의 두께를 갖는다. 적당한 전극 분리기들의 예들은 미세다공성 폴리에틸렌 박막을 포함한다.

[0246]

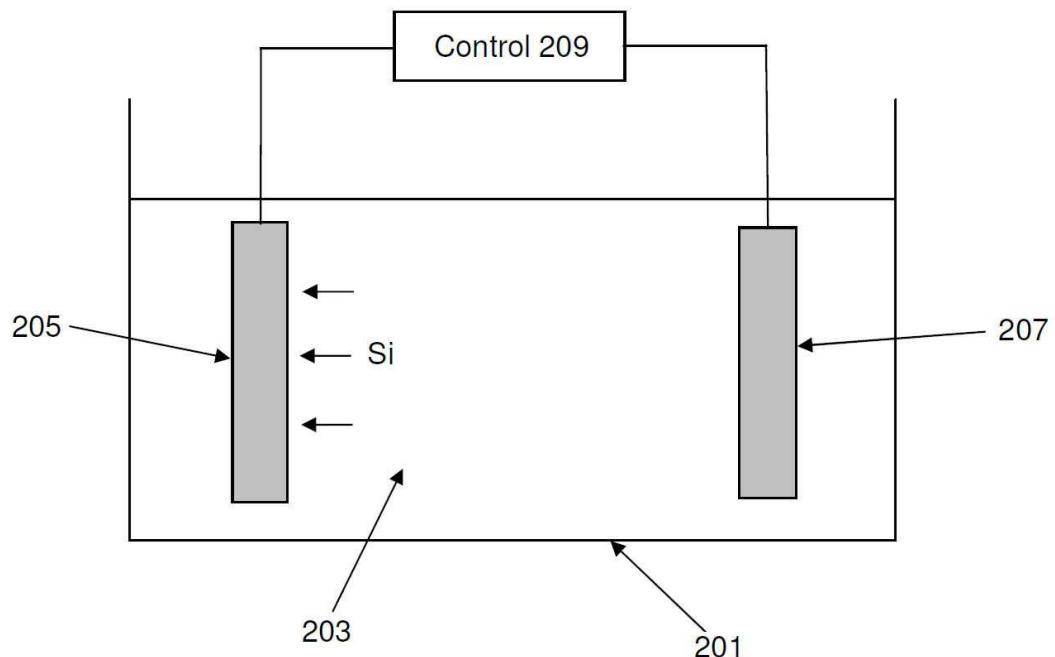
비록 본 발명은 특정한 바람직한 실시 예들을 참조하여 설명하였지만, 여기에서 설명한 특징들의 다양한 변형, 변경 및/또는 조합이 하기의 특허청구범위에서 적시한 바와 같은 본 발명의 영역을 벗어남이 없이 가능하다는 것을 해당 기술분야의 숙련된 당업자들은 명백하게 이해할 것이다.

도면

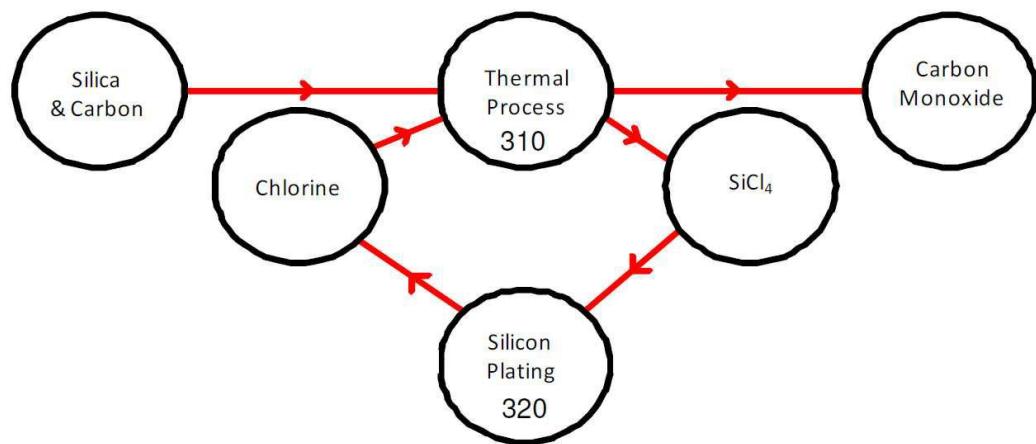
도면1



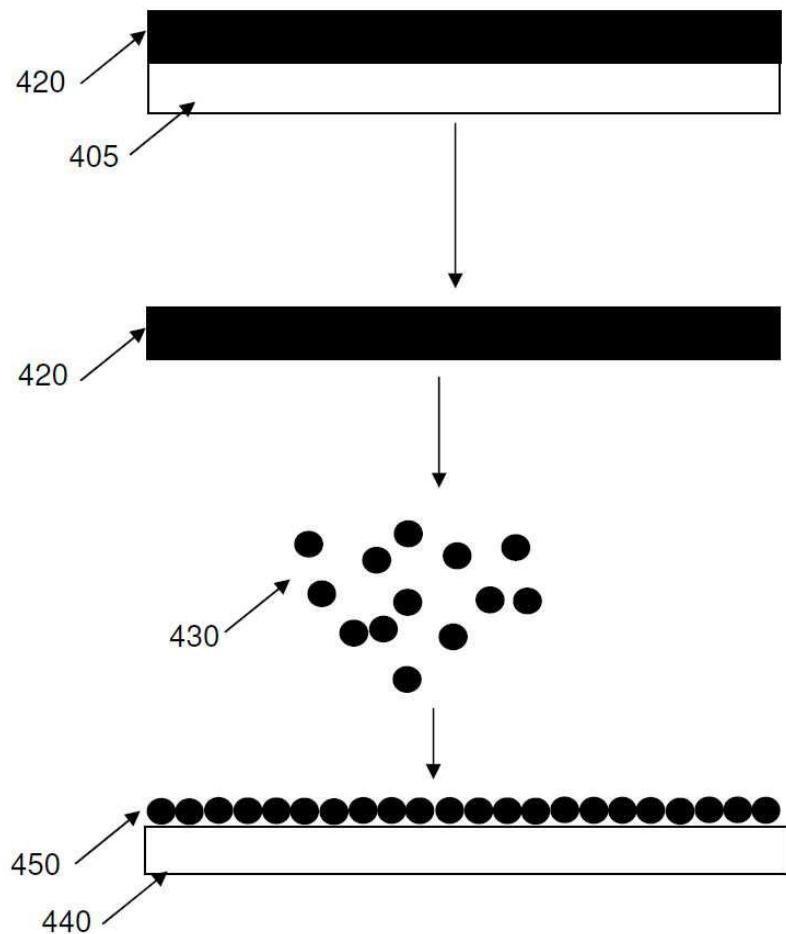
도면2



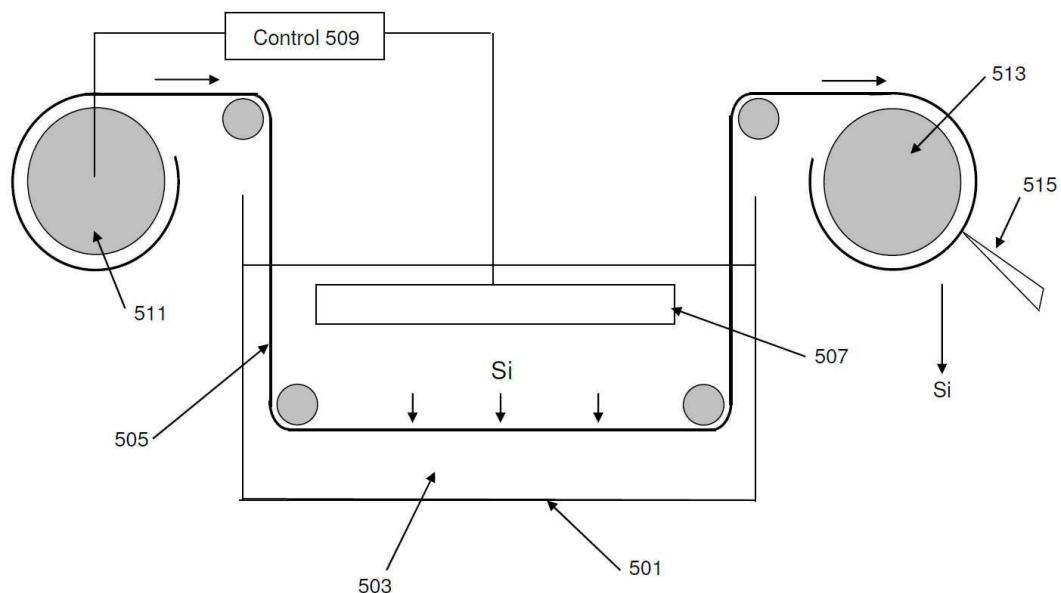
도면3



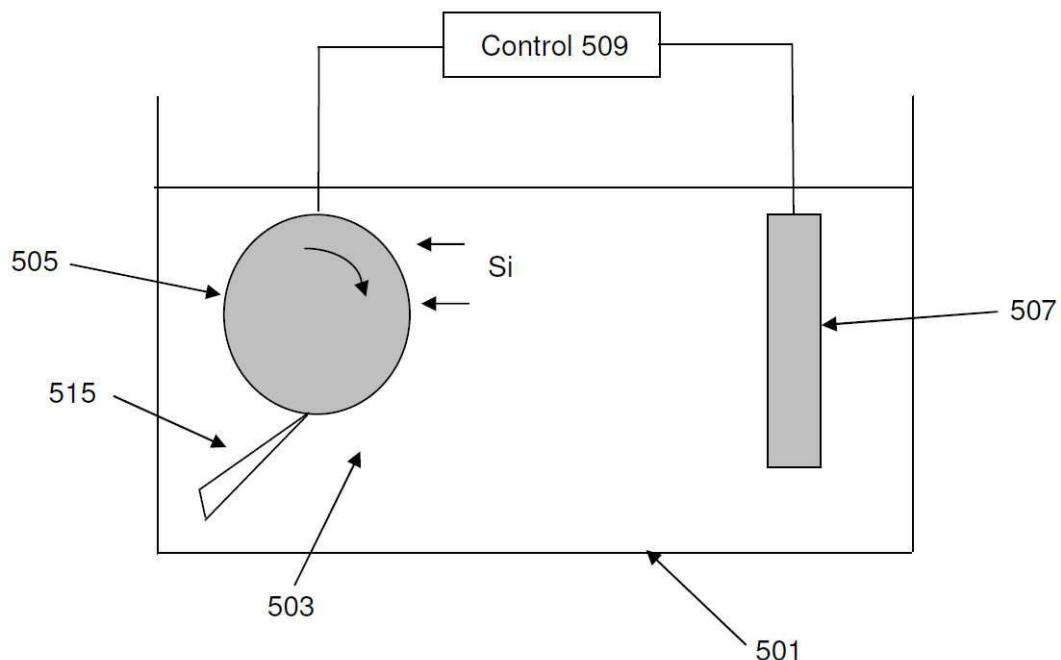
도면4



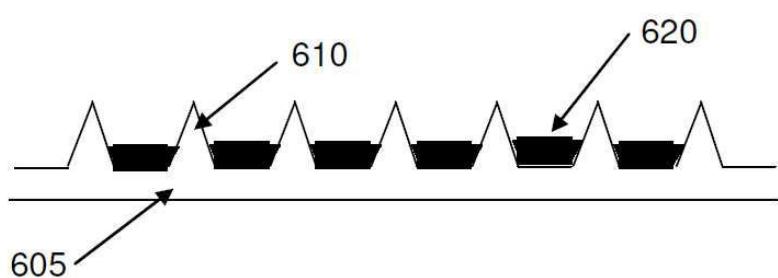
도면5a



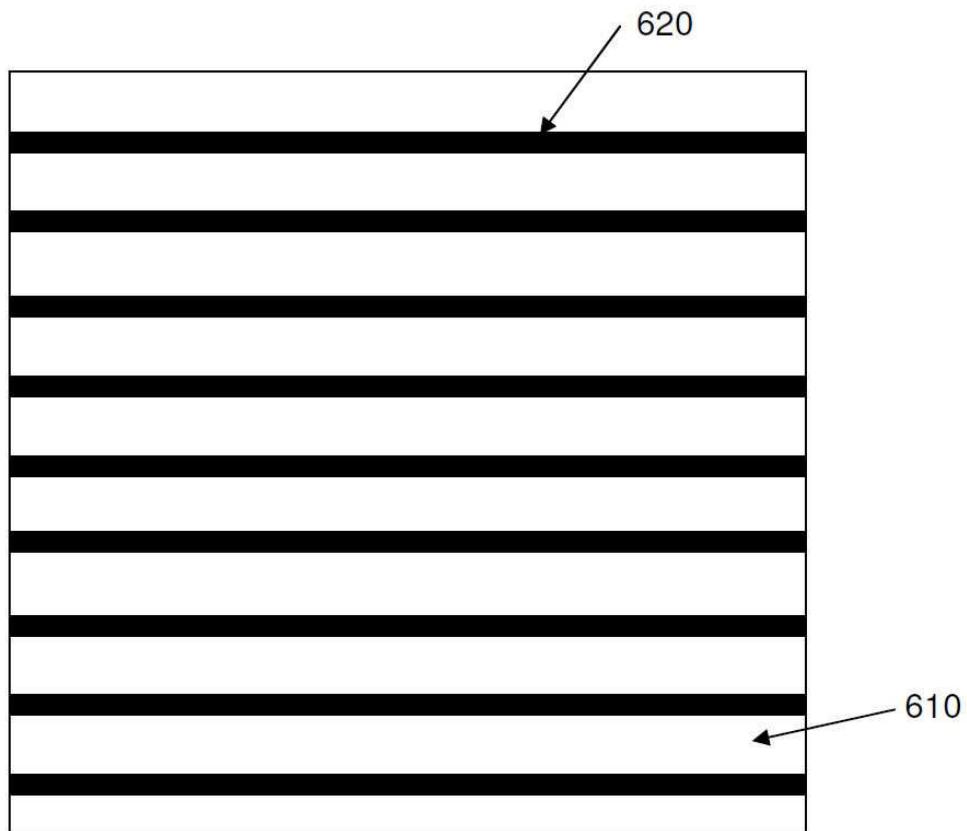
도면5b



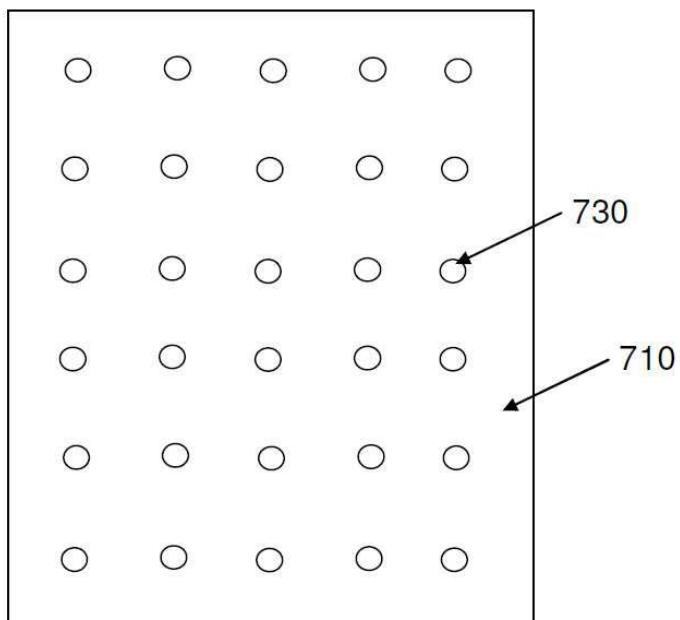
도면6a



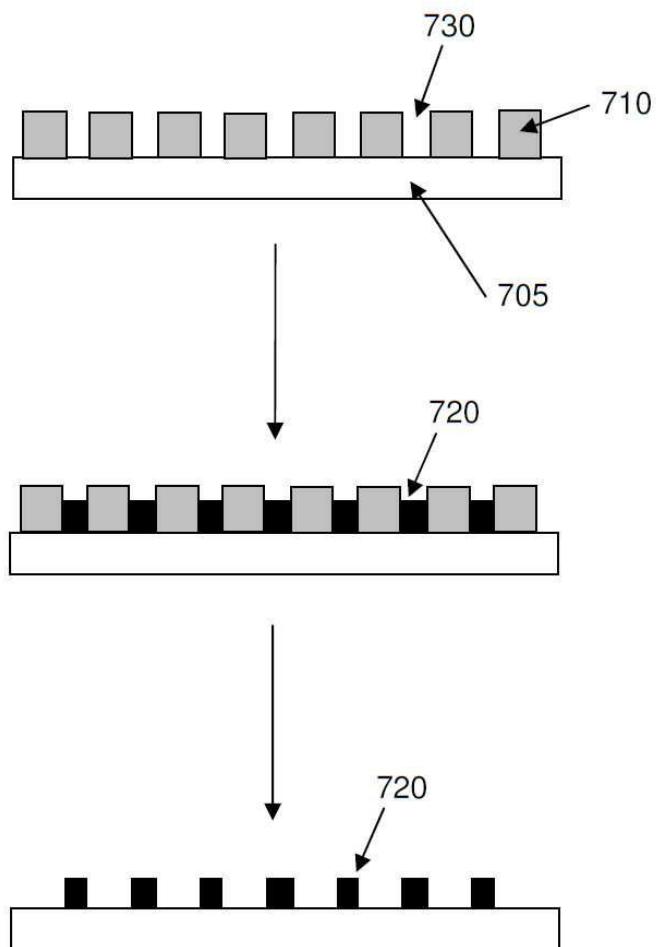
도면6b



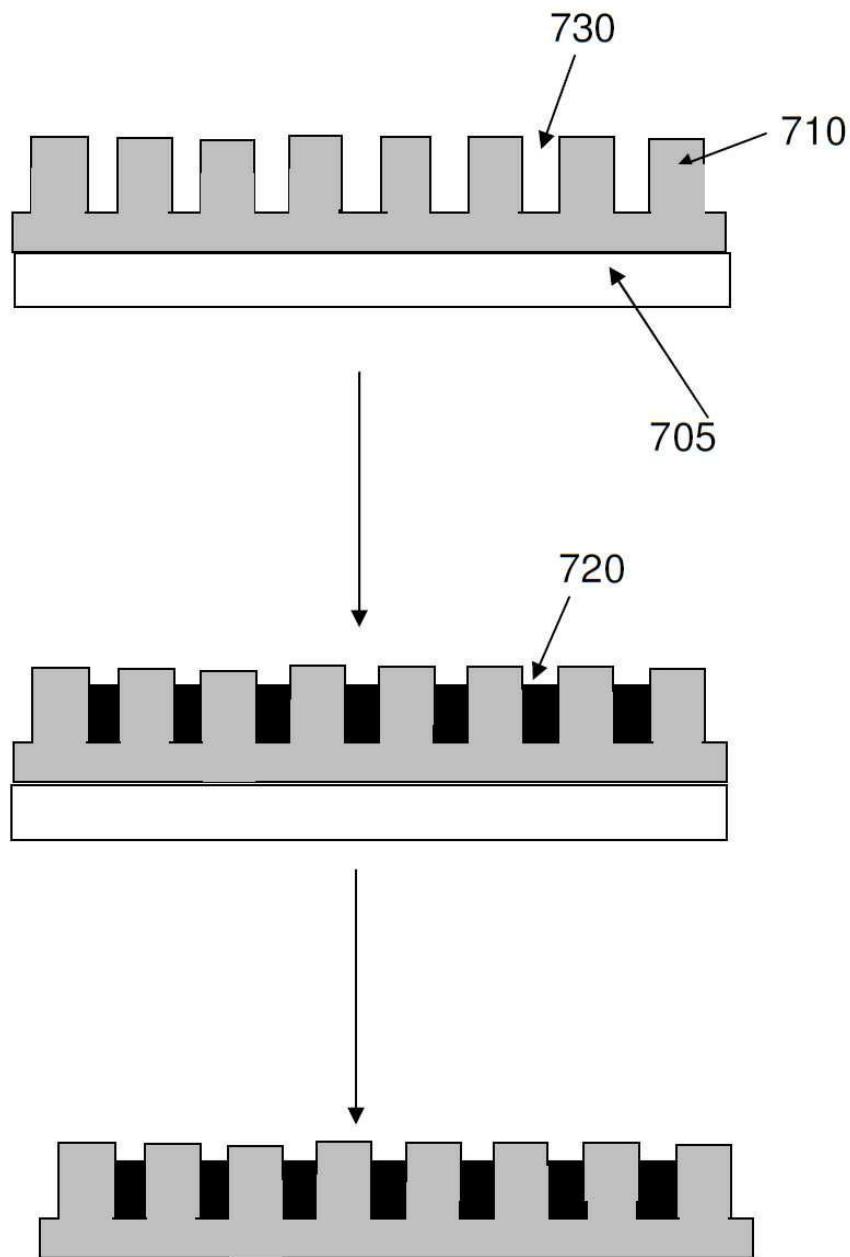
도면7a



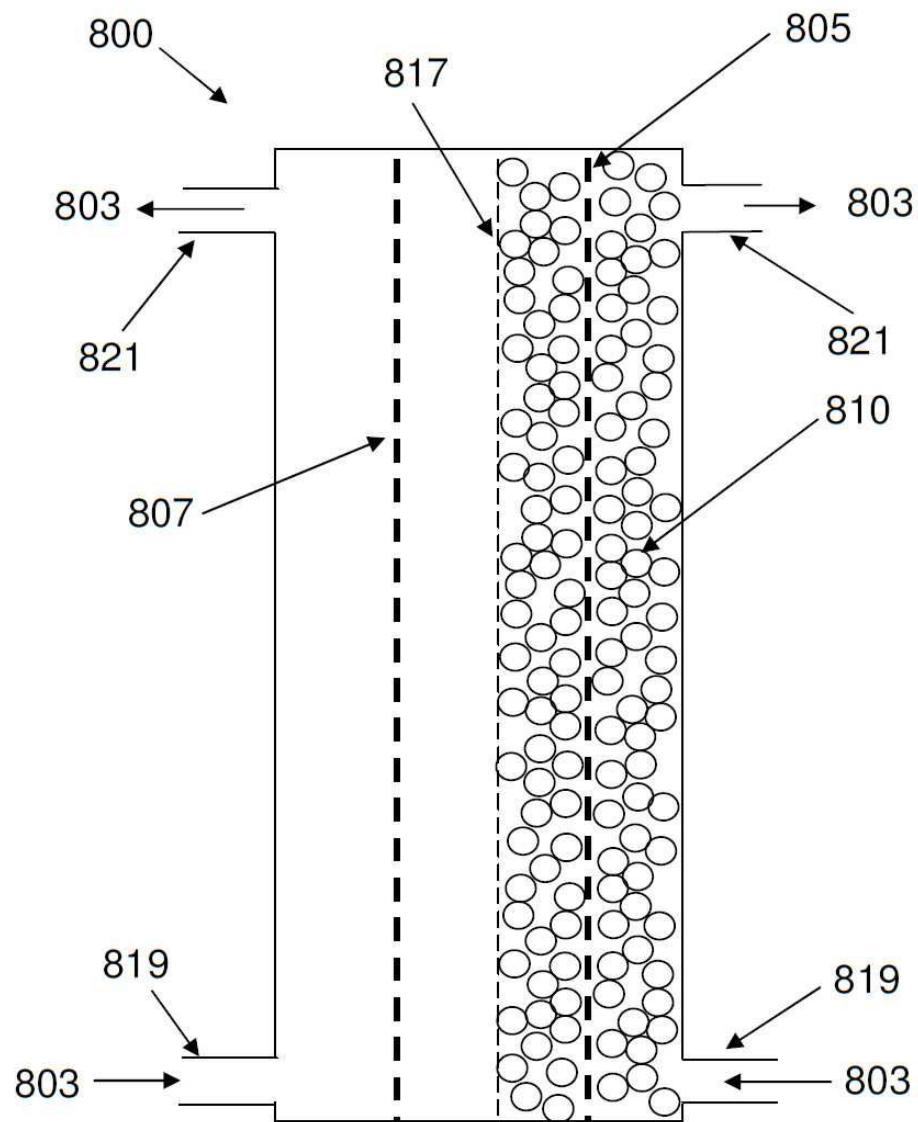
도면7b



도면7c



도면8



도면9

