(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0039193
(43) 공개일자 2024년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7007442
(22) 출원일자(국제) 2022년08월09일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/072295
(87) 국제공개번호 WO 2023/017010
국제공개일자 2023년02월16일
(30) 우선권주장
10 2021 120 615.4 2021년08월09일 독일(DE)

(71) 출원인
녹시 게엠베하
독일, 할레 (잘레) 06120 웨인버그웩 23
(72) 발명자
레이츠맨, 우도
독일, 윌스드러프 01723 앰 스테드파크 2
뉴버트, 마르셀
독일, 크레이샤 01731 포스트슈트라쎄 2에이
크라우스-베이더, 안드레아스
독일, 드레스덴 01159 클라라-비에빅-슈트라쎄 5
(74) 대리인
특허법인이룸리온

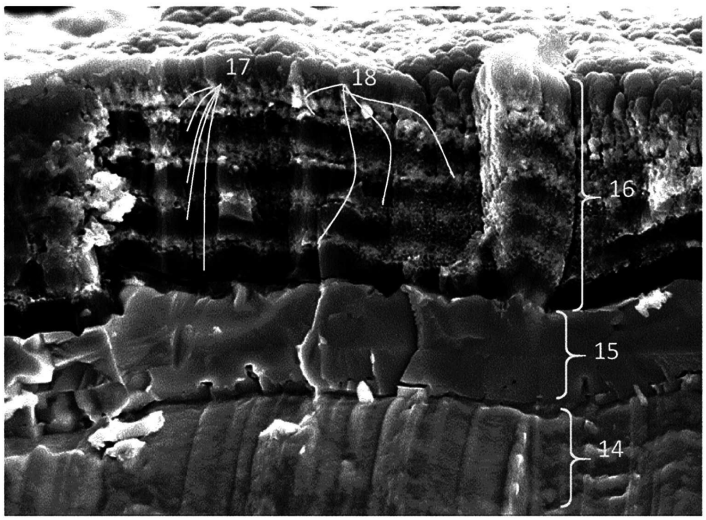
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 배터리용 애노드로서의 실리콘 전극을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 배터리용 실리콘 애노드를 제조하는 방법에 관한 것으로, 기판, 바람직하게는 구리 기판에 실리콘층이 증착된 후, 단기간의 템퍼링(short-term tempering, 또는 '가속된 어닐링')을 실시하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 규화물 및 금속에 대한 실리콘의 비율을 제어할 수 있는 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법에서 절충점은 리튬의 삽입을 위한 활물질(active material)로 이용될 수 있어야 하는 순수한 실리콘의 최대 비율과, 그와 동시에 안정성 및 우수한 전기 전도도를 달성하기에 충분한 수의 비활성 영역과, 높은 전기용량을 위한 고 실리콘 함량을 갖는 충분한 애노드 층 두께 사이에서 찾아야 한다. 본 발명에 따르면, 상기 목적은 실리콘층의 증착 및 후속적인 가속된 어닐링을 적어도 1회 반복함으로써 제1 접근법에서 달성된다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
H01M 4/0402 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 배터리용 애노드(anode)로서의 실리콘 전극을 제조하는 방법으로서,

제1 실리콘층(17)을 기판, 바람직하게는 구리(14)에 증착시키고, 후속적으로 가속된 어닐링(accelerated annealing)(11)에 적용시키되,

추가 실리콘층(17)의 증착 및 상기 후속적인 가속된 어닐링(11)을 적어도 1회 반복하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 추가 실리콘층(17)의 증착 및 상기 후속적인 가속된 어닐링(11)은 2회 또는 2회 초과하여 반복되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 추가 실리콘층(17)의 증착 전에, 추가 층(19)의 얇은 스트라툼(thin stratum)이 도포되고,

상기 추가 층(19)의 상기 얇은 스트라툼은 탄소, 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 추가 층(19)의 상기 얇은 스트라툼은 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 텅스텐(W) 및/또는 구리(Cu) 중의 하나의 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 가속된 어닐링(11)은

플래시-램프 어닐링(flash-lamp annealing)인 것으로,

0.2 ms 내지 20 ms의 플래시 광 지속시간(flash light duration) 및 0.6 J/cm^2 내지 160 J/cm^{2}의 에너지 밀도를 갖는 플래시 램프(flash lamp)에 의해; 그리고 또한,

4℃ 내지 200℃ 범위의 예열 또는 냉각에 의해;

수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 가속된 어닐링(11)은

레이저 어닐링(laser annealing)인 것으로,

국부 가열 부위(local heating site)의 스캐닝 속도 및 0.1 J/cm² 내지 100 J/cm² 범위의 에너지 밀도의 확립에 의해 0.01 ms 내지 100 ms 범위의 어닐링 시간을 갖는 레이저에 의해; 그리고 또한,

4℃ 내지 200℃ 범위의 예열 또는 냉각에 의해;

수행되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 가속된 어닐링(11) 전에 상기 추가 실리콘층(17) 위에 금속층(20)이 증착되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 금속층(20)은 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag) 및/또는 텅스텐(W) 중의 어느 하나의 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 구리 기판(14) 상의 상기 제1 실리콘층(17)의 증착 전에 실리콘 이외의 층, 바람직하게는 니켈(Ni) 및/또는 구리(Cu) 층이 증착되는 것을 특징으로 하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 배터리(lithium batteries)용 애노드(anode)로서의 실리콘 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 제1 실리콘층이 기판, 바람직하게는 구리 상에 증착되고, 후속적으로 가속된 어닐링(accelerated annealing)에 적용된다.

배 경 기 술

[0002] 전기화학적 에너지 저장은 에너지 전환에 대한 세계적인 노력에서 중요한 토대이며, 재생 수단에 의해 생성된 변동 전력의 중간 저장을 제공하고, 정적 및 동적 애플리케이션에서 이용 가능하게 한다. 특히 2차 전지의 원자재 부족과 이에 따른 증가하는 비용을 경감하는 것은 에너지 저장 개념의 다양화뿐만 아니라 새로운 재료를 필요로 한다. 이들 재료는 상기 에너지 저장 개념(용량, 에너지 밀도, 수명을 포함)의 기술적 성능을 개선하고 생산 비용을 최소화해야 한다. 후자는 특히 광범위한 기술적 기반이 이미 존재하는 실리콘(또는 '규소')으로 대표되는 바와 같이 쉽게 입수할 수 있는 화학 원소를 사용하여 보장할 수 있다.

[0003] 배터리는 전기화학적 에너지 저장소이며 1차 및 2차 전지로 구별된다.

[0004] 1차 전지는 화학 에너지가 전기 에너지로 비가역적으로 변환되는 전기화학적 전원이다. 따라서 1차 전지는 재충전될 수 없다. 한편 축전지라고도 불리는 2차 전지는 수행하는 화학반응이 가역적인 재충전 가능한 전기화학적 에너지 저장소이며 여러 차례 사용이 가능하다. 충전 중에는 전기 에너지가 화학 에너지로 변환되고, 방전 중에는 화학 에너지에서 전기 에너지로 다시 변환된다.

[0005] "배터리"는 상호 연결된 셀에 대한 표제 용어(headline term)이다. 셀은 2개의 전극, 전해질, 세퍼레이터(separator, 분리막), 및 셀 케이싱(cell casing)으로 구성된 갈바닉 유닛(galvanic units)이다. 도 1은 방전 중 리튬-이온 셀의 구성 및 기능을 예시적으로 보여준다. 셀의 구성 요소는 아래에서 간략하게 설명한다.

[0006] 각각의 Li-이온 셀(1)은 2개의 상이한 전극(7, 9); 및 충전 상태(charged state)에서 음으로 대전되는(negatively charged) 전극(7), 및 충전 상태에서 양으로 대전되는(positively charged) 전극(9);으로 구성된다. 에너지의 방출, 즉 방전은 상기 음으로 대전된 전극으로부터 양으로 대전된 전극으로의 이온의 이동을 수반하므로, 양으로 대전된 전극은 캐쏘드(cathode)(7)로 불리고 음으로 대전된 전극은 애노드(anode)(9)로 불린다. 상기 전극들은 각각 집전체(2, 8) 및 그 위에 적용된 활물질로 각각 구성된다. 상기 전극들 사이에는 먼저 전하의 필요한 교환을 가능하게 하는 이온-전도성 전해질(4), 및 전극의 전기적 분리를 보장하는 세퍼레이터(5)가 위치한다.

[0007] 상기 캐쏘드는 예를 들어 알루미늄 집전체 상에 적용된 혼합된 산화물(mixed oxides)로 구성된다. 코발트(Co), 망간(Mn) 및 니켈(Ni)을 갖는 전이금속 산화물 또는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)이 여기에서 가장 흔한 화합물이다. 적용된 금속 산화물 층은 상기 셀의 방전 동안 리튬 이온의 삽입에 역할을 한다.

[0008] Li-이온 셀의 애노드는 집전체로서 구리 호일(copper foil) 및 활물질로서 탄소의 층으로 구성될 수 있다. 사용된 탄소 화합물은 낮은 전극 전위를 보유하여 충전 및 방전 동안 부피 팽창이 거의 없기 때문에 상기 탄소 화합물은 천연 또는 합성 흑연이이다. 충전 동안, 리튬 이온은 환원되어 흑연층에 삽입된다.

[0009] 리튬 이온 배터리의 구성에서, 상기 캐쏘드는 전형적으로 상기 애노드에 충전 및 방전을 위한 리튬 원자를 공급하고, 따라서 배터리 용량은 상기 캐쏘드 용량에 의해 제한된다. 이미 언급한 바와 같이, 현재 사용되는 전형적인 캐쏘드 재료는 예를 들어 $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ 및 $LiFePO_4$이다. 리튬 금속 산화물에 의한 상기 캐쏘드의 구성으로 인해 상기 용량을 증대(boosting)할 가능성이 최소화된다.

[0010] 또한, 탄소보다는 실리콘이 리튬 배터리 애노드로 사용되는 것으로 알려져 있다. 애노드 재료로서 실리콘은, 종래 탄소-형 재료, 예를 들어 372 mAh/g의 저장 용량을 갖는 흑연과 비교하여, 실온에서 3579 mAh/g의 높은 저장 용량을 갖는다. 그러나, 실리콘을 애노드 재료로 사용하는 경우 상응하는 에너지 저장소의 충전 및 방전 동안 이동성 이온종(mobile ion species)의 삽입(intercalation) 및 탈삽입(deintercalation) 동안 호스트 매트릭스(host matrix)의 부피 변화(부피 수축 및 팽창)가 상당히 크다는 점에서 발생하는 문제점이 있다. 흑연의 경우 부피 변화는 약 10% 정도인데 반해, 실리콘의 경우 부피 변화는 약 400% 정도이다. 실리콘이 사용되는 경우 애노드 재료의 부피 변화는 호스트 매트릭스의 활물질(실리콘)의 내부 응력, 균열(cracking), 분쇄(pulverization), 및 궁극적으로는 상기 애노드의 완전한 파괴를 초래한다.

[0011] 부피 변화를 줄이기 위해 기존의 배터리 제조 방법은 충전형 리튬 배터리에서 애노드 재료로 나노 구조의 탄소계 및/또는 실리콘계 나노입자 또는 나노와이어를 사용한다. 이러한 나노 재료의 가장 큰 장점은 리튬의 삽입 및 탈삽입 속도를 높이는 것뿐만 아니라, 표면 효과(surface effect)이다. 이러한 효과가 의미하는 것은 문헌 [M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. H. Leeac and D. Pribat: Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review, Journal of Materials Chemistry A (a review), 1, 9566 (2013)]에 기술된 바와 같이 넓은 표면의 경우 전해질에 대한 접촉 면적 및 Li^+ 이온(빈자리)의 관련 유동이 계면에 의해 확대된다는 것이다. 실리콘-기반 나노입자 및 나노와이어는 문헌 [M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtier and J. S. Moreno: Structured Silicon anodes for lithium battery applications, Electrochem. Solid- State Lett, 6, A75-A79 (2003)]에 기술된 바와 같이 특히 리튬의 삽입 후 특정 Si 구조 크기까지 실리콘의 부피 변화와 관련하여 상대적으로 안정한 실리콘 구조를 나타낸다. 구조적 한계로는 비정질 실리콘이 1 ㎛이고 결정질 실리콘이 100 nm로 균일한 부피 변화를 허용한다.

[0012] 결론적으로, 한편으로는 애노드 재료에서 부피 팽창이 나노구조체들 사이의 여유 공간에 의해 커버될 수 있는 반면, 다른 한편으로는 상기 구조체들의 감소된 크기는 합금 형성 동안 상 전이를 촉진하여 애노드 재료의 성능을 증대(boosting)한다.

[0013] 그러나, 실리콘-기반 나노입자 및 나노와이어의 활용은 매우 어렵다. 상기 Si 나노구조체는 볼 밀링(ball milling), 스퍼터 증착(sputter deposition), PVD/CVD 방법, 화학적 또는 전기화학적 식각(etching), SiO_2의 환원을 포함한 물리적 및 화학적 방법 모두에 의해 제조된다(Feng, K. 등 Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. Small 14, 1702737 (2018)). 이어서, 종래 기술에 따르면, 제조된 나노구조체는 전도성 탄소 및 바인더와 혼합되고 산업적으로 칼렌더링(calendering) 및 건조(drying)를 통해 구리 집전체에 적용되어 애노드를 구성한다. 이들 방법의 단점은 배터리 작동 시 상기 나노구조체가 서로 분리되어 애노드가 전기용량(capacitance)을 소실한다는 것이다. 또 다른 단점은 상기 나노구조체의 표면이 넓어서 SEI(solid-electrolyte interphase; 고체-전해질 인터페이스)의 형성 및 배터리 건조에 기인한 높은 전해질 소비를 초래하는 것이다.

[0014] 따라서, WO 2017/140581 A1은 이러한 단점을 갖지 않는 2차 전지용 실리콘-기반 애노드를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 집적된 집전체 역할을 하는 금속 기판 위에 실리콘층을 증착하고 후속적으로 플래시-램프 어닐링(flash-lamp annealing)을 하는 것을 포함한다. 플래시-램프 공정은 일반적으로 실리콘을 빠르고 국부적으로 용융시켜서 반도체 산업에서 및 태양 전지용으로 그것을 결정화를 일으키는데 사용된다. 그러나, 이것이 WO 2017/140581 A1에 기재된 방법의 목표는 아니다. 대신에, 상기 플래시-램프 어닐링은 다음과 같이 사용된다: 일반적으로 말하면, 실리콘의 결정화는 약 700℃ 에서만 수행할 수 있다. 이러한 온도는 표면에서 짧은 시간 동

안 플래시-램프 어닐링으로 달성되며, 나머지 기판은 상당히 더 차갑게 유지된다. 이보다 더 낮은 온도인 약 200℃에서도, Si 원자의 공유결합이 금속과의 계면에서 약화되기 때문에 금속 기판에서는 표면에서 및 결정립 경계를 따라 확산이 수행된다. 이것은 문헌 [Z. M. Wang, J. Y. Wang, L. P. H. Jeurgens and E. J. Mittemeijer: Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems: Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers, Physical Review B 77, 045424 (2008)]에 기재된 바와 같이 이미 다수의 금속/반도체 시스템(예를 들어 Au/a-Si 및 Ag/a-Si)에 대해 밝혀진 바 있으며, 에너지적으로 선호되는 것으로 입증되었다. 또한, 비교적 저온에서의 금속의 도입을 통해 실리콘의 결정화를 달성할 수 있다. 이를 금속 유도 결정화(metal-induced crystallization)라고 한다. 매우 간단한 측면에서, 결정 성장은 온도가 녹는점 아래로 떨어진 후에도 보장할 수 있으며, 이는 상 변태(phase transformation)의 기준으로 활용될 수 있다. WO 2017/140581 A1에 기재된 방법에 의해, 탈리튬화와 리튬화에 의한 부피 변화를 흡수하고 전체 재료 조립체의 안정화를 제공하는 다상 실리콘-금속 구조체(multiphase silicon-metal structures)가 제조될 수 있다. 리튬화는 호스트 물질 - 예를 들어 실리콘 또는 흑연 - 에서 리튬 이온의 삽입(intercalation)을 의미한다.

[0015] WO 2017/140581 A1에서 알려진 방법으로 제조될 수 있는 Si 애노드는, 기판으로서 구리 호일만이 사용되고 실리콘층이 그 위에 증착되는 경우, 실리콘, 순수한 금속 및 규화물(silicides)의 혼합물이다 - 즉, 구리, 규화구리(copper silicide) 및 실리콘으로 구성된 미세구조가 형성된다. 나노입자 또는 나노와이어로 구성된 Si 애노드에 비해 이와 같이 생성되는 Si 애노드의 장점은, 규화물이 흑연에 비해 대략 2배 정도 우수한 전기 전도도를 가지므로, 순수한 실리콘 및 종래의 흑연에 비해서도 전기 전도도가 높다는 점이다. 또한, 활물질로서 Si 층과 구리 기판 사이에서 달성되는 접착력(adhesion)이 매우 우수하며, 상기 구리는 플래시-램프 어닐링의 결과로 구리 호일로부터 증착된 Si 층으로 확산된다. 순수한 실리콘에 의해 형성된 리튬 삽입을 위한 활성 영역, 및 매트릭스에서 규화물/금속에 의해 형성된 비활성 영역은 충전 동안 공지된 유해한 부피 팽창을 보상한다. 또 다른 장점은, 층상 구성(stratified construction)이기 때문에 작은 면적만이 전해질과의 경계층을 형성하고; 표면적이 작기 때문에 나노구조화된 활물질로 발생하는 것에 비해 전해질 분해가 감소된다는 점이다. 활물질은 실리콘층에 대한 용어이다.

[0016] 그러나 WO 2017/140581 A1에 기술된 방법의 단점은 플래시-램프 어닐링 때문에 Si 층이 제어되지 않은 반응을 수행하여 규화구리를 형성하고, 전환 반응이 항상 Cu-Si 층 계면에서 시작된다는 점이다. 상기 반응의 결과, 리튬의 삽입을 위한 활물질로 남아 있는 실리콘이 없거나, 에너지 투입량이 너무 작은 경우, 충분한 반응이 일어나지 않고, 배터리 작동 시 상기 층이 적절한 안정성이 부족하게 되어 상기 배터리의 일부의 용량 손실을 초래한다. 리튬 배터리의 제조에서 충분한 목표 용량을 위해서는, 충분히 두꺼운 Si 층(10 ㎛는 약 4 mAh/cm^2에 대응함)이 필요하다. 규화구리를 형성하기 위한 Cu + Si의 전환반응이 플래시-램프 어닐링을 포함한 어닐링 방법에 의해 제어되지 않는 방식으로 촉발되는 경우, 구리 기판 전체, 예를 들어 구리 호일이 실리콘과 완전히 반응하여 규화구리를 형성하고, 리튬 배터리의 집전체의 손실을 동반하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 따라서 본 발명의 목적은 실리콘 대 규화물 및 금속의 비율을 제어하는 방법을 특정하는 것이다. 본 발명의 취지는 리튬 삽입을 위한 활물질로 이용될 수 있는 순수한 실리콘(이상적으로는 비정질 또는 나노 결정질)의 최대 비율과 동시에 안정성 및 우수한 전기 전도도를 달성하기에 충분한 양의 비활성 영역 사이의 절충점(trade-off)을 찾고, 높은 비율의 실리콘과 함께 충분한 애노드 층 두께로 높은 전기용량을 제공하는 것이다.

[0018] 상기 방법은 또한 형성된 특정 금속상, 예를 들어 Cu_3Si 보다는 오히려 Cu_5Si의 제어될 수 있어야 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적은 독립 청구항 1에 따른 방법에 의해 달성된다. 리튬 배터리용 애노드(anode)로서 실리콘 전극을 제조하는 방법에서는, 제1 실리콘층을 기판, 바람직하게는 구리에 증착시키고, 후속적으로 가속된 어닐링에 적용시키되, 추가 실리콘층의 증착 및 후속적인 가속된 어닐링을 적어도 1회 반복한다.

[0020] 가속된 어닐링은 특히 플래시-램프 어닐링 및/또는 레이저 어닐링(laser annealing)을 의미한다. 플래시-램프 어닐링은 0.3 ms 내지 20 ms의 펄스 지속시간(pulse duration) 또는 어닐링 시간 및 0.3 J/cm^2 내지 100 J/cm^2

의 펄스 에너지로 수행한다. 레이저 어닐링의 경우, 국부 가열 부위의 스캐닝 속도를 통해 0.01 ms 내지 100 ms의 어닐링 시간이 확립되어 0.1 J/cm^2 내지 100 J/cm^2의 에너지 밀도를 생성한다. 상기 가속된 어닐링에서 달성된 가열 램프(heating ramps)는 10^4 K/s 내지 10^7 K/s의 방법에 필요한 범위 내에 위치된다. 이러한 목적을 위한 플래시-램프 어닐링은 가시광선 파장 범위의 스펙트럼을 활용하는 반면, 레이저 어닐링은 적외선(IR) 내지 자외선(UV) 스펙트럼 범위의 이산 파장(discrete wavelengths)이 이용된다.

[0021] 본 발명의 방법의 하나의 바람직한 구현예에서, 추가 실리콘층의 증착 및 후속적 가속된 어닐링은 2회 이상 자주 반복된다. 이는, 집전체의 손실을 수반하는, 규화구리를 형성하는 전체 층 구성의 제어되지 않은 반응 없이, 수 마이크로미터, 바람직하게는 5 ㎛ 초과의 층 두께를 구성되도록 한다.

[0022] Si의 반복 증착 및 후속적 가속된 어닐링의 장점은 각각의 시퀀스가 후속 층(subsequent strata)을 위한 중간층(계면)으로 기능하는 폐쇄된 계면(closed-off interface)을 갖는 안정한("반응-중성화(reaction-neutralized)") 층, 즉 스트라툼(stratum, 또는 '박막')의 형성을 수반한다는 것이다. 이는 상기 층에서 구리 비율의 감소를 제공하며, 따라서 단지 2 내지 3회의 시퀀스 후에, 규화구리를 형성하는 구리-실리콘 반응이 완료되지 않게 되며: 구리의 비율에 구배가 발생하고, 순수한 실리콘이 높은 전기용량을 유지한다. 이것은 계면을 갖는 층상 구조(stratified structure)의 각각의 스트라툼이 추가 층 구성을 위한 확산 장벽(diffusion barrier)으로 기능하기 때문에 달성된다. 또한, 가속된 어닐링을 이용하는 경우, 각각의 층, 즉 스트라툼은 개별적으로 어닐링될 수 있다. 상기 층상 구조는 또한 층 스택(layer stack)으로도 지칭될 수 있으며 그것으로 이로 이해될 수도 있다.

[0023] 본 발명의 방법은 Cu 집전체와 실리콘 사이의 계면에서 매우 우수한 접착력을 달성하고, 또한 매우 우수한 전기적 전환(electrical transition)을 달성하기 위한 매우 간단한 공정을 나타낸다. 증착된 실리콘 및 구리 집전체에서 나오는 구리 이외에, 추가 재료가 요구되지 않는다.

[0024] 본 발명의 방법의 기술된 제1 변형 구현예는, 스트라툼별로 분리된 반응의 긍정적인 효과의 예로서, 표면의 조면화(roughening)가 추가 층에 대한 우수한 접착력을 초래하므로, 청구된 방법 단계들에 따라, 다른 것과 조합하여 예비 공정(preliminary process)으로 활용될 수 있으며; 칼럼 구조의 성장이 촉진되어, 보다 우수한 이온 전도도를 달성할 수 있고 다운스트림 공정을 위한 구리의 비율을 제어할 수 있다. 예를 들어 제1 층은 구리 기판과 완전히 반응하여 $CuSi_x$, 통상적으로는 Cu_3Si를 형성하는 1 ㎛의 실리콘으로 구성될 수 있다. 이는 상기 표면의 조면화 및 상기 구리 기판에 대한 매우 우수한 접착력을 초래한다. 상기 구리 기판의 일부가 실제로 소모되는 반면, 본 발명의 방법은 상기 가속된 어닐링에서의 공정 파라미터의 선택을 통해 상기 반응은 제어된 방식으로 진행되고, 상기 집전체의 손실이 방지됨을 의미한다. 상기 구리 기판에 대한 후속적으로 생성된 층상 구성의 강한 접착력은 기계적 조면화 또는 실리콘 이외의 재료에 의해서도 실현될 수 있다.

[0025] 상기 기판에 대한 매우 우수한 접착력은 배터리 작동 동안 리튬의 삽입으로 인한 부피 팽창이 있을 때 후속적으로 적용된 다중 스트라툼(multistratum)이 파손되지 않는 것이 중요하다. 본 발명의 방법에 의해서만 안정적인 배터리 작동이 가능하다.

[0026] 이는 WO 2017/140581 A1에 기재된 방법으로는 실현될 수 없다. WO 2017/140581 A1에서는 하나의 실리콘층만이 증착되고 플래시-램프 어닐링에 적용된다. 배터리 애플리케이션에 필요한 최대 10 ㎛의 Si 층 두께는 한 번의 공정 단계로 기판 위에 증착되고 플래시-램프에 의해 어닐링된다. 그러나 이러한 방식으로 생성된 층들은 부서지기 쉽고 용이하게 박리(flake off)되거나 기판의 구리와 완전히 반응하여, 저장이 가능한 실리콘을 남기지 않는다.

[0027] 본 발명의 방법의 하나의 유리한 구현예에서, 추가 실리콘층의 증착 전에, 추가 층 - 실리콘 이외의 층 - 의 얇은 스트라툼이 적용된다. 상기 추가 층의 이러한 얇은 스트라툼은 예를 들어 탄소, 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물일 수 있으며; 보다 특히 상기 추가 층의 얇은 스트라툼은 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag), 텅스텐(W) 및/또는 구리(Cu) 중의 어느 하나의 재료로 형성될 수 있다. 얇은 스트라툼은 5 nm 내지 200 nm의 두께를 갖는 층이다. 상기 두께는 상기 추가된 스트라툼의 원하는 기능이 제조 공정, 특히 상기 가속된 어닐링에 충분하다고 여겨지는 두께로 정의된다.

발명의 효과

[0028] 상기 층상 실리콘 구성의 스트라툼으로의 추가 재료의 삽입은, 상기 구리 기판에서의 구리의 매우 작은 부분만이 적용된 층과 반응하고, 이것은 특정 효과의 우수한 접착력을 가지며, 더욱이, 상기 집전체에서 구리가 다른

증착된 층과의 반응을 방지하는 것으로 인해 감소되지 않는 장점이 있다.

[0029] 상기 구리 기판 재료와는 다른 추가 층의 증착의 맥락에서, 상기 가속된 어닐링의 효과는 특히 상기 구리 기판 위에 추가로 증착된 구리와는 상이하다는 것이 밝혀졌다. 그 원인은 실리콘과 관련하여 매우 다양한 화학 사건으로 고려된다. 그 결과, 생성된 애노드 층에 다른 구조체, 예를 들어 니켈의 경우 칼럼 구조 또는 구리의 경우 수지상 결정을 형성할 수 있다. 수지상 결정은 나무형(treelike) 또는 수풀형(bushlike) 결정 구조이다. 또한 다른 규화물의 형성도 가능하며, 이는 - Cu 규화물과 대조적으로, 리튬의 삽입에 대한 무시할 수 있거나 전혀 없는 용량을 가짐 - 리튬을 삽입시킨다. 이러한 차이를 활용하는 것의 이점은 리튬 삽입 시 실리콘의 부피 팽창을 제어할 수 있는 장점이 있다. 결과적으로, 배터리 작동의 안정성이 크게 향상된다.

[0030] 추가 층의 얇은 스트라툼으로서의 니켈의 경우, 상기 추가 실리콘층의 증착 전에, 규화니켈(nickel silicide)이 가속된 어닐링 동안 초기에 형성된다. 사용된 상기 가속된 어닐링이 플래시-램프 어닐링인 경우, 상기 니켈은 0.2 ms 내지 20 ms의 플래시 광 지속시간(flash light duration) 및 0.6 J/cm^2 내지 160 J/cm^2의 에너지 밀도를 가질 수 있는 플래시 광 램프(flash light lamp)에 의해서 다시 구리로 치환되며, 니켈은 층에 순수한 금속으로 잔존한다. 규화니켈은 비교적 낮은 밀도를 가지므로, 비교적 저-밀도의 Cu 규화물이 형성된다. 이는 Li의 삽입에 대한 보상을 향상시킨다. 상기 가속된 어닐링이 레이저(레이저 어닐링)로 진행되는 경우, 이는 국부 가열 부위(local heating site)의 스캐닝 속도의 확립에 의한 0.01 ms 내지 100 ms 범위의 어닐링 시간 및 0.1 J/cm^2 내지 100 J/cm^2 범위의 에너지 밀도 및 또한 4℃ 내지 200℃ 범위의 예열 또는 냉각으로 수행된다. 상기 공정이 ms 범위에서만 실현될 수 있는 비-평형 공정(non-equilibrium proces)이므로 플래시-램프 또는 레이저의 사용이 필요하다.

[0031] 상기 플래시-램프는 바람직하게는 가시광선 영역과 적외선 영역(400 nm - 800 nm) 사이의 파장 범위에서 주요 분율(fraction)의 방사선을 방출하고 20 ms 미만에서 대략 12 MW 부근의 총 전력으로 작동하여, 샘플 표면을 최대 2000℃의 온도로 만들 수 있는 가스 방전 램프로 구성된다. 상기 플래시-램프 어닐링의 목적은 금속-유도된 결정화로도 알려진 금속-유도된 층 교환 공정을 촉진하는 것이다.

[0032] 티타늄의 경우, Ti 규화물이 형성되고, 이는 올바른 상(correct phase)에서 Li 삽입 용량을 가질 수 있다(문헌 [Xu, J. 등, Preparation of $TiSi_2$ Powders with Enhanced Lithium-Ion Storage via Chemical Oven Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Nanomaterials 11, 2279 (2021)] 참조). 이는 Li-활성과 Li-비활성 사이에 명확한 계면이 없고 결과적으로 사이클링 동안 우수한 전기적 접촉이 존재하는 장점을 갖는다. 알루미늄과 같은 추가 금속은, 예를 들어, 실리콘과 어떠한 화합물도 형성하지 않는다 - 즉, 어떠한 규화물도 형성하지 않는다. 결론적으로, 이들 금속은 실리콘 내에서 혼합되고 전기 전도도가 높아진다. 상기 가속된 어닐링 단계에서, 경질의 순수한 실리콘에 비해 실리콘-금속층의 형태학(morphology) 및 경도(hardness)가 추가로 개선될 수 있다.

[0033] 탄소는, 기판/집전체로부터의 구리의 하기 활성층과의 제어되지 않는 추가 반응을 방지하기 위한 확산 장벽으로서 기능한다. 상기 활성층은 리튬이 삽입될 수 있는 추가 실리콘층을 의미한다.

[0034] 탄소의 활용은 흑연 형태의 탄소가 이미 리튬-이온 배터리의 제조에서 활용되고 있으며 따라서 상기 제조 공정에 쉽고 편리하게 통합될 수 있다는 장점이 있다. 또 다른 장점은 스퍼터링된 탄소가 구리 확산 장벽으로 사용될 수 있어서 규화물의 형성을 줄일 수 있다는 점이다. 탄소는 더욱이 매우 경량이고 전기적으로 전도성이고 리튬을 통해 효과적으로 확산될 수 있다는 장점이 있다. 중량, 우수한 전기 및 이온 전도성은 중간층에서 서비스를 위한 모든 다른 금속에 비해 장점이 있다. 탄소는 실리콘/전해질 계면에서 화학적으로 불활성이며 이미 언급한 바와 같이 우수한 Li^+ 이온 전도성을 갖기 때문에 보호층으로서 기능할 수 있다.

[0035] 본 발명의 방법의 추가 구현예에서, 상기 가속된 어닐링 전에 금속층이 추가 실리콘층 위에 증착된다. 지금까지 언급한 특성 이외에도, 본 발명에 따른 변형예에 따르면, 활성층의 표면이 금속층과의 반응에 의해 조면화될 가능성이 존재한다. 이는 이온 전도성 및/또는 전해질-활물질 경계층을 개선시킬 수 있다.

[0036] 따라서 상기 실리콘층 상의 추가 금속층의 증착은 구리 호일과의 계면에서 및 추가로 그 위에 적용된 금속층의 계면에서 규화물 형성 반응이 일어나는 장점이 있다. 따라서 구리 호일과 실리콘층 사이의 효과적인 접착력이 더욱 보장되고, 동시에 규화구리를 형성하는 Cu와 Si의 반응이 상부 면 상의 금속층에 의해 제어된다. 금속층은 표면 전도성을 향상시킬 수 있다. 급속 충전/방전 과정에 대해 중요한 것은 배터리의 일부에서의 높은 전기 전도성, 및 상기 층을 효과적으로 관통하는 Li^+ 이온의 능력이다. 따라서 모든 층들과 계면이 최대의 전도성을 가

질 필요가 있다. 예를 들어 도핑된 형태에서 Si는 높은 전도성일 수 있으나, 전해질 및/또는 열화 생성물과 반응하여 SiO_2(매우 우수한 절연체) 또는 심지어는 Li_4SiO_4(Li 규산염)을 형성할 수 있다. Li 규산염은 매우 우수한 절연체이며 강력한 결합은 Li의 손실을 초래한다. 따라서 이는 예를 들어 불연속/다공성 표면, 도전성 계면, 가용성/연성 보호층에 의해 전체 애노드 구조체에서 방지되어야 한다. 정확하게는, 이는 상기 계면에서 추가의 금속층에 의해 방지될 수 있다.

[0037] 본 발명의 방법의 하나의 유리한 구현예에서, 상기 금속층은 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 금(Au), 은(Ag) 및/또는 텅스텐(W) 중의 하나의 재료로 형성된다. 이러한 장점은 위에서 언급한 것들이다.

[0038] 본 발명의 방법의 또 다른 구현예에서, 상기 구리 기판 상의 제1 실리콘층의 증착 전에, 실리콘 이외의 층, 바람직하게는 니켈(Ni) 및/또는 구리(Cu)의 층이 증착된다. 이것은 첫째, 상기 가속된 어닐링에 의해 상기 층이 반응하는 정도를 조정할 수 있고, 둘째, 상기 집전체의 구리가 규화구리를 형성하는 데 사용되지 않으며, 대신에, 예를 들어 적용된 금속층, 예를 들어 니켈 또는 구리 층과, 이어서 증착되는 제1 실리콘층 사이에서 제어된 방식으로 금속 규화물의 형성이 진행되는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0039] 본 발명은 예시적인 구현예를 참조로 하여 이하에서 보다 상세히 설명될 것이다.

도면에서,

도 1은 방전 동안 리튬-이온 셀의 예시적인 구성 및 기능을 도시한 것이며;

도 2a는, 실리콘을 사용한 Cu 기판의 코팅 및 후속적인 가속된 어닐링을 반복하는, 리튬-이온 배터리용 실리콘 애노드를 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이고;

도 2b는, Cu 기판과 Si 층 사이에 얇은 금속층을 증착하는, 리튬-이온 배터리용 실리콘 애노드를 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이며;

도 3a는 Si 층 시스템을 안정화시키는 본 발명의 방법에 따라 제조된 다중 스트라툼(multistratum)의 SEM-SE 현미경 사진(micrograph)을 도시한 것이고;

도 3b는 Si 층 시스템을 안정화시키는 본 발명의 방법에 따라 제조된 다중 스트라툼(multistratum)의 SEM-BSE 현미경 사진을 도시한 것이며;

도 4a는 배터리 작동 전에 본 발명의 방법에 따른 다중 스트라툼 구성을 나타낸 것이고;

도 4b는 200 사이클의 배터리 작동 후의 본 발명의 방법에 따른 다중 스트라툼 구성을 나타낸 것이며;

도 5는 본 발명의 방법에 따른 다중 스트라툼 구성의 추가 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 도 2a는 제1 방법 변형에서의 본 발명의 단계들을 흐름도로 보여준다. 동시에 집전체로 기능하는 기판은 플라즈마 분위기에서 진공 조건 하에 사전 세정(procleaning)을 수행한다. 실리콘 스트라타(silicon strata, '실리콘 박막 층들')의 구성은 물리적 기상 증착, 예를 들어 스퍼터링 또는 기화를 통해 후속적으로 수행된다. 이는 Si 층(10)의 순차적 적용을 포함하며, 이 때 상기 스트라타는 가속된 어닐링(11), 예를 들어 플래시-램프 어닐링에 의해 안정화된다. 반복된 Si 증착(12) 및 후속적인 가속된 어닐링의 장점은 각각의 시퀀스에 대해 안정한("반응-중성화된") 층이 폐쇄된 계면으로 형성되고, 이는 후속 스트라타를 위한 중간층(계면)으로서 기능한다는 것이다.

[0041] 도 2b는 본 발명의 제 2 방법 변형의 단계들을 흐름도로 보여준다. 동시에 집전체로 기능하는 기판은 플라즈마 분위기에서 진공 조건 하에 사전 세정을 수행한다. 실리콘 스트라타의 구성은 물리적 기상 증착, 예를 들어 스퍼터링 및/또는 기화, 및 및 실리콘 이외의 추가 층의 얇은 스트라툼의 적용을 통해 후속적으로 수행된다. 이는 제1 층 위에 또는 추가 실리콘층 위에 먼저 Si 층(10) 및 또 다른 재료 예를 들어 탄소, 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물 또는 구리의 얇은 스트라툼(13)의 적용(application)을 포함하되, 상기 스트라타는 가속된 어닐링(11)에 의해 안정화된다. 상기 반복된 Si 증착(12) 및 또 다른 추가 층 및 후속적인 가속된 어닐링의 장점은 티타늄의 경우, 예를 들어 Ti 규화물이 형성되고, 이는 올바른 상(correct phase)에서 Li 삽입 설비(intercalation facility)를 가질 수 있다는 것이다. 이는 Li-활성 및 Li-비활성 사이에 명확한 경계면이 없고,

결과적으로 배터리 작동 동안에도 우수한 전기적 접촉이 있다는 장점이 있다. 예를 들어 알루미늄과 같은 다른 금속은, 실리콘과 어떠한 화합물도 형성하지 않는다 - 즉, 어떠한 규화물도 형성하지 않는다. 이의 결과로서, 이들 금속은 실리콘과 혼합되어 전기 전도도를 증가시킨다. 상기 어닐링 단계에서, 경질의 순수한 실리콘에 비해 실리콘-금속층의 형태학 및 경도가 추가로 개선될 수 있다.

[0042] Si의 반복 증착 및 후속적인 가속된 어닐링의 장점은 각각의 시퀀스가 상기 층에서 구리 비율의 감소를 수반하고, 따라서 단지 2 내지 3회의 시퀀스 후에는 규화구리를 형성하는 구리-실리콘 반응이 완료되지 않고 순수한 실리콘이 남는다는 것이다. 이는 계면을 갖는 각각의 층 스택이 추가 층 구성을 위한 확산 장벽으로 기능하기 때문에 달성된다. 또한, 가속된 어닐링을 통해 각각의 층을 개별적으로 어닐링할 수 있다.

[0043] 본 발명의 방법은 Cu 집전체와 실리콘 사이의 계면에서 매우 우수한 접착력 및 또한 매우 우수한 전기적 전환을 달성하기 위한 매우 간단한 공정을 나타낸다. 증착된 실리콘 및 구리 집전체에서 나오는 구리 이외에는 추가 재료가 필요하지 않다. 따라서 종래의 방법으로 제조된 리튬 배터리에 비해 배터리 용량을 더욱 증대시킬 수 있다. 후속적인 가속된 어닐링을 이용한 추가 실리콘층의 증착은, 표면의 조면화가 추가 층의 우수한 접착력을 초래하므로, 층상 실리콘 구성(stratified silicon construction)을 위한 추가 층의 얇은 스트라툼의 증착과 조합한 예비 공정으로 활용될 수 있으며; 칼럼 구조의 성장이 촉진되어, 보다 우수한 이온 전도도를 달성할 수 있으며, 다운스트림 공정(downstream processes)을 위한 구리의 비율에 대한 제어를 가능하게 한다.

[0044] 도 3은 본 발명의 방법에 따라 제조된 다중 스트라툼 구성의 2개의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 나타낸다. 도 3a는 SEM-SE 현미경 사진(SE - 이차전자)을 나타내되, 여기서 상기 구리 기판(14) 상에는 예를 들어 1㎛ 두께의 실리콘층이 적용되었고, 이러한 층은 가속된 어닐링, 보다 특히 플래시-램프 어닐링의 결과로서 구리 기판이 접착층(adhesive layer)(15)으로 충분히 반응-중성화된 $CuSi_X$의 얇고, 거칠며, 비활성인 층으로 증착되며, 실리콘(17)과 구리(18)가 교대로 증착(alternating deposition)되고 및 가속된 어닐링에 의해 개별 스트라타(individual strata)가 안정화된 다중 스트라툼 구성(16)에 의해 형성된 활성층이 증착된다. 상기 구리층은 층상 구성의 접착력을 현저히 증가시킨다. 상기 구리층은 도 3b에서 SEM-BSE 현미경 사진(BSE-후방 산란 전자)에서 밝은 줄무늬(light-colored stripes)로 인식할 수 있다. 상기 활성층(다중 스트라툼 구성(16))의 층 두께는 예를 들어 6㎛일 수 있다. 2000 mAh/g에서 이는 2.4 mAh/cm^2의 전기용량에 해당한다. 상기 접착층(15)의 기능은 표면의 기계적 조면화에 의해 또는 실리콘 이외의 재료에 의해서도 실현될 수 있다.

[0045] 도 4a는 배터리 작동 전의 본 발명의 방법에 따른 다중 스트라툼 구성(16)의 사진을 나타내며, 도 4b는 200 사이클의 배터리 작동 후의 동일한 다중 스트라툼 구성(16)을 나타낸다. 접착층(15)으로서 구리 기판(14) 상에 적용된 규화구리는 가속된 어닐링, 보다 특히 플래시-램프 어닐링의 결과로서 증착된 실리콘층 및 구리 기판의 구리로부터 형성된 것으로, 상기 층은 상기 기판의 조면화를 생성한다. 그 위에는 3개 스트라타의 실리콘(17) 및 2개 스트라타의 구리(18)로 구성된 다중 스트라툼 구성(16)이 증착되되, 각각의 중간층(Si, Cu)이 가속된 어닐링을 통해 안정화된다. 가속된 어닐링은 또한 매 2개(또는 그 이상) 실리콘 스트라타만을 필요로 할 수 있다. 예를 들어 제1 단계에서는 Si-Cu-Si의 다중 스트라툼 구성을 증착하고, 가속된 어닐링을 실시한 후, Cu 및 Si의 또 다른 스트라타를 증착시키고, 번갈아 가속된 어닐링을 실시한다. 본 발명의 방법은 매우 가변적이다. 플래시/레이저 처리의 빈도가 적을수록, 그에 따라 절감된 에너지의 양이 많을수록 전체 공정이 더 비용-효율적으로 된다. 200 사이클의 배터리 작동 후에도, 상기 다중 스트라툼 구성(16)은 보존되고 인식 가능하다. 표면은 매끄럽고 안정적이다. 본 발명의 방법으로는 애노드에 대해 10 ㎛ 두께의 안정적인 활성층(10)이 제조될 수 있으며, 이는 2000 mAh/g에서 4 mAh/cm^2의 배터리 셀 전기용량에 해당한다.

[0046] 도 5는 본 발명의 방법으로 제조된 또 다른 다중 스트라툼 구성(16)을 도시한 것이다. 구리 기판(14), $CuSi_x$ 접착층(15), 구별할 수 없는 5 nm 두께의 탄소층, 5개 스트라타의 실리콘(17)이 명확하게 인식될 수 있으며, 이는 구리의 스트라타(18)와 교번한다. 각각 새롭게 적용된 구리 스트라툼(18)의 두께는 상부로 갈수록 증가한다. 가속된 어닐링은 1 ms의 펄스 지속시간으로 진행되었으며, 총 3회의 플래시가 스트라타 0, 3 및 5 후에 가변 에너지로 실행되었다. 최하단 스트라툼에서는, 상기 가속된 어닐링에서 투입된 에너지는 Cu와 Si의 완전 반응을 일으켜서 $CuSi_X$를 형성하였고, 상단 층에서는, 상기 투입된 에너지가 Cu와 Si의 충분한 부분 반응을 위해 선택되어 $CuSi_X$를 형성하였다.

부호의 설명

[0047] 1: 리튬-이온 배터리

2: 애노드측 상의 집전체

3: SEI - 고체-전해질 인터페이스

4: 전해질

5: 세퍼레이터(separator)

6: 전도성 인터페이스(conducting interphase); CEI - 캐쏘드-전해질 인터페이스

7: 캐쏘드, 양의 전극

8: 캐쏘드측 상의 집전체

9: 애노드, 음의 전극

10: Si 층의 스퍼터링

11: 가속된 어닐링, 예를 들어 플래시-램프 어닐링 또는 레이저 어닐링

12: 공정 단계들의 반복

13: 추가 재료의 스퍼터링

14: 구리 기판

15: 접착층(adhesive layer)

16: 다중 스트라툼 구성(multistratum construction)

17: 실리콘 스트라툼, 추가 실리콘 스트라툼

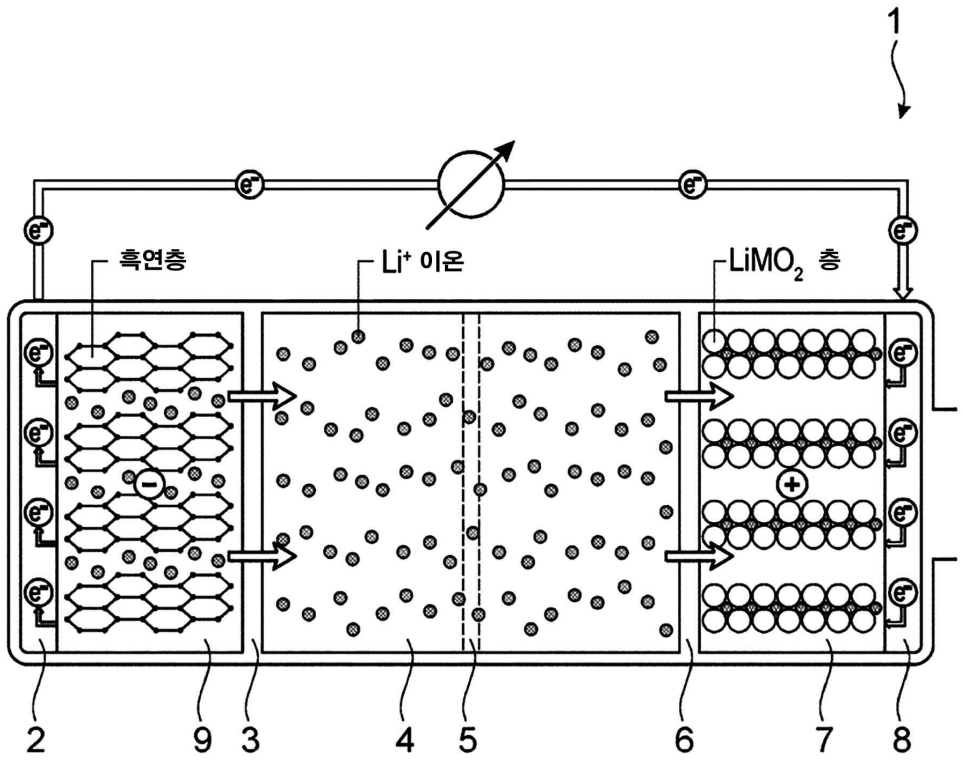
18: 구리 스트라툼

19: 추가 스트라툼

20: 금속층

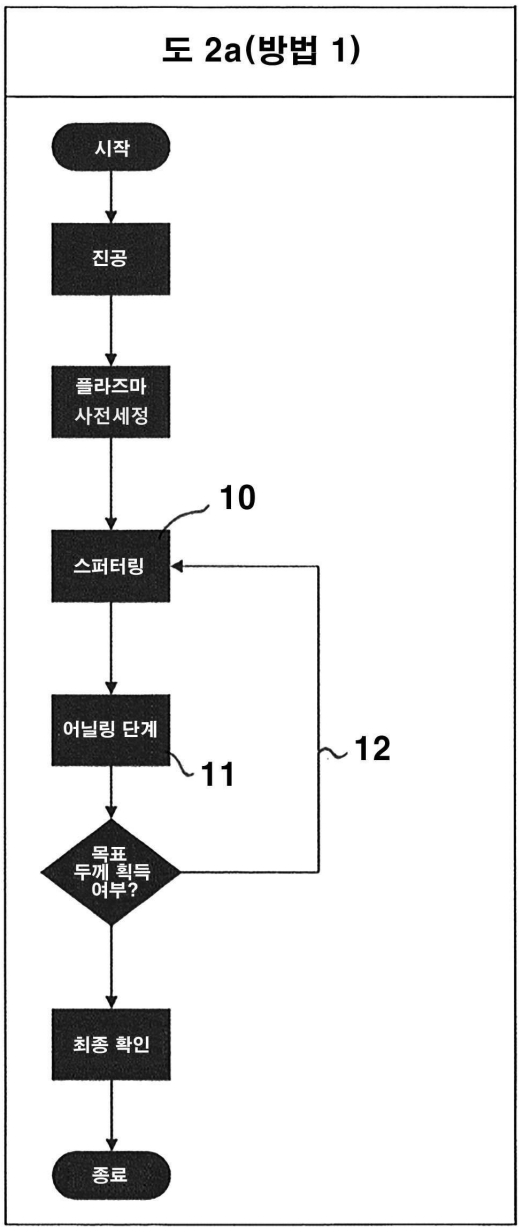
도면

도면1

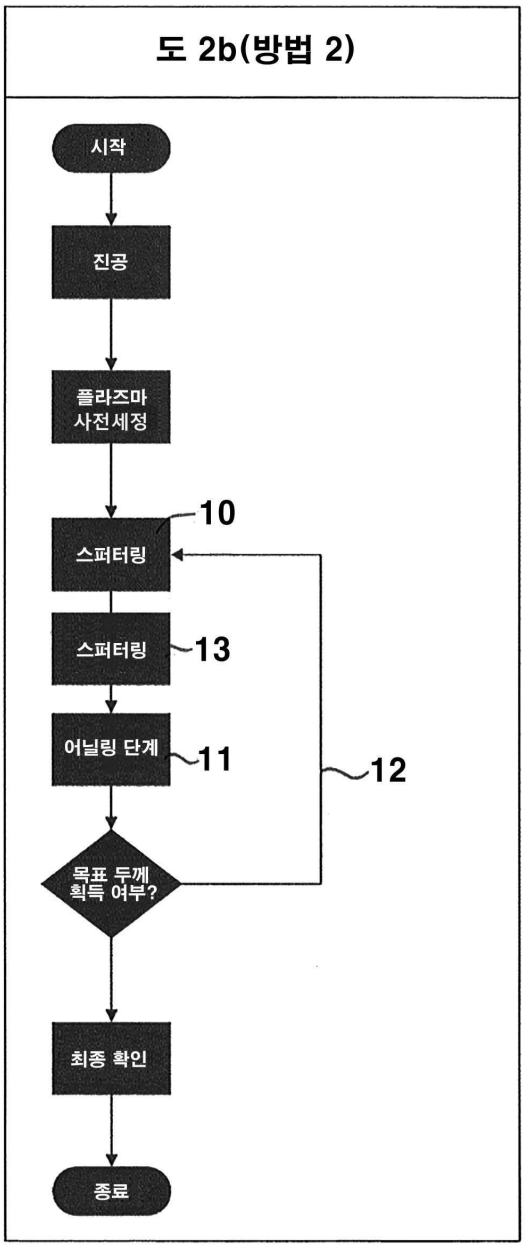


https://www.dke.de/resource/blob/933404/dd44d15918ce4d4aefc363a4ef1490e1/kompendium-li-io-batterien-2021-de-data.pdf - 2022-01-20

도면2a

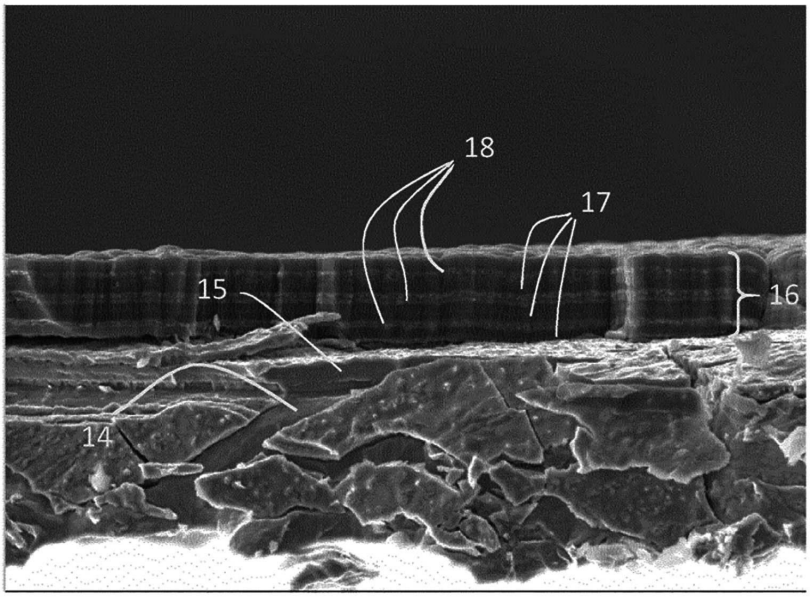


도면2b


도 2b(방법 2)
시작
진공
플라즈마
사전세정
10
스퍼터링
스퍼터링
13
어닐링 단계
11
12
목표 두께
획득 여부?
최종 확인
종료

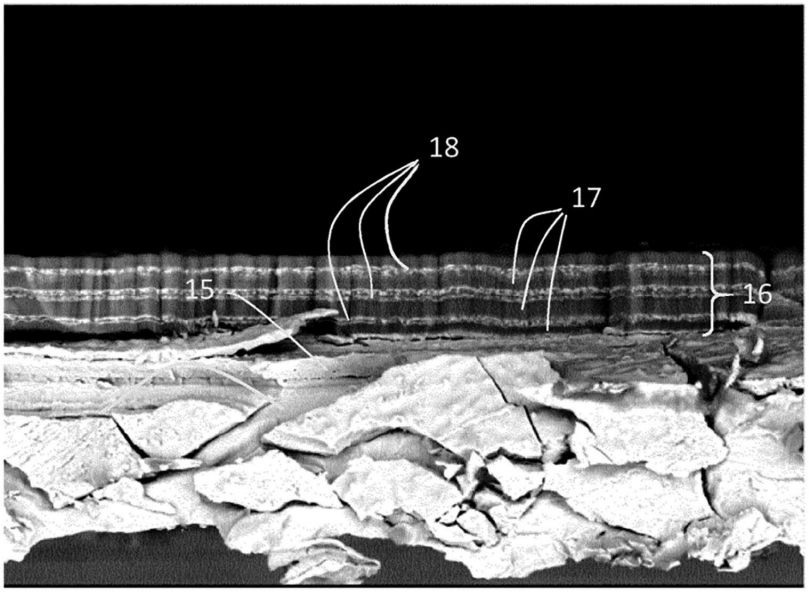
도면3a

SEM-SE 현미경 사진



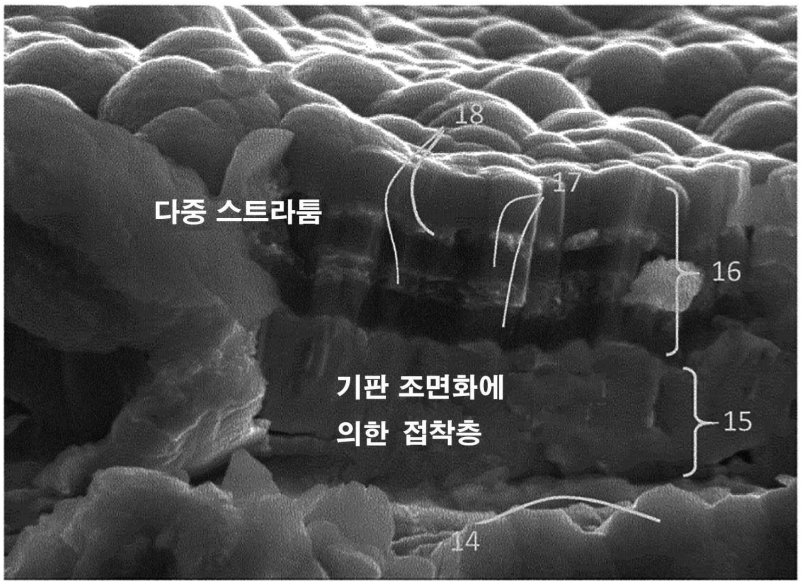
도면3b

SEM-BSE 현미경 사진



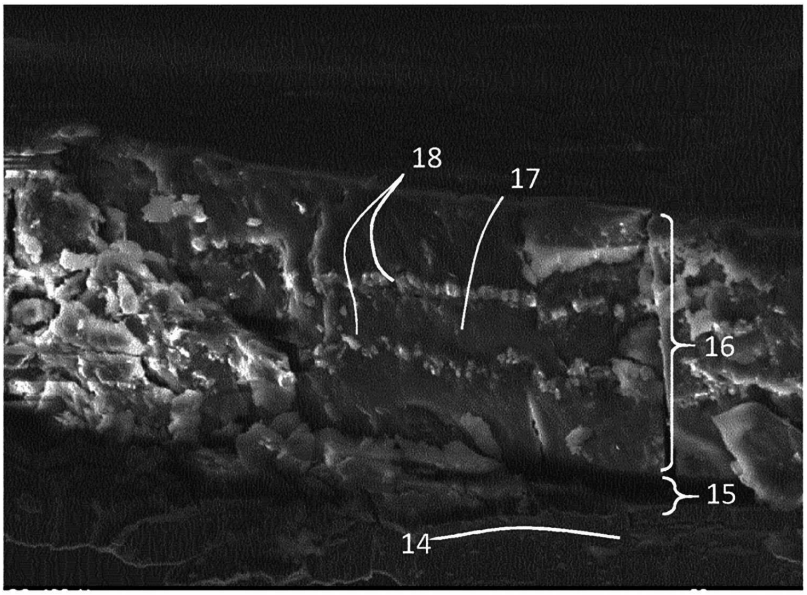
도면4a

배터리 작동 전의 다중 스트라툼



도면4b

200 사이클의 배터리 작동 후의 다중 스트라툼



도면5

