



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월31일
 (11) 등록번호 10-1024900
 (24) 등록일자 2011년03월18일

(51) Int. Cl.

C30B 33/08 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7019665

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년01월23일

심사청구일자 2010년04월07일

(85) 번역문제출일자 2008년08월11일

(65) 공개번호 10-2008-0111440

(43) 공개일자 2008년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2007/000211

(87) 국제공개번호 WO 2007/083155

국제공개일자 2007년07월26일

(30) 우선권주장

GB 0601319.7 2006년01월23일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

WO2001096847 A1*

KR100785695 B1

US20010023986 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

넥슨 엘티디

영국 오엑스14 3에스비 옥스포드샤이어 아빙돈 밀 톤파크 136

(72) 발명자

그린미노

영국 런던 에스더블유7 2에이제트 익지비션 로드 임페리얼 칼리지 레벨12 일렉트리컬 앤드 일렉트로닉 엔지니어링 빌딩 임페리얼 이노베이션스 엘티디

리우펭밍

영국 서리 캐이터2 7에이제이 킹스턴 어폰 템스 제메트 클로즈5

(74) 대리인

정세성

전체 청구항 수 : 총 91 항

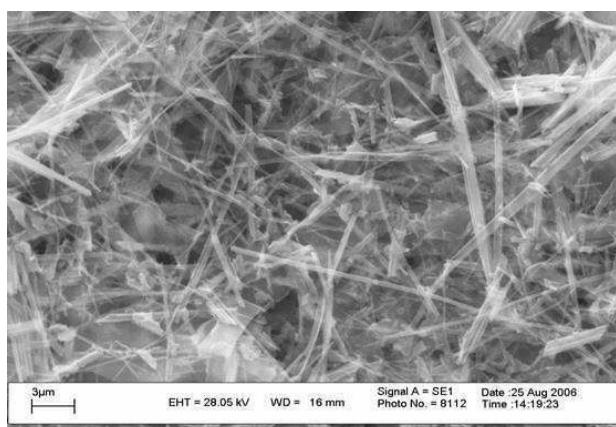
심사관 : 강원길

(54) 실리콘 또는 실리콘 기반 물질로 구성된 전극 파이버를 제조하는 방법 및 리튬 충전 배터리에서 그것을 사용하는 방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘 및 실리콘기반의 물질로 구성된 파이버(fibres)를 제조하는 방법 및 충전가능한 리튬 배터리 셀에서 액티브 애노드 물질(active anode material)의 사용방법에 관한 것이다.

본 발명은 애노드 전극 구조가 실리콘 혹은 실리콘 기반의 물질로 된 파이버를 사용하기 때문에 리튬과 역으로 작용하는 이러한 실리콘 혹은 실리콘 기반의 파이버가 가지는 문제는 해결할 수 있다. 특히 복합구조, 즉 파이버, 중합체 바인더, 그리고 전기 첨가제로 된 혼합물에 파이버를 배열함으로써, 충전/방전 프로세스는 반대로 될 수 있고 반복적일 수 있으며 많은 용량을 보유할 수 있다.

대 표 도 - 도2

특허청구의 범위

청구항 1

기둥(pillar)을 만들기 위해 실리콘 기판 혹은 실리콘 기반의 기판을 예칭하는 과정; 전극 파이버를 제공하기 위해 상기 기판으로부터 기둥을 떼어내는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극 파이버는 n 타입 실리콘 또는 p 타입 실리콘 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극 파이버는 가로크기가 0.08 ~ 0.5 미크론(microns)의 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극 파이버는 길이가 20 ~ 300 미크론의 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전극 파이버는 가로 세로의 비(aspect ratio)가 실질적으로 100:1인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 실질적으로 원형적인 단면을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 실질적으로 비원형적인 단면을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기둥은 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 기둥은 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 기둥은 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서

상기 기둥은 화학 작용 에칭에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 기둥은 화학 작용 에칭에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 기둥은 화학 작용 에칭에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 기둥은 화학 작용 에칭에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 기둥은 갈바니 전기 교환 에칭에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 에칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 17

제6항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 에칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 18

제7항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 에칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 19

제8항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 애칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 애칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 21

제15항에 있어서,

상기 기둥은 문지르기, 흔들기, 화학적 애칭 중 한가지 혹은 그 이상에 의해 떼어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 22

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 23

제6항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 24

제7항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 25

제8항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 26

제11항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 27

제15항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 28

제16항에 있어서,

상기 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질은 도핑되지 않은 실리콘, 도핑된 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 혼합물 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 29

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 30

제6항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 31

제7항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 32

제8항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 33

제11항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 34

제15항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스털 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 35

제16항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스탈 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스탈 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 36

제22항에 있어서,

상기 파이버는 단일 크리스탈 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질이고 단일 크리스탈 실리콘 혹은 실리콘 게르마늄 중 하나로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 전극 파이버 제조 방법.

청구항 37

실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 혼탄액을 침전(depositing)하는 과정; 리튬이온 배터리의 양극을 제공하기 위해 실리콘 기반 전극 파이버의 레이어를 형성하는 과정;으로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 38

제37항에 있어서,

상기 전극 파이버는 n 타입 실리콘 또는 p 타입 실리콘 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 39

제37항에 있어서,

상기 전극 파이버는 단일 크리스탈 파이버인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 40

제37항에 있어서,

상기 전극 파이버는 펠트(felt)에 침전(depositing)하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 41

제39항에 있어서,

상기 전극 파이버는 펠트(felt)에 침전(depositing)하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 42

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 복합체에 침전(depositing)하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 43

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버를 전류 컬렉터에 침전(depositing)하는 것을 더 추가하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터

리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 44

제42항에 있어서,

상기 전극 파이버를 전류 컬렉터에 침전(depositing)하기를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 45

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 제1항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 46

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극은 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 47

제42항에 있어서,

상기 전극은 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 48

제43항에 있어서,

상기 전극은 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 49

제45항에 있어서,

상기 전극은 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 50

제40항에 있어서,

상기 펠트는 10 ~ 30 퍼센트의 기공 부피 비율(percentage pore volume)을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 51

제41항에 있어서,

상기 펠트는 실질적으로 10 ~ 30 퍼센트의 기공 부피 비율(percentage pore volume)을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 52

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 의한 애노드를 생성하고 캐소드 전극을 추가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 제조 방법.

청구항 53

제52항에 있어서,

상기 캐소드와 애노드 사이의 분리기(separator)를 추가하는 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 제조 방법.

청구항 54

제52항에 있어서,

셀 근처에 포장(casing)을 더 제공하는 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 제조 방법.

청구항 55

제53항에 있어서,

셀 근처에 포장(casing)을 더 제공하는 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 제조 방법.

청구항 56

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 57

제6항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 58

제7항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 59

제8항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 60

제11항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 61

제15항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 62

제16항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 63

제22항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 64

제29항에 의한 방법을 사용하여 액티브 물질의 하나로서 제조된 실리콘 기반 전극 파이버를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

제56항에 있어서,

전류 컬렉터로 구리를 사용하는 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 74

제56항에 있어서,

전극은 애노드인 것을 특징으로 하는 복합 전극.

청구항 75

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

제42항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 85

제43항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 86

제45항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 87

제46항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 88

제50항의 방법에 의한 양극을 포함하는 전기 화학셀.

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

제75항에 의한 전기 화학셀이되, 캐소드는 액티브 물질로서 리튬이온을 배출하고 다시 재흡수하는 능력이 있는 리튬을 포함하는 복합체(compound)를 구성하는 것을 특징으로 하는 전기 화학셀.

청구항 93

제75항에 의한 전기 화학셀이되, 상기 캐소드는 리튬기반의 금속산화물 혹은 인산염을 액티브 물질로서 LiCoO_2 혹은 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 혹은 LiFePO_4 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 화학셀.

청구항 94

전극 파이버가 펠트(felt)를 형성하는 한 층의 실리콘 기반 전극 파이버 층을 포함하고, 상기 펠트는 전극 파이버 사이에 다중 교차(multiple intersections)를 제공하기 위해 배치된 임의적이거나, 무질서하거나, 질서정연한 전극 파이버 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 애노드.

청구항 95

제94항에 있어서,

상기 전극 파이버는 n 타입 실리콘 또는 p 타입 실리콘 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 충전 셀 애노드.

청구항 96

제94항에 의한 애노드이되, 상기 전극 파이버는 복합체의 한 부분인 것을 특징으로 하는 애노드.

청구항 97

제94항 내지 제96항 중 어느 한 항에 의한 애노드이되, 전극 파이버의 교차점에 있는 비결정 실리콘 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 애노드.

청구항 98

제94항 내지 제96항 중 어느 한 항에 의한 애노드와 캐소드를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀.

청구항 99

제98항에 있어서,

상기 캐소드는 리튬 기반 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 셀.

청구항 100

제99항에 있어서,

상기 캐소드는 리튬 코발트 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 셀.

청구항 101

제75항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 102

제92항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 103

제93항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 104

제98항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 105

제99항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 106

제100항에 의한 셀에 의해 동작하는 장치.

청구항 107

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 제2항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 108

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 제3항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 109

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 제4항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

청구항 110

제37항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 파이버는 제5항의 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리 양극을 위한 셀 전극 생성 방법.

명세서**기술 분야**

[0001]

본 발명은 실리콘 및 실리콘 기반의 물질로 구성된 파이버(fibres)를 제조하는 방법 및 충전가능한 리튬 배터리 셀에서 액티브 애노드 물질(active anode material)의 사용방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

실리콘은 충전가능한 리튬이온 전기화학 셀(예를 들어 M.Winter, J.O.Basement, M.E. Spahr, 그리고 P.Novak in Adv. Mater. 1998, 10, No. 10 '리튬 배터리를 위한 삽입 전극 물질' 참조)의 액티브 애노드 물질로 사용될 수 있다는 것은 잘 알려져 있다. 전통적인 리튬 이온 충전 배터리 셀의 기본 구성은 도 1에 보여지며 여기에는 실리콘 기반의 애노드에 의해서 대체되는 성분인 흑연 기반의 애노드 전극을 포함하고 있다. 배터리 셀은 단독 셀을 포함하고 있지만 한 개 이상의 셀을 포함할 수도 있다.

[0003]

배터리 셀은 일반적으로 애노드(10)에 대한 구리 전류 컬렉터와 캐소드(12)에 대한 알루미늄 전류 컬렉터로 구성되어 있으며 이것은 적당히 부하(load)나 충전 소스에 외부적으로 연결될 수 있다. 흑연 기반의 복합 애노드 레이어(14)는 전류 컬렉터(10)를 오버레이(overlay)하고 금속 산화물을 포함하는 리튬 기반의 복합 캐소드 레이어(16)는 전류 컬렉터(12)를 오버레이한다. 흡수가 잘되는 플라스틱 스페이서(spacer) 혹은 분리기(separator)(20)는 흑연 기반의 복합 애노드 레이어(14)와 금속 산화물을 포함하는 리튬 기반의 복합 캐소드 레이어(16) 사이에 제공되며 액체 전해액 물질은 흡수가 잘되는 플라스틱 스페이서(spacer) 혹은 분리기(20), 복합 애노드 레이어(14) 그리고 복합 캐소드 레이어(16) 안으로 퍼진다. 어떤 경우에는 구멍이 있는(porous) 플라스틱 스페이서(spacer) 혹은 분리기(20)는 중합체 전해질 물질에 의해 대체될 수 있으며 그러한 경우에는 중합체 전해질 물질은 복합 애노드 레이어(14) 그리고 복합 캐소드 레이어(16) 모두에 존재하게 된다.

[0004]

배터리 셀이 완전히 충전되면 리튬은 금속 산화물을 포함하는 리튬으로부터 전해질을 통하여 흑연 기반의 레이어로 이전하게 되며 그곳에서 그것은 흑연과 반응하여 화합물 LiC_6 을 생성하게 된다. 복합 애노드 레이어에서 전기화학적으로 액티브 물질인 흑연은 최고 용량(capacity) 372mAh/g 을 가지고 있다. '애노드' 그리고 '캐소드'라는 용어는 배터리가 부하에 걸쳐 배치되어 있다는 의미에서 사용된다는 것이 언급될 것이다.

[0005]

리튬이온 충전 셀에서 액티브 애노드 물질로 사용될 때 실리콘은 현재 사용되는 흑연보다 상당히 높은 용량을 제공한다고 일반적으로 알려져 있다. 실리콘은 전기화학적 셀 안에서 리튬과의 반응에 의해 복합체 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 로 전환될 때 4,200 mAh/g의 용량을 가진다.

[0006]

리튬이온 전기화학 셀 안에서의 실리콘 혹은 실리콘 기반의 액티브 애노드 물질의 사용에 대한 기준의 접근방식은 충전/방전 주기에 필요한 숫자만큼의 지속된 용량을 제공하지 못했고 따라서 상업적으로 실용적이지 않다.

[0007]

한가지 방법은 분말의 형태로 실리콘을 사용하며 어떤 경우에는 옵션으로(optionally) 전기 첨가제와의 복합체로 만들어져 구리 전류 컬렉터 위에 코팅된 폴리비닐리덴 디플루어라이드(difluoride)와 같은 적당한 바인더를 포함하게 된다. 하지만 이 전극은 충전/방전 주기와 관련될 때는 지속적인 용량을 제공하지 못한다. 이러한 용량 손실은 실리콘 분말 덩어리의 부분적인 기계적인 격리 때문이라고 알려져 있으며 이것은 호스트 실리콘으로 그리고 호스트 실리콘으로부터 리튬 삽입/추출과 관련된 용적의 팽창/수축에 원인이 있다. 이것은 이번에는 전기적으로 절연된 '섬(islands)'에서 분말 덩어리를 만들게 된다.

[0008] 'Journal of Power Sources 136(2004) 303-306'에서 오하라(Ohara) 등이 기술한 방법을 보면 실리콘은 얇은 필름으로서 니켈 포일(nickel foil) 전류 컬렉터 위에 증발되며 이 구조는 리튬이온 셀의 애노드를 형성하는 데 사용된다. 하지만 이 방법으로 많은 용량을 보유하게 되지만 이것은 매우 얇은 필름일 때 만의 경우이며 따라서 이러한 구조는 단일 범위당 사용할만한 용량을 제공하지 못하고 단일 범위당 사용할만한 용량을 제공하기 위해서 필름두께를 증가하는 것은 많은 용량 보유를 어렵게 한다.

[0009] 'US2004/0126659'에서 기술된 또 다른 방법을 보면 실리콘은 리튬 배터리의 애노드를 형성하기 위해서 사용되는 니켈 파이버(nickel fibres) 위에 증발된다. 하지만 작동에 심각하게 영향을 주기 때문에 니켈 파이버 위에 실리콘을 고르지 않게 배포한다.

[0010] 'US6,887,511'에서 기술된 방법을 보면 10 μm 까지의 중간두께 필름을 생성하기 위해 실리콘은 유통불통한 구리 기판 위에 증발된다. 최초의 리튬 이온 삽입 공정에서 실리콘 필름은 파열되어 실리콘 기둥(pillars)을 형성한다. 이러한 기둥은 역으로 리튬이온과 작용하여 많은 용량을 보유하게 된다. 하지만 그 프로세스는 더 두꺼운 필름과는 잘 작동하지 않으며 중간두께의 필름을 생성하는 것은 비용이 많이 드는 프로세스이다. 더욱이 필름의 파열에 의해 야기된 기둥 구조는 고유의 다공성(多孔性)을 가지고 있지 않아 용량을 오랫동안 보존해야 하는 문제가 발생할 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0011] 본 발명은 청구범위에 기술되어 있다. 애노드 전극 구조가 실리콘 혹은 실리콘 기반의 물질로 된 파이버를 사용하기 때문에 리튬과 역으로 작용하는 이러한 실리콘 혹은 실리콘 기반의 파이버가 가지는 문제는 해결할 수 있다. 특히 복합구조, 즉 파이버, 중합체 바인더, 그리고 전기 첨가제로 된 혼합물에 파이버를 배열함으로써, 충전/방전 프로세스는 반대로 될 수 있고 반복적일 수 있으며 많은 용량을 보유할 수 있다. 추가적으로 파이버가 놓여 지는 방법은 장점을 부여할 수 있다. 무질서하고 짜지 않은(non-woven) 파이버 매트를 제공함으로써 완전하게 들이킬 수 있고 반복할 수 있는 충전용량을 심각한 기계적 격리없이 얻을 수 있다. 예를 들어 파이버는 펠트(felt) 혹은 펠트와 유사한 구조에 의해 증착된다. 복합 구조의 경우에는 추가적인 구조물의 경우에 가능하며 펠트는 간단한 바인더 혹은 구조적으로 적당하다면 느슨한 바인더의 경우에 가능하다.

[0012] 더욱이 파이버 제조의 간편화된 방법이 제공되는데 기둥을 만들기 위해 기판을 에칭하고 단단하고 생산성 높은 접근을 제공하기 위해 기둥을 떼어낸다.

[0013] 정리해보면 본 발명은 실리콘 혹은 실리콘 기반 물질의 헤어(hairs) 또는 파이버를 생성하고 그 파이버를 사용하는 것을 가능하게 하였으며 이러한 파이버는 중합체 바인더, 전기 첨가제(필요하다면) 그리고 금속 포일 전류 컬렉터가 있는 복합 애노드 구조와 펠트와 유사한 전극 구조 모두를 생성한다. 특히 복합체를 구성하는 실리콘 요소의 구조는 충전/방전 용량 손실의 문제를 극복할 수 있을 것으로 보인다.

[0014] 복합체 혹은 펠트 혹은 펠트와 유사한 구조에 파이버, 즉 다중 교차를 제공하기 위해 교차하는 길게 늘어나거나 길고 얇은 다수의 파이버를 배치함으로써, 예를 들어 임의적으로 혹은 무질서하게 혹은 아주 질서정연한 방법으로 배치됨으로써 충전/방전 용량 손실의 문제는 감소된다.

[0015] 전형적으로 파이버는 약 100:1의 길이 대 지름 비율을 가지며 따라서 복합 애노드 레이어와 같은 애노드 레이어에서는 각 파이버는 다른 파이버에 그것의 길이만큼 몇 배나 많이 접촉을 하고 부서진 실리콘 접촉에 기인한 기계적 격리의 가능성이 무시되는 상황을 만들어 낸다. 또한 볼륨 팽창과 볼륨 수축을 야기하긴 하지만 파이버에 리튬을 삽입하거나 제거하는 것은 파이버가 파괴되는 것을 초래하진 않으며 따라서 파이버내의 전도율을 보전하게 된다.

[0016] 파이버는 기판으로부터 기둥을 떼어냄으로써 제조될 수 있다. 추가적으로 기둥 제조의 방법은 단순한 반복적인 화학 공정에 의해 제공되어 진다.

[0017] 기둥이 만들어지는 한가지 방법은 건조 에칭으로, 예를 들어 공동으로 양도되고 참고문헌으로 구체화되어 있는 미국출원번호 10/049736에 기술되어 있는 타입의 심도 반응성 이온 에칭(deep reactive ion etching)에 의해 만들어질 수 있다. 숙련자라면 여기서 상세한 설명이 필요 없을 만큼 이 프로세스에 정통할 것이다. 하지만 간단히 말하면 본래의 산화물에 입힌 실리콘 기판은 친수성 표면(hydrophilic surface)을 만들기 위해 에칭되고 씻겨진다. 염화세슘(CsCl)은 표면에서 증발이 되며 코팅된 기판은 건조상태에서 고정된 수증기 압력(fixed water vapour pressure)의 챔버(chamber)로 이동하게 된다. 염화세슘의 얇은 필름은 크기 특징이 최초의 두께, 수증기 압력 그리고 발전 시간(development time)에 좌우되는 반구의 섬 어레이(island array) 속으로 나아간다. 이 섬

어레이는 효과적인 마스크를 제공하는데 그 후에는 에칭은 예를 들어 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)에 의해 이루어지며 반구 섬(island)에 대응하는 기둥 배열을 남긴다. 염화세슘 레지스트 레이어는 물에서 잘 녹으며 쉽게 쟁여진다.

[0018] 다른 방도로 기둥은 예를 들어 공동의 양수인과 함께 출원 계류중인 GB 0601318.9에 기술되어 있고 '실리콘 기반의 물질을 에칭하는 방법'으로 표제가 붙었으며 여기에 참고문헌으로 구체화되어 있는 습식 에칭/화학적 갈바니 전기 교환 방법을 사용함으로써 얻을 수 있다. 또 사용될 수 있는 관련된 방법은 Peng K-Q, Yan, Y-J Gao, S-P, Zhu j., Adv. Material, 14(2004), 1164-1167('Peng'); K.Peng et al, Angew. Chem. Int. Ed., 44 2737-2742; 그리고 K. Peng et al, Adv. Funct. Mater., 16(2006), 387-394에 기술되어 있다.

실시예

[0023] 바람직한 실시에서는 예를 들어 길이가 100 미크론이고 지름이 0.2 미크론인 기둥이 실리콘 기판 위에 그리고 그 기판으로부터 제조된다. 좀더 일반적으로 20 ~ 300 미크론 범위의 길이 그리고 0.08 ~ 0.5 미크론 범위의 지름 혹은 가장 큰 횡단 크기를 가진 기둥은 파이버를 제공하기 위해 이용될 수 있다. 프로세스에 따르면 실리콘 기판은 n 혹은 p 타입이며 화학적 접근에 따르면 어떤 노출된 (100) 혹은 (110) 크리스털 표면(crystal face)에서도 에칭될 수 있다. 에칭이 크리스털 평면을 따라 진행되기 때문에 결과로서 생기는 파이버는 단일 크리스털(single crystal)이다. 이러한 구조적 특징 때문에 그 파이버들은 상당히 일직선이며 따라서 길이 대 지름 비율이 약 100:1로 되는 것을 쉽게 하고 복합 애노드 레이어에서는 각 파이버가 다른 파이버들을 그들의 길이에 걸쳐 몇 배 접촉하는 것이 가능하다. 그 에칭 프로세스는 초고밀도집적회로(VLSI) 전자 등급 웨이퍼 상에서 혹은 동종(단일 크리스털 웨이퍼)의 불합격 판정받은 샘플 상에서 수행될 수 있다. 더싼 방법으로서 태양 전지판으로 사용되는 광전지 등급 물질이 사용될 수 있다.

[0024] 파이버를 얻을 수 있는 기둥을 떼어버리기 위해, 부착된 기둥과 함께 기판은 비커 혹은 적당한 용기에 놓여 지며 에탄올과 같은 비활성 액체로 덮여져 초음파에 어지럽게 쏘이지게 된다. 몇 분 안에 그 액체는 흐르해 보임을 알 수 있고 그리고 전자 현미경 검사에 의해 이 상태에서 기둥이 실리콘 베이스로부터 제거되었다는 것을 알 수 있다.

[0025] 기둥을 '수확(harvesting)'하기 위한 다른 방법에는 기판 표면을 문질러 기둥을 떼어내거나 혹은 화학적으로 기둥을 떼어내는 것이라는 것을 이해할 것이다. n 타입 실리콘 물질에 적당한 한가지 화학적 접근에는 실리콘 웨이퍼의 후면 조명하에서 HF 용액에서 기판을 에칭하는 것이다.

[0026] 일단 실리콘 기둥이 떼어지면 그 기둥은 리튬이온 전기화학 셀의 복합 애노드에서 액티브 물질로 사용될 수 있다. 복합 애노드를 만들기 위해서 수확된 실리콘은 용액에서 필터링되어 폴리비닐리텐 디플루어라이드(difluoride)와 혼합될 수 있고 n 메틸 피롤리딘과 같은 캐스팅(casting) 용매와 함께 혼탁액으로 만들어진다. 이 혼탁액은 그 후에 금속판 혹은 금속 포일 혹은 물리적으로 칼날을 가진 샘플을 위한 다른 도체 기판 위에 혹은 요구된 두께의 코팅된 필름을 만들기 위해 적당한 방법으로 발라지고 코팅될 수 있으며 캐스팅(casting) 용매는 캐스팅(casting) 용매가 없는 복합 필름을 만들기 위해 50 ~ 140°C의 범위에서 상승된 온도를 사용하는 적당한 건조 시스템을 사용하여 이 필름으로부터 증발된다. 결과로서 생기는 매트 혹은 복합 필름은 흡수를 잘하는 그리고 혹은 펠트 같은 구조를 가지며 그 구조는 실리콘 파이버의 대부분은 전형적으로 70 ~ 95 퍼센트이다. 그 복합 필름은 10 ~ 30 퍼센트(약 20 퍼센트가 바람직함)의 기공 부피 비율(percentage pore volume)을 가지고 있다.

[0027] 위에서 보여진 방법에 의해 얻어진 복합 전극 구조의 SEM은 도 2에서 보여진다. 다른 방법에 의해 펠트 혹은 펠트와 같은 구조는 시트 물질(반드시 전류 컬렉터일 필요는 없다)로서 생산될 수 있으며 그 자신의 전류 컬렉터로서 작용할 수 있다.

[0028] 따라서 리튬이온 배터리 셀의 제작은 예를 들면 도 1에서 나타낸 일반적인 구조를 따르는 적당한 방법으로 이루어지지만 그것은 흑연 액티브 애노드 물질보다는 실리콘 혹은 실리콘 기반의 액티브 애노드 물질을 사용할 때 그렇다. 예를 들어 실리콘 파이버 기반의 복합 애노드 레이어는 흡수성 스페이서(18)에 의해 덮여져 있는데 그것은 마지막 구조에 추가되어 있으며 모든 사용가능한 기공 부피를 포화시키는 전해질이다. 전해질 추가는 전극을 적당한 포장(casing)에 배치한 후 행해지며 기공 부피가 액체 전해질로 채워질 수 있도록 애노드의 진공 충전(vacuum filling)을 포함한다.

[0029] 다음 예시를 살펴보면,

[0030] 0.0140g의 실리콘 파이버를 측정해서 2cm^2 의 에펜돌프 원심분리기 투브에 넣고 0.0167g의 수퍼(Super) P 도체 카본을 추가한다. N-메틸 피롤리디논(NMP)을 피펫으로 측정하여 모든 물질이 분산될 때(0.92g)까지 투브에 넣는다. 미리 PVDF는 NMP 7.8wt% PVDF에서 용해되었다. 이 용액의 일정량이 투브에 더해져 0.0074g의 PVDF를 포함한다. 따라서 혼합 구성은 Si : PVDF : Super P = 85.3 : 4.5 : 10.1 wt%이다.

[0031] 그 혼합물을 균질화하기 위해 그 투브를 한 시간 동안 초음파 용기에 놓고 한 시간 더 흔든다. 그 혼합물을 0.8mm의 블레이드 갭(blade gap)을 가진 닉터 블레이드를 이용하여 $14\mu\text{m}$ 구리 포일에 코팅된다. 그 코팅은 한 시간 동안 100°C 에서 오븐에서 건조되어 NMP 용매를 증발시켜 버린다. 건조 후에 코팅된 층의 두께는 $30 - 40\mu\text{m}$ 가 된다. 도 2는 수퍼(Super) P 카본이 없는 비슷한 혼합물과 코팅의 SEM을 보여준다.

[0032] 코팅이 가볍게 롤러로 골라진(was lightly rolled) 다음, 전극 디스크는 지름 12mm 로 잘려 진다. 이러한 것은 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 전기화학 셀로 조립된다. 카운터 전극과 레퍼런스 전극은 양쪽 모두 리튬금속이다. 전해질은 유기 탄산염의 혼합물에 있는 LiPF_6 이다. 그 셀은 VMP3 장치에서 테스트해 본다. 30분 동안 담근 후 그 셀은 한시간 동안 -0.1mA 를 유지했으며 필요한 리튬치환반응 용량을 얻을 때까지 -0.2 mA 를 유지했다. 그리고 나서 그 전극은 $+0.2\text{ mA}$ 에서 리튬치환분해되며 Li/Li^+ 과 대비하여 1.0V 의 전압까지 올라간다. 도 3은 첫 주기 동안 셀 전압을 보여준다.

[0033] 리튬이온 배터리 셀의 흑연 기반 애노드에는 쉽게 있는 일이지만 여기에 기술된 연구법(the approach)의 특별한 장점은 실리콘 기반 애노드의 큰 시트가, 필요하다면 롤러로 골라서(rolled) 제조될 수 있으며, 그 결과로서 베어지거나(slit) 타출될 수 있어 현재의 제조 용량을 개선할 수 있게 된다.

[0034] 여기에 기술된 장치(the arrangement)의 더 큰 장점은 구조적 강도가 사실상 각 재충전 작용과 함께 증가한다는 것이다. 이것은 파이버는 파이버 접합부분에서 비결정 구조를 생성하며 파열된 결정체 구조의 결과로서 또 다른 파이버와 결합하기 때문이다. 이것은 이번에는 일단 파이버가 위에 기술된 방식으로 연결이 되면 파이버의 기계적 격리의 위험이 적기 때문에 많은 주기 동안에는 용량손실의 위험을 줄여주게 된다.

[0035] 위에 기술된 연구법과 장치에 도달하기 위해서 어떤 적당한 방식도 채택할 수 있다고 물론 생각할 수 있다. 예를 들어 기둥 빼어내기 작업은 파이버를 생성하기 위해서 기둥이 제거되는 한 흔들기, 문지르기, 화학적 혹은 다른 작업의 어떤 것도 포함할 수 있다. 실리콘 기반의 물질에 대한 참조는 적당한 실리콘을 포함한다. 그 파이버는 적당한 크기이면 어떤 것도 될 수 있고 예를 들어 순수 실리콘 혹은 도핑된 실리콘 혹은 실리콘-게르마늄 혼합물이나 다른 어떤 적당한 혼합물과 같은 다른 실리콘 기반의 물질도 될 수 있다. 기둥이 만들어지는 기판은 n 혹은 p 타입일 것이며 범위는 $100 \sim 0.0010\text{ohm cm}$ 이며 그것은 예를 들어 SixGe_{1-x} 와 같은 알맞은 실리콘 합금일 수도 있다. 그 파이버는 일반적으로 캐소드를 포함하는 전극의 제조와 같은 적당한 목적에 사용될 수 있다. 캐소드 물질은 어떤 적당한 물질이 될 수 있는데 전형적으로 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ 혹은 LiFePO_4 와 같은 리튬 기반의 금속 산화물 혹은 인산염 물질이다. 다른 실시의 특징은 서로 교환될 수 있고 적당하게 병렬처리 할 수 있으며 방법 단계는 적당한 순서로 시행될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명의 실시는 예제를 통해서 도면으로 기술될 것이다.

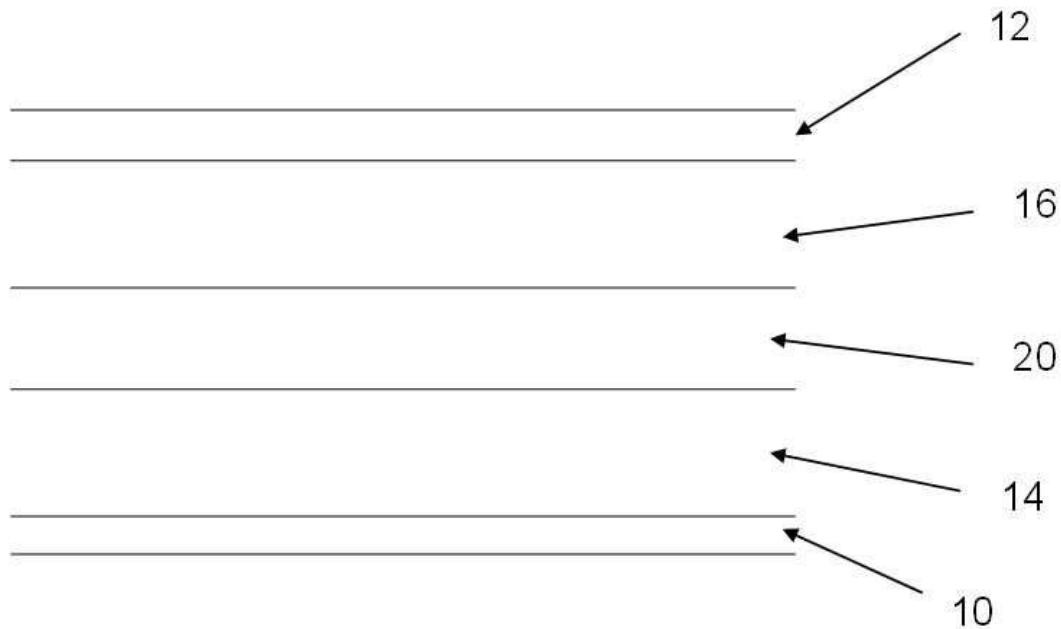
[0020] 도 1은 배터리 셀의 구조를 보여주는 개략도.

[0021] 도 2는 본 발명에 따른 전극의 확대 사진.

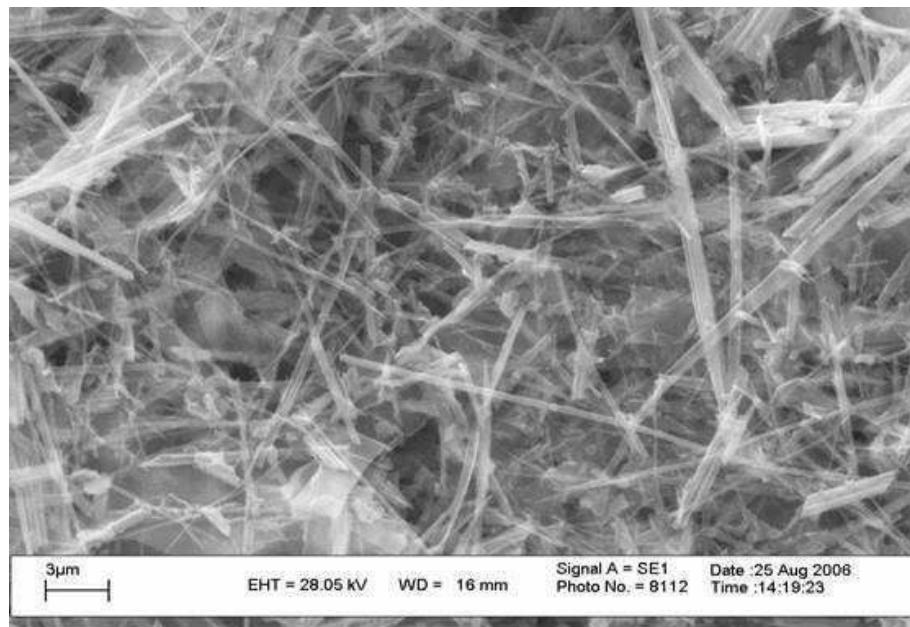
[0022] 도 3은 실리콘 파이버/PVDF/Super P 복합 전극에 대한 첫 번째 주기 전압 플롯(plot).

도면

도면1



도면2



도면3

