



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0045431
(43) 공개일자 2009년05월07일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7008494(분할)

(22) 출원일자 2009년04월24일

심사청구일자 2009년04월24일

(62) 원출원 특허 10-2008-7021160

원출원일자 2008년08월28일

심사청구일자 2008년09월29일

번역문제출일자 2009년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/048345

국제출원일자 2001년10월22일

(87) 국제공개번호 WO 2002/43168

국제공개일자 2002년05월30일

(30) 우선권주장

60/242,124 2000년10월20일 미국(US)

(71) 출원인

매사추세츠 인스티튜트 오브 테크놀로지

미합중국 매사추세츠 02139 캠프리지 매사추세츠
에비뉴 3000

(72) 발명자

치앙 예트밍

미국 01701 매사추세츠주 프라밍햄 레이크 로드
52

헬웨그 벤자민

미국 94563 캘리포니아주 오린다 오버힐 로드 57

(74) 대리인

안국찬, 주성민

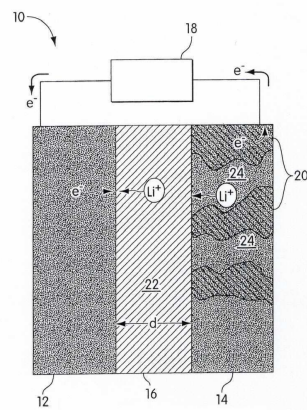
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 2극 장치

(57) 요약

상보적 구조에서 효과적인 이온 전도성은 부피 분율을 갖고 빠르게 감소되도록 한다. 2극 장치 또는 에너지 저장 장치 등의 시스템은 확산 길이 또는 통로가 최소화되고 이온 또는 전자에 노출된 경계 영역이 최대화되는 전극 또는 이온이 선회해야 하는 구조 또는 구성요소를 갖는다. 장치는 경계 영역이 증가될 수 있도록 망상 경계면을 갖거나 망상화 될 수 있는 구성요소를 포함한다. 증가된 경계 주연부는 이온 종류의 반응에 대해 이용가능한 지점을 증가한다. 많은 상이한 망상 패턴은 이용될 수 있다. 망상 구조의 종횡비는 변화될 수 있다. 이러한 2극 장치는 다양한 방법 또는 절차에 의해 제조될 수 있다. 망상화된 경계면의 구조를 갖는 2극 장치는 대전 및 방전 운동을 제어하고 최적화하기 위해서 제조될 수 있다. 분류된 다공성 구조를 갖는 2극 장치는 반응 운동을 제어하는 확산이 변형될 수 있으므로 향상된 수송 특성을 가질 수 있다. 분류된 다공성 전극은 선형이거나 비선형으로 분류될 수 있다. 천공된 구조를 갖는 2극 장치는 또한 비틀림을 제거하고 확산 거리를 감소함으로써 향상된 수송 특성을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

이온식으로 상호 연결되는 다공성 네트워크를 갖는 골조를 포함하고,
상기 다공성 네트워크는 제1 단부와 제2 단부 사이에서 변화하는 다공 밀도를 갖는 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공 밀도는 제1 단부에서의 평균 다공 밀도보다 10% 이상 낮은 전극.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 다공 밀도는 제2 단부에서의 평균 다공 밀도보다 10% 이상 높은 전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공 밀도는 제1 단부와 제2 단부 사이에서 5% 이상 변화하는 전극.

청구항 5

제1 전극과,

제2 전극과,

상기 제1 전극과 전자 통신하는 제1 집전기와,

상기 제2 전극과 전자 통신하는 제2 집전기와,

상기 제1 전극 및 제2 전극과 이온 통신하는 전해질을 포함하며,

상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 이온식으로 상호 연결되는 다공성을 갖는 부분을 포함하고, 상기 다공성은 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극 또는 다른 집전기를 향하는 방향으로 증가하는 에너지 저장 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극을 분리하는 다공성 분리기를 더 포함하며, 상기 액체 전해질은 상기 분리기와, 상기 제1 전극의 다공성 부분의 적어도 일부에 침투하는 에너지 저장 장치.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 제1 전극 및 제2 전극 각각은 상기 액체 전해질을 수용하기에 적합하도록 구성된 다공성 부분과, 다른 전극을 향하는 방향으로 증가하는 다공성을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 10% 내지 70% 사이의 평균 다공률을 갖는 다공성 부분을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 20% 내지 50% 사이의 평균 다공률을 갖는 다공성 부분을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 30% 내지 45% 사이의 평균 다공률을 갖는 다공성 부분을 포함하는 에너지 저장 장치.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 제1 전극은 다공성 부분을 포함하고, 상기 다공성 부분은 제1 집전기로부터 제2 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배와, 평균 다공률을 포함하며, 상기 구배의 양극단에서의 다공률은 평균 다공률과 10% 이상 차이나는 에너지 저장 장치.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 다공성 부분을 포함하고, 상기 다공성 부분은 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배와, 평균 다공률을 포함하며, 상기 구배의 양극단에서의 다공률은 평균 다공률과 20% 이상 차이나는 에너지 저장 장치.

청구항 13

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 다공성 부분을 포함하고, 상기 다공성 부분은 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배와, 평균 다공률을 포함하며, 상기 구배의 양극단에서의 다공률은 평균 다공률과 30% 이상 차이나는 에너지 저장 장치.

청구항 14

제5항에 있어서, 상기 집전기의 질량 중심 및 제2 전극의 질량 중심을 연결하는 선에 수직인 제1 전극의 임의의 단면의 다공률은 평균 다공률과 $\pm 10\%$ 로 균일한 에너지 저장 장치.

청구항 15

제5항에 있어서, 상기 집전기의 질량 중심 및 제2 전극의 질량 중심을 연결하는 선에 수직인 제1 전극의 임의의 단면의 다공률은 평균 다공률과 $\pm 5\%$ 로 균일한 에너지 저장 장치.

청구항 16

제5항에 있어서, 상기 집전기의 질량 중심 및 제2 전극의 질량 중심을 연결하는 선에 수직인 제1 전극의 임의의 단면의 다공률은 평균 다공률과 $\pm 3\%$ 로 균일한 에너지 저장 장치.

청구항 17

제5항에 있어서, 상기 집전기의 질량 중심 및 제2 전극의 질량 중심을 연결하는 선에 수직인 제1 전극의 임의의 단면의 다공률은 평균 다공률과 $\pm 1\%$ 로 균일한 에너지 저장 장치.

청구항 18

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배를 갖고, 상기 다공성 구배는 임의의 위치에서 5% 이하로 변화하는 경사를 갖는 에너지 저장 장치.

청구항 19

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배를 갖고, 상기 다공성 구배는 임의의 위치에서 10% 이하로 변화하는 경사를 갖는 에너지 저장 장치.

청구항 20

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배를 갖고, 상기 다공성 구배는 임의의 위치에서 15% 이하로 변화하는 경사를 갖는 에너지 저장 장치.

청구항 21

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배를 갖고, 상기 다공성 구배는 2차 함수에 의해 규정되는 에너지 저장 장치.

청구항 22

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 전극과 전기 통신하는 집전기로부터 다른 전극을 향하는 방향으로의 다공성 구배를 갖고, 상기 다공성 구배는 계단 함수에 의해 규정되는 에너지 저장 장치.

청구항 23

제5항에 있어서, 상기 제1 전극과 제2 전극 중 적어도 하나는 복수의 돌기부 및 개재된 만입부를 형성하는 망상 표면을 포함하고, 상기 망상 표면은 매끈한 비망상 구조의 이론적 표면적의 적어도 1.5배의 표면적을 제공하는 에너지 저장 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 특허 출원은 2000년 10월 20일에 출원된 미국 특허 가출원 제60/242,124호에 대해 우선권을 주장한다.
- <2> 본 발명은 일반적으로 2극 장치에 관한 것이며, 특히 망상형 또는 교차되고 제어된 다공성(porosity)인 전극을 갖는 배터리 및 충전된 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

- <3> 고상 에너지 장치는 리튬 배터리 또는 연료 셀에 제한되지는 않지만 통상적으로 높은 전력 밀도뿐만 아니라 높은 에너지 밀도를 요구한다. 전력 밀도는 이온과 전자 전달 속도의 함수일 수 있는 방전 속도와 관련될 수 있다. 예컨대, 너무 두꺼운 리튬 배터리의 전극은 전극으로부터 전해질과 같은 분리기를 갖는 경계부로의 이온/전극 전달이 속도 제한적일 수 있기 때문에, 방전 속도를 제한할 수 있다. 반면, 전극층이 너무 얇다면, 전해질, 분리기 및 집전기가 더 많은 부피를 차지하고 전극의 작동 물질에 대해 더 큰 질량을 갖기 때문에 에너지 밀도가 손상된다. 또한, 방전 속도는 경계부의 유닛 면적당 특정 전류 속도만을 허용하는 경계부 저항에 의해 제한될 수 있다.
- <4> 재충전 가능한 리튬-이온 및 리튬-중합체 배터리는 높은 에너지 밀도, 배터리 구조 내에서의 자유도, 환경 및 안전 위험에 대한 낮은 가능성 및 적은 관련 재료 및 처리 비용 때문에 재충전 가능한 배터리 적용물을 위한 양호한 기술일 수 있다.
- <5> 재충전 가능한 리튬 배터리 기술의 개선은 음극(cathode) 또는 양극(anode)으로 사용된 저장 재료, 또는 이러한 배터리와 함께 사용된 액체 또는 중합체 전해질의 개선에 기인하여 이루어졌다. LiCoO_2 및 LiMn_2O_4 와 같은 현재 공지된 음극 화합물은 리튬 금속 또는 탄소와 같은 현재 공지된 양극과 함께 사용될 때 약 3 내지 4 eV 사이의 작동 전압을 갖는다. 다양한 적용을 위해, 고압 및 저충량이 특정 고에너지를 유도하는 음극을 위해 바람직하다. 예컨대, 전기 차량 적용물에 있어서, 배터리의 에너지 대 중량비는 재충전하기까지의 궁극적인 이동 거리를 결정한다.
- <6> 전도된 리튬 개재 화합물을 연구에서는 이제까지 주로 다양한 산화 화합물의 합성 및 이에 따른 시험에 중점을 두었다. 이러한 노력은 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 및 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_{13}$ 을 포함하는 다양한 화합물의 발전을 이끌어왔다. 또한, 리튬 개재물에 사용하기 위한 Li_xTiS_2 및 2황화물에 투자가 이루어졌다.
- <7> 다중 금속을 갖는 시스템이 여러 특허 및 공개물에 기재되어 있다. 1995년 발간된 제이 전자화학 학회지 제142권 제4033면에 수록되고 저자가 오오즈쿠 등인 "리튬 이온(서틀 콕) 배터리를 위한 $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 합성 및 특성화" 및 1999년 발간된 전자화학 에스오엘. 에스티. 엘이티티. 2(3) 제107 내지 110면에 수록되고 치앙 등에게 허여된 "재충전 가능한 배터리를 위한 고용량, 온도 안정적 리튬 알루미늄 망간 산화물 음극"은 제목의 혼합 금속 조성을 기재하고 그들의 전기 화학 특성을 기술한다.
- <8> 몇몇 재충전 가능한 리튬 배터리의 음극은 리튬 이온 모재, 리튬 이온 모재를 집전기(즉, 배터리 단자)에 연결시키는 전자 전도성 입자, 바인더 및 리튬-전도성 액체 전해질을 포함한다. 리튬 이온 모재 입자는 통상 리튬 개재 화합물의 입자이고, 전자 전도성 입자는 통상 탄소 블랙 또는 그래파이트와 같은 물질로 제조된다. 얻어

진 음극은 통상 약 100 마이크로미터 이하의 평균 크기의 입자 혼합물을 포함한다.

- <9> 재충전 가능한 리튬-이온 배터리의 양극은 통상 그라파이트, 바인더 및 리튬 전도 액체 전해질과 같은 리튬 이온 모재를 포함한다. 리튬 이온 모재로서 그라파이트 또는 다른 탄소를 대신하여, 이도파 등에 의해 기술된 사이언스지 1997, 276, 1395 및 림송겔 등에 의해 에 화학 재료 2001에 "혼합 산화물의 부분 환원에 의해 생산된 나노 구성물 리튬-이온 배터리 양극"에 기재되어있다.
- <10> 보장된 작동을 위한 그러한 음극 또는 양극에서, 입자들 사이의 양호한 접촉은 리튬 모재 입자와 외부 회로 사이의 전자적으로 전도된 통로 및 리튬 모재 재료와 전해질 사이의 리튬-이온-전도성 통로를 보장하기 위해 유지되어야 한다. 따라서, 침수된 전해질 배터리가 사용된다. 침수된 전해질 배터리는 일반적으로 전극이 전해질 용액 또는 매트릭스에 침지된다. 이는 추가적인 반응장을 제공하기 위해 개선되어야 한다.
- <11> 에너지 밀도는 본질적으로 저장 재료에 의해 결정될 수 있고, 셀 전압은 음극과 양극 사이의 리튬 화학 포텐셜의 차이에 의해 결정될 수 있으며, 충전량은 음극과 양극에 의해 반대로 개재될 수 있는 리튬 집중에 의존할 수 있다. 반면, 전달 한계량일 수 있는 전력 밀도는 이온 또는 전자가 전극 내로 삽입되거나 전극으로부터 제거될 때의 속도에 의해 결정된다.
- <12> 고체 중합체 전해질이 설명된다. 예컨대, 폴리머 중합체 저널 폴리머 레터 에디션 제22권 659면 내지 663면 (1984년)에 수록되고 저자가 나가오카 등인 "과염소산 리튬을 용해시키는 중합체(디메틸 실록산-코-에틸렌 옥사이드)에서의 고이온 전도성"은 LiClO_4 로 도핑된 중합체(디메틸 실록산-코-에틸렌 옥사이드)에서의 이온 전도성을 개시한다. 고상 이온, 15, 233면 내지 240면(1985)에 수록되고 저자가 보리다 등인 제목이 "리튬 전자화학 고상 배터리의 전극에 사용되는 폴리(디메틸실록산)-폴리(에틸렌 옥사이드) 기반 폴리우레탄 네트워크"인 논문은 10 중량% LiClO_4 로 충전된 상호 링크된 폴리에스터접촉된 PDMS 및 그 이온 전도성 및 열 안정성을 개시한다. 제이 전자화학 학회지, 141, 8(1994년 8월)에 수록되고 저자가 마즈모토 등인 제목이 "리튬 소금 용액으로 불린 NBR-SBR 라텍스 필름으로 구성된 2중 상 중합체 전해질의 이온 전도성"인 논문은 불린 폴리(아크릴로니트릴-코-부타딘) 고무 및 폴리(스티렌-코-부타딘) 고무가 혼합되고 2중 상 중합체 전해질로 얻어진 리튬 소금 용액을 갖는 라텍스 필름을 포함하는 기술을 개시한다.
- <13> 또한, 중합체 배터리를 위한 전극이 설명된다. 예컨대, 고상 이온 28-30, 1192면 내지 1196면(1988)에 수록되고 미네트 등이 저술한 "중합체 삽입 전극"에는 피롤에 적신 폴리에틸렌 산화물의 필름을 수성 FeCl_3 용액에 노출시키고, 폴리에틸렌 산화물로 포화된 FeCl_3 의 필름을 피롤 증기에 노출시켜서 형성된 혼합된 이온/전자 전도성 중합체 매트릭스를 개시한다. 필름은 리튬을 양극으로 사용하고 $\text{PEO}_3\text{LiClO}_4$ 를 전해질로 사용하는 모든 고상 전자화학 셀 내로 조립된다. 미국 특허번호 제4,758,483호(아만드)는 복합 전극에 사용될 수 있는 고체 중합체 전해질을 개시한다. 전해질은 에틸렌 산화물의 2중 중합체 내의 용액 속에 혼합된 이온 및 구조적 불규칙성을 시스템 감소 또는 결정체 제거로 유도하는 측면 그룹 라디칼을 포함하는 에틸렌 폴리옥사이드 구조일 수 있는 제2 유닛을 포함할 수 있다. 리튬 과염소산과 같은 리튬 소금은 중합체 시스템에 용해될 수 있다.
- <14> 배터리 제품에 있어서 상당한 진보가 이루어져 왔지만, 이러한 유형의 장치에 있어서 증가된 전력 밀도 및 에너지 밀도를 개선해야 할 여지가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <15> 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 확산 길이 또는 통로가 최소화되고 이온 또는 전자에 노출된 경계 영역이 최대화되는 2극 장치를 제공하는 것을 목표로 한다.

과제 해결수단

- <16> 일 실시예에서, 본 발명은 전해질과 이온 접촉하는 적어도 하나의 망상 전극을 포함하는 에너지 저장 장치를 제공한다.
- <17> 다른 실시예에서, 본 발명은 복수의 연장부를 전해질 매트릭스 내로 형성하는 형상을 갖는 제1 전극을 포함하는 에너지 장치를 제공한다.
- <18> 다른 실시예에서, 본 발명은 2극 장치를 제공한다. 2극 장치는 전해질 내로 연장되는 제1 세트의 돌기부를 갖

는 제1 전극과, 제1 세트의 돌기부와 상보적으로 구성되어 배열된 제2 세트의 돌기부를 갖는 제2 전극을 포함한다.

- <19> 다른 실시예에서, 본 발명은 기부 및 망상의 제2 표면을 구비한 대향 전극에 대향하여 배치하기 위한 제1 표면 및 기부를 구비하는 제1 전극을 포함하는 2극 장치이며, 제1 표면은 매끈한 비망상 표면의 이론적 표면적의 적어도 1.5배의 표면적을 제공하는 복수의 돌기부 및 개재된 만입부를 형성하기 위해 망상으로 되어 있다. 돌기부는 길이 l_1 및 단면 두께 a_1 을 가지고 망상의 제1 표면상에 비주기적으로 배치되고, 단면 두께 a_1 은 돌기부의 길이를 따라 단면 두께의 평균이 0보다 크고 100 마이크로미터 미만인 되도록 돌기부의 길이 l_1 에 따라서 변하고, 망상의 제1 및 제2 표면은 상호 침투한다.
- <20> 다른 실시예에서, 제1 표면은 매끈한 비망상 구조의 이론적 면적의 적어도 2배인 표면적을 갖는다.
- <21> 다른 실시예에서, 돌기부의 단면 두께 a_1 은 제1 전극의 기부에 접근하는 단면에서 증가한다.
- <22> 다른 실시예에서, 제1 전극의 기부에서의 제1 위치에서의 돌기부의 단면적은 기부로부터 멀리 있는 제2 위치에서의 돌기부의 단면적보다 더 크다.
- <23> 다른 실시예에서, 대향 전극은 매끈한 비망상 표면의 이론적 표면적의 적어도 1.5배의 표면적을 제공하는 복수의 제2 돌기부 및 개재된 만입부를 형성하기 위해 망상으로 되어 있는 제2 표면 및 기부를 구비한다. 제2 돌기부는 길이 l_2 및 단면 두께 a_2 를 갖고, 단면 두께 a_2 는 제2 돌기부의 길이 l_2 에 따라 변한다.
- <24> 다른 실시예에서, 제2 표면은 매끈한 비망상 구조의 이론적 면적의 적어도 2배인 표면적을 갖는다.
- <25> 다른 실시예에서, 제2 돌기부의 단면 두께(a_2)은 대향 전극의 기부에 접근하는 단면에서 증가한다.
- <26> 다른 실시예에서, 제1 전극의 기부에서의 제1 위치에서의 돌기부의 단면적은 기부로부터 멀리 있는 제2 위치에서의 제2 돌기부의 단면적보다 더 크다.
- <27> 다른 실시예에서, 망상의 제2 표면의 제2 돌기부의 단면적은 대향 전극의 기부에 접근하는 단면에서 증가한다.
- <28> 다른 실시예에서, 본 발명은 상보적인 망상의 제1 및 제2 표면 사이에 배치된 전해질을 더 포함한다.
- <29> 다른 실시예에서, 본 발명은 내부에 형성된 다공성 네트워크를 갖는 골조를 포함하는 전극을 제공한다.
- <30> 다른 실시예에서, 본 발명은 배터리를 제공한다. 배터리는 제1 전극, 제2 전극, 제1 전극과 전자 통신하는 제1 집전기 및 제2 전극과 전자 통신하는 제2 집전기를 포함한다. 제1 전극은 제1 집전기와 제2 전극 사이에 위치되고 제1 집전기로부터 제2 전극을 지향하는 방향으로 증가하는 다공성을 갖는 부분을 포함한다.
- <31> 다른 실시예에서, 본 발명은 대향 전극에 근접하여 위치 설정하기 위한 제1 정합면을 갖는 제1 전극을 포함하는 장치를 제공하며, 정합면은 매끈하고 비망상 구조인 제1 정합면의 이론적인 표면 면적보다 적어도 1.5배인 표면적을 제공하는 복수의 돌기부 및 개재된 오목부를 형성하도록 망상이다.
- <32> 다른 실시예에서, 본 발명은 내부에 형성되고, 전해질로부터 그 표면으로의 이온 종류의 확산을 허용하도록 구성되어 배열된 복수의 채널을 포함하는 전극을 제공한다.
- <33> 다른 실시예에서, 본 발명은 전해질과 접촉하는 전극을 포함하고 내부에 형성된 복수의 채널을 갖는 배터리를 제공하며, 채널은 전해질로부터 그 표면으로의 이온 종류를 확산시키도록 구성되어 배열된다.
- <34> 다른 실시예에서, 본 발명은 전해질과 이온 통신하는 적어도 하나의 천공된 전극을 포함하는 전극을 제공한다.
- <35> 다른 실시예에서, 본 발명은 중합체 바인더가 없는 다공성 전극을 포함하는 2극 장치를 제공한다.
- <36> 다른 실시예에서, 본 발명은 탄소 첨가제가 없는 다공성 전극을 포함하는 2극 장치를 제공한다.
- <37> 다른 실시예에서, 본 발명은 에너지를 용이하게 제공하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 제1 전극, 제2 전극, 제1 전극과 전자 통신하는 제1 집전기 및 제2 전극과 전자 통신하는 제2 집전기를 포함하는 배터리를 제공하는 단계를 포함하며, 제1 전극은 제1 집전기와 제2 전극 사이에 위치되어 제1 집전기로부터 제2 전극을 향하는 방향으로 증가하는 다공성을 갖는 부분을 포함한다.
- <38> 다른 장점, 신규한 특성 및 발명의 목적은 첨부된, 개략적이고 스케일을 고려하지 않은 도면을 참조하여 본 발명의 이하의 상세한 설명에 의해 더욱 명확해질 것이다. 도면에서, 다양한 도면에 도시된 각각의 동일하거나

대체로 유사한 부품은 단일 번호 또는 십진법으로 표시하였다. 명확성을 위해, 모든 도면에 모든 부품을 라벨링하지 않는다. 당해 분야의 일반적인 숙련자들이 본 발명을 이해하기 위해 본 발명의 각각의 실시예의 모든 부품을 도면에 도시할 필요는 없다.

<39> 본 발명의 양호하고 제한되지 않는 실시예가 동봉한 도면을 참조하여 예를 들어 설명될 것이다.

효 과

<40> 본 발명은 망상 경계면을 갖거나 망상화될 수 있는 구성요소를 포함하여 경계 영역이 증가되도록 한다. 증가된 경계 주연부는 이온 종류의 반응에 대해 이용가능한 지점을 증가시킨다. 망상화된 경계면의 구조를 갖는 2극 장치는 대전 및 방전 운동을 제어하고 최적화할 수 있다. 분류된 다공성 구조를 갖는 2극 장치는 반응 운동을 제어하는 확산이 변형될 수 있으므로 향상된 수송 특성을 가질 수 있다. 천공된 구조를 갖는 2극 장치는 또한 비틀림을 제거하고 확산 거리를 감소함으로써 향상된 수송 특성을 제공할 수 있다. 또한, 이온 확산 거리가 감소될 수 있으므로 종래 설계의 배터리와 비교하여 부피 또는 무게 원리상 향상된 동력을 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<41> 전기 화학적으로 활성 산화물의 본질적 수송성을 향상시키기 위해, 삼-상 다공성 전극은 비율 제한을 향상하도록 사용될 수 있다. 탄소질 전도성 첨가제 및 전해질은 전자 및 이온 전도성을 향상시키기 위해서, 저장 재료, 예를 들어, 리튬, 산화 코발트에 추가될 수 있다.

<42> 전형적으로, 미세 구조의 특징은 이러한 재료의 중요한 특성을 제어한다. 따라서, 이러한 시스템에서 구성요소의 미세 구조는 바람직한 특성을 극대화하고 바람직하지 않은 점을 최소화하도록 맞추어진다.

<43> 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 장치는 도1에서 개략적으로 묘사된다. 에너지 저장 시스템이 될 수 있는 2극 장치(10)는 일 실시예에서 LiCoO_2 /카본 혼합물을 사용할 수 있다. 일부의 경우에, 배터리 등 고체 중합체 에너지 저장 시스템은 전해질(16), 리튬 금속 양극(12) 및 음극(14)을 포함하며 제공될 수 있다. 본 발명에 따르면, 그러나 리튬 이온 배터리에 제한되지 않는 에너지 저장 장치는 액체 전해질에 기초할 수 있다. 예를 들어, 전형적인 리튬 배터리는 리튬 포일 또는 복합 탄소 양극, 리튬 소금을 갖는 액체 전해질 및 복합 음극을 갖는다. 방전 동안, 리튬 이온은 양극에서부터 음극으로 전해질을 통해 이동하여 산화물 저장 재료 사이로 끼여진다. 대전 중립을 유지하기 위해서, 전자는 외부 회로(18)를 통과하여 전자 화학적 반응을 완성하도록 구동된다. 양호하게, 전극은 전자 및 리튬 이온 모두에 대해 빠른 수송을 제공할 수 있다.

<44> 실현 에너지 및 동력 밀도는 예를 들어, 구성요소 배열 및 선별을 포함하는 시스템 디자인에 의해 전형적으로 영향을 받는다. 전형적 고성능 재충전가능한 에너지 저장 시스템은 층상 구조이고, 활성 재료, 바인더 및 전도성 첨가제의 전형적 혼합물인 복합 전극을 이용할 수 있다. 이 시스템은 유기 액체 전해질이 넘칠 수 있다. 리튬 이온 배터리에서 음극의 두께는 전형적으로 200 μm 미만이며, 고 전력 배터리에 대해서, 100 μm 미만이다. 고 에너지 밀도에 대해 저장 물질의 패키징 밀도를 최대화하기 위해서, 기공 채널(pore channel)은 비틀어지게 만들어질 수 있고 단면적이 제한될 수 있다. 비율 제한 수송 단계가 대부분의 경우 Li^+ 이온 확산으로, 복합 전극의 액체로 충전된 기공 채널을 통과한다고 여겨진다. 일반적으로 "셀 적층"은 약 250 μm 인, 두 개의 금속 포일 집전기, 양극, 분리기 및 음극이 될 수 있다.

<45> 리튬 이온 배터리는 일반적으로 본 발명의 다양한 태양을 설명하도록 이용될 것이다. 이러한 리튬 이온 2극 장치의 설명은 예시적이어서 하고 다른 시스템에 대한 본 발명의 다양한 특징 및 태양의 사용은 본 발명의 범주 내에 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, 이하에 기술된 망상, 천공되거나 제어된 다공성 구조는 1차(일회용) 및 2차(재충전가능한) 배터리에 제한되지 않는 에너지 저장 또는 에너지 변환 시스템으로 이용될 수 있다.

<46> 리튬 배터리는 리튬 이온 및 전자가 배터리의 음극에서 리튬 모재로부터 철회되도록 하여, 전극(12, 14) 사이에 포텐셜을 인가함으로써 충전될 수 있다. 리튬 이온은 음극(14)에서 양극(12)까지 양극에서 감소되도록 전해질(16)을 통해 유동한다. 방전 동안, 도1을 참조하면, 역의 현상이 발생한다; 외부 회로(18)를 통해 전자를 구동하는 전형적으로 효과적인 편리한 공정인, 리튬이 양극(12)에서 리튬 이온으로 산화될 수 있는 동안, 리튬 이온 및 전자는 음극(14)에서 리튬 모재(20)로 들어가므로, 배터리가 연결되도록 장치로 전력을 공급한다. 따라서, 배터리가 작동하는 동안, 예를 들어 리튬 이온은 전기 화학 작용을 수행하도록 몇가지 단계를 통과한다. 전형적으로, 단계는 외부 회로로 전자를 전형적으로 감소하는 2극면에서 리튬의 용해; 예를 들어, 전해질, (분리기의 기공에 잔존할 수 있으며, 전극의 기공에서 다공성 전극을 갖는) 전해질 분리를 통해 리튬 이온을 수송;

복합 음극에서 전해질 상을 통과하여 리튬 이온을 수송; 외부 회로로부터 전자를 전형적으로 수용하는 활성 음극 물질 사이로 삽입; 집전기로부터 삽입 위치까지의 전자 수송을 따라 활성 물질로 리튬 이온의 확산을 포함한다.

<47> 양극에서 리튬 용해 및 음극 전해질면에서 삽입 반응은 열적으로 활성화될 수 있고 반응 운동에 의해 일반적으로 특징지어질 수 있다. 전형적으로 전극에서 충전 변환 반응은 실내 온도에서 상대적으로 빠르게 여겨지므로 비율 제한이 필수적이지 않다. 그럼에도 불구하고, 이러한 반응은 반응의 표면적을 증가함으로써 가속될 수 있다. 삽입 물질의 입자 크기 감소는 반응률을 증가할 수 있다. 전극으로 이온 삽입은 확산에 의해 특징지어질 수 있다. 실내 온도에서 전형적 삽입 산화물에 대해, 약 1 μm 의 전형적 간격을 가로지르는, 전형적인 에너지 저장 장치에서 확산 시간은 약 10초가 될 수 있다. 특히, 확산 제한은 산화물 입자 크기를 감소함으로써 감소될 수 있지만 다른 확산 변수를 변경함으로써 처리될 수 있다.

<48> 전형적으로 분리기(16)를 가로지르는 이온 수송은 두 가지 영역, 분리기 영역(22) 및 전극 영역(24)에서 발생한다. 일반적으로 전자는 전기 화학적 반응이 발생하고, 수송 현상은 분리기의 물리적 특성에 의해 지배될 수 있다. 이러한 현상과 관련한 비율은 분리기의 물리적 특성을 설계하거나 최적화함으로써 감소될 수 있거나 분리기를 가로지르는 수송 거리를 최소화함으로써 감소될 수 있다. 후자에서, 이온 수송은 전해질로 충전된 기공 채널 또는 전극의 네트워크 구조를 통해 발생할 수 있다. 이온 수송은 예를 들어, 평균 이온 수송 통로의 비틀림에 의해 영향을 받을 수 있다. 일부 시스템에서, 이온 전류는 전자 화학 반응으로 인해 전극 깊이가 변화한다.

<49> 복합 구조(12 또는 14)에서 효과적인 이온 전도성은 감소하는 기공 부피 분율이 빠르게 감소하며, 상기 기공이 전해질로 가득차게 된다. 따라서, 일 실시예에서, 본 발명은 이온 수송을 유리하게 하거나 촉진하는 전극 구조(12 또는 14)를 제공한다. 예를 들어, 일 실시예에 따라, 본 발명은 전류의 방향에 실질적으로 평행하도록 배열된 층상 입자를 포함하는 시스템을 제공한다. 이러한 층상 미세 구조에서, 활성 물질의 부피 분율은 이온 전도성을 감소하지 않고 증가할 수 있다.

<50> 다른 실시예에 따라, 본 발명은 양극 및 음극 구조 질량이 최대화되는 반면 집전기 및 전해질 질량이 최소화되는 설계를 갖는 2극 장치(10)를 제공한다. 일 실시예에서, 확산 길이(d), 또는 전극 또는 이온이 가로지르는 통로가 최소화되며 이온 또는 전자가 노출된 경계 영역은 최대화된다.

<51> 즉, 일 실시예에서, 시스템은 경계 영역이 증가될 수 있도록 망상화될 수 있거나 망상 경계면을 갖는 구성요소 또는 구조를 포함할 수 있다. 이러한 방식으로, 증가된 경계 주연은 예를 들어, 이온의 반응을 위한 이용가능한 위치를 증가한다. 개략적으로 도시된 망상 구조를 포함하는 도3A 내지 도3D에서 많은 상이한 망상 패턴은 본 발명에 따라 이용될 수 있다. 일 실시예에서, 이하에 기술된 돌기부(또는 만입부)의 길이가 l이고 a가 폭 또는 두께일 때, 이러한 특징의 종횡비(l/a)는 변화될 수 있다. 이러한 2극 장치는 이하에 기술된 바와 같이, 다양한 방법 또는 절차에 의해서 제조될 수 있다. 도3A 내지 도3D는 다양한 망상 구조를 갖는 시스템을 도시한다. 도3A에서, 시스템(10)은 전해질 매트릭스(16)속으로 연장하며 이온 결합하는 복수개의 연장부(28)를 갖는 망상 양극(12)을 갖는다. 일 실시예에서, 음극(14)은 비망상으로 도시된다. 유사하게, 다른 실시예에 따라, 도3B는 망상 양극(12) 및 망상 음극(14)을 갖는 시스템(10)을 도시하고, 각각은 동일한 거리에서 서로로부터 분리된 돌기부(28) 및 상보적 만입부(26)를 갖는다. 양극(12) 및 음극(14)은 전해질(16)과 이온 및/또는 전자 결합될 수 있다. 도3C에서, 시스템(10)은 상보적 망상 구조(12, 14)를 가지며, 각각은 맞물리고, 망상 구조는 길이(1), 폭 또는 두께(a)를 갖는다. 도3D에서, 시스템(10)은 망상 구조(12, 14)를 가지며, 각각은 집전기(30)와 전자 결합한다. 망상 구조는 상응하는 형태의 만입부(26)로부터 분리된 거리(d)에 있는 볼록부(28)를 형성한다.

<52> 단일층 셀, 또는 적층, 고 에너지 밀도 및 동력 밀도를 갖는 다중층 셀은 평면 경계부 설계에서 동일한 물질로 달성될 수 있다. 본 발명은 재료의 동일한 배치로 구성될 수 있는 예를 들어, 방전률, 동력 밀도 등의 광범위한 특징을 갖는 시스템 또는 셀을 제공한다. 이는 유연성을 제공하고 맞춤형 가능한 또는 주문 가능한 2극 장치를 제공할 뿐만 아니라, 더욱 효과적인 설계, 원형 및 제조 시퀀스를 유도할 수 있다. 망상 경계면의 구조를 갖는 2극 장치는 대전 및 방전 운동을 제어하고 최적화하기 위해 맞춤될 수 있다.

<53> 본 발명에서, "망상 경계면" 또는 "맞물린 전극"은 각각의 전극의 최대 두께 또는 폭보다 작은 두께 또는 폭을 갖는 특징을 생산하기에 충분한, 오목부(26) 또는 돌기부(28) 및 이에 상응하는 볼록부 또는 만입부를 갖는, 노출된 표면이 망상인 형태를 갖고 양극 및 음극이 집전기 역할을 하는 경우를 포함하며, 어디든 집전기(30)에 접속될 수 있는 각각의 2극 및/또는 음극(12, 14)등의 구조를 갖는 배터리(10)에 관한 것이다. 이러한 특징은 주

기적이며 일정하게 이격되거나 비주기적 또는 불규칙할 수 있다. 구조는 서로에 대해 상보적 형태를 나타내고, 한 전극이 돌기부를 가질 때, 나머지는 유사한 형태와 치수의 만입부를 가지려 한다. 2극 및 음극은 전해질(16)의 층 또는 영역에 의해 "정합" 경계면을 따라 어디서든 분리될 수 있다. 일부 실시예에서, 특히 상보적 형태 구조를 갖는 시스템에 관해서 특히, 전해질(16) 층은 얇아질 수 있고 상대적으로 균일한 두께를 가질 수 있다.

<54> 양호하게는 양극과 음극 사이에서 전해질 또는 분리기 층의 공간적인 평균 두께가 약 100 마이크로미터 미만이고, 양호하게는 약 50 마이크로미터 미만, 더욱 양호하게는 약 25 마이크로미터 미만, 약 10 마이크로미터 미만이다. 또한 양호하게 양극 및 음극의 망상 특징이 돌기부 또는 만입부의 길이에 따른 평균 두께, 즉 약 100 마이크로미터 미만일 때, 양호하게는 약 50 마이크로미터 미만, 더욱 양호하게는 약 25 마이크로미터 미만, 약 10 마이크로미터 미만이다. 이러한 설계는 분리기, 전해질, 바인더, 전도성 첨가물 및 다른 삽입 구성요소에 의해 정상적으로 소비되는 시스템의 부피를 감소할 수 있으며, 일부 실시예에서 리튬을 저장하지 않으므로 부피 또는 무게 원칙상 배터리의 에너지 밀도를 증가한다.

<55> 이온 확산 거리가 감소될 수 있으므로, 상술된 치수를 갖는 설계는 또한 종래 설계의 배터리와 비교하여 부피 또는 무게 원리상 향상된 동력을 갖는다. 양극 및 음극의 두께가 대략 동일한 종래 층상 배터리 설계에서, 대전 또는 방전 동안 이온은 전극의 두께를 가로질러 확산해야 한다. 종래 리튬 이온 장치에서, 전극 두께는 전형적으로 약 100 내지 약 200 마이크로미터이다. 대부분의 이러한 시스템에서 전극 두께를 가로지르는 리튬 이온의 수송률은 동력을 제한한다. 전자의 수송률은 더욱 높다고 여겨지고 비율 제한은 필수적이지 않다. 본 발명에서, 리튬 이온 배터리에 적용될 때, 리튬 이온 확산 거리는 전극 두께와 동일한 값에서 망상 또는 맞물린 형상의 층 치수와 동일한 값까지 감소될 수 있다.

<56> 다른 실시예에서, 본 발명은 2극 장치의 전극 및 확산 거리를 감소하기 위하거나 확산 통로의 길이를 최소화하도록 분리기 또는 전해질 사이의 경계 영역의 증가를 제공한다. 일부 경우에, 도4에서 개략적으로 도시된 바와 같이, 본 발명은 전극(12, 14) 등에 한정된 복수개의 채널(32)을 갖는 천공 구조를 갖는 시스템(10)을 포함한다. 일 실시예에서, 복수개의 채널은 전해질 물질로 가득찰 수 있다. 이러한 구조는 확산 비틀림을 최소화함으로써 이온 확산을 향상할 수 있다. 따라서, 효과적으로 확산 길이는 감소될 수 있다. 일부 경우에, 양호한 천공 전극은 리튬 이온 배터리에서 상보적 음극으로 이용될 수 있다. 다른 실시예에서, 본 발명은 박막 배터리를 제공하며, 전극은 고체 전해질(16)로 가득찬 복수개의 채널을 갖는 무거운 단일 상 물질이 될 수 있다. 도4의 우측은 전극(14)의 a-a를 따른 단면을 도시한다. 단면은 전극(14)의 채널(32)에서 전해질(16)을 도시한다. 채널은 분리기(16)를 갖는 경계면(34)에서 전방으로부터 집전기(30) 근처에서 후방까지, 전극을 통과하고 가로질러 연장할 수 있다. 채널(32)은 전해질의 후방 및 전극의 후방 근처의 영역 사이에서 이온 결합을 제공한다. 이는 이온이 이동하는 비틀림을 제거함으로써 수송 거리를 감소하여 수송 통로를 변경한다. 도4에서 도시된 바와 같이, 원형, 사각형 또는 다각형에 제한되지 않고, 채널(32)은 다양한 단면 형상을 가질 수 있다.

<57> 본 발명은 또한 대전 또는 방전 특성이 망상 또는 상호 침투 형상의 치수를 변경함으로써 선택적으로 방향 전환될 수 있는 시스템을 또한 제공할 수 있다. 이하에 설명된 바와 같이 이러한 특징적 형상 및 치수가 쉽게 변화되도록 미세 제조는 접근하므로 재료의 종류에 의존하지 않고 시스템 특성상에 향상된 제어를 제공한다. 이는 재료 포물레이션이 전형적으로 소정의 특징을 달성하도록 실험적으로 조정된 종래의 에너지 저장 시스템과 비교하여 설계, 원형 및 제조를 향상한다. 다른 실시예에서, 본 발명은 구조에서 전류 분산에 대응하는 이온 전도성을 조정함으로써, 전극 등 상보적 구조에서, 향상된 이온 수송을 제공한다. 전극 입자에서 대전 수송 전류의 비율이 제한될 때, 전극에서 전해질에 의해 이동된 전류는 깊이에 따라 감소될 수 있다. 이러한 현상은 전극 표면 근처의 높은 이온 전도성이 전극 구조의 벌크를 향해 빠른 이온 수송을 요구하는 동안, 전해질 분리기로부터 벗어난 영역 근처의 전해질 상에 이온 전도성은 중요하지 않을 수 있음을 전형적으로 나타낸다. 따라서, 일 실시예에서 본 발명은 전극 구조의 다공성 또는 다공 밀도를 변화함으로써 향상된 수송 비율을 포함한다. 벌크 전해질을 갖는 경계면 근처에서의 전해질의 고 부피 분율은 이온 전류가 높아질 수 있는 영역에서 비율 용량을 향상하도록 이온 전도성을 향상할 수 있는 반면, 전극의 깊은 곳에서 활성화된 재료의 더 높은 분율은 고에너지 밀도를 유지하도록 한다.

<58> 본 발명은 다공성 구배(porosity gradient)가 선형, 위로 오목 및 아래로 오목한 것에 제한되지 않고, 다양한 분류된 다공성 배열을 제공한다. 예를 들어, 선형 다공성 구배를 갖는 전극은 전형적으로 한 영역에서 다른 영역으로 연속적이거나 적어도 비분리적으로 변하는 다공성을 갖는다. 예를 들어, 일 실시예에서, 전극은 전해질 근처의 전극 전방부(36)에서 0.4의 다공률이고 집전기 근처에서 전극의 후방부(38)에서 0.2의 다공률이도록 전

해질로 충전되고 선형으로 변하는 다공률을 가질 수 있다. 후방부는 집전기와 전자 통신하는 전극의 영역에 관한 것이고 전방부는 분리기 전해질에 인접하여 위치한 전극의 영역에 관한 것이다. 다른 실시예에서, 전극은 위로 오목 또는 아래로 오목 프로파일을 가질 수 있는 다공률을 갖는다.

<59> 다공률은 약 10 %에서 약 70 %까지를 평균으로 할 수 있다. 다공률이 약 80 %이상으로 매우 높다면, 골조는 구조적으로 안정적일 수 없고; 다공률이 약 10 %미만으로 매우 낮다면 동력 또는 에너지 밀도에서만 증가분이 있다. 따라서, 평균 다공률은 양호하게 약 20 % 내지 약 50 %까지이다. 다른 실시예에서, 평균 다공률은 약 30 % 내지 약 45 %까지이다. 일부 실시예에서, 전해질 또는 다른 전극을 향하는 집전기로부터 전극에서 다공성 구배는 평균 다공률로부터 적어도 약 10%, 양호하게는 적어도 약 20 %, 더욱 양호하게는 적어도 약 30 %이상에서 변화한다. 다른 실시예에서, 집전기의 질량 중심과 나머지 전극의 질량 중심을 연결하는 선에 수직인 전극의 임의의 단면에서, 다공률 변화는 약 +/-10 %, 양호하게는 약 +/-5 %, 더욱 양호하게는 약 +/-3 %, 가장 양호하게는 약 +/-1 %로 균일하다.

<60> 따라서, 시스템은 체제에서 다공성 네트워크를 갖는 구조를 가질 수 있다. 다공성 네트워크는 이온이 다공성 구조내에서 임의의 위치에서 다공성을 한정하는 공동속으로 확산되기 위해서 이온적으로 상호연결될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온은 벌크 전해질로부터 다공성 전극에서 이온적으로 상호 연결된 위치까지 확산될 수 있다.

<61> 이렇게 분류된 다공성 구배는 도5에서 그래프로 도시된다. 도5에서, 평균 다공률은 약 0.3이고, 분류된 다공성 전극 각각은 0.4의 전해질 분률에 상응하는, 전극의 정면에서 약 0.4의 다공률을 갖는다.

<62> 도5 내지 도11에 도시된 2극 시스템의 성능은 EC/DEC/LiPF₆을 갖는 전형적인 LiMnO₄ 스피넬 음극 및 MCMB 카본 또는 도2에서 개략적으로 도시된 리튬 양극 중 하나에 관한 것이다. 메조다공성 카본 마이크로비드(mesoporous carbon microbead)(MCMB) 카본 양극은 분류된 다공성 전극의 평가로 이용된다. 방전에 대해, 스피넬 음극은 Li_{0.1705}MnO₄의 초기 리튬 함유량이 추정된다. 시스템은 약 3.5 V의 컷오프(cutoff)에 대해 방전되도록 시뮬레이션된다. 음극 두께는 약 200 μ m로 추정되고; 전해질 두께는 약 52 μ m로 추정되며 양극 두께는 약 100 μ m로 추정된다. 도면에서, 다양한 구배는 0.3의 평균 다공률에 대해 도시된다.

<63> 도6은 도5에서 도시된 분류된 다공성 전극 각각에 대해 전극 깊이의 함수로서 표준화된 누적 이온 존재의 그래프를 도시한다. 분류된 다공성 전극 각각은 표면 가까이 및 전극 전체에 종래의 전극보다 누적 이온 존재가 낮게 예상된다. 도7은 도5에서 도시된 분류된 다공성 전극 각각에 대해 전극 깊이의 함수로서 표준화된 누적 포텐셜 강하의 그래프를 도시한다. 분류된 다공성 전극 각각은 전극 전체 뿐만 아니라 표면 근처에서 종래의 전극보다 더 낮은 포텐셜 강하를 갖는다. 도6 및 도7은 더 높은 동력 및 에너지 밀도로 전환하는 더 우수한 이온 수송 및 포텐셜 특성을 갖는다. 이러한 수행은 다양하게 분류된 다공성 전극에 대한 전류 밀도 및 비동력에 대한 비에너지 각각을 도시한 도8 및 도9에서 그래프로 도시될 수 있다. 도9는 종래의 전극 시스템보다 주어진 동력에서 더 많은 에너지를 공급하는 분류된 다공성 전극을 갖는 시스템을 도시한다. 또한, 다공률(전극 표면에서 전해질 분률)의 함수로서 비에너지의 그래프를 도시한 도10은, 방전 전류가 증가함에 따라 최적의 전극 분류가 낮은 다공률로부터 높은 전류 밀도에서 더욱 급한 구배로 이동하는 것을 도시한다. 이동은 특히 매우 분류된 전극에 대해서, 전극의 후방부에서 하부 이온 수송 특성이 낮고 적절한 방전률로 통일됨을 나타내는, 증가하는 전류를 갖는 전극 통일을 감소하여 유도한다고 여겨진다. 위로 오목, 아래로 오목 및 선형 구배 다공성 전극을 갖는 시스템에 대한 방전 전류 밀도의 함수로써 비에너지의 그래프를 도시하는 도11은 특히 중간 방출률 상황에서, 종래의 균일한 전극 시스템과 비교하여 더 높은 비에너지를 갖는 분류된 다공성 시스템을 도시한다.

<64> 다른 실시예에서, 전극은 전극을 따라 임의의 위치에서 약 5 %보다 적게 또는 그 이상, 양호하게는 약 10 %보다 적게 또는 그 이상, 더욱 양호하게는 약 15 %보다 적게 또는 그 이상으로 변화하는 경사를 갖는, 집전기로부터 다른 전극 또는 전해질까지 다공성 구배를 갖는다. 경사에서의 변화는 한 단계씩 또는 매끄럽게 될 수 있다.

<65> 다른 실시예에서, 구조는 매끄러운 비망상 구조의 표면적이 적어도 1.5 배이고, 양호하게는 망상 표면적이 적어도 약 2.5배이며, 더욱 양호하게는 적어도 약 3배, 더 양호하게는 적어도 4배, 가장 양호하게는 적어도 약 5배인, 표면적이 망상인 결합 표면을 갖는다.

<66> 다른 실시예에서, 망상 구조는 적어도 약 2배이며, 양호하게는 적어도 약 2.5배, 더 양호하게는 적어도 3.0배, 가장 양호하게는 적어도 약 4.0배이며 가장 양호하게는 적어도 약 5.0배인, 종횡비를 갖는다.

<67> 다른 실시예에서, 돌기부 및 만입부는 약 100 마이크로미터 미만의 평균 간격으로 분리된다. 양호하게는, 분리된 간격은 약 50 마이크로미터, 더욱 양호하게는 25 마이크로미터 미만이고, 가장 양호하게는 약 10마이크로미터

터 미만이다.

<68> 본 발명의 다른 실시예의 기능 및 장점은 이하의 실시예로부터 충분히 이해될 것이다. 다음 실시예는 본 발명의 이점을 나타내도록 의도되지만 본 발명의 전 영역을 예시화하지는 않는다.

<69> 실시예

<70> 실시예1. 연속 적층(deposition)에 의해 제공된 리튬 배터리

<71> 바인더, 선택적으로는 카본과 같은 전도성 첨가제, 및 소정의 치수 범위 내에 있는 프린트된 층에 측방향 해상도를 허용하도록 선택되는 스텐실링, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 석판 방법을 이용하여 얇은 층에 적층되도록 하는 현탁액에 대한 특성을 제공하도록 공지된 다른 첨가물을 갖는 용매 내에, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , V_2O_5 , Li_3Bi , Li_3Sb 등의 미세 분말 리튬 저장 음극, 또는 이 기술분야의 숙련자에게 공지된 다른 음극의 현탁액이 준비될 수 있다. 카본, Sn, Sb, Al, Zn, Ag, LiAl와 같은 미세 분말 리튬 저장 양극, 또는 이 기술분야의 숙련자에게 공지된 다른 양극 재료의 분리된 유사한 현탁액이 준비될 수 있다. 음극 현탁액 및 양극 현탁액은 층상으로 적층되어, 도3에서 도시되고 상술된 바와 같이 주기적이거나 비주기적 망상 구조 또는 맞물린 구조를 제공한다. 음극과 양극 사이의 전자 접촉, 단락(shorting)은 바인더의 연속적(젖은) 표면층이 건조 시에 형성되도록 용매 및 바인더 시스템을 선별함으로써, 및/또는 동일한 층 내에서 음극 패턴 및 양극 패턴이 적절히 분리되도록 층들을 적층함으로써 회피된다. 선택적으로, 바인더를 포함하고 음극 또는 양극 또는 전도성 첨가제를 포함하지 않는 제3 현탁액은 음극 패턴 및 양극 패턴의 전자 분리를 보장하도록 음극 패턴 및 양극 패턴의 경계면에 적층될 수 있다.

<72> 예를 들어, 알루미늄 또는 구리로 제조된 금속 포일 또는 미세 메쉬 집전기는 층들이 적층되는 기관으로서 이용될 수 있다. 알루미늄은 음극 화합물이 제1 연속층을 형성할 때 양호하고, 구리는 양극이 제1 연속층을 형성할 때 양호하다. 연속적 적층이 완성되고, 조립체가 건조되고, 선택적으로, 경화(consolidation)를 위해 가열된 후, 제2 집전기는 층상 배터리의 표면에 인가될 수 있다. 선택적으로, 상부 집전기는 전자 장치 제조 기술분야의 숙련자에 의해 이용된 것과 같이 패턴화된 상호 연결부를 형성하기 위해 이용된 것과 같은 기술을 이용하여 전도성 잉크로 프린트함으로써 형성된다. 선택적으로, 배터리는 이아이 듀폰 데 네모르 앤 컴파니(E.I. du pont de Nemours and Company)(윌밍톤(Willington), 델라웨어(Delaware))로부터 입수가능한 MYLAR® 막과 같은 폴리에틸렌 또는 폴리에스테르와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 절연 막 상에 적층되며, 이로부터 배터리는 결과적으로 제거되고 집전기는 양극 및 음극과의 접촉을 형성하도록 인가될 수 있다.

<73> 예를 들어, 바인더는 고체 중합체 전해질이다. 이것은 배터리에서 액체 전해질에 대한 요구를 제거하고, 일부 경우에, 액체 전해질이 배터리를 완전히 통과하여 주입되는(충진되는) 동안 조립된 장치에서 입자가 함께 단단히 결합하도록 한다. 적절한 고체 중합체 전해질의 실시예는 리튬 과염소산염 또는 리튬 트리플레이트 등 리튬 소금이 추가된 (폴리)에틸렌 옥사이드를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 치수적으로 안정하게 유지되는, 즉 전해질이 바인더를 용해하지 않는, 바인더 및 액체 전해질의 실시예는 리튬 소금이 추가되는 1 : 1의 몰비에서의 (폴리)에틸렌 디플루오라이드(PVdF) 및 에틸렌 카보네이트-디메틸 카보네이트(EC : DMC)이다.

<74> 실시예2 : 프린팅 및 코팅에 의해 제조된 배터리

<75> 음극 또는 양극 중 하나인, 망상 또는 맞물린 구조를 갖는 제1 전극은 실시예 1의 재료 및 방법을 이용하여 준비된다. 프린트된 구조의 자유 표면에서, 바인더 또는 중합체 전해질의 연속 막이 형성될 수 있다. 막은 양극 및 음극 사이에서 물리적 분리를 형성할 수 있다. 막은 프린트된 전극의 자유 표면에 대해 바인더 용액의 셀프 분리(젖음)에 의해 형성될 수 있다. 선택적으로, 표면 막은 액체 바인더 또는 전해질 용액으로 코팅한 후 건조시킴으로써, 또는 박막 재료 준비의 기술분야에서 숙련자에게 공지된 기상 증착 기술에 의해 형성될 수 있다.

<76> 액체 현탁액의 등각 코팅은 반대 전극을 생성하도록 형성된 구조에 인가될 수 있다. 후자의 만입부는 제1 전극 구조에 상보적 양식으로 채워져서, 집전기가 결과적으로 인가되는 부드럽고 평평한 외부 표면이 되게 한다. 다중 코팅은 등각 충진을 달성하도록 이용될 수 있다. 그 후, 시스템은 건조되고, 선택적으로는 경화를 위해 가열될 수 있다. 집전기는 시스템을 완성하도록 하나 또는 두 표면에 적용될 수 있다.

<77> 실시예 3 : 엠보싱 및 코팅에 의해 제조된 배터리

<78> 재료를 공식화하고 실시예 1의 방법에 의해 음극 또는 양극 중 하나인, 제1 전극의 층은 금속 포일 집전기 또는 절연막 상의 층에서 주조되고 코팅된다. 층은 예를 들어 스크린 프린팅, 테이프 캐스팅, 웨브 코팅 및 유사한

공정에 의한 두꺼운 막 공정에 적절한 유동학적 특성을 갖도록 이 기술분야의 숙련자에게 공지된 방법에 의해 공식화된다. 그 후, 제1 층의 표면은 망상 표면이 원하는 대로 치수를 갖게 하도록 다이(die)로 엠보싱된다. 이러한 형성된 표면에 대해 등각 코팅 재료 및 실시예 2에서 기술된 공정에 의해 반대 전극에 인가된다. 조립체는 건조되고, 선택적으로는 경화를 위해 가열되고, 집전기는 인가된다.

<79> 바인더 또는 전해질의 막은 엠보싱 단계 전후, 반대 전극 공식으로 코팅되기 전에 인가된다.

<80> 실시예4 : 감법 패터닝 후 충전

<81> 재료를 공식화하고 실시예 1의 방법에 의해 음극 또는 양극 중 하나인, 제1 전극의 층은 금속 포일 집전기 또는 절연막 상의 층에서 주조되고 코팅된다. 선택적으로, 전극은 금속 포일 집전기 상에 현탄액으로 주조되거나 코팅되고 저장 재료의 연속적 고체 막을 얻도록 불을 붙이거나, 또는 스퍼터링, 증발, 화학적 기상 증착과 같은 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 기상 증착 공정에 의해 고체 막으로 적층된다. 제1 전극의 층은 석판 마스크한 후, 화학적 또는 반응 이온 에칭, 레이저 제거 또는 두꺼운 막 및 박막 재료 공정에서 공지된 이러한 다른 방법에 의해, 본 발명의 망상 또는 맞물림 전극 토폴로지(topology)를 형성하도록 감법으로 패터닝되며, 즉 재료가 제거된다. 바인더 또는 전해질의 막이 패터닝된 제1 전극 상에 선택적으로 적층된 후, 실시예 3의 방법에 의해 제1 전극에서의 패터를 등각으로 충전하기 위해 반대 전극을 코팅한다.

<82> 실시예 5 : 상이한 침전에 의해 생성된 분류된 다공성 전극

<83> 유체 내의 입자의 스톱스 침강비(Stokes' settling rate)는 입자의 크기 및 형태, 입자와 입자가 침강하고 있는 유체 사이의 밀도의 차이, 및 유체 점성의 함수임이 분말 공정의 기술에서 숙련자에게 공지되어 있다. 동일한 입자 재료에 있어서, 더 작은 입자는 더 큰 입자보다 느리게 침강하려는 경향이 있고, 직경비에 대한 큰 길이의 로드, 또는 두께비에 대한 큰 폭의 플레이트와 같은 등각 입자(anisometric particle)는 동일한 부피의 등축 입자(equiaxed particle) 또는 구형보다 낮은 평균비에서 침강한다. 매우 기울어진(aspected) 입자는 동일한 재료의 등축 입자보다 낮은 패킹 밀도로 침강하려는 경향이 있음이 또한 공지되어 있다. 따라서, 분말 혼합물 또는 현탄액으로 제조된 저장 전극의 층으로 다공성 구배를 도입하는 방법은 입자 크기 및 형태의 혼합을 이용한다.

<84> 현탄액은 분말이 입자 크기 및 형태의 분포를 포함하는 음극 산화물 분말로 구성된다. 등축 입자는 등축 입자가 더 높은 스톱스 침강 속도를 갖도록 선택되는 입자 크기를 갖는 작은 판형 입자와 혼합된다. 분말은 (PVdF와 같은)바인더, (높은 표면 영역 카본과 같은)미세 전도성 첨가제, 및 주조가능한 현탄액을 생성하기 위한 용매로 공식화된다. 현탄액은 현탄액으로부터 주조된 후 몇 분에서 몇 시간내에 음극 산화물 입자의 상이한 침전을 허용하도록 공식화된다. 막은 금속 포일 집전기 또는 절연막 상에 주조되고 프린트되거나 코팅되고, 상이한 침전이 중력 하에서 발생하여, 금속 집전기에 인접한 전극의 일부에서 등축 입자의 높은 패킹 밀도 및 금속 집전기로부터 이격된 등각 입자의 낮은 패킹 밀도를 가져온다. 이는 전극에서 소정의 다공성 구배를 유도한다. 건조 후, 전극은 분리기 및 반대 전극으로 층상을 이루고 유기 액체 전해질로 주입되어서 배터리 셀을 생산한다. 선택적으로, $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 와 같은 높은 전자 전도성을 갖는 음극 산화물이 이용되고 카본 첨가제는 이용되지 않는다.

<85> 분류된 다공성 카본 양극은 스톱스 침강비가 조정되게 하는 밀도의 차이 뿐만아니라 등축 입자 형태 및 등각 입자 형태의 혼합을 갖도록 선택된 카본 입자를 이용하는 방식으로 생산된다. 일 실험에서, MCMB는 더욱 빠르게 침강하고 집전기에 인접하여 더욱 고밀도의 팩킹된 영역을 형성하는 등축 카본 입자로서 이용되고 작은 판형 입자 형태를 갖는 편상 흑연(flake graphite)은 더욱 느리게 침강하고 분리기에 인접한 더욱 낮은 팩킹된 밀도 영역을 형성하는 등각 카본 입자로서 이용된다. 다공성 구배는 입자 형태 및 편상 흑연 입자 및 MCMB의 크기의 상대적 양을 선택함으로써 조정된다.

<86> 실시예 6 : 변하기 쉬운 충전제의 상이한 침전에 의해 생산된 분류된 다공성 전극

<87> 이 실시예에서, 현탄액은 실시예5에서와 같이 주조, 프린트 또는 코팅된 전극 층을 형성하도록 이용된다. 그러나, 전극 저장 재료는 현탄액에서 가열시에 제거되는 하나 이상의 추가된 고체 재료와 혼합되며, 이에 의해 다공성을 남긴다. 따라서, 제거되는 고체 재료는 "변하기 쉬운" 기공 전구체(pore former)이다. 변하기 쉬운 기공 전구체 및 전극 저장 재료의 입자 형태, 입자 크기 및 크기 분포 및 밀도는 집전기에 인접한 더욱 고밀도로 팩킹된 저장 재료와 분리기에 인접한 더욱 저밀도로 팩킹된 저장 재료를 최종 생성물에서 제공하는 상이한 스톱스 침강비를 제공하도록 선택된다.

<88> 일 실시예에서, 저장 재료는 LiCoO_2 , $\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$, LiMnO_2 또는 LiFePO_4 와 같은 산화물 음극이다. 변하기 쉬운 기공 전구체는 음극 산화물보다 낮은 스톡스 침강비를 제공하는 입자 크기를 갖도록 선택된 MCMB이다. 현탄액은 이들 두 가지 고체들뿐만 아니라 용매 및 선택적으로는 바인더를 포함하여 준비되며, 특정 공식이 음극 산화물 및 MCMB의 상이한 침전을 허용하도록 선택된다. 현탄액은 금속 집전기 상에 주조, 프린트 또는 코팅되고 MCMB를 열분해하는 산화 분위기에서 불 붙으며, 연결된 층을 형성하도록 음극 산화물을 소결(sinter)한다. 소결된 다공성 음극 층은 일단 MCMB가 제거되면 소정의 다공성 구배를 포함한다.

<89> 다른 경우에, 변하기 쉬운 기공 전구체는 약 0도 및 800도 사이에서 녹는점을 갖는 유기물 또는 무기물의 입자로 구성된다. 현탄액의 준비 및 공정의 주조는 화합물의 녹는점 이하에서 수행된다. 결과적으로 주조, 프린트 또는 코팅된 막은 다공성 전극으로부터 증발되거나 배수되게 하는 유기물의 녹는점 이상으로 가열되어서, 소정의 다공성 구배를 남긴다.

<90> 다른 실시예에서, 변하기 쉬운 기공 전구체는 나프탈렌과 같이 높은 증기압을 갖고 녹지 않고 승화에 의해 제거되는 고체이며, 소정의 다공성 구배를 남긴다.

<91> 이 기술 분야의 숙련자는 여기에 기술된 모든 변수 및 구성이 예시적이어야 하고 실제 변수 및 구성은 본 발명의 시스템 및 방법이 사용되는 특정 적용물에 따라 좌우될 것이라고 이해할 것이다. 당해 기술 분야의 숙련자는 단지 일상적 실험을 사용하여 여기에 기술된 발명의 특정 실시예와의 많은 동등물을 인지해야 하거나 확인할 수 있다. 예를 들어, 천공된 전극에서 채널의 크기 및 선택은 단지 일상적 실험을 요구하도록 고려된다. 따라서, 상기 실시예는 단지 실시예에 의해서 표현된 것이며, 첨부된 청구범위 및 이의 동등물의 범주 내에서, 본 발명은 특별히 기술된 것 이외에 달리 실행될 수 있다고 이해된다. 본 발명은 여기에 기술된 각각의 특징, 시스템 및 방법에 관한 것이다. 또한, 둘 이상의 특징, 시스템 또는 방법의 임의의 조합은, 이러한 특징, 시스템 또는 방법이 상호 불일치하지 않더라도, 본 발명의 범주 내에 있다고 간주된다. 예를 들어, 망상 전극에서 채널의 사용 또는 천공되거나 망상의 전극을 갖는 다공성 구배의 혼합은 본 발명의 영역 내에 있다고 간주된다.

도면의 간단한 설명

<92> 도1은 본 발명에 따라 사용될 수 있는 양극/음극 시스템을 도시한 개략도이다.

<93> 도2는 모조 셀을 도시하는 본 발명의 다른 실시예를 도시하는 다른 개략도이다.

<94> 도3a 내지 3d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 다양한 망상 전극을 갖는 2극 장치를 도시하는 개략도(단면도)이다.

<95> 도4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 천공 구조를 갖는 2극 장치를 도시한 개략도이다.

<96> 도5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에서 간격의 함수로서 전해질 부피 분율을 도시한 그래프이다.

<97> 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 장치의 더 큰 다공성 구조에서 표준화된 누적 이온 존재를 예측하는 그래프이다.

<98> 도7은 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 구조의 더 큰 다공성 구조에서 표준화된 누적 포텐셜 강하를 도시한 그래프이다.

<99> 도8은 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 장치에서 전류 밀도의 함수로서 더 큰 다공성 구조의 비에너지를 도시한 그래프이다.

<100> 도9는 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 장치에서 비동력의 함수로서 비에너지를 도시한 그래프이다.

<101> 도10은 본 발명의 일 실시예에 따른 2극 장치에서 분류된 다공성 구조의 표면에서 전해질 분율의 함수로서 비에너지를 도시한 그래프이다.

<102> 도11은 본 발명의 일 실시예에 따른 분류된 다공성 구조를 갖는 2극 장치에서 방전 전류 밀도의 함수로서 비영역을 도시하는 그래프이다.

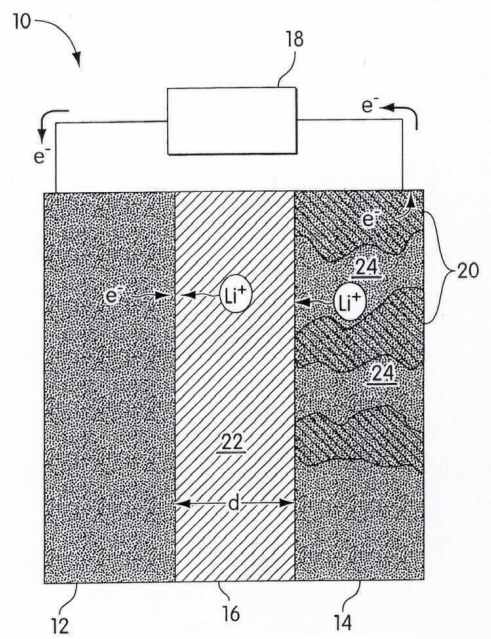
<103> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

<104> 10: 2극 장치

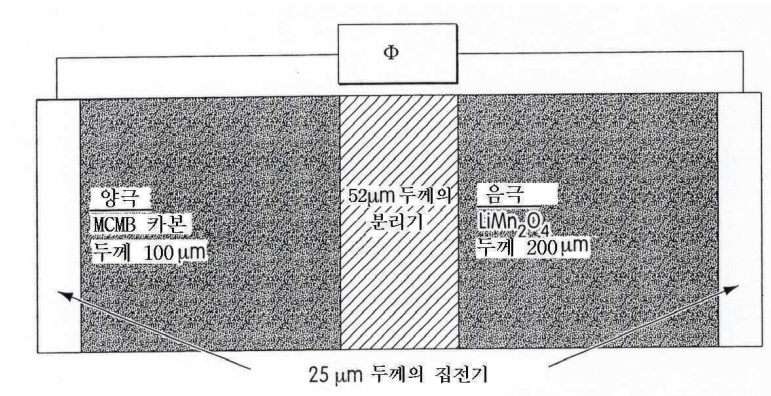
- <105> 12: 양극
- <106> 14: 음극
- <107> 16: 전해질
- <108> 18: 외부 회로
- <109> 20: 리튬 모재
- <110> 26: 만입부
- <111> 28: 돌기부
- <112> 30: 집전기
- <113> 32: 채널

도면

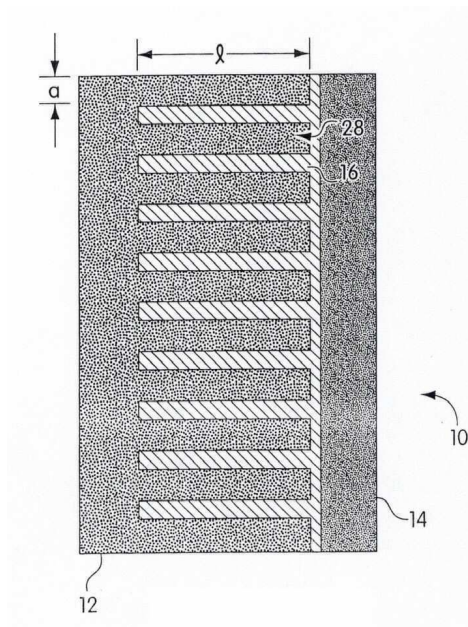
도면1



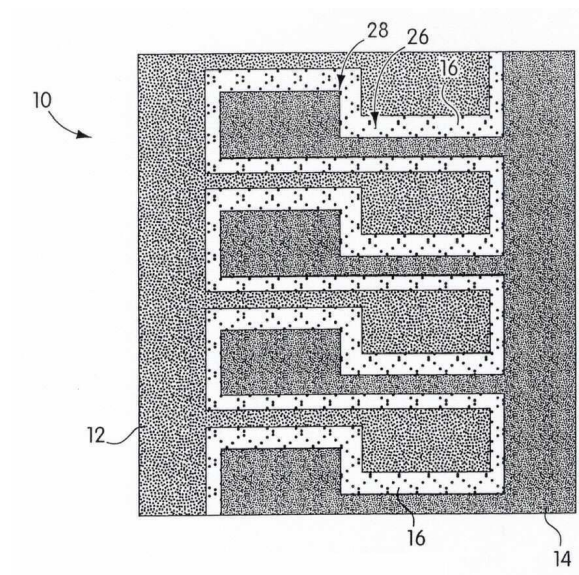
도면2



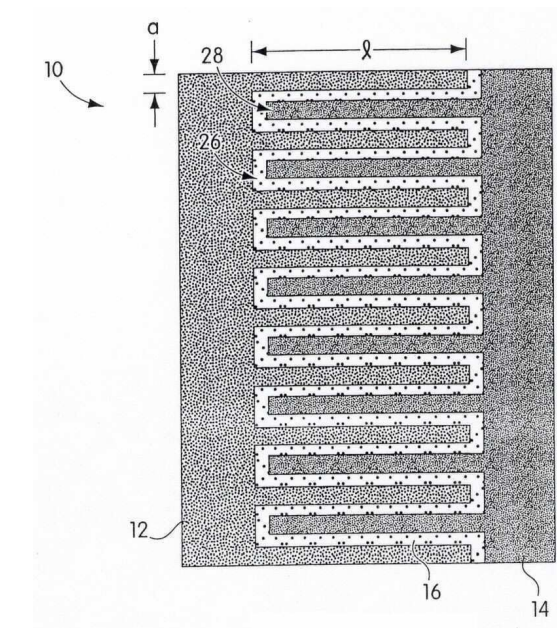
도면3a



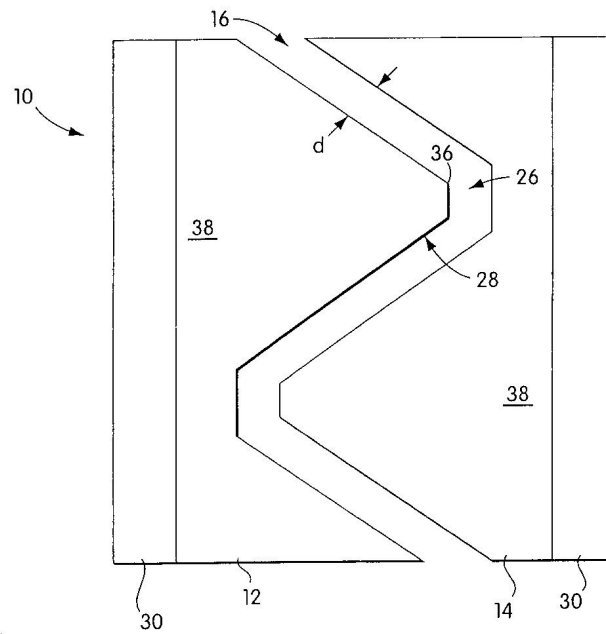
도면3b



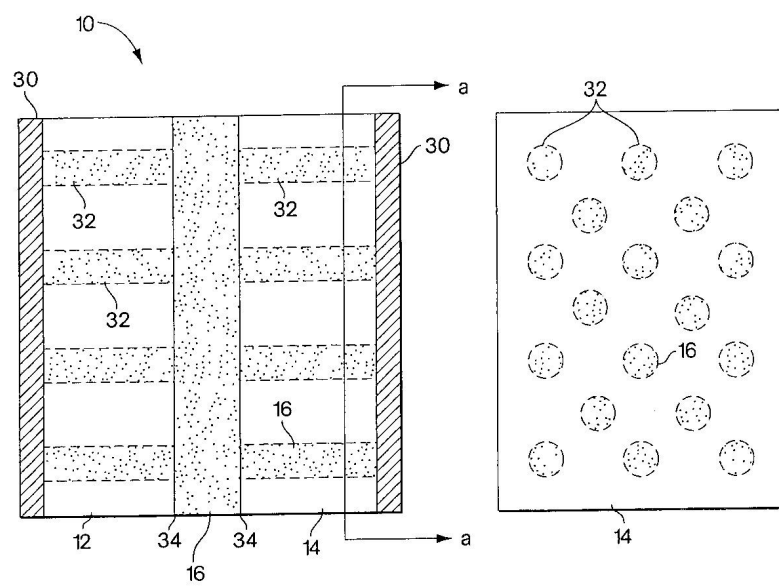
도면3c



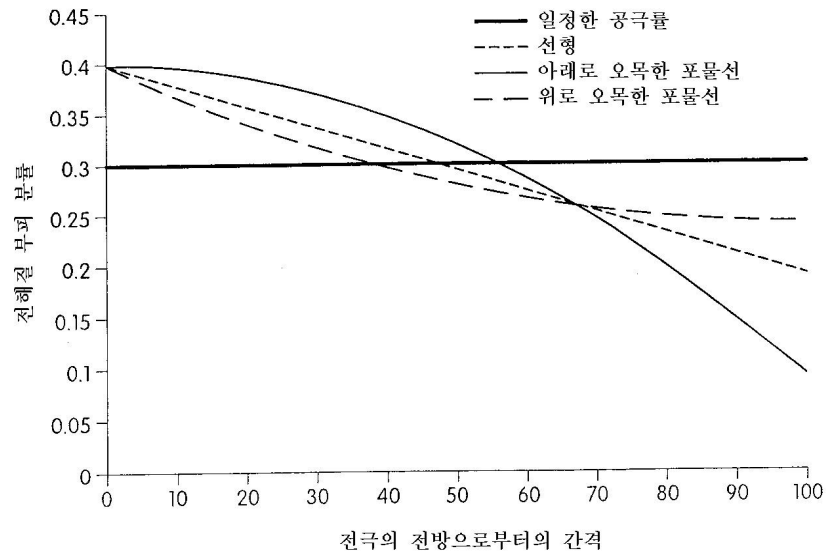
도면3d



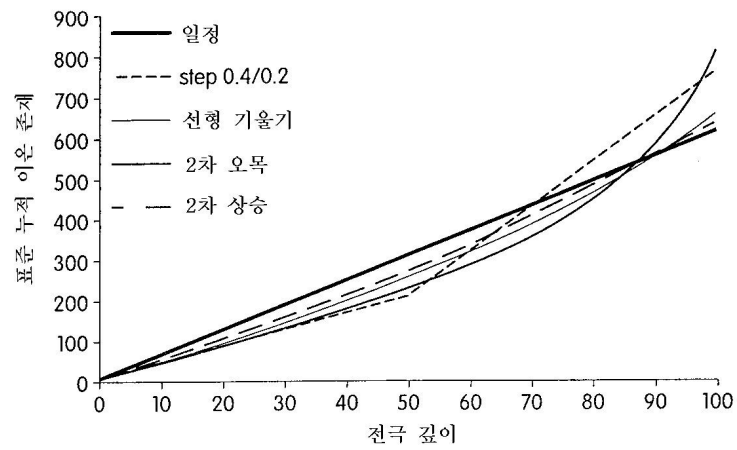
도면4



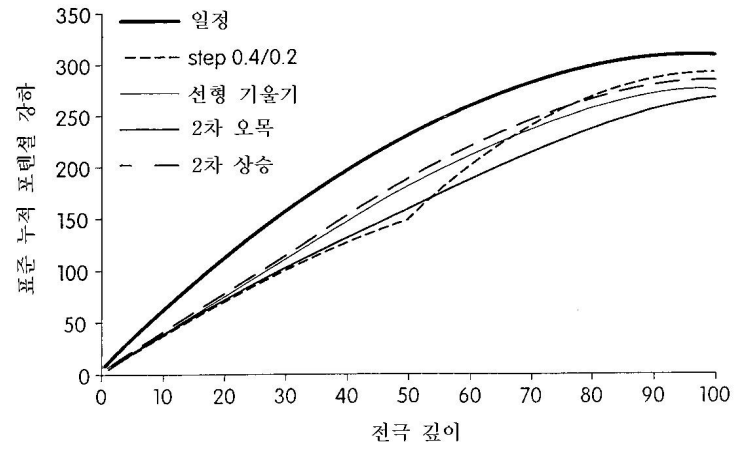
도면5



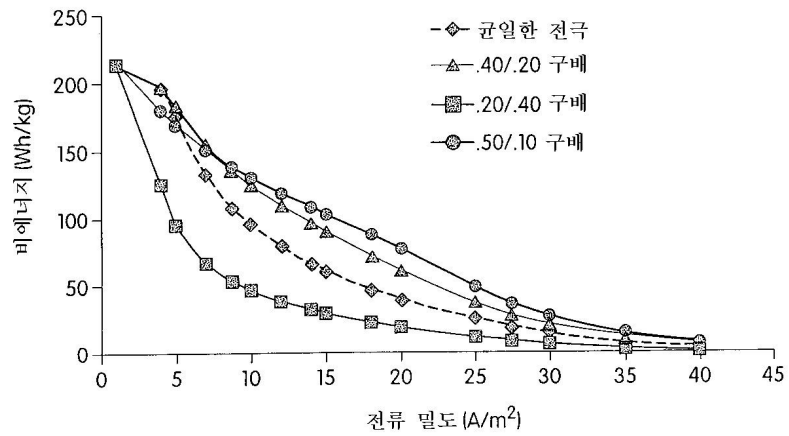
도면6



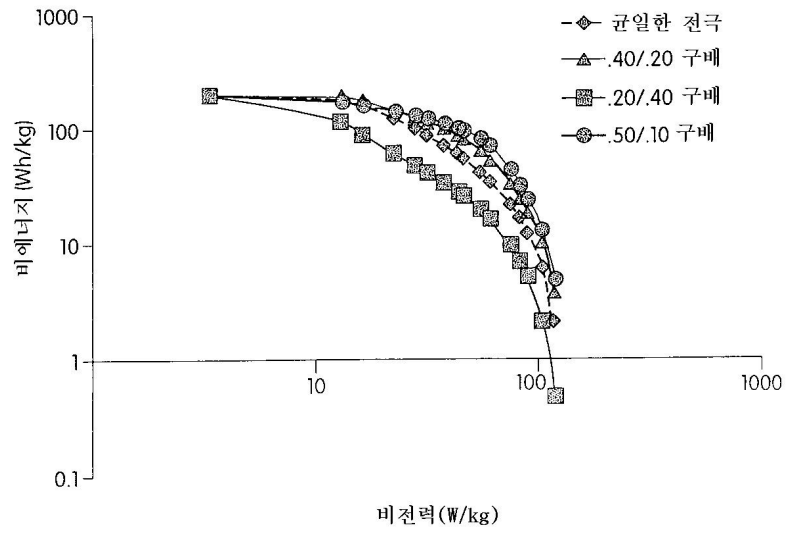
도면7



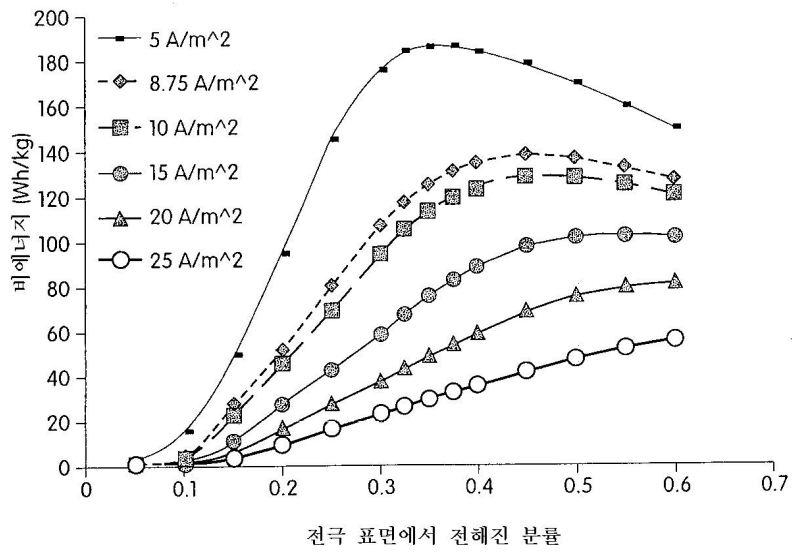
도면8



도면9



도면10



도면11

