



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0012021  
 (43) 공개일자 2013년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
 B82B 3/00 (2006.01) C23C 14/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7026806  
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월22일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년10월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/029440  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/119614  
 국제공개일자 2011년09월29일  
 (30) 우선권주장  
 61/316,104 2010년03월22일 미국(US)

(71) 출원인  
**암프리우스, 인코포레이티드**  
 미국, 캘리포니아 94089, 썬니베일, 홈볼트 코트 225  
 (72) 발명자  
**쿠이, 이**  
 미국, 캘리포니아 94305, 스탠포드, 베르니에르 플레이스 1052  
**한, 송**  
 미국, 캘리포니아 94404, 포스터 시티, 콘스티튜션 드라이브 892  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**강명구**

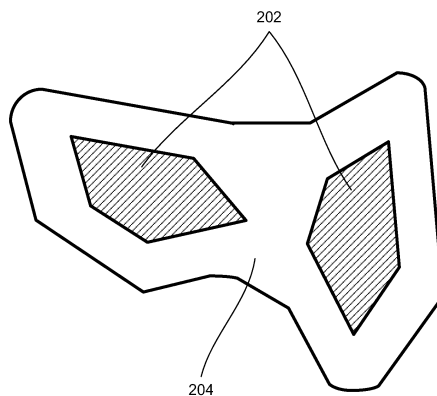
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학적 활물질 나노구조체 상호연결**

**(57) 요약**

리튬 전극 서브어셈블리, 이러한 서브어셈블리를 사용하는 리튬 이온 전지, 및 이러한 서브어셈블리를 제조하는 방법의 다양한 실시예가 제공된다. 방법은 일반적으로 전기화학적 활물질을 함유하는 나노구조체를 수용하는 단계 및 이러한 나노구조체의 적어도 일부를 상호연결시키는 단계를 포함한다. 상호연결하는 것은 1종 이상의 상호연결 물질, 예컨대 비결정질 실리콘 및/또는 금속 함유 물질을 증착하는 것을 포함한다. 상호연결하는 것은 예를 들어 층을 압축하기, 층을 가열하기, 및/또는 층을 통하여 전기 전류를 통과시키고와 같은 다양한 기술을 사용하여 나노구조체를 함유하는 층을 처리하는 것을 부가적으로 또는 대안적으로 포함할 수 있다. 이러한 방법은 1종 이상의 고용량 물질, 예컨대 실리콘, 게르마늄, 및 주석을 함유하고, 다양한 형상 또는 형태, 예컨대 나노와이어, 나노입자, 및 나노-플레이크를 갖는 나노구조체를 상호연결시키기 위하여 사용될 수 있다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**로베네스, 기른, 이.**

미국, 캘리포니아 94303, 이스트 팔로 알토, 루니  
메드 스트리트 1269

**파싱, 라이너**

미국, 캘리포니아 94941, 밀 벨리, 베이 로드 729

**델하겐, 윌리엄, 에스.**

미국, 캘리포니아 94025, 덴로 파크, 팔머 레인  
501

**베르디체프스키, 유젠, 엠.**

미국, 캘리포니아 94025, 덴로 파크, 팔머 레인  
501

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법에 있어서, 상기 방법은 전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체를 수용하는 단계; 및

비결정질 실리콘 및 게르마늄 중 적어도 하나를 상기 나노구조체 상부에 증착시켜 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결하는 단계;

를 포함하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전기화학적 활물질 실리콘, 게르마늄, 및 주석으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 나노구조체는 적어도 약 4의 평균 종횡비를 갖는 나노와이어를 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 나노와이어는 완전히 방전 상태에서 약 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 평균 횡단면 치수를 가짐을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 나노와이어는 완전히 방전된 상태에서 적어도 약 2 마이크로미터의 길이를 갖는 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 비결정질 실리콘 및 게르마늄 중 적어도 하나를 증착시키는 것은 실란을 함유하는 공정 기체를 화학 기상 증착(CVD) 챔버 내로 유동시키는 것을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 공정 기체 중의 실란의 농도는 약 1% 내지 약 20%임을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 나노구조체는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 증착하는 동안 약 200℃ 내지 700℃의 평균 온도에서 유지됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 나노구조체는 기관에 부착되고 상기 기관은 구리 포일, 스테인리스 강 포일, 니켈 포일, 및 티타늄 포일로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 나노구조체의 적어도 약 10%는 기관에 뿌리내린 것임을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서, 상기 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄의 적어도 일부분은 상기 기판상에 증착되어 상기 나노구조체에 대한 추가적인 기계적 지지 및 상기 나노구조체와 상기 기판 사이의 추가적인 전기적 연결을 제공함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 12**

제 9 항에 있어서, 상기 나노구조체는 결합체에 의해 상기 기판에 부착되며 상기 결합체는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 증착하는 동안 적어도 부분적으로 제거됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 상기 나노구조체를 압축하여 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 단계를 더욱 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 14**

제 13 항에 있어서, 압축은 상기 나노구조체가 적어도 약 200℃의 온도에서 유지되는 동안 수행됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 15**

제 13 항에 있어서, 압축은 전기 전류를 상기 나노구조체에 의해 형성된 층을 통하여 통과시키는 동안 수행됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 16**

제 13 항에 있어서, 압축은 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 증착하기 이전에 수행됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 17**

리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리에 있어서, 상기 리튬 이온 전극 서브어셈블리는

전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체; 및

상기 나노구조체 상부에 증착되어 상기 나노구조체의 적어도 일부를 전기적으로 상호연결시키는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄;

을 포함하는, 리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리.

**청구항 18**

전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체; 및

상기 나노구조체 상부에 증착되어 상기 나노구조체의 적어도 일부를 전기적으로 상호연결시키는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄;

을 포함하는 리튬 이온 전지.

**청구항 19**

리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법에 있어서, 상기 방법은

전기화학적 활물질을 포함하고 활성층을 형성하는 나노구조체를 수용하는 단계, 여기서 상기 나노구조체의 적어도 10%가 기판에 대하여 직접적으로 기판에 뿌리내린 것임; 및

상호연결 물질을 상기 활성층에 증착시켜 상기 나노구조체의 적어도 일부를 전기적으로 상호연결시키는 단계;

를 포함하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 상기 상호연결 물질은 금속 함유 물질을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서, 상기 상호연결 물질은 구리, 니켈, 철, 크롬, 알루미늄, 금, 은(silver), 주석, 인듐, 갈륨, 및 납으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 22**

제 19 항에 있어서, 상기 층을 처리하여 추가 나노구조체를 전기적으로 상호연결하고 및/또는 기존의 전기적 연결을 개선하는 단계를 더욱 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 23**

제 22 항에 있어서, 상기 층을 처리하는 것은 상기 층을 적어도 200℃까지 가열하는 것을 가열하는 것을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 24**

제 23 항에 있어서, 상기 층을 처리하는 것은 상기 층에 압력을 가하는 것을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 25**

제 22 항에 있어서, 상기 층을 처리하는 것은 상기 나노구조체와 상기 금속 함유 상호연결 물질 사이의 경계면에 금속 실리사이드를 형성하는 것을 포함함을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 26**

제 19 항에 있어서, 상기 전기화학적 활물질은 실리콘, 게르마늄, 및 주석으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 27**

리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법에 있어서, 상기 방법은 전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체를 수용하는 단계, 여기서 상기 나노구조체는 층을 형성함; 및 상기 층을 통하여 전기 전류를 통과시켜 나노구조체를 결합시키고 상기 나노구조체의 적어도 일부를 전기적으로 상호연결시키는 단계; 를 포함하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 28**

제 27 항에 있어서, 상기 전기 전류를 통과시키는 것은 상기 층이 압축되는 동안 수행됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**청구항 29**

제 27 항에 있어서, 상기 전기 전류를 통과시키는 것은 상기 나노구조체가 적어도 약 200℃의 온도에서 유지되는 동안 수행됨을 특징으로 하는, 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법.

**명세서**

**기술 분야**

**관련 출원의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2010.03.22. 출원된 미국 가특허 출원 61/316,104, "INTERCONNECTING ACTIVE MATERIAL NANOSTRUCTURES"의 이익을 주장하며, 상기 문헌은 모든 목적을 위하여 그 전체가 참고문헌으로 수록된다.

**배경 기술**

**배경**

[0004] 고용량 이차(rechargeable) 배터리에 대한 수요가 강하다. 예컨대 항공우주분야, 의료 장치, 휴대용 전자기기, 및 자동차 응용분야와 같은 많은 응용분야에서 큰 중량 용량 및/또는 체적 용량 전지가 요구된다. 리튬 이온 전극 기술은 본 분야에서 일부 개선점을 제공한다. 그렇지만, 현재, 리튬 이온 전지는 단지 372 mAh/g의 이론적 용량을 갖는 흑연을 포함하는 음극으로 주로 제조된다.

[0005] 실리콘, 게르마늄, 주석, 및 또 다른 물질은 이들의 큰 전기화학적 용량으로 인하여 매력적인 활물질이다. 예를 들어, 실리콘은 약 4200 mAh/g의 이론적 용량을 가지며, 이는 Li<sub>4.4</sub>Si 리튬화 상태에 대응한다. 그러나, 많은 이들 물질들은 상업용 리튬 이온 배터리에서 광범위하게 사용되지 않는다. 한 가지 이유는 이들 물질 중 일부가 리튬화 동안 실질적인 체적 변화를 나타낸다는 점이다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 용량까지 충전될 때 400%만큼 많이 팽창한다. 이 정도의 체적 변화는 활물질 구조에서 실질적인 응력(stress)을 발생시켜 갈라짐 및 분쇄, 전극 내 전기적 및 기계적 연결의 손실, 및 용량 쇠퇴를 야기할 수 있다.

[0006] 또한, 종래 전극은 기판상에 활물질을 지지하기 위하여 폴리머 결합제를 포함한다. 그렇지만, 대부분의 폴리머 결합제는 일부 고용량 물질의 큰 체적 변화를 수용하기에 충분히 탄성적이지 않다. 그 결과, 활물질 입자가 서로 분리되어서 집전체(current collector)가 용량 쇠퇴를 야기하는 경향이 있다. 전반적으로, 전술한 여러 단점을 최소화하는 배터리 전극 내 고용량 활물질의 개선된 응용분야에 대한 요구가 존재한다. 이러한 특징 및 또 다른 특징이 구체적인 도면을 참조하여 이하에서 더욱 설명될 것이다.

**발명의 내용**

**개요**

[0008] 리튬 전극 서브어셈블리, 이러한 서브어셈블리를 사용하는 리튬 이온 전지, 및 서브어셈블리 및 전지를 제조하는 방법의 다양한 실시예가 제공된다. 제조 방법은 일반적으로 1종 이상의 전기화학적 활물질을 함유하는 나노구조체를 수용하는 단계 및 1종 이상의 상호연결 물질을 증착시켜 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 상호연결(interconnecting)시키는 단계를 포함한다. 상호연결 물질의 예는 다양한 반도체 함유 물질 및/또는 금속 함유 물질을 포함한다. 예를 들어, 비결정질 실리콘 또는 게르마늄, 구리, 니켈, 실리콘사이드, 및 또 다른 물질이 이러한 목적을 위하여 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 나노구조체는, 예를 들어 나노구조체에 의해 형성된 층에 압력, 온도, 및/또는 전기 전류를 인가함으로써, 임의 또 다른 물질 없이 직접 상호연결된다. 이러한 기술은 실리콘, 게르마늄, 및 주석과 같은 1종 이상의 고용량 물질을 함유하는 나노구조체를 상호연결시키기 위하여 사용될 수 있다.

[0009] 일부 실시예에서, 리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리를 제조하는 방법은 전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체를 수용하는 단계 및 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 상기 나노구조체에 증착시켜 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 단계를 포함한다. 전기화학적 활물질의 예는 실리콘, 게르마늄, 주석, 및 이들의 조합을 포함한다. 또 다른 활물질이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 나노구조체는 적어도 약 4의 평균 중형비를 갖는 나노와이어를 포함한다. 이러한 나노와이어는 완전히 방전된 상태에서 약 1 나노미터 내지 2 마이크로미터 또는, 더욱 구체적으로 600 나노미터 내지 1,500 나노미터의 평균 횡단면 치수를 가질 수 있다. 일부 또는 또 다른 실시예에서, 나노와이어는 완전히 방전된 상태에서 적어도 약 10 마이크로미터의 길이를 가진다.

[0010] 일부 실시예에서, 비결정질 실리콘을 증착하는 단계는 실란을 함유하는 공정 기체를 화학 기상 증착(CVD) 챔버로 유동시키는 것을 포함한다. 공정 기체 중의 실란의 농도는 약 1% 내지 약 20%일 수 있다. 비결정질 실리콘을 증착하는 동안, 나노구조체는 약 200°C 내지 700°C의 평균 온도에서 유지될 수 있다. 상호연결 물질의 또 다른 예는 게르마늄, 알루미늄, 니켈, 구리, 티타늄, 텅스텐, 몰리브덴, 및 탄탈을 포함하며, 이들 각각은 CVD 또는

또 다른 대안적인 방법에 의해 증착될 수 있다. 이러한 물질 중 일부는 상대적 연성(ductile)일 수 있으며 및/또는 리튬화하지 않을 수 있다. 이러한 물질로부터 형성된 상호연결 구조체는 특히 중요한 상호연결 위치에서 강한 기계적 지지를 제공할 수 있다. 일반적으로, 상호연결 물질은 다양한 CVD, 물리 기상 증착(PVD), 및 원자층 증착(ALD) 기술을 사용하여 전극 제조 동안 여러 단계에서 증착될 수 있다. 예를 들어, 상호연결 물질은 활물질과 함께 증착될 수 있다. 그 대신에, 상호연결 물질은 활물질 상부의 코팅으로서 증착될 수 있다. 일부 또 다른 증착 기술은 슬러리 코팅, 용매 코팅, 또는 스프레이를 포함하며 그 후 상호연결 물질의 어닐링이 후속하여 예를 들어 실리콘사이드 또는 결합의 또 다른 유형을 형성한다.

[0011] 일부 실시예에서, 나노구조체가 기판에 부착된다. 상기 기판은 구리 포일, 스테인리스 강 포일, 니켈 포일, 및/또는 티타늄 포일일 수 있다. 기판의 또 다른 예가 또한 사용될 수 있다. 일부 실시예에서, 나노구조체의 적어도 약 10%, 적어도 약 20% 또는, 더욱 구체적으로, 적어도 약 30%, 또는 심지어 적어도 약 40% 또는 적어도 약 50%는 기판에 뿌리내린(substrate rooted) 것이다. 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄의 일부가 기판에 증착될 수 있으며 나노구조체에 추가적인 기계적 지지를 제공하고 나노구조체와 기판 사이의 추가적인 전기적 연결을 제공한다. 일부 실시예에서, 나노구조체는 결합제에 의해 기판에 부착된다. 결합제는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 증착하는 동안 적어도 부분적으로 제거될 수 있다.

[0012] 일부 실시예에서, 방법은 또한 나노구조체를 압축하여 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 단계를 포함한다. 압축은 나노구조체가 적어도 약 200°C의 온도에서 유지되는 동안 수행될 수 있다. 일부 또는 또 다른 실시예에서, 압축은 나노구조체에 의하여 형성된 층을 통하여 전기 전류를 통과시키는 동안 수행될 수 있다. 또한, 압축은 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄을 증착하기 이전 또는 이후에 수행될 수 있다.

[0013] 리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리가 또한 제공된다. 리튬 이온 전극 서브어셈블리는 나노구조체를 포함할 수 있으며, 상기 나노구조체는, 상기 나노구조체 상에 증착되고 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄 및 전기화학적 활물질을 포함한다. 유사하게, 나노구조체를 포함하는 리튬 이온 전지가 제공되는데, 상기 나노구조체는, 상기 나노구조체 상에 증착되고 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 비결정질 실리콘 및/또는 게르마늄 및 전기화학적 활물질을 포함한다.

[0014] 일부 실시예에서, 리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법은, 전기화학적 활물질을 포함하고 활성층을 형성하는 나노구조체를 수용하는 단계, 여기서 상기 나노구조체의 적어도 10%는 기판에 대하여 직접적으로 기판에 뿌리내린 것임; 및 상호연결 물질을 상기 활성층 상에 증착시켜 상기 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 단계;를 포함한다. 또 다른 실시예에서, 기판과 직접 접촉하는 나노구조체의 단편은 상당히 적다. 이러한 실시예에서, 나노구조체는 상호연결된 전극층을 형성하고, 이러한 층은 전체적으로 기판과 직접 접촉하는 한편 상기 층 내의 대부분의 나노구조체는 기판과 단지 간접적인 접촉을 하게 된다. 상호연결 물질은 금속 함유 물질을 포함할 수 있다. 일부 구체 예는 구리, 니켈, 철, 크롬, 알루미늄, 금, 은(silver), 주석, 인듐, 갈륨, 납, 및 이들의 다양한 조합을 포함한다. 이러한 물질은 염(salt)으로서 제공될 수도 있다. 상기 방법은 또한 상기 층을 처리하여 추가 나노구조체를 전기적으로 상호연결시키거나 및/또는 기존의 전기적 연결을 개선하는 것을 포함할 수 있다. 일부 처리 예는 상기 층을 적어도 200°C까지 가열하는 것, 상기 층 상에 압력을 인가하는 것, 및/또는 상기 나노구조체와 상기 금속 함유 상호연결 물질의 경계면에서 금속 실리콘사이드를 형성하는 것을 포함한다. 전기화학적 활물질의 일부 예는 실리콘, 게르마늄, 및 주석을 포함한다.

[0015] 리튬 이온 전지에서 사용을 위한 리튬 이온 전극 서브어셈블리 제조 방법이 또한 제공되며, 상기 방법은 전기화학적 활물질을 포함하는 나노구조체를 수용하는 단계, 여기서 상기 나노구조체는 층을 형성함; 및 전기 전류를 상기 층을 통하여 통과시켜 나노구조체를 결합시키고 나노구조체의 적어도 일부분을 전기적으로 상호연결시키는 단계;를 포함한다. 전기 전류는 상기 층이 압축되는 동안 통과될 수 있다. 동일한 또는 또 다른 실시예에서, 전기 전류는 나노구조체가 적어도 약 200°C의 온도에서 유지되는 동안 통과될 수 있다.

[0016] 이러한 특징 및 또 다른 특징이 구체적인 도면을 참조하여 이하에서 더욱 설명될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] **도면의 간단한 설명**

도 1은 일부 실시예에 따라, 적어도 부분적으로 상호연결된 나노구조체를 갖는 리튬 이온 전극 서브어셈블리를

제조하는 일반적인 방법을 나타내는 공정 흐름도이다.

도 2는 일부 실시예에 따라, 나노구조체 상에 증착된 실리콘 함유 물질의 층을 갖는 2개의 나노구조체를 나타내며, 상기 실리콘 함유 물질의 층은 상기 2개의 나노구조체를 상호연결시킨다.

도 3은 일부 실시예에 따라, 상호연결 물질의 증착 이후 2개의 나노구조체 및 상호연결 물질 입자를 나타낸다.

도 4는 일부 실시예에 따라, 1회 이상의 증착-이후 처리 작업을 수행한 이후 2개의 나노구조체 및 개질된 상호연결 물질 입자를 나타낸다.

도 5A-B는 일부 구체 예에 따르는 예시적인 전극 배열의 개략적인 평면도 및 측면도이다.

도 6A-B는 일부 구체 예에 따르는 예시적인 둥근 권취형 전지의 개략적인 평면도 및 사시도이다.

도 7은 일부 구체 예에 따르는 예시적인 각기동형 권취형 전지의 개략적인 평면도이다.

도 8A-B는 일부 구체 예에 따르는 전극 및 분리막 시트의 예시적인 스택의 개략적인 평면도 및 사시도이다.

도 9는 구체 예에 따르는 권취형 전지의 예의 개략적인 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### [0018] 예시적인 실시예의 상세한 설명

[0019] 이하의 설명에서, 본 발명의 충분한 이해를 제공하기 위하여 여러 구체적인 상세사항이 제시된다. 본 발명은 이러한 구체적인 상세사항의 전부 또는 일부가 없는 경우에도 실시될 수 있다. 또 다른 경우에서, 본 발명을 불필요하게 불명확하게 하지 않기 위하여, 잘 알려진 공정 작업은 상세하게 설명하지 않았다. 본 발명을 특정한 구체 예와 관련하여 설명하지만, 이는 본 발명을 이러한 구체 예로 한정하고자 하는 의도가 아님을 이해할 것이다.

[0020] 나노구조체, 특히 나노와이어는 배터리 적용분야에 대한 잠재적인 신규 물질이다. 고용량 전극 활물질이 나노구조체로서 전개될 수 있으며 분쇄, 나노구조체 사이에서의 전기적 및 기계적 접촉, 및 또 다른 이유로 인한 배터리 성능의 희생 없이 사용될 수 있음이 제안되어왔다. 예컨대 실리콘에서 관찰되는 바와 같은 리튬화 동안의 주요 팽창이 작은 크기로 인하여 일부 나노구조체의 구조적 완결성을 악화시키지 않는다. 구체적으로, 적어도 하나의 나노-규모 치수가 팽창을 위해 활용가능하며, 팽창 및 수축 동안의 응력이 팽창 및 수축의 작은 규모 때문에 갈라짐 수준에 도달하지 않을 수 있다. 나노구조체의 예는 나노입자, 나노와이어, 나노섬유, 나노로드(nanorod), 나노-플레이크(nano-flake), 및 또 다른 많은 나노 형상 또는 형태를 포함한다. 일반적으로, 나노구조체의 적어도 하나의 치수는 약 1 마이크로미터 미만이며, 예를 들면 나노-플레이크의 두께가 그러하다. 종종 2개 또는 그 이상의 치수가 약 1 마이크로미터 미만이며, 예를 들면 나노와이어의 횡단면 또는 나노입자의 3개의 모든 치수가 그러하다.

[0021] 나노와이어는 나머지 2개보다 더 큰 하나의 주된 치수를 가진다. 이에 따라, 나노와이어는 1 초과, 전형적으로 적어도 약 2 및 더욱 흔히 적어도 약 4의 종횡비를 가진다. 나노와이어는 또 다른 전극 성분, 예컨대 기관 또는 또 다른 나노구조체에 연결하기 위하여 자신의 주된 치수를 사용할 수 있다. 일부 실시예에서, 나노와이어는 기관에 뿌리내린 것(substrate rooted)이며, 이에 따라 한쪽 끝단 또는 일부 또 다른 부분은 기관과 접촉한다. 기관에-뿌리내린 끝단(substrate-rooted end)을 갖는 나노구조체는 또한 말단-뿌리내린(terminally rooted) 나노구조체로 불린다. 특정 실시예에서, 활성층 내 적어도 50% 나노구조체가 기관에 뿌리내린 것이거나 또는 말단-뿌리내린 것이다. 말단-뿌리내린 나노와이어의 이러한 큰 비율을 달성하기 위하여, 뿌리내림(rooting)은 나노구조체의 초기 형성(즉, 성장) 동안 발생해야 한다는 점에 주목하라. 또 다른 실시예에서, 기관에 뿌리내린 나노구조체의 단편은 약 10% 내지 50%이다. 이러한 단편(fraction)은 상업적으로 생존할 수 있는 용량 수준을 달성하기에 충분한 활물질 로딩을 갖는 나노구조체(즉, 전극 층)의 상호연결된 네트워크를 형성하기에 충분하다고 여겨진다. 더 높은 기관에-뿌리내린 단편은 더 낮은 용량(즉, 더 얇은 전극 층)에 대응할 수 있거나 또는 동일한 용량을 달성하기 위하여 더 긴 나노와이어를 요구할 수 있다. 환언하면, 상호연결된 네트워크(즉, 전극 층)의 소정의 두께가 단위 면적당 소정의 용량을 달성하기 위해 필요하다. 최대 20-25 마이크로미터의 전형적인 나노와이어 길이가 상업적으로 생존가능한 용량을 제공하기에 충분하지 않을 수도 있으며 더 두꺼운 상호연결된 네트워크가 요구된다. 이러한 더 두꺼운 네트워크는 기관에 직접적으로 연결되지 않는 많은 나노구조체를 유발한다. 여러 교환(trade-off)은 나노와이어의 길이, 나노와이어의 방향성, 기관에 뿌리내린 나노와이어의 단편, 및 전극 설계를 제한하거나 제한하지 않을 수 있는 용량 상에 존재한다. 나노와이어의 나머지 2개 치수가 작으

며 확장을 위하여 활용가능한 활성층 내 인접하는 공극 공간이 존재하므로, 리튬화 동안 나노와이어 내에서 생성된 내부 응력은 또한 작으며, 더 큰 구조체에서 일어나는 것과 달리 나노와이어를 파괴하지 않는다. 환원하면, 나노와이어의 2개의 치수는 대응하는 갈라짐 수준 미만으로 유지되며, 이는 사용된 화합물, 형성, 및 또 다른 파라미터에 의존한다. 일부 실시예에서, 나노구조체의 평균 횡단면 치수는 완전히 방전된 상태에서 평균 약 1 나노미터 내지 2,000 나노미터이며, 더욱 구체적으로는 약 600 나노미터 내지 1,500 나노미터이다. 상호연결 구조체의 크기는 약 10 나노미터 내지 1,000 나노미터일 수 있다. 동시에, 나노와이어의 주된 치수는 실질적으로 더 클 수 있는데, 예컨대 전술한 특성을 희생하지 않으면서, 완전히 방전된 상태에서 평균적으로 적어도 약 10 마이크로미터일 수 있다. 이에 따라, 높은-종횡비 나노와이어는 전극 표면의 단위면적당 상대적으로 큰 용량(및 물질 로딩)을 허용하는 장점을 가진다.

[0022] 나노구조체는 전지의 전반적인 성능에 기여하기 위하여 전지 전기 단자 중 하나에 전기적으로 연결될 필요가 있다. 전도성 기관, 예컨대 구리, 니켈, 스테인리스 강, 또는 알루미늄 포일은 활물질과 전지 단자 사이의 전기 전도체로서 그리고 종종 기계적 지지체로서 사용될 수 있다. 이러한 실시예에서, 나노구조체는 기관의 한쪽 또는 양쪽 면 모두에 배치될 수 있다. 나노구조체는 기관과의 직접적인 접촉(예컨대, 기관에 뿌리내린 나노와이어) 또는 간접적인 접촉(예컨대, 활물질, 전도성 첨가제를 함유하는 또 다른 나노구조체를 통한 접촉)에 의해 기관과의 전기적 연결을 형성할 수 있다.

[0023] 본 문헌의 목적을 위하여, 나노구조체의 적어도 일부분에서 새로운 전기적 연결을 형성하거나 또는 기존의 것을 강화시키는 기술에 의하여 "상호연결된 나노구조체"가 형성된다. 상호연결된 나노구조체는 활성층 내에 배치될 수 있다. 이러한 기술은 또한, 일부 나노구조체와 기관 사이에 새로운 전기적 연결을 형성하는 것을 포함할 수도 있으며, 이미 존재하는 경우 기존의 연결을 강화시키는 것을 포함할 수도 있다. 상호연결하는 것은 나노구조체들 사이 및/또는 나노구조체와 기관 사이의 새로운 기계적 결합을 달성하는 것 및/또는 기존의 기계적 결합을 강화시키는 것을 포함할 수도 있다. 상호연결은 직접적인 것(예컨대, 2개의 나노구조체가 서로 직접적으로 전기적 접촉을 함) 또는 간접적인 것(예컨대, 2개의 나노구조체가 하나 이상의 상호연결 물질 구조체를 통하여 연결됨)일 수 있다. 일부 실시예에서, 물리적 및 전도성 결합이 나노구조체들 사이에 및/또는 나노구조체와 기관 사이에 형성된다. 이러한 실시예 및 또 다른 실시예가 지금부터 더욱 상세하게 설명될 것이다.

[0024] 도 1은 일부 실시예에 따라, 리튬 이온 전지에서 사용 용도이며 적어도 부분적으로 상호연결된 나노구조체를 갖는 리튬 이온 전극 서브어셈블리의 일반적인 제조 방법에 대응하는 공정 흐름도이다. 공정(100)은 작업(102)에서 전기화학적 활물질을 함유하는 나노구조체를 수용하는 것으로 시작될 수 있다. 일부 실시예에서, 나노구조체는 실리콘 함유 물질, 예컨대 결정질 및/또는 비결정질 실리콘, 게르마늄 함유 물질, 및/또는 주석 함유 물질을 포함할 수 있다. 또 다른 활물질 예가 이하에서 설명된다. 나노구조체는 반드시 전기화학적으로 활성일 필요가 없는 또 다른 물질을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 나노구조체는 상호연결을 강화시킬 수 있는 물질을 포함할 수도 있다.

[0025] 일부 구체적인 실시예에서, 기저 나노구조체는 활물질을 실질적으로 함유하지 않거나 또는 전반적인 전극 용량에 대한 이러한 활물질의 기여가 최소일 수 있다. 예를 들어, 기저 나노구조체는 니켈 실리사이드를 포함할 수 있다. 이러한 구조체는 추후에 실질적으로 모든 용량을 전극에 제공하는 하나 이상의 활물질과 상호연결된다. 예를 들어, 비결정질 실리콘이 니켈 실리사이드 구조체 상부에 증착될 수 있다. 일반적으로, 니켈 실리사이드 기저 구조체는 전반적인 전지 용량에 대하여 상당한 기여를 하지 않을 것이다. 순환 체계는 이러한 기저 구조체 내에서 리튬화가 거의 또는 전혀 일어나지 않도록 설계될 수 있다. 이러한 제한된 리튬화 특성은 예를 들어 기저 구조체를 최초 형태로 유지하고 기관에 대한 이러한 구조체의 부착을 유지하기 위하여 사용될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 기저 나노구조체의 용량 기여도는 적어도 약 10% 또는, 더욱 구체적으로, 적어도 약 25%, 또는 심지어 적어도 약 50% 또는 심지어 적어도 약 75%일 수 있다. 한 가지 이러한 실시예는, 증기-액체-고체(vapor-liquid-solid, VLS) 성장 기술을 사용하여 형성될 수 있으며 추후 예를 들어 CVD 기술을 사용하여 실리콘 나노와이어 상부에 증착된 비결정질 실리콘 층에 의해 코팅되고 상호연결되는 실리콘 나노와이어를 포함한다.

[0026] 복수의 물질이 나노구조체 내에 존재하는 경우, 이러한 물질은 다양한 방식으로 분포될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 물질은 나노구조체 공간 전반에, 예컨대 나노와이어의 지금과 같은 횡단면 치수에 걸쳐 고르게 분포될 수 있다. 분포에 후속하여 일정한 프로파일(예컨대, 점진적 분포)이 뒤따를 수 있다. 예를 들어, 상호연결을 강화하는 물질은 원하는 SEI 층 조성물의 형성을 돕거나, 및/또는 나노구조체의 표면 근처에 위치할 수 있는 또 다른 표면 특성을 제공한다. 또한, 복수의 물질은 코어-셸 유사 구조체를 형성할 수 있으며, 이는 2010.05.25. 출원된 Cui et al.의 미국 특허 출원 12/787,168, 명칭 "CORE-SHELL HIGH CAPACITY NANO WIRES FOR BATTERY

ELECTRODES"에 더욱 기재되어 있으며, 이는 코어-셀 구조체를 설명하는 목적을 위하여 그 전체가 참조문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0027] 작업(102)에서 수용된 나노구조체는 이미 활성층 형태일 수 있다. 이러한 실시예에서, 공정은 작업(104)을 포함하지 않는다. 나노구조체는 기판, 결합제, 및 또 다른 수단에 의해 활성층에 함께 고정될 수 있다. 기판의 예는 구리 포일, 스테인리스 강 포일, 니켈 포일, 및 티타늄 포일을 포함한다. 또 다른 기판 예가 이하에서 나열된다. 일부 실시예에서, 나노구조체는 기판에 뿌리내린 것이며, 이는 2009.05.07. 출원된 미국 특허 출원 12/437,529, 명칭 "ELECTRODE INCLUDING NANOSTRUCTURES FOR RECHARGEABLE CELLS"에 더욱 기재되며, 이는 기판에 뿌리내린 구조체를 설명하는 목적을 위해 그 전체가 참조문헌으로 본 명세서에 수록된다. 기판에 뿌리내린 나노구조체는 결합제 없이 기판과 직접적인 결합을 형성한다. 또 다른 기판에 뿌리내리지 않은(non-substrate rooted) 실시예에서, 나노구조체는 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 및 폴리아크릴산(PAA)과 같은 결합제에 의해 기판에 고정되거나 및/또는 기판에 부착될 수 있다. 결합제는 추후 활성층으로부터 부분적으로 또는 완전하게 제거될 수 있다.

[0028] 또 다른 실시예에서, 수용된 나노구조체는 활성층 내에 배치되지 않으며, 공정(100)은 작업(104)에서 활성층의 형성을 진행할 수 있다. 예를 들어, 나노구조체는 초기에 성긴 형태(loose form), 예컨대 분말일 수 있다. 이러한 나노구조체는 전기방사(electrospinning), 화학 에칭, 열 또는 화학적 환원/전환(reduction/conversion), 자유막(free-standing) CVD (예컨대, 유동층 반응기 내에서), PVD, 용액 기반 합성, 또는 또 다른 적절한 제조 기법에 의해 생성될 수 있다. 일부 나노구조체는 여러 공급처에서 시판중이다. 예를 들어, 실리콘 나노로드(nanorod)는 캘리포니아, 로스앤젤레스의 American Elements 사 (예컨대, 제조 코드 SI-M-01-NR)가 시판중이다. 작업(104)에서 활성층을 형성하는 것은 나노구조체를 슬러리로 혼합시키는 것을 포함할 수 있으며, 이는 폴리머 결합제, 예컨대 PVDF를 함유할 수 있다. 결합제 및/또는 또 다른 물질은 나노구조체를 활성층 내에 영구적으로 또는 일시적으로 (예컨대, 상호연결 작업 자체가 영구적 결합을 달성할 때까지) 보유시키는 돕는다. 이하에서 설명되는 상호연결 작업 동안 달성된 결합은 전형적인 결합체가 활성층 내 활물질 구조체에 제공하는 지지(support)와 구별가능하다는 점에 주목하여야 한다. 이러한 상호연결 작업 동안 또는 이후에 달성된 결합은 일부 실시예에서, 화학 결합 및/또는 금속 결합(metallurgical bond)을 특징으로 할 수 있다. 이러한 결합은 상호연결된 나노구조체에 기계적 지지를 제공하는 것에 부가하여 일반적으로 전기적으로 전도성이다. 일부 실시예에서, 결합제는 추후 활성층으로부터 적어도 부분적으로 제거되어 나노구조체의 추가 팽창을 가능하게 하고 이온 전달 경로를 제공한다. 결합제의 완전한 또는 부분적인 제거는 또한 또 다른 구조체 사이, 예컨대 코팅된 실리콘 구조체와 활성 실리콘 입자 사이에서의 전기적 접촉 및 접촉을 개선할 수도 있다. 나노구조체 사이의 결합은 지지 및 전기적 상호연결을 위하여 사용된다. 슬러리가 그 후 기판 상에 증착되고 건조될 수 있다. 그 대신에, 나노구조체는 기판 또는 임의의 또 다른 지지 표면에 배치되고 중력, 반데르발스 힘, 정전기장, 전자기장, 표면 장력(예컨대, 슬러리), 또는 또 다른 수단에 의해 해당 표면에 임시로 고정될 수 있다. 작업(104) 또는 또 다른 작업에서 형성된 활성층이 후속 공정에서 개질될 수 있음에 주목하여야 한다. 예를 들어, 최초 형성된 활성층은 이하에서 설명하듯이 압축 이후 더 얇아질 수 있다.

[0029] 전체 공정(100)은 작업(106)에서 나노구조체를 상호연결시키는 것으로 계속된다. 상호연결시키는 것은 1종 이상의 상호연결 물질을 첨가하는 것을 포함할 수 있으며, 이는 상호연결 작업 동안 또는 이전에 활성층 내로 도입될 수 있다. 일부 실시예에서, 상호연결 물질의 증착은 필요한 상호연결을 달성하기에 충분하며, 작업(106)을 완료하기 위한 추가 공정이 요구되지 않는다. 또 다른 실시예에서, 증착에 후속하여 하나 이상의 결합 기법을 수행하는 것이 뒤따른다. 또 다른 실시예에서, 상호연결은 어떠한 상호연결 물질도 없이 수행될 수 있는데, 즉 나노구조체들 사이 및/또는 나노구조체와 기판 사이에 직접적인 결합을 형성한다. 일부 실시예에서, 활성층의 형성 및 나노구조체의 상호연결은 동시에 수행될 수 있다. 예를 들어, 나노구조체의 집합체(collection)가 이들 구조체를 압축시킴으로써 활성층 내에 형성될 수 있으며, 또한 이러한 집합체는 나노구조체 사이의 일부 결합을 형성한다. 이러한 예가 지금부터 더욱 상세하게 설명될 것이다.

[0030] 전술한 바와 같이, 상호연결 작업은 1종 이상의 상호연결 물질, 예컨대 실리콘 함유 물질(예컨대, 비결정질 실리콘), 탄소 함유 물질(예컨대, 분해된 결합체로부터), 게르마늄(이는 여러 원치않는 화학종, 예를 들어 실리사이드의 형성을 감소 또는 제거할 수 있는 더 낮은 증착 온도를 가능하게 함), 또는 금속 함유 물질(예컨대, 구리 입자)을 증착하는 것을 포함할 수 있다. 증착 기술은 입자의 기계적 분배, 전기화학적 도금, 화학 기상 증착(CVD), 스퍼터링, 물리 기상 증착(PVD), 화학적 응축, 및 또 다른 증착 기술을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 상호연결 물질을 증착하는 것은 충분한 전기적 연결을 달성하며 나노구조체를 상호연결시키기 위한 또 다른 증착-이후 공정이 요구되지 않는다. 도 2는 층(204)의 예를 나타내는데 상기 층은 상호연결 물질의 증착 동안

나노구조체(202) 상에 형성될 수 있다. 도면에 제시되듯이, 층(204)은 2개의 입자를 상호연결시킨다. 한 가지 특정 예는 이하에서 더욱 설명되듯이 CVD를 사용하여 실리콘 함유 물질을 증착하는 것이다.

[0031] 또 다른 실시예에서, 추가적인 공정 단계가 상호연결 물질을 증착한 이후에 수행된다. 이러한 증착-이후 단계는 새로운 연결을 형성하거나 및/또는 기존의 연결을 강화하기 위하여 요구되며 작업(108)의 일부로서 간주되며 한편 다수의 별도 공정 단계가 작업(108)에 포함될 수 있다. 상호연결 물질은 활성층이 형성되기 이전 또는 이후에 활성층 내에 도입될 수 있다. 예를 들어, 성긴(loose) 나노구조체를 상호연결 물질 입자와 혼합할 수 있다. 상호연결 물질 입자는 여러 형상, 예컨대 와이어, 로드(rod), 필라멘트, 메쉬, 발포체, 등을 취할 수 있다. 이러한 혼합물은 그 후 예를 들어 작업(104)에서 활성층으로 형성될 수 있다. 상호연결 물질이 상기 층이 형성된 이후 도입되는 경우, 활성층은 물질이 상기 층을 침투하는 것을 허용하는 충분한 공극(즉, 공극 부피 대 전체 부피의 비율)을 가질 수 있다. 도 3은 2개의 나노구조체(302)와 상호연결 물질 입자(304)를 포함하는 배치를 나타내며, 이는 일부 실시예에 따라 상호연결 물질을 증착한 이후에 존재할 수 있다. 예를 들어 도 3에 도시된 바와 같이 일부 접촉이 증착 이후에 나노구조체(302) 사이에 존재할 수 있으나, 이러한 접촉은 배터리 수명 전망에 대하여 적절하지 않다. 또한 많은 나노구조체가 또 다른 나노구조체 및/또는 기판으로부터 전기적으로 단절되어 잔존할 수 있다.

[0032] 이에 따라, 나노구조체와 1종 이상의 상호연결 물질을 함유하는 활성층은 활성층 내의 충분한 상호연결 정도(예컨대, 특정한 전도도 및/또는 기계적 강도)를 달성하기 위하여 작업(106)에서 더욱 처리될 필요가 있을 수 있다. 가열, 압축, 및 전기 전류 통과와 같은 다양한 기술이 사용될 수 있다. 이들 기술 중의 선택은 부분적으로 나노구조체 물질 및 상호연결 물질뿐만 아니라 또 다른 요인에 의존한다. 예를 들어, 금속 입자가 상호연결을 위하여 사용되는 경우, 이러한 입자를 용융시키고 용융 금속을 나노구조체 주변에 유동시키거나 및/또는 인접하는 나노구조체와 융합 또는 합금시키기 위하여 상기 층을 가열할 수 있다.

[0033] 일부 실시예에서, 금속은 나노구조체와의 상호연결 합금을 형성하거나, 또는 일부 경우에 실리콘 함유 나노구조체와의 실리사이드를 형성할 수 있다. 기계적 표면 접촉(예컨대, 단독적인 압축에 의해 생성됨)을 달성하는 것과 대조적으로 합금을 형성하는 것은 일반적으로 훨씬 더 강한 기계적 결합을 유발하며 더 우수한 전기 전도도를 제공한다는 점을 주목하여야 한다. 이러한 합금 상호연결은 특히 고용량 나노구조체, 예컨대 실리콘 나노와이어와 함께 사용될 때 유리할 수 있다.

[0034] 앞서 설명한 바와 같이, 많은 이러한 나노구조체는 그 자체로 좋지 않은 전기 전도도를 가지며 사이클링 동안 기판과의 전기적 연결을 손실할 수도 있다. 큰 전도성 및 기계적으로 강한 상호연결은 이러한 문제점을 완화하는 것을 도울 수 있으며, 더 많은 활물질이 더 많은 사이클 및/또는 더 깊은 사이클에 걸쳐 기판과의 전기적 소통을 유지하는 것을 도울 수 있다. 도 4는 한 가지 이상의 이러한 결합 기술의 수행 이후 2개의 나노구조체(402)와 개질된 상호연결 물질 입자(404)의 예를 나타낸다. 결합 기술이 사용되어 더 큰 접촉 표면 영역을 달성하고 여러 계면 물질(예컨대, 화학 반응 생성물, 합금, 및 또 다른 형태학적 조합물)을 형성할 수 있음에 주목하라. 이러한 예의 일부가 이하에서 더욱 설명될 것이다.

[0035] 일부 실시예에서, 상호연결은 활성층에 어떠한 특별한 상호연결 물질도 첨가하지 않고 작업(106)에서 수행될 수 있다. 환언하면, 나노구조체가 활성층의 처리 동안 서로에 대하여 및/또는 기판과의 직접적인 연결을 형성한다. 나노구조체는 압력, 열, 및/또는 전기 전류를 인가하거나 또는 이하에서 설명되는 또 다른 결합 기술을 사용하여 직접적으로 상호연결될 수 있다. 특정한 실시예에서, 나노구조체의 표면이 개질되거나 기능화되어 이러한 상호연결을 강화시킬 수 있다.

[0036] 여기서 설명된 상호연결 기술의 다양한 예는 동일 작업으로 조합되거나 또는 연속된 순차적인 작업으로 조합될 수 있다. 예를 들어, 압축에 의하거나 또는 전기 전류 통과에 의한 나노구조체 상호연결에 후속하여 실리콘 함유 물질의 증착이 이어져서 전기적 연결을 더욱 개선할 수 있다.

[0037] 특정 실시예에서, 나노구조체는 실리콘 함유 물질, 예를 들어 비결정질 실리콘을 증착시킴으로써 상호연결된다. 나노구조체가 구비된 활성층을 CVD 챔버에 제공한다. 후속하는 설명 및 공정 파라미터는 일반적으로 PECVD 공정에 관한 것이다. 그렇지만, 실리콘 함유 상호연결 물질은 또 다른 공정, 예컨대 열 CVD에 의해 증착될 수 있다. 열 CVD 공정은 일반적으로 비교적 높은 증착 온도, 예를 들어 실란에 대하여 약 300°C 내지 600°C, 더욱 구체적으로는 약 450°C 내지 550°C의 온도를 사용한다. 디-실란이 사용되는 경우, 증착 온도는 약 400°C 미만일 수 있다. 게르마늄은 약 200°C 내지 400°C의 온도에서 열 CVD 기술을 사용하여 증착될 수 있다. PECVD 증착을 위하여 사용되는 온도는 더 낮을 수 있다.

- [0038] 나노구조체를 먼저 가열할 수 있다. 실리콘 함유 전구체, 예를 들어 실란, 및 1종 이상의 캐리어 기체, 예를 들어 아르곤, 질소, 헬륨, 수소, 산소, 이산화탄소, 및 메탄을 함유하는 공정 기체를 챔버 내에 도입한다. 한 구체적인 실시예에서, 헬륨 중의 실란의 농도는 부분압에 기초하여 약 5% 내지 20%이거나, 또는 더욱 구체적으로 약 8% 내지 15%이다. 공정 기체는 또한 도판트 함유 물질, 예를 들어 포스핀을 포함할 수도 있다. 일부 실시예에서, 챔버는 약 0.1 Torr 내지 10 Torr, 또는 더욱 구체적으로 약 0.5 Torr 내지 2 Torr의 압력에서 유지된다. 실리콘 함유 전구체의 증착을 강화하기 위하여 플라즈마를 챔버 내에서 점화시킬 수도 있다.
- [0039] 후속하는 공정(즉, RF 전력 및 유량) 파라미터가 지름이 최대 약 4 인치인 기관을 처리할 수 있는 영국의 서피스 테크놀로지 시스템즈(Surface Technology Systems) 사에 의해 시판중인 STS MESC Multiplex CVD 시스템에 제공된다. 이러한 공정 파라미터는 또 다른 유형의 챔버 및 기관 크기에 대하여 규모가 확대 또는 축소될 수 있음이 통상의 기술자에 의해 이해되어야 한다. 일부 실시예에서, RF 전력은 약 10W 내지 100W에서 유지될 수 있으며 전반적인 공정 기체 유량은 약 200 sccm 내지 1000 sccm, 또는 더욱 구체적으로 약 400 sccm 내지 700 sccm에서 유지될 수 있다.
- [0040] 특정 실시예에서, 비결정질 실리콘의 상호연결 층을 형성하는 것이 약 1 Torr의 압력에서 유지되는 공정 챔버 내에서 수행된다. 공정 기체는 약 50 sccm의 실란 및 약 500 sccm의 헬륨을 함유한다. 활물질을 도핑하기 위하여, 약 50 sccm의 15% 포스핀을 공정 기체에 첨가할 수 있다. 기관을 약 300°C에서 유지시킨다. RF 전력 수준을 약 50 Watt로 설정한다.
- [0041] 나노구조체의 적절한 상호연결을 제공하기 위하여 요구되는 실리콘 함유 물질의 적절한 두께를 달성하기 위하여, 증착이 약 5분 내지 30분 동안 수행될 수 있다. 활물질의 증착된 두께는 에너지 밀도 요건, 물질 특성(예컨대, 이론적 용량, 응력 갈라짐 한계), 템플릿 표면적, 및 또 다른 파라미터에 의해 유도될 수 있다. 일부 실시예에서, 약 10 나노미터 내지 500 나노미터 두께, 또는 더욱 구체적으로는 약 50 나노미터 내지 300 나노미터 두께인 비결정질 실리콘의 층이 증착된다. 이러한 층은 전형적으로 10-20분 내에 증착될 수 있음이 결정되었다. 원하는 두께가 활성층의 공극, 나노구조체의 형상 및 배향, 이러한 층에 대하여 요구되는 가교도(degree of cross-linking)에 의존한다는 점에 주목하여야 한다.
- [0042] 나노구조체는 또한 1종 이상의 금속 함유 상호연결 물질, 예를 들어 금속 입자, 금속 나노와이어, 또는 금속 솔더(solder)를 사용하여 상호연결될 수 있다. 금속 함유 물질의 예는 구리, 니켈, 철, 크롬, 알루미늄, 금, 은(silver), 주석, 인듐, 갈륨, 납, 또는 이들의 다양한 조합을 포함한다. 특정 실시예에서, 금속 함유 물질은 리튬을 포함한다. 이러한 리튬의 일부는 추후 전하 운송 이온으로서 역할을 할 수 있으며 예를 들어, 형성 사이클(formation cycling) 동안 리튬 손실을 보상하기 위하여 사용될 수도 있다. 상호연결을 위하여 사용되는 금속은 전기화학적으로 안정하여야 한다는 점에 주목하라. 입자 크기는 입자가 활성층의 형성 이전에 도입되는지(이 경우 더 큰 입자의 사용이 가능할 수 있음), 또는 활성층이 형성된 이후에 도입되는지(이 경우 활성층 내로 침투할 수 있는 더 작은 입자를 요구할 수 있음) 여부에 의존할 수 있다.
- [0043] 금속 솔더는 주석, 납, 구리, 아연, 은(silver), 또 다른 물질, 및 이들의 조합(예컨대, 주석-납, 구리-아연, 구리-은)을 포함할 수 있다. 솔더는 기관상에서의 활성층의 형성 이전에 기관에 적용될 수 있다. 동일한 또는 또 다른 실시예에서, 솔더는 활성층의 형성 동안 또는 이전에 나노구조체에 도입될 수 있다. 솔더는 또한 활성층의 형성 이후에 도입될 수 있다. 나노구조체의 표면이 특별하게 처리되어서 솔더가 표면을 거쳐 나노구조체의 접합 지점까지 흐르는 것을 강화시킬 수 있다.
- [0044] 나노구조체를 금속 함유 상호연결 물질에 상호연결시키는 것은 가열, 압축, 및 전기 전류 통과와 같은 한 가지 이상의 결합 기술을 수행하는 것을 요구할 수 있다. 구체적인 실시예에서, 나노구조체와 금속 함유 상호연결 물질의 혼합물을 적어도 200°C까지 가열한다. 가열하는 동안 압력을 또한 상기 혼합물에 가할 수 있다. 실리콘을 함유하는 나노구조체가 나노구조체와 상호연결 물질의 경계면에서 금속 실리사이드를 형성할 수 있다. 보충 공정 작업은 표면 기능화(surface functionalization), pH 개질, 및/또는 에칭을 포함하여 우수한 접착 및/또는 활성화를 촉진할 수 있다. 기능화의 예는 헥사메틸디실라잔(HMDS) 또는 또 다른 화학물질을 사용하여 작용기 또는 수소 말단과의 하이드로실릴레이션(Hydrosilylation)에 의해 기저 구조체의 표면을 개질함으로써 소수성(hydrophobicity)을 변화시키는 것을 포함한다. 또한, 계면활성제를 사용하여 원하는 분산 균일성을 달성할 수도 있다.
- [0045] 나노구조체는 또한 활성층에 압력을 인가함으로써 상호연결될 수 있음이 밝혀졌다. 상호연결은 2개의 구조체가 어떠한 추가 상호연결 물질의 필요도 없이 함께 "융합(fuse)"할 때 산출될 수 있다. 더욱이, 이러한 기술은 또한 본 문헌에 기재된 다양한 상호연결 물질과 함께 사용될 수 있다. 압력 수준, 기간, 및 또 다른 공정 파라미

터(예컨대, 가열)는 나노구조체 및 기판 물질, 나노구조체의 공간 배열 및 공간적 특성(예컨대, 치수, 공극), 기계적 특성(탄성, 경도), 및 또 다른 요인에 의존할 수 있다. 가열은 이러한 결합 기술을 점진적으로 촉진할 수 있다. 또한, 가열된 나노구조체는 융합하기 위하여 더욱 연성이며 덜한 압력이 요구될 수 있으며, 이는 나노구조체에 손상을 가하는 것을 방지하는 것을 도울 수 있다. 특정 실시예에서, 나노구조체를 적어도 약 200°C 또는, 더욱 구체적으로 적어도 약 300°C 또는 심지어 적어도 약 700°C까지 가열한다. 일부 구체적인 실시예에서, 가열은 약 50 Torr에서 약 500sccm로 유동하는 아르곤의 불활성 분위기에서 수행되었다. 또 다른 실시예에서, 환원 환경이 사용되었으며 예를 들어, 아르곤 중의 약 4%의 수소를 포함하였다. 이러한 혼합물을 약 50 Torr 및 약 500sccm의 유량에서 유지된 챔버에 공급하였다. 대안적인 실시예에서, 가열은 산화 환경에서 수행된다. 예를 들어 공기가 약 760 Torr의 주변 압력에서 사용될 수 있다.

[0046] 나노구조체를 상호연결하는 또 다른 방법은 나노구조체를 함유하는 활성층을 통하여 전기 전류를 통과시키는 것에 의한 방법이다. 전술한 압력 기술과 유사하게, 본 기술은 상호연결 물질이 있거나 또는 없는 상태에서 실행될 수 있다. 또한, 본 기술은 본 문헌에 기재된 또 다른 상호연결 기술과 조합될 수 있다. 예를 들어, 전류는 활성층이 압력 하에 있는 동안 활성층을 통하여 통과될 수 있다. 상기 층은 또한 상호연결을 더욱 촉진하기 위하여 가열될 수 있다.

[0047] 어떠한 특정 이론에도 제한됨이 없이, 전기 전류가 활성층을 통하여 통과될 때, 고도로 저항성인 나노구조체 접촉 지점은 가열된다. 이러한 가열은 용융을 비롯한 다양한 형태학적 왜곡을 일으킬 수 있으며, 이는 상기 지점에서 나노구조체들 사이의 결합을 형성하는 것을 돕는다.

[0048] 활성층을 통해 전기 전류를 통과시키기 위하여, 상기 층을 2개의 금속 플레이트 사이에서 압축시킬 수 있다. 이러한 플레이트는 나노구조체와 기판이 플레이트에 용접되는 것을 방지하기 위해 특별하게 처리된 표면을 가질 수 있다. 그 후 DC 또는 AC 전압을 이러한 기판에 인가한다. 전압 수준은 활성층의 초기 전도도 및 또 다른 요인(예컨대, 물질 특성)에 의존할 수 있다. 이러한 저항을 감소시키기 위하여, 나노구조체를 도핑시키거나 및/또는 전도성 첨가제를 활성층에 첨가할 수 있다.

[0049] 나노구조체를 상호연결시키는 것은 또한 기판과의 전기적 연결 및, 일부 실시예에서, 기계적 결합을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 한 실시예에서, 성긴 형태로 수용된 나노구조체를 먼저 기판 표면에 분산시킨다. 나노구조체의 적어도 일부분을 그 후 예를 들어, 열 어닐링에 의해 기판과 융합시킨다. 고온, 예컨대 적어도 약 200°C 또는, 더욱 구체적으로는 적어도 약 300°C에서, 일부 나노구조체 물질이 일부 기판 물질과 화학적으로 반응하거나 또는 합금 또는 일부 또 다른 조합을 형성할 수 있음이 밝혀졌다. 예를 들어, 구리 표면과 접촉한 실리콘 함유 나노구조체를 적어도 약 200°C까지 가열하는 것은 다양한 구리 실리사이드 상태의 형성을 야기할 수 있다. 이러한 실리사이드는 나노구조체에 기계적 지지 및 전기적 연결 둘 모두 또는 어느 하나를 제공할 수 있다. 또한, 실리사이드는 사이클링 동안 실리콘보다 덜 팽창하는 경향이 있으며, 이는 이러한 기판-나노구조체 결합을 유지시키는 것을 돕는다.

[0050] 나노구조체는 본 명세서에 기재된 다양한 또 다른 기술에 의해 기판에 연결될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 함유 물질은 전술한 바와 같이 기판상에 분산된 나노구조체 상부에 증착될 수 있다. 증착 동안, 실리콘 함유 전구체는 활성층을 통하여 침투하여 기판에 도달할 수 있다. 이와 같이, 실리콘 함유 물질은 나노구조체와 기판의 경계면에 증착된다. 이러한 경계면 증착은 유사하게 나노구조체들 사이 및 기판에 대한 기계적 지지 및 전기적 연결을 제공할 수 있다.

[0051] 일부 실시예에서, 기판은 나노구조체와의 상호연결을 강화하는 하나 이상의 표면층을 포함한다. 예를 들어, 주석, 구리, 금, 이들의 합금과 같은 솔더, 및 또 다른 다양한 형태의 솔더의 얇은 층(예컨대, 약 100 nm 내지 10mm)이 기판 표면에 증착될 수 있다. 나노구조체가 그 후 이러한 "기능화된" 표면 상부에 분산된다. 이러한 복합체는 그 후 가열되고, 일부 실시예에서, 압축된다. 또한 복합체는 기판 및 솔더 층이 활성층 상부에 나타나도록 배향될 수 있다. 솔더는, 일단 용융되면, 중력 및 표면 장력 힘에 의해 활성층 내로 적어도 부분적으로 침투하여 나노와이어를 상호연결할 뿐만 아니라 나노와이어의 적어도 일부분을 기판에 연결하는 것을 도울 수 있다.

[0052] 본 명세서에 기재된 하나 이상의 기술을 사용하여 상호연결될 수 있는 나노구조체는 적어도 1종의 전기화학적 활물질을 포함한다. 이러한 물질은 배터리 사이클링 동안 리튬 이온의 삽입 및 제거에 대하여 적합하다. 전기화학적 활물질의 예는 실리콘 함유 물질(예컨대, 결정질 실리콘, 비결정질 실리콘, 또 다른 실리사이드, 실리콘 산화물, 서브-산화물, 옥시-나이트라이드), 주석-함유 물질(예컨대, 주석, 주석 산화물), 게르마늄, 탄소-함유 물질, 다양한 금속 하이드라이드(예컨대, MgH<sub>2</sub>), 실리사이드, 인화물, 및 질화물을 포함한다. 또 다른 예는 탄소-실리콘 조합물(예컨대, 탄소-코팅된 실리콘, 실리콘-코팅된 탄소, 실리콘으로 도핑된 탄소, 탄소를 도핑된

실리콘, 및 탄소 및 실리콘을 포함하는 합금), 탄소-게르마늄 조합물(예컨대, 탄소-코팅된 게르마늄, 게르마늄-코팅된 탄소, 게르마늄으로 도핑된 탄소, 및 탄소로 도핑된 게르마늄), 및 탄소-주석 조합물(예컨대, 탄소-코팅된 주석, 주석-코팅된 탄소, 주석으로 도핑된 탄소, 및 탄소로 도핑된 주석)을 포함한다. 상기 나열된 물질들이 일반적으로 음극 서브어셈블리를 제조하기 위하여 사용되는 한편, 기재된 기술은 또한 양극 서브어셈블리 제조를 위하여 사용될 수 있다. 양극 전기화학적 활물질의 예는 다양한 리튬 금속 산화물(예컨대,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ,  $\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ), 탄소 불화물, 금속 불화물 예컨대 철 불화물( $\text{FeF}_3$ ), 금속 산화물, 황, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0053] 이들 양극 및 음극 활물질의 도핑되고 비-화학양론적인 변화가 본 명세서에 기재된 다양한 기술을 사용하여 상호연결된 나노구조체 내에 존재할 수 있다. 도판트의 일부 예는 주기율표의 III족 내지 V족 원소, 예컨대 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 탈륨, 인, 비소, 안티몬, 및 비스무스, 뿐만 아니라 또 다른 적절한 도판트, 예를 들어 황, 셀레늄, 및 리튬을 포함한다. 도판트는 나노구조체의 전도도를 개선하기 위하여 사용될 수 있으며, 이는 이하에서 더욱 설명되는 전기화학적 및/또는 공정 설계로부터 중요할 수 있다.

[0054] 기판은 전극의 일부분이 될 수 있거나(예컨대, 집전체), 또는 제조 동안 활물질 및 또 다른 구조체를 함유하는 전극 층을 지지하는 임시 캐리어로서 사용될 수 있거나, 및/또는 전극 제조 동안 물질의 공급원(예컨대, 금속 실리사이드 증착 작업에서 금속의 공급원)으로서 사용될 수 있다. 기판이 전극의 일부분이 되는 경우, 기판은 일반적으로 (기계적, 전기적, 및 전기화학적 관점에서) 이러한 전극에서의 사용에 적합한 물질을 포함할 수 있다. 예로서 구리, 구리 코팅된 금속 산화물, 스테인리스 강, 티타늄, 알루미늄, 니켈, 크롬, 텅스텐, 금속 절화물, 금속 카바이드, 탄소, 탄소 섬유, 흑연(graphite), 그래펜(graphene), 탄소 메쉬(mesh), 전도성 폴리머, 또는 다중-층 구조체를 비롯하여 이들의 조합이 포함된다. 기판은 포일, 필름, 메쉬, 발포체, 라미네이트, 와이어, 튜브, 입자, 다중-층 구조체, 또는 또 다른 적절한 배치로서 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 기저 물질은 약 1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터 또는, 더욱 구체적으로는 약 5 마이크로미터 내지 30 마이크로미터 두께의 금속성 포일이다. 기판은 한 가지 이상의 후속 작업에서 사용되는 공정 장치에 공급되는 물, 시트, 또는 또 다른 형태에 제공될 수 있다.

[0055] 전극들은 일반적으로 스택 또는 젤리 롤로 조립된다. 도 5A 및 도 5B는 일부 구체 예에 따라 양극(502), 음극(504), 및 두 시트의 분리막(506a 및 506b)을 포함하는 정렬된 스택의 측면도 및 평면도를 나타낸다. 양극(502)은 양극 활성층(502a) 및 코팅안된 양극 기판 부분(502b)을 가질 수 있다. 유사하게, 음극(504)은 음극 활성층(504a) 및 코팅안된 음극 기판 부분(504b)을 가질 수 있다. 많은 구체 예에서, 음극 활성층(504a)의 노출된 영역이 양극 활성층(502a)의 노출된 영역보다 조금 더 커서, 양극 활성층(502a)으로부터 방출된 대부분 또는 모든 리튬 이온이 음극 활성층(504a)으로 이동하는 것을 보장한다. 한 구체 예에서, 음극 활성층(504a)은 한 가지 또는 그 이상의 방향(전형적으로 모든 방향)에서 양극 활성층(502a)을 넘어 최소 약 0.25 내지 5 mm 연장된다. 더욱 구체적인 실시예에서, 음극 층은 양극 층을 넘어 모든 방향에서 약 1 내지 2 mm 더 연장된다. 일부 구체 예에서, 분리막 시트(506a 및 506b)의 가장자리(edge)는 적어도 음극 활성층(504a)의 외부 가장자리를 넘어 연장되어 또 다른 배터리 구성성분에 대한 전극의 전자적 절연을 제공한다. 코팅안된 양극 기판 부분(502b)은 양극 단자로의 연결을 위하여 사용될 수 있으며 음극(504) 및/또는 분리막 시트(506a 및 506b)를 넘어 연장될 수 있다. 이와 유사하게, 코팅안된 음극 부분(504b)은 음극 단자로의 연결을 위하여 사용될 수 있으며 양극(502) 및/또는 분리막 시트(506a 및 506b)를 넘어 연장될 수 있다.

[0056] 양극(502)이 평탄한 양극 집전체(502b)의 양쪽면 상에 두 개의 양극 활성층(512a 및 512b)을 갖는 것으로 도시된다. 유사하게, 음극(504)이 평탄한 음극 집전체의 양쪽면 상에 두 개의 음극 활성층(514a 및 514b)을 갖는 것으로 도시된다. 양극 활성층(512a), 대응하는 분리막 시트(506a), 및 대응하는 음극 활성층(514a) 사이의 간격은, 특히 전지의 첫 번째 사이클 이후에, 최소화되어 존재하지 않게 된다. 전극과 분리막은 젤리 롤 내에서 치밀하게(tightly) 함께 권취되거나 또는 스택 내에 배치되고 그 후 단단한 케이스 내에 삽입된다. 전해질이 도입되고 리튬 이온이 분리막을 통하여 두 전극을 순환함에 따라 첫 번째 사이클이 모든 간격 및 건조 영역을 제거한 이후에, 전극과 분리막이 케이스 안쪽에서 팽창하는 경향이 있다.

[0057] 권취형 설계(wound design)가 통상적인 배치이다. 길고 좁은 전극이 두 시트의 분리막과 함께 권취되어 서브-어셈블리가 되며(이는 종종 젤리롤이라 불림), 이는 굵은 케이스, 종종 실린더형 케이스의 내부 치수에 따라 형상 및 크기가 정해진다. 도 6A는 양극(606) 및 음극(604)을 포함하는 젤리 롤의 평면도를 나타낸다. 전극들 사이의 백색 공간은 분리막 시트를 나타낸다. 젤리 롤은 케이스(602)에 삽입된다. 일부 구체 예에서, 젤리롤은 중심에 삽입된 주축(608)을 가질 수 있으며 상기 주축은 최초 권취 지름(winding diameter)을 정의하며 내부 권취

(inner wind)가 중심 축 영역을 점유하는 것을 방지한다. 주축(608)은 전도성 물질로 제조될 수 있으며, 일부 구체 예에서, 상기 주축은 전지 단자의 일부일 수 있다. 도 6B는 젤리 롤로부터 연장된 양극 탭(612)과 음극 탭(614)을 갖는 젤리 롤의 투영도를 나타낸다. 상기 탭들은 전극 기관의 코팅안된 부분에 용접될 수 있다.

[0058] 전극의 길이 및 폭은 활성층 및 집전체의 높이 및 전지의 전체 치수에 의존한다. 예를 들면, 18 mm 지름 및 65 mm 길이의 종래 18650 전지는 약 300 내지 1000 mm 길이의 전극을 가질 수 있다. 낮은 속도/고용량 응용분야에 대응하는 더 짧은 전극은 더 두꺼우며 더 적은 권취수를 가진다.

[0059] 실린더형 설계가 일부 리튬 이온 전지에 대하여 바람직할 수 있는데 왜냐하면 전극이 사이클링 동안 팽창하고 케이스에 대하여 압력을 가하기 때문이다. 둥근 케이스는 충분히 얇으나 여전히 충분한 압력을 유지하도록 제조될 수 있다. 각기동형 전지가 유사하게 감겨질 수 있으나, 이의 케이스는 내부 압력으로 더 긴 측면을 따라 굽어질 수 있다. 더욱이, 압력은 전지의 상이한 부분에서 균일하지 않을 수 있으며 각기동형 전지의 코너는 빈 채로 남겨질 수 있다. 비어 있는 포켓은 리튬 이온 전지에서 바람직하지 않을 수 있는데 왜냐하면 전극은 전극이 팽창하는 동안 이러한 포켓 내로 불균일하게 밀리는 경향이 있기 때문이다. 더욱이, 전해질은 응집하여 포켓 내의 전극들 사이에 건조 영역을 남길 수 있으며, 이는 전극들 사이의 리튬 이온 전달에 나쁜 영향을 미친다. 그럼에도, 일부 응용분야에 대하여, 예컨대 직사각형 형성 요인에 의해 영향을 받는 분야에서, 각기동형 전지가 적절하다. 일부 구체 예에서, 각기동형 전지는 감긴 각기동형 전지와 직면하는 일부 곤란성을 회피하기 위하여 직사각형 전극 및 분리막 시트의 스택을 사용한다.

[0060] 도 7은 케이스(702) 내에 위치한 권취형 각기동형 젤리롤의 평면도를 나타낸다. 젤리 롤은 양극(704) 및 음극(706)을 포함한다. 전극들 사이의 백색 공간은 분리막 시트를 나타낸다. 젤리 롤은 직사각형의 각기동형 케이스에 삽입된다. 도 6A 및 6B에 도시된 실린더형 젤리롤과는 달리, 각기동형 젤리롤을 감는 것은 젤리 롤의 중심부의 평탄 연장된 부분으로 시작된다. 한 구체 예에서, 젤리 롤은 젤리롤의 중심부에 주축(도시되지 않음)을 포함할 수 있고 상기 주축에 전극과 분리막이 감기게 된다.

[0061] 도 8A는 전극들 사이에서 교대하는 양극 및 음극 그리고 분리막의 복수의 세트(801a, 801b, 및 801c)를 포함하는 적층형 전지(800)의 측면도를 나타낸다. 적층형 전지는 거의 모든 형상으로 형성될 수 있으며, 특히 각기동형 전지에 적절하다. 그렇지만, 이러한 전지는 전형적으로 양극과 음극의 다중 세트 및 더욱 복잡한 전극 배열을 요구한다. 집전체 탭은 전형적으로 각 전극으로부터 연장되고 전체 집전체에 연결되어 전지 단자를 형성한다.

[0062] 일단 전극이 전술한 바와 같이 배열되면, 전지는 전해질로 채워진다. 리튬 이온 전지 내 전해질은 액체, 고체, 또는 젤일 수 있다. 고체 전해질을 갖는 리튬 이온 전지를 리튬 폴리머 전지라 한다.

[0063] 전형적인 액체 전해질은 1종 이상의 용매와 1종 이상의 염을 포함하며, 이들 중 적어도 하나는 리튬을 포함한다. 첫 번째 충전 사이클 동안(중중 형성 사이클(formation cycle)이라 칭함), 전해질의 유기 용매가 음극 표면에서 부분적으로 분해하여 SEI 층을 형성할 수 있다. 경계층은 일반적으로 전기적으로는 절연성이나 이온적으로는 전도성이어서, 이에 따라 리튬 이온이 이를 통하여 지나갈 수 있다. 경계층은 또한 후속의 충전 서브-사이클에서의 전해질의 분해를 방지한다.

[0064] 일부 리튬 이온 전지에 대하여 적절한 비-수용성 용매의 일부 예는 다음을 포함한다: 사이클릭 카보네이트 (예컨대, 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC) 및 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC)), 비닐렌 카보네이트 (VC), 락톤 (예컨대, 감마-부티로락톤 (GBL), 감마-발레로락톤 (GVL) 및 알파-안젤리카 락톤 (AGL)), 선형 카보네이트 (예컨대, 디메틸 카보네이트 (DMC), 메틸 에틸 카보네이트 (MEC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 메틸 프로필카보네이트 (MPC), 디프로필카보네이트 (DPC), 메틸 부틸 카보네이트 (NBC) 및 디부틸 카보네이트 (DBC)), 에테르 (예컨대, 테트라하이드로푸란 (THF), 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥산, 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄 및 1,2-디부톡시에탄), 나이트라이트(예컨대, 아세토니트릴 및 아디포니트릴) 선형 에스테르 (예컨대, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트(pivalate), 부틸 피발레이트 및 옥틸 피발레이트), 아마이드 (예컨대, 디메틸 포름아마이드), 유기 포스페이트 (예컨대, 트리메틸 포스페이트 및 트리옥틸 포스페이트), S=O 그룹을 함유하는 유기 화합물(예컨대, 디메틸 설펜 및 디비닐 설펜), 및 이들의 조합.

[0065] 비-수용성 액체 용매는 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 혼합의 예는 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트, 사이클릭 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-락톤-선형 카보네이트, 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-락톤, 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-에테르, 및 사이클릭 카보네이트-선형 카보네이트-선형 에스테르의

혼합을 포함한다. 한 구체 예에서, 사이클릭 카보네이트는 선형 에스테르와 혼합될 수 있다. 또한, 사이클릭 카보네이트는 락톤 및 선형 에스테르와 혼합될 수 있다. 또 다른 성분은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 피로 카보네이트(pyro탄소ate)를 포함할 수 있다. 구체적인 실시예에서, 사이클릭 카보네이트 대 선형 에스테르의 비율은 약 1:9 대 10:0, 바람직하게는 2:8 대 7:3의 부피비이다.

[0066] 액체 전해질의 염은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{LiPF}_3(\text{이소-C}_3\text{F}_7)_3$ ,  $\text{LiPF}_5(\text{이소-C}_3\text{F}_7)$ , 사이클릭 알킬 그룹을 갖는 리튬 염(예컨대,  $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{Li}$  및  $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{Li}$ ), 리튬-플루오로알킬-포스페이트(LiFAP), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB), 그리고 이들의 조합. 통상적인 혼합은  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  및  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_4$  및  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 를 포함한다.

[0067] 한 구체 예에서 액체 비-수용성 용매 (또는 용매의 혼합) 중의 염의 전체 농도는 최소 약 0.3 M; 더욱 구체적인 실시예에서, 염의 농도는 최소 약 0.7M이다. 농도 상한은 용해도 한계에 의해 정의될 수 있거나 또는 약 2.5 M 이하; 더욱 구체적인 실시예에서, 약 1.5 M 이하일 수 있다.

[0068] 고체 전해질은 전형적으로 분리막 없이 사용되는데 왜냐하면 그 자체가 분리막으로서의 역할을 하기 때문이다. 고체 전해질은 전기적으로는 절연성이며, 이온적으로는 전도성이며, 그리고 전기화학적으로 안정하다. 고체 전해질 구조에서, 전술한 액체 전해질 전지에 대해서와 동일할 수 있는, 리튬 함유 염이 사용되나, 유기 용매에 용해되지 않으며 오히려 고체 폴리머 복합체 내에서 유지된다. 고체 폴리머 전해질의 예는 실행 동안 부착되거나 또는 이동하기 위한 전해질 염의 리튬 이온에 대하여 활용가능한 비공유 전자쌍을 갖는 원자를 함유하는 모노머로부터 생성된 이온 전도성 폴리머일 수 있으며, 그 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 또는 클로라이드 또는 이들 유도체의 코폴리머, 폴리(클로로트리플루오로에틸렌), 폴리(에틸렌-클로로트리플루오로-에틸렌), 또는 폴리(불화 에틸렌-프로필렌), 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO) 및 옥시메틸렌 연결된 PEO, 삼작용성 우레탄과 가교결합된 PEO-PPO-PEO, 폴리(비스(메톡시-에톡시-에톡사이드))-포스파젠 (MEEP), 이작용성 우레탄과 가교결합된 트리올-형 PEO, 폴리((올리고)옥시에틸렌)메타크릴레이트-co-알칼리 금속 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리메틸아크릴로니트릴 (PMAN), 폴리실록산 및 이들의 코폴리머 및 유도체, 아크릴레이트계 폴리머, 또 다른 유사한 무-용매 폴리머, 전술한 폴리머의 조합으로서 응축되거나 또는 가교-결합되어 상이한 폴리머를 형성하는 것, 및 전술한 폴리머 중 임의의 것의 물리적 혼합물 등이 있다. 전술한 폴리머와 조합되어 사용되어 얇은 라미네이트의 강도를 향상시킬 수 있는 또 다른 덜 전도성인 폴리머는 폴리에스테르 (PET), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리카보네이트 (PC), 폴리페닐렌 설파이드 (PPS), 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)을 포함한다.

[0069] 도 9는 한 구체 예를 따르는 권취된 실린더형 전지(wound cylindrical cell)의 단면도를 나타낸다. 젤리 롤은 나선형으로 감긴 양극(902), 음극(904), 및 두 시트의 분리막(906)을 포함한다. 젤리 롤은 전지 케이스(916)에 삽입되고, 캡(918)과 개스킷(920)이 상기 전지를 밀봉하기 위하여 사용된다. 일부 구체 예에서 후속 작업 이후까지 전지가 밀봉되지 않음에 주목하라. 일부 경우, 캡(918) 또는 전지 케이스(916)는 안전 장치를 포함한다. 예를 들면, 안전 분기공(safety vent) 또는 과열 밸브가 사용되어, 과도한 압력이 배터리 내에서 발생하는 경우 개방될 수 있다. 일부 구체 예에서, 단방향 기체 방출 밸브가 포함되어 양극 물질의 활성화 동안 발생되었던 산소를 방출한다. 또한, 정 온도 계수 (positive thermal coefficient, PTC) 장치가 캡(918)의 전도성 통로 내에 포함되어, 전지가 단락 회로인 경우 발생할 수 있는 손상을 감소시킬 수 있다. 캡(918)의 외부 표면이 양극 단자로서 사용될 수 있는 반면, 전지 케이스(916)의 외부 표면은 음극 단자로서의 역할을 할 수 있다. 대안적인 구체 예에서, 배터리의 극성이 역전되어, 캡(918)의 외부 표면이 음극 단자로서 사용되고, 한편 전지 케이스(916)의 외부 표면이 양극 단자로서의 역할을 한다. 탭(908 및 910)이 사용되어 양극 및 음극과 이에 대응하는 단자들 사이에 연결을 형성할 수 있다. 적절한 절연 개스킷(914 및 912)이 삽입되어 내부 단락의 가능성을 방지할 수 있다. 예를 들면, Kapton™ 필름이 내부 절연을 위하여 사용될 수 있다. 제조 동안, 전지를 밀봉시키기 위하여 캡(918)이 전지 케이스(916)에 크림핑(crimp)될 수 있다. 그렇지만 이러한 작업에 앞서, 전해질(도시되지 않음)이 첨가되어 젤리 롤의 공극 공간을 채운다.

[0070] 견고한 케이스가 전형적으로 리튬 이온 전지에 대하여 사용되는 한편, 리튬 폴리머 전지는 유연한, 포일-유형 (폴리머 라미네이트) 케이스 내로 패키징될 수 있다. 케이스용으로 다양한 물질이 선택될 수 있다. 리튬-이온 배터리에 대하여, Ti-6-4, 또다른 Ti 합금, Al, Al 합금, 및 300 시리즈 스테인리스 강이 양극 전도성 케이스 부분 및 엔드 캡(end cap)에 대하여 적절할 수 있으며, 상업적으로 순수한 Ti, Ti 합금, Cu, Al, Al 합금, Ni,

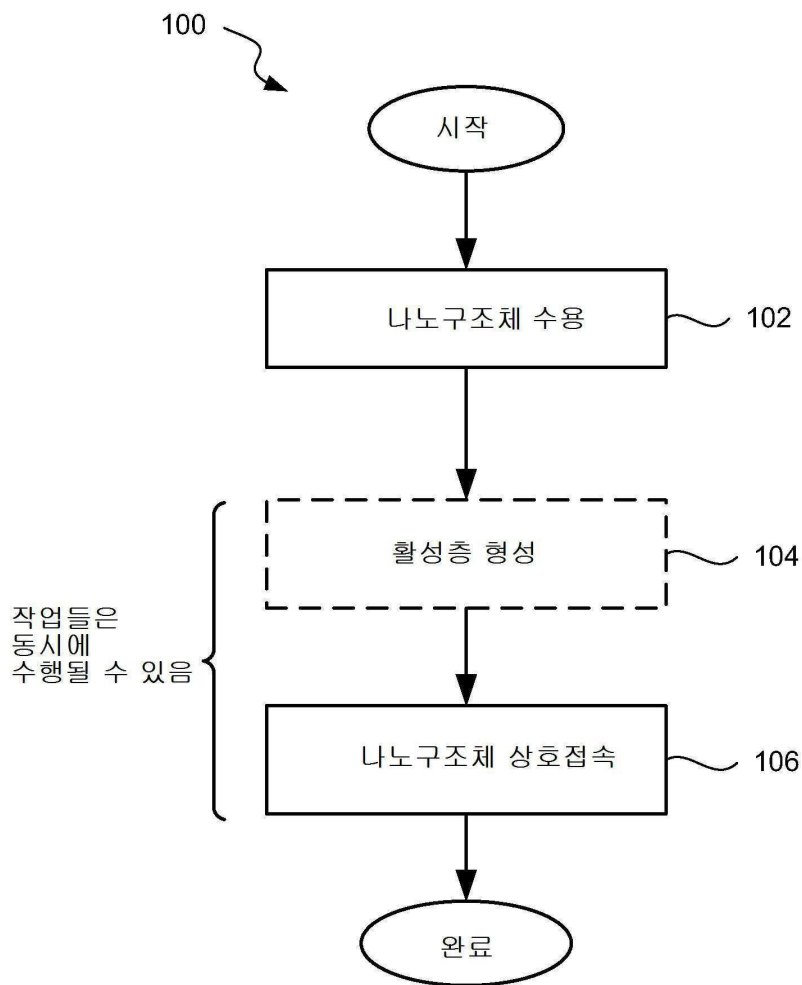
Pb, 및 스테인리스 강이 음극 전도성 케이스 부분 및 엔드 캡에 대하여 적절할 수 있다.

[0071] 비록 전술한 발명이 명확한 이해를 위하여 일부 상세사항에 대하여 기술되었으나, 일부 변화 및 변형이 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않으면서 실시될 수 있음은 명백하다. 본 발명의 공정, 시스템 및 장치를 실시하기 위한 많은 대안적인 방법이 존재함을 주목하라. 따라서, 본 발명의 구체 예는 단지 예시적인 것이고 제한적인 것은 아니며, 본 발명은 본 발명에 주어진 상세사항에 제한되지 않는다.

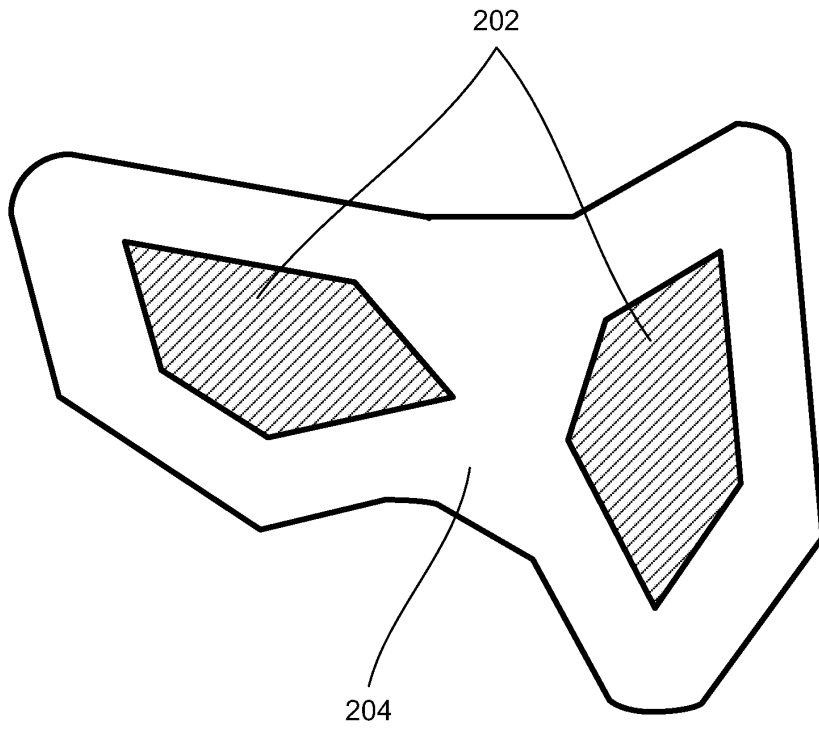
[0072] 본 명세서에서 인용된 모든 공개문헌, 특허, 특허 출원, 또는 또 다른 문헌은, 각각의 공개문헌, 특허 출원, 또는 또 다른 문헌이 개별적으로 모든 목적으로 위하여 참조문헌으로 수록된다고 제시되는 한, 동일 정도에서 모든 목적을 위하여 그 전체가 참조문헌으로 수록된다.

**도면**

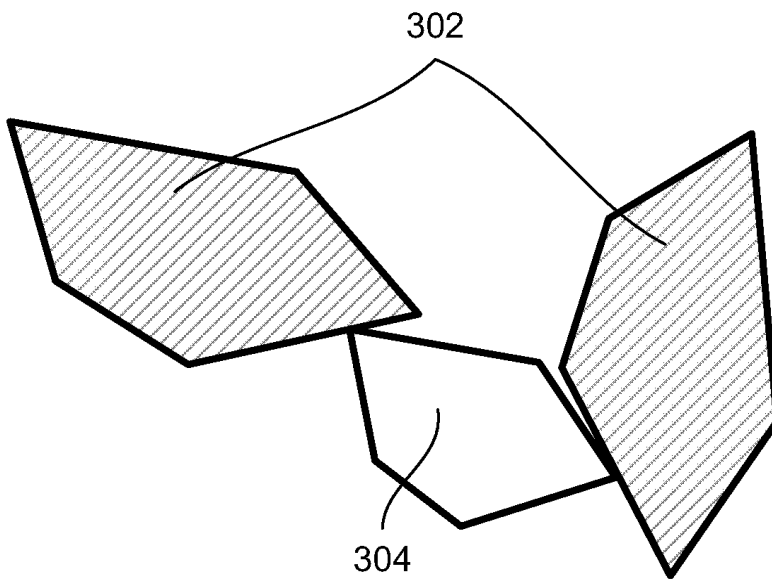
**도면1**



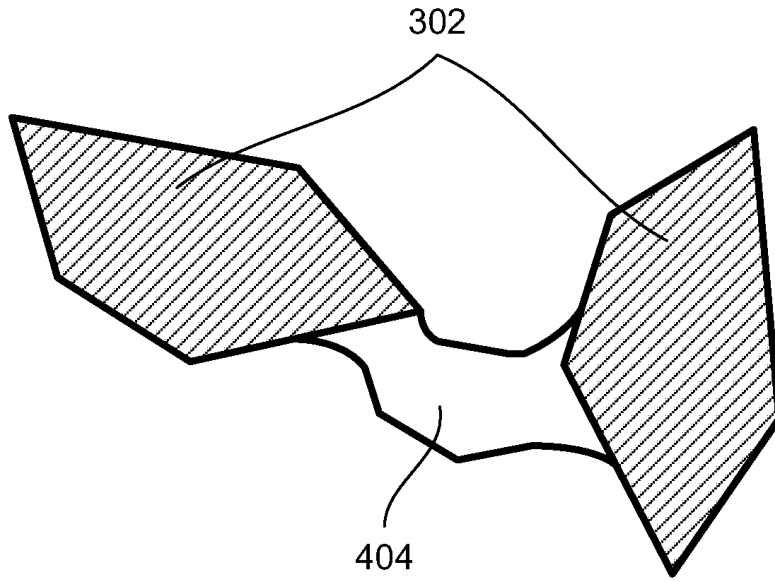
도면2



도면3



도면4



도면5a

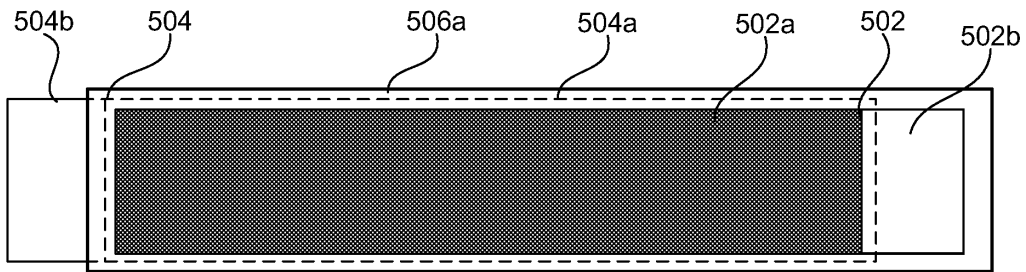


FIG. 5A

도면5b

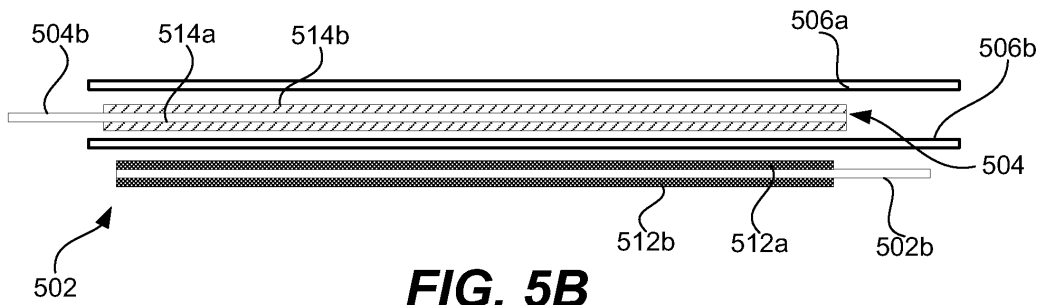
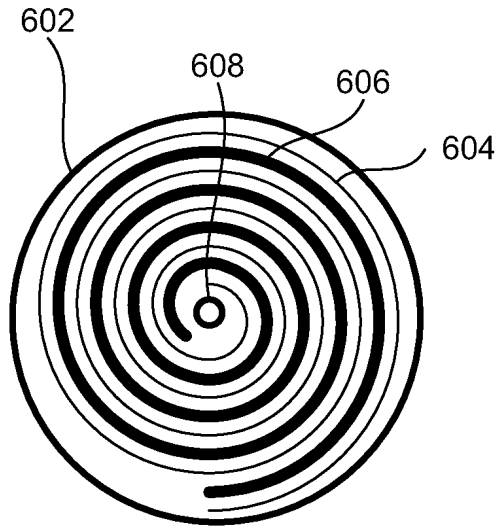
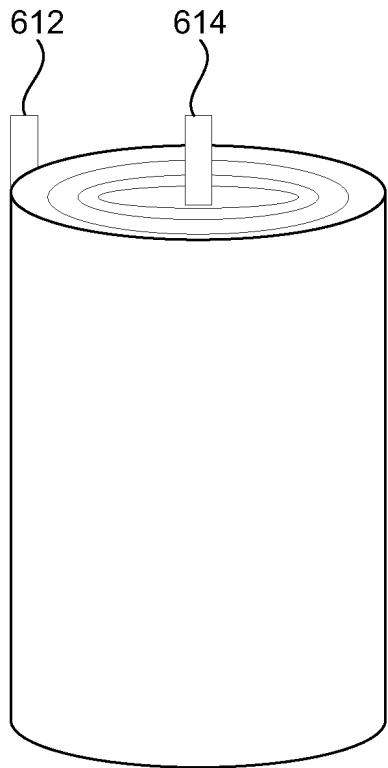


FIG. 5B

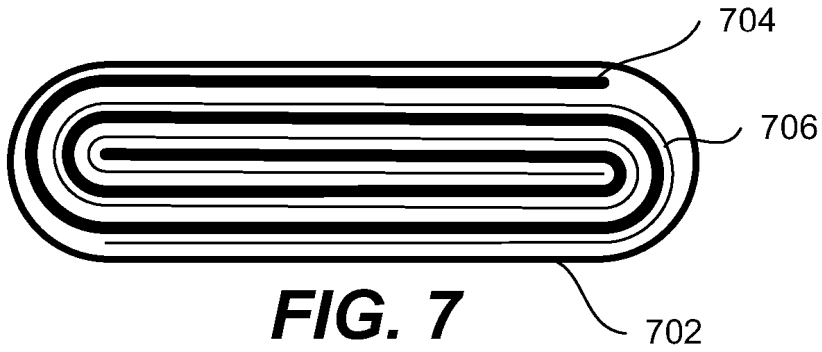
도면6a



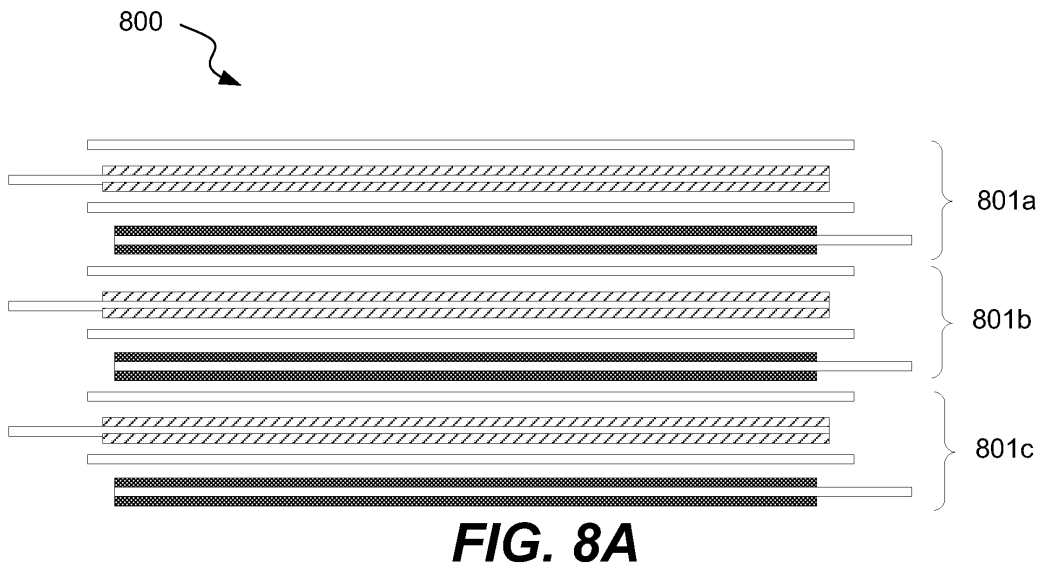
도면6b



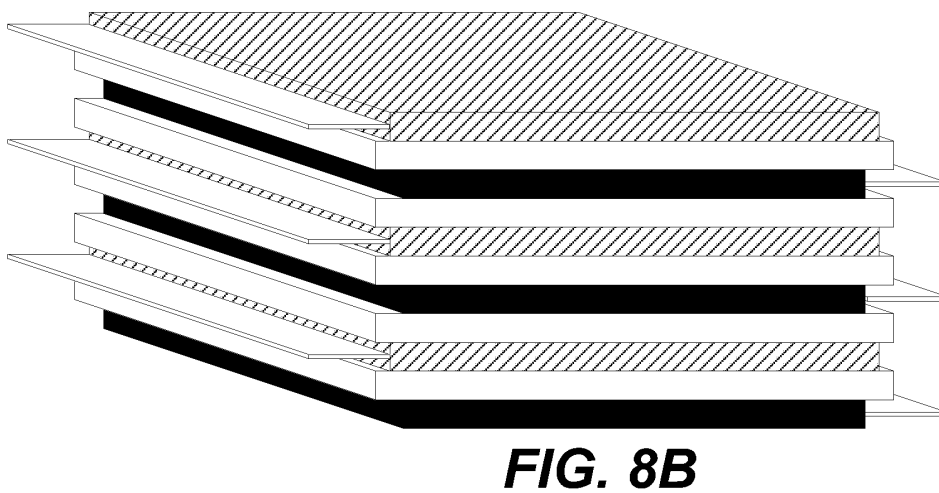
도면7



도면8a



도면8b



도면9

