



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0103998
(43) 공개일자 2014년08월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/75* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7017851
- (22) 출원일자(국제) 2012년12월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년06월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/068778
- (87) 국제공개번호 WO 2013/086508
국제공개일자 2013년06월13일
- (30) 우선권주장
13/708,137 2012년12월07일 미국(US)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
칼프트리 에너지, 인크.
미국, 캘리포니아 94551, 리버모어, 롱가드 로드
7693
- (72) 발명자
우파디야야 디팍
미국 캘리포니아주 94539 프리몬트 비아 산 가브
리엘 41974
- (74) 대리인
김태홍, 김성기

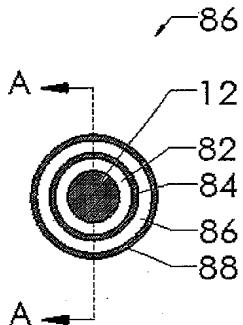
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 금속 와이어 상의 리튬 이온 배터리 및 배터리 활성 구성요소

(57) 요 약

도전성 금속 와이어(12) 상의 배터리와, 원형 단면의 직경이 5-500 마이크로미터인 도전성 금속 와이어(12) 상의 배터리의 구성요소와, 배터리 및 배터리 구성요소를 제조하는 방법이 개시된다. 일 실시형태에 있어서, 배터리는 배터리 내의 이온 교환을 지원하는 다공성 애노드층(42) 또는 캐소드층(74)을 특징으로 한다. 다공성 애노드 또는 캐소드층을 형성하는 방법은, 가열된 금속 와이어 상에 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층을 적층하는 단계와, 후속하여 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 실리콘층을 어닐링하는 단계를 포함한다. 와이어(901) 상에 배터리의 번들(900)를 구비한 에너지 저장 장치(902)도 다른 에너지 저장 장치로서 개시된다.

대 표 도 - 도8a



(30) 우선권주장

61/569,228 2011년12월10일 미국(US)

61/587,632 2012년01월17일 미국(US)

61/587,659 2012년01월18일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

배터리에 있어서,

단면이 원형이고 5~500 마이크로미터 범위 내의 직경을 갖는 도전성 금속 와이어와,

상기 금속 와이어 상에 배치된 제1층과,

상기 제1층 상에 형성된 제2층으로서, 상기 제1 및 제2 층 중 하나는 탄소이고 다른 하나는 실리콘이며, 상기 금속 와이어와 상기 제1 및 제2 층이 제1 전극을 형성하는 것인 제2층과,

상기 제1 전극으로부터 이격되어 있는 원통형의 제2 전극과,

상기 제1 및 제2 전극 사이의 공간을 차지하는 전해질

을 포함하는 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2층은 내부에 기공들이 형성되어 있고, 이 기공들이 상기 제1 및 제2 전극 간의 이온 교환을 위한 확장 영역을 제공하는 것인 배터리.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제1층이 탄소층이고, 상기 제2층이 실리콘층인 경우에, 상기 실리콘층 상에 배치된 제2 탄소층을 더 포함하는 배터리.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제2 탄소층 상에 배치된 또다른 실리콘층을 더 포함하는 배터리.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1층은 불활성 가스 또는 수소가 농축된 실리콘 또는 탄소층인 것인 배터리.

청구항 6

전극 어셈블리를 형성하는 방법에 있어서,

단면이 원형인 도전성 금속 와이어를 가열하는 단계와,

단면이 원형인 전극층을 형성하기 위하여, 상기 금속 와이어 상에 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층을 적층하는 단계와,

상기 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층과 금속 와이어 전류 컬렉터를 어닐링하는 단계

를 포함하고, 상기 어닐링하는 단계는 전극층에 기공들을 생성하고, 이 기공들이 배터리 내의 이온 교환을 위한 확장 영역을 제공하는 것인 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 어닐링 전에 캐소드층을 형성하기 위하여, 상기 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층 상에 캐소드 재료층을 적층하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 전극층은 애노드층인 것인 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 어닐링은 진공 어닐링을 포함하는 것인 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층을 적층하기 전에 상기 금속 와이어의 산화물을 수소 에칭하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 도전성 금속 와이어를 저항 가열하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 금속 와이어 상에 아르곤 농축 탄소층이 적층되고, 상기 아르곤 농축 탄소층을 어닐링한 후에 상기 아르곤 농축 탄소층 상에 수소 농축 실리콘층을 적층하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 상기 금속 와이어 상에 수소 농축 실리콘층이 적층되고, 상기 아르곤 농축 탄소층을 어닐링한 후에 상기 수소 농축 실리콘층 상에 아르곤 농축 탄소층을 적층하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 수소 농축 실리콘층 상에 탄소 코팅 응력 대응층(compliant layer)을 적층하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 15

제6항에 있어서, 수소의 페센티지가 10% 내지 80%의 범위에 있는 수소 농축 실리콘층이 적층되는 것인 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 16

제6항에 있어서, 아르곤의 페센티지가 10% 내지 80%의 범위에 있는 아르곤 농축 탄소층이 적층되는 것인 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 17

제6항에 있어서, 상기 불활성 가스 또는 수소 농축 탄소 또는 실리콘층을 적층하기 전에 실리콘 점착층을 적층하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 18

제6항에 있어서, 반응기 챔버 온도를 제어하기 위하여, 수소 또는 헬륨을 포함하는, 원하는 양의 냉각 가스를, 상기 도전성 금속 와이어가 통과하는 반응기의 각 적층 챔버에 도입하는 단계를 더 포함하는 전극 어셈블리 형성 방법.

청구항 19

배터리에 이용되는 전기화학 장치에 있어서,

직경이 5~500 마이크로미터의 범위에 있고 단면이 원형인 도전성 금속 와이어와, 상기 금속 와이어 상에 배치되며 단면이 원형인 전극층을 포함하는 전극 구성요소

를 포함하는 전기화학 장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 전극층은 탄소층과 실리콘층을 포함하는 애노드층이고, 상기 탄소층과 실리콘층 중 하나

는 상기 금속 와이어 위에 배치되고, 다른 하나는 상기 탄소층과 실리콘층 중 다른 하나 위에 배치되는 것인 전기화학 장치.

청구항 21

제19항에 있어서, 직경이 5-500 마이크로미터의 범위 내에 있고 단면이 원형인 금속 와이어와, 상기 금속 와이어 상에 배치되고 단면이 원형인 전극층을 포함하는 제2 전극 구성요소를 더 포함하고,

적어도 제1 및 제2 전극 구성요소는 복수의 전극 구성요소를 포함하며, 상기 제2 전극 구성요소가 제1 전극 구성요소에 접속되고, 상기 제1 및 제2 전기화학 구성요소 둘다는 애노드 또는 캐소드를 포함하는 것인 전기화학 장치.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 복수의 전극 구성요소는 위빙(weaving)을 통해 접속되는 것인 전기화학 장치.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 복수의 전극 구성요소는 스택으로 배치되는 것인 전기화학 장치.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 복수의 전극 구성요소는 애노드 또는 캐소드와, 상기 복수의 전극 구성요소를 분리하는 전해질을 형성하고, 이 애노드 또는 캐소드는 포일 형태로 된 캐소드 또는 애노드 중 다른 하나와 전기화학적으로 연결되는 것인 전기화학 장치.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 전극층은 캐소드층인 것인 전기화학 장치.

청구항 26

제19항에 있어서, 상기 전극층은 내부에 기공들이 형성되어 있는 것인 전기화학 장치.

청구항 27

에너지 저장 장치에 있어서,

배터리의 어레이를 포함하고, 각각의 배터리는 단면이 원형인 도전성 금속 와이어와, 상기 도전성 금속 와이어로 형성된 제1 전극과, 상기 제1 전극으로부터 이격되어 있는 원통형의 제2 전극과, 상기 제1 및 제2 전극 사이의 공간을 차지하는 전해질을 구비하고, 제1 전극은 전부 제1 출력 전극에서 접속되고, 제2 전극은 전부 제2 출력 전극에서 접속되는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 28

제27항에 있어서, 각각의 배터리의 금속 와이어는 상기 제1 출력 전극에 병렬로 전기 접속되는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 제2 전극은 외부 전류 컬렉터를 포함하고, 상기 어레이 내의 외부 전류 컬렉터는 전부 서로 물리 및 전기적 접촉 상태이며, 제2 출력 전극에 전기적으로 접속되는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 30

제27항에 있어서, 제2 배터리 어레이를 더 포함하고, 이 어레이의 각각의 배터리는 단면이 원형인 도전성 금속 와이어와, 상기 도전성 금속 와이어로 형성된 제1 전극과, 상기 제1 전극으로부터 이격되어 있는 원통형의 제2 전극과, 상기 제1 및 제2 전극 사이의 공간을 차지하는 전해질을 구비하고, 제1 전극은 전부 제1 출력 전극에서 접속되고, 제2 전극은 전부 제2 출력 전극에서 접속되며, 상기 제2 배터리 어레이는 제1 배터리 어레이에 직렬로 전기 접속되는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 31

제27항에 있어서, 상기 배터리 어레이 중 적어도 하나의 선택 배터리는 상기 배터리 어레이 중 다른 배터리와는 상이한 길이 및/또는 단면 직경을 갖는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 32

제27항에 있어서, 제1 배터리 어레이는 안전 회로와 직렬로 전기 접속되는 것인 에너지 저장 장치.

청구항 33

배터리에 있어서,

단면이 원형이고 세퍼레이터에 의해 둘러싸이는 애노드를 포함하는 제1 전극과,

중공의 챔버를 규정하는 표면을 포함하는 제거 가능한 맨드릴튜브(mandrel tube)로서, 이 제거 가능한 맨드릴튜브 둘레에 제1 전극 와이어가 감기는 것인 제거 가능한 맨드릴튜브와,

단면이 원형인 캐소드를 포함하고 상기 제1 전극 둘레에 감기는 제2 전극과,

상기 제1 및 제2 전극과 상기 제거 가능한 맨드릴튜브를 감싸는 케이싱 재료와,

상기 중공의 챔버 내에 배치되는 전해질

을 포함하는 배터리.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 배터리에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 충전용 배터리와 충전용 배터리 구성요소, 주로 전극, 및 폐일 세이프(fail-safe) 내손상 충전용 배터리 및 충전용 배터리 구성요소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장 시스템에 있어서의 효율 향상에 대한 요구에 의해, 에너지 밀도가 높고, 방전의 깊이가 증가하며, 사이클 수명이 길고, 가볍고 유연한 폼팩터를 구비한 배터리의 개발이 추진되고 있다. 최근의 연구 노력은 다른 타입의 충전용 배터리 화학작용과 비교해서 본연의 고 에너지 밀도, 및 다수의 충전-방전 사이클 후의 무시할만한 메모리 결과 때문에 리튬 이온 배터리(Li-ion batterie, LIB)를 지향하고 있다. 따라서, 지난 20여년 동안, 상당한 리소스를 활성 전극 재료의 전기화학 성능의 향상에 집중시켜, 더 안전한 전극 및 전해질을 개발하였고, LIB의 제조 비용을 저감하였다. 그러나, LIB는 특정 용도 요건을 충족하도록 설계되며, 고 에너지 밀도 대 고 전력, 충전-방전률 대 용량과 사이클 수명, 안전성 대 비용 등의 다양한 파라미터들 사이에 종종 트레이드오프가 이루어진다. 이러한 트레이드오프는 배터리 제조 방법뿐만 아니라, 활성 재료질, 전해질, 및 세퍼레이터의 전기화학 특성에 의해 부과되는 제한 때문에 주로 필요해진다.

[0003] 다양한 형상 및 사이즈의 리튬 이온 배터리(LIB)가 다양한 타입의 휴대용 전자 장치, 의료 장치에 광범위하게 이용되고 있으며, 태양 전력 시스템, 스마트 전기 그리드 및 전기 툴에의 이용뿐만 아니라 전기차의 이용에도 고려되고 있다. 그러나, 현재의 최첨단(state of the art, SOA) 리튬 이온 배터리 기술은 에너지 용량, 충전 속도 및 제조 비용 면에 있어서 한계적이다. 에너지부(Department of Energy, DOE) 보고서에 기초하면, 리튬 이온 배터리의 개발에 10여년의 수고와 수십억 달러가 소비되었지만, LIB의 제조 비용은 괄목할 정도로 감축되지 못했으며, 여전히 DOE 목표보다 3배 내지 6배 높다(현재: \$700/kWh 대 목표: \$150/kWh). 또한, 리튬 이온 배터리의 성능도 확장 가능한 제조 플랫폼에 대해 쉽게 예상대는 바와 같이 향상되지 못했다. 가격 스태그네이션 및 성능 정체의 주요 요인은 20여년 전에 개발되었던 롤투롤(roll-to-roll) 포일 라미네이션을 이용하는 다름없는 전통적 배터리 제조 기술에 대한 계속적인 신뢰이다. 다른 요인은 배터리 비용의 40-50%를 구성하는 분말계 활성 전극 재료의 합성이다. 그렇기 때문에, 비용 문제를 해결하기 위해서는 새로운 배터리 설계 및 제조 패러다임이 필요하다. 또한, 최첨단의 흑연 애노드 기반의 리튬 이온 배터리 기술은 에너지 용량, 충전 속도 및 안전성 면에서 한계적이다. 제한된 애노드 용량 때문에, 종종 배터리에 더 많은 충전이 필요하다. 경쟁적인 애노드

솔루션도 느린 충전뿐만 아니라 한정된 캘린더 수명으로 이어지는 근본적인 문제를 해결하지 못한다.

[0004] 적절한 조건 하에서 기판 상의 캐소드 재료를 어닐링하게 되면, 승온 어닐링이 캐소드 재료를 결정화하기 때문에 배터리 성능이 향상한다고 보고된 바 있다. 그러나, 승온 어닐링에 의해 캐소드의 제조 비용이 상승한다. 그렇기 때문에, 필요한 것은, 예컨대 성능 및 안전성 향상을 위해 원하는 결정 구조를 갖는 저가의 캐소드 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 리튬 이온 배터리는 대량의 에너지가 저장되는 포일 기반의 구조이기 때문에 본래 안전하지 못하다. 배터리의 손상은 대량의 에너지를 방출하는 쇼트 회로를 야기하여 열폭주, 화재 및 폭발을 초래할 수 있다.

[0006] 그러므로, 차세대 리튬 이온 배터리에서는, 예컨대, 폐일 세이프 배터리 설계로 된 고용량 애노드 솔루션뿐만 아니라 배터리와 배터리 구성요소에 대한, 예컨대 비용 효율이 높은 연속 제조 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 유연한 폼팩터에 대한 필요성을 해결하는 기술에서는 케이블 타입의 배터리가 알려져 있다. 예를 들어, Ahn 외의 한국 특허 공개 제10-2005-0099903호에는, 내부 회로 컬렉터 상에 형성된 내부 전극과, 내부 전극 상에 형성된 진행질과, 내부 전극 상에 형성된 외부 전극과, 외부 전류 컬렉터를 구비하고, 보호 코팅부가 외부 전극 상에 형성된 스레드(thread) 타입의 배터리가 개시되어 있다. Kwon 외의 미국 특허 공개 제2012/0100408호에는 케이블 타입의 2차 배터리가 개시되며, 이 배터리는, 단면이 원형인 길고 얇은 와이어 형상의 제1 극성의 전류 컬렉터와, 제1 극성의 전류 컬렉터 상에 형성된 적어도 2개의 제1 극성의 전극 활성 재료층과, 제1 극성의 전극 활성 재료층을 둘러싸도록 충전된 전해질층과, 전해질층 상에 형성된 적어도 2개의 제2 극성의 활성 재료와, 제2 극성의 전극 활성 재료층의 외면을 둘러싸도록 구성된 제2 극성의 전류 컬렉터를 포함한다. Kwan 외의 미국 특허 공개 제2012/0009331호에는, 전극 슬러리의 이용을 포함하는 케이블 타입의 2차 배터리를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이들 배터리 및 배터리 구성요소의 단점 중에는, 소규모 배터리에 이온 교환을 위한 확장 영역을 제공하지 못한다는 것이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 실시형태들은 고체상(solid state) 배터리에 있어서 전극용 기판으로서, 길고 단면이 원형인 금속 와이어를 이용하는 배터리 구성요소를 포함한다. 와이어 상의 박막이 캐소드, 애노드 및 전해질을 형성할 수 있다. 그러한 배터리를 에너지 와이어로서 규정하고, 실시형태들은, 예컨대 고체상 배터리의 우수한 성능 특성(우수한 사이클 및 캘린더 수명, 높은 방전 깊이, 급속 충전률)을, 분말계 활성 재료를 이용해 제조된 전통적 배터리의 높은 에너지 용량과 조합하는 배터리 구조가 된다. 금속 와이어 기판은 전기화학 셀에서 전류 컬렉터로서 역할할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태는, 예컨대 비정질의 3차원 다공성 실리콘-탄소 복합 애노드 활성 재료를 제조하는 저가의 방법을 포함한다. 일 실시형태는 다공성 애노드 구조를 생성하는 방법에 대해 기술한다. 실시형태에 있어서, 구조의 다공성뿐만 아니라 원하는 결정성을 생성하기 위해, 적층된 캐소드 재료를 열처리하는 혁신적인 저가의 어닐링 기술이 제공된다. 내손상 배터리를 형성할 수 있는 고밀도 배터리의 제조에 대해 설명한다. 본 발명의 실시형태에 대한 특징 및 장점에 대한 추가 이해는 이후의 상세한 설명 및 첨부하는 도면을 참조함으로써 실현될 수 있다.

[0009] 일 실시형태에 있어서, 본 발명은 금속 와이어 상에 형성된 제1 및 제2 기공층을 위한 도전성 금속 와이어 기판과, 금속 와이어와, 제1 원통형 전극을 형성하는 제1 및 제2층, 상기 제1 전극으로부터 이격된 원통형 제2 전극과, 상기 제1 및 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 구비한 배터리를 포함한다. 기공층이 제1 및 제2 전극 간의 이온 교환을 위한 확장 영역을 제공한다.

[0010] 일 실시형태에 있어서, 본 발명은 다공성 전극 어셈블리를 제조하는 방법을 포함한다.

[0011] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명은 단면이 원형인 도전성 금속 와이어와 그 금속 와이어 상에 배치된 다공성 전극층을 구비한 전기화학 어셈블리를 포함하는 배터리에 이용되는 전기화학 장치를 포함한다. 전기화학 장치는 애노드 또는 캐소드를 형성할 수 있다. 그것은 하나 이상의 추가의 전기화학 장치에 병렬 또는 직렬로 접속될 수 있다. 접속의 일 형태는, 예컨대 인접한 전기화학 장치들의 부재들을 함께 위빙(weaving)하는 것이다. 전기화학 장치는 상이한 타입들의 배터리를 형성하는데 이용될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시형태는 배터리의 어레이를 구비한 에너지 저장 장치를 포함하며, 각 배터리는 금속 와이어 상

에 형성된 제1 및 제2 원통형 전극을 포함하고, 제1 전극은 전부 제1 출력 전극에서 접속되고 제2 전극은 전부 제2 출력 전극에서 접속된다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은 금속 와이어 기판의 측면도이다.

도 2는 금속 와이어 기판용 시스템의 정면도이다.

도 3a는 애노드 구성요소의 실시형태의 측면 단면도이다.

도 3b는 애노드 구성요소의 다른 실시형태의 측면 단면도이다.

도 3c는 애노드 구성요소의 다른 실시형태의 측면 단면도이다.

도 4a는 적층 챔버를 통과하는 커버를 구비한 복수의 금속 와이어 기판의 투시도이다.

도 4b는 도 4a의 금속 와이어 기판의 부분 정면 단면도이다.

도 4c는 도 4b의 금속 와이어 기판의 부분 측면 단면도이다.

도 5a는 애노드 구성요소의 측면 단면도이다.

도 5b는 A-A선을 따라 취한 도 5a의 애노드 구성요소의 부분 단면도이다.

도 6은 캐소드 구성요소용 어닐링 시스템의 정면도이다.

도 7a는 비다공성 캐소드 구성요소의 측면 단면도이다.

도 7b는 A-A선을 따라 취한 도 7a의 캐소드 구성요소의 부분 단면도이다.

도 7c는 다공성 캐소드 구성요소의 측면 단면도이다.

도 7d는 B-B선을 따라 취한 도 7c의 캐소드 구성요소의 부분 단면도이다.

도 8a는 와이어 기판 상에 형성된 애노드 층을 특징으로 하는 배터리의 측면 단면도이다.

도 8b는 A-A선을 따라 취한 도 8a의 배터리의 정면 단면도 및 회로의 블록도이다.

도 8c는 와이어 기판 상에 형성된 캐소드 층을 특징으로 하는 배터리의 측면 단면도이다.

도 8d는 A-A선을 따라 취한 도 8c의 배터리의 정면 단면도 및 회로의 블록도이다.

도 8e는 애노드 구성요소 및 포일 기반의 캐소드를 특징으로 하는 배터리의 정면도이다.

도 8f는 캐소드 구성요소 및 포일 기반의 애노드를 특징으로 하는 배터리의 정면도이다.

도 9a는 배터리 번들의 배터리 어셈블리의 투시도 및 회로의 블록도이다.

도 9b는 도 9a의 배터리 번들의 부분 단면도이다.

도 9c는 도 9b의 부분 A의 확대도이다.

도 9d는 에너지 저장 장치의 투시도 및 부분 절단도이다.

도 9e는 도 9d의 에너지 저장 장치의 블록도이다.

도 10은 배터리 번들의 회로 블록도이다.

도 11a는 맨드릴로 형성된 배터리의 단면도이다.

도 11b는 맨드릴 없는 도 11a의 배터리의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

본 발명의 실시형태는 도전성 금속 와이어 기판 상에, 전부 와이어와 연관된 것인 캐소드, 애노드, 전해질 및 전류 컬렉터용의 다양한 재료로 고체상 리튬 이온 배터리를 제조하는 것에 관한 것이다. 도 1은 금속 와이어 기판(1)의 원형의 단면을 도시하고 있다. 금속 와이어(1)는 직경(D)이 5 미크론 내지 500 미크론의 범위에 있는 전류 컬렉터로서 작용한다. 적층 전에, 금속 와이어는 세정될 뿐만 아니라 전극 코팅과 기판 사이에 기계 및 화

학적 접합을 강화하기 위하여 화학적 예칭 방법 등의 화학적 방법 또는 비드 블라스팅 등의 기계적 방법을 이용해 원하는 표면 거칠기로 가공된다. 전극의 단면이 원형이면, 전통적인 전극 제조에 따른 직사각형 금속 시트나 포일 전극과 비교해 표면적이 증가한다. 애노드 막 두께의 감소와 결합된 표면적의 증가는 등가의 에너지 밀도에 대한 무게 및 체적의 감소에 따라 LIB에 대해 고속 충전 특성을 제공한다. 금속 와이어 상에 고체상 배터리를 제조하기 위한 이 신규한 접근법으로 내손상 고밀도 배터리를 설계할 수 있다.

[0015] 애노드 재료의 제조

본 발명의 실시형태는 열 화학적 기상 증착(CVD) 기술을 이용해, 티타늄, 강철, 또는 텡스텐 또는 주석 도금 구리로 이루어진 길고 단면이 원형인 고체, 즉 중공의 금속 와이어 상에 실리콘-탄소로 된 층형의 복합 애노드 재료를 저가로 제조하는 방법을 포함한다. 오늘날 리튬 이온 배터리의 에너지 밀도를 높이는 가장 유망한 수단은 흑연계 애노드를 실리콘 등의 에너지 밀도가 더 높은 재료로 대체하는 것이다. 그러나, 실리콘의 순환 성능은 대량의 리튬의 삽입 및 배출 시의 대규모 확장 및 수축으로 인해 종종 문제가 된다. 본 발명의 실시형태는 구조 안정성(structure integrity)을 유지하면서 우수한 Li 삽입/배출 성능을 얻는데 필요한 여러 주요 이슈를 해결 한다. 또한, 얇은 실리콘 막의 용량은 실용상 충분하지 않다. 본 발명의 실시형태는, 탄소층이 층간 화합물로서 뿐만 아니라, 리튬치환반응(lithiation)으로 유도된 내부 응력의 관리를 위한 기계적 대응층으로서 모두 기능하는 다층의 실리콘 및 탄소 구조를 생성하는 것과 함께, 실리콘층과 전해질 사이의 반응 장벽, 다공성 및/또는 나노결정질 마이크로구조, 우수한 기판-막 접착, 및 막 구조 내의 제어 응력 상태를 생성함으로써 이 문제를 해결한다. 실리콘-탄소로 된 층형의 복합 애노드의 용량은 개별 실리콘 및 탄소 층의 두께를 변경함으로써 맞쳐질 수 있다. 본 발명인, "애노드 온 와이어(anode-on-wire)" 구조의 제조는 우수한 Li 삽입/배출 성능을 얻기에 필요한 여러 주요 인자를 해결한다. 애노드 온 와이어 구조에 대한 적절한 비유는 원통형 압력 용기이다. 이 비교를 이용하면, 박막에서의 전기화학적 리튬치환반응으로부터 발생하는 애노드 온 구조 내의 응력은 전체 압력 하중으로 인한 압력 용기 내의 응력과 유사하다. 실리콘 팽창 및 수축은 각각 내부 및 외부 압력 하중에 비유되어, 주요 법선 또는 후프 응력 성분으로 될 수 있다. 원통형 구조 주위의 후프 응력의 연속 특성은 평면 애노드 구조의 공통적인 엣지 영향 및 응력 집중을 없앨 것으로 기대되는데, 평면 기하구조와 비교해서 원형 단면의 기하구조에서는 막 스택에서 압축 응력 레벨이 더 낮기 때문이다. 애노드 제조에 원형 단면의 와이어를 이용하면, 전통적인 평판 애노드 구조와 비교해서, 체적 팽창 관련 응력의 수용을 비롯한 여러 주요 효과를 얻는다.

[0017] 다양한 기판 형태 상에 구조적인 세라믹 막을 적층하는데 열 CVD를 이용하는 것은 공지된 공정이다. 그러나, 종래의 방법은 예컨대 다층의 박막 다공성 구조를 전기화학 활성 재료로서 형성하는 본 발명의 필요성을 제공하지 않는다. 본 발명의 실시형태에서는, 후술하는 바와 같은 전기화학 활성 재료를 제조하기 위해 다단 반응기(20; 도 2)가 설계된다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 금속 와이어(1)의 주위에 애노드 재료를 적층하기 위해 탄소 및/또는 실리콘 함유 전구체가 다양한 위치에 도입되는 동안 와이어(1; 도 1)가 저항 가열된다. 전통적인 실리콘용 CVD 전구체(예, 디클로로실란)와 탄소용 CVD 전구체(예, 메탄)이 반응기(200; 도 2)의 길이를 따라 도입된다. 전구체 화합물의 분해는 전구체가 가열된 와이어 표면에 접촉할 때 열 파괴 메커니즘에 의해 달성된다. RF 또는 마이크로웨이브 등의 외부 플라즈마 소스도 활성 전구체 재료의 분해율을 더욱 지원하는데 이용될 수 있다. 비정질 및/또는 나노결정질 실리콘-탄소 층형 복합 애노드 재료가, 적층 파라미터에 따라 2 내지 20 μm 범위의 두께로 이동하는 와이어 상에 적층된다. 이동 와이어의 속도는 적층 애노드 재료의 두께를 증가 또는 감소시키도록 변할 수 있다. 금속 와이어가 적층 챔버를 통과하는 동안에 상이한 전류 밀도로 금속 와이어를 저항 가열함으로써 적층 온도를 다르게 할 수 있다. 반응기(20)의 상이한 챔버들을 이동하는 와이어의 적층 온도는 수소 또는 헬륨 등의 적절한 양의 냉각 가스를 도입함으로써 조정될 수 있다. 또한, 개별 코팅층의 두께 변화는 공정 챔버 내에서 수소 또는 아르곤 등의 희석 가스에 대한 화학비를 변경함으로써 달성될 수 있다. 이하는 "애노드 온 와이어" 구조를 제조하기 위해 고안된 예시적인 방법의 통상의 공정 순서이다.

[0019] 1. 챔버(202) 내에서 와이어를 저항 가열, 자연 산화물을 수소 예칭

[0020] 2. 챔버(204) 내에서 실리콘 접착층을 적층(~20 내지 50 nm 두께)

[0021] 3. 챔버(206) 내에서 응력 대응층으로서 제1 탄소 코팅을 적층

[0022] 4. 챔버(208) 내에서 실리콘층을 적층

[0023] 5. 챔버(210) 내에서 응력 대응층으로서 제2 탄소 코팅을 적층

- [0024] 설명한 제조 방법은 Li 이온 배터리용의 기타 적절한 애노드 재료에 적용될 수 있다.
- [0025] 도 2는 화학적 기상 증착 반응기(200) 내의 적층 챔버, 예컨대 챔버(202, 204, 206, 208 및 210)를 연속 통과하는 금속 와이어(2)를 도시하고 있다. 릴(212, 214)에 감긴 와이어 피드와 와이어의 인장력을 제어하기 위해 텐셔너(tensioner)가 이용될 수 있다. 일 실시형태에 있어서, 탄소 및 실리콘용의 고 증기압 전구체를 이용하여 비정질 또는 나노결정질 탄소-실리콘-탄소로 된 후막의 복합 애노드가 적층된다. 금속 와이어의 주위에 애노드 재료를 적층하기 위해, 다양한 위치에서 탄소 및/또는 실리콘 함유 가스가 도입되는 동안에 와이어가 저항 가열된다. 애노드의 탄소 성분의 경우, 0.5 torr보다 높은 증기압에서 메탄 또는 아세틸렌 또는 헥산 또는 임의의 탄소 원자 함유 전구체 가스 등의 CVD 가스를 이용할 수 있다. 디메틸 아다만탄 등의 탄소 함유 액체 전구체를 액체 증발기 및 매스 플로우 컨트롤러와 함께 이용할 수도 있다. 애노드의 실리콘 성분의 경우, 모노 실란 또는 실리콘 함유 가스(또는 고 증기압 액체)의 임의의 변이를 이용한다. 메틸 실란 등의, 탄소 및 실리콘 성분 양쪽을 함유하는 가스를 탄소-실리콘으로 된 후막의 복합 애노드를 형성하는데 이용할 수도 있다. 적층 온도는 섭씨 200 내지 2000도의 범위 내이고, 금속 와이어가 적층 챔버를 통과하는 동안에 금속 와이어를 저항 가열함으로써 달성된다. 배기 가스는 포트 또는 출구(222, 226, 230, 234 및 238)를 통해 펌핑된다.
- [0026] 도 2를 참조하면, 금속 와이어가 저항 가열될 때에 금속 와이어(2)의 주위에 애노드 재료가 적층된다. 브러시 기반의 전기 접속점(240, 242)이 저항 가열을 위한 전류를 제공한다. 와이어(2)의 수소 에칭을 위해 입구(220)를 통해 H₂ 가스가 챔버(202)에 도입된다. 배기 가스는 출구(222)로 펌핑된다. 와이어(2) 상에 실리콘 점착층을 적층하기 위해 입구(224)를 통해 실리콘 전구체가 챔버(204)에 도입된다. 배기 가스는 출구(226)로 펌핑된다. 실리콘 점착층 상에 응력 대응층으로서 제1 탄소 코팅을 적층하기 위해 입구(228)를 통해 탄소 전구체가 챔버(206)에 도입된다. 배기 가스는 출구(230)로 펌핑된다. 탄소층 상에 실리콘층을 적층하기 위해 입구(232)를 통해 실리콘 전구체가 챔버(208)에 도입된다. 배기 가스는 출구(234)로 펌핑된다. 실리콘층 상에 탄소층을 적층하기 위해 입구(236)를 통해 탄소 전구체가 챔버(210)에 도입된다. 배기 가스는 출구(238)로 펌핑된다.
- [0027] 다른 실시형태에 있어서, 도 3a에 도시하는 바와 같이, 10 nm보다 두껍지만 5 미크론보다 얇은 탄소층(10)이 금속 와이어 전류 컬렉터(12) 상에 적층된 다음에 1 미크론 내지 100 미크론 범위 내의 다양한 두께의 실리콘층(14)이 적층된다. 다른 실시형태에 있어서, 도 3b에 도시하는 바와 같이, 10 nm보다 두껍지만 5 미크론보다 얇은 박막의 실리콘층(16)이 적층된 다음에 1 미크론 내지 100 미크론 범위 내의 두께를 가진 탄소층(18)이 적층된다. 도 3c에 도시하는 바와 같이, 탄소층(20)과 실리콘층(22)의 교호층이 10 nm 내지 100 미크론의 범위의 두께로 적층된다. 이들 실시형태에 기초하여, 전술한 바와 같이 금속 와이어 상에 단일의 실리콘층 또는 단일의 탄소층이 적층되는 것과 같이 다양한 기타 구성의 실리콘 및 탄소층이 가능하다.
- [0028] 도 4a는 금속 와이어(12)가 가이드 롤러(33)에 의해 안내되는 적층 챔버(32)를 통과하는 것을 도시하고 있다. 금속 와이어 기판이 적층 챔버(32)에 들어가기 전에, 적층 챔버(32)를 통과하는 금속 와이어(12)의 길이를 따라 선택 위치에서의 적층을 방지하기 위해 와이어의 길이를 따라 원하는 위치에 금속 와이어 위에 커버(34)가 배치된다. 금속 와이어 기판의 길이를 따른 커버 배치(36) 사이의 거리는 특정 용도에 필요한 애노드 와이어(도 4c)의 사이즈에 따라 달라질 수 있다. 이 커버는 세라믹 또는 금속 시트로 이루어질 수 있다. 적층이 완료되면, 적층 챔버의 출구단에서, 커버(34)가 제거되어 그 밑에 있는 금속 와이어가 노출될 수 있다. 이들 무코팅 영역은 전기화학 셀 내에서의 전기 접속에 이용될 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 있어서, 실리콘 및/또는 탄소 함유 전구체 가스가 수소 또는 불활성 가스 등의 희석 가스와 함께 여러 위치에서 도입되는 동안에 이동 와이어는 저항 가열된다. 일례로, 수소 농축 실리콘층은 10~80% 수소를 포함한다. 다른 예로, 아르곤 농축 탄소층은 10~80% 아르곤을 포함한다. 압력, 온도, 유량, 및 희석 가스에 대한 전구체 가스의 비 등의 공정 조건은 수소 및/또는 불활성 가스가 성장하는 애노드층 내에 간히도록 다르게 할 수 있다. 애노드층의 형성 후에, 애노드 코팅된 와이어는 섭씨 1000도보다 높게 저항 가열되면서 진공 챔버를 통과한다. 이에, 애노드층에 간힌 수소 및/또는 불활성 가스가 탈출하여 확산 경로 및 다공성 구조를 생성한다. 이 방법이 다공성 캐소드 구조를 형성하는데 적용되어 배터리의 충전/방전이 더 빨라질 수 있다. 금속 와이어(12), 애노드 코팅(42) 및 기공(44)을 갖는 이 구조가 도 5a와 도 5b에 도시되어 있다. 다음의 단계가 그러한 구조를 생성하는데 이용된 예시적인 방법이다.
- [0030] 1. 와이어를 저항 가열, 자연 산화물을 수소 에칭
- [0031] 2. 실리콘 점착층을 적층
- [0032] 3. 탄소 전구체에 대한 아르곤의 비를 높임으로써 아르곤 고 농축 탄소층을 적층

- [0033] 4. 후속하여 와이어를 진공 어닐링하고, 아르곤 농축 탄소층에서 아르곤 가스가 탄소층을 탈출하여 탄소층 내에 다공성 경로가 생성됨
- [0034] 5. 실리콘 전구체에 대한 수소의 비를 높임으로써 수소 고 농축 실리콘층을 적층
- [0035] 6. 후속하여 수소 농축 실리콘층을 진공 어닐링하고, 와이어에서 수소가 실리콘층을 탈출하여 다공성 실리콘 구조가 생성됨.
- [0036] 7. 실리콘과 전해질 사이의 반응 장벽으로서뿐만 아니라 응력 대응층으로서 탄소 코팅을 적층
- [0037] 캐소드 재료의 제조
- [0038] 본 발명의 실시형태는 길고 단면이 원형인 금속 와이어 기판 상에 캐소드 활성 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 금속 와이어 기판은 전기화학 셀에서 전류 컬렉터로서 역할할 수 있다. 실시형태에 있어서, 캐소드 재료(예, LiCoO₂)를, 전술한 애노드 형성과 유사하지만 캐소드 형성 전구체의 이용을 포함하는 방법, 물리적 증착, 열 스프레이, 스프레이 열분해, 솔 젤, 및 결합제가 있거나 없이 캐소드 재료 및/또는 캐소드 재료 전구체를 이용한 적용 가능한 분말 야금법을 채용함으로써 금속 와이어 상에 적층한다. 액상 적층이 또한 이용될 수 있다. 이 저가의 제조 방법은 Li 이온 타입의 배터리에 적합한 금속 합금계 캐소드 재료뿐만 아니라, 충형의 스피넬 및 감람석 타입의 구조에도 적용될 수 있다. 실시형태에 있어서, 캐소드 재료는 섭씨 100도 내지 2000도의 범위의 온도에서 저항 가열된 금속 와이어 기판 상에 적층된다. 금속 와이어 기판의 열팽창 계수가 캐소드 재료보다 높기 때문에, 캐소드 재료 내에 스트레인이 도입되고, 더욱 높은 수준의 스트레인으로 인한 결정화가 달성된다.
- [0039] 실시형태에 있어서, 적층된 캐소드 재료를 열처리하기 위한 혁신적인 저가의 어닐링 기술이 제공된다. 금속 와이어 기판 상에 캐소드 재료를 적층한 후에, 연속되는 단계로, 원하는 온도에서 기판을 저항 가열하기 위해 금속 기판에 전류를 통과시켜 적층된 캐소드 재료 내에서 원하는 확산, 결정화 및 접합을 유도한다. 도 6은 적층된 캐소드를 저가로 승온 어닐링하는 방법을 위한 장치의 개략도이다. 연속적인 적층 상태의 캐소드 금속 와이어(50)가 와이어 털(54)로부터 수납 털(56)로 어닐링 캠버(52)를 통과한다. 금속 와이어를 저항 가열하는 접속 점(58)에서 무코팅 영역(도 4)를 이용해 전원(60)에 의해 금속 와이어에 전류를 통과시킨다. 온도는 센서(62)를 이용해 모니터링되고 전원(60)에의 피드백에 의해 제어될 수 있다. 소정치의 전류가 적층 재료를 통해 인가될 수도 있다. 코팅된 금속 와이어의 온도는 저항 가열을 위한 입력 전류를 변경함으로써 제어되어 그 범위가 섭씨 200도 내지 2000도일 수 있다. 산소 또는 질소 또는 플루오르 등의 다양한 환경이 어닐링 공정중에 도입될 수 있다.
- [0040] 도 7a와 도 7b는 와이어 기판(12) 상의 어닐링된 캐소드 재료(70)의 횡단면도와 측면도이다. 결정화 온도는 온도 및/또는 시간의 증가에 따라 온도와 시간을 달리함으로써 제어되어 결정 크기가 커진다.
- [0041] 일 실시형태에 있어서, 캐소드 적층 전에, 전술한 바와 같이, 애노드 형성을 위한 아르곤 등의 불활성 가스 또는 수소와 함께, 화학적 기상 증착 반응기(200; 도 2) 내에 실리콘 및/또는 탄소 함유 가스를 도입하는 동안 와이어가 저항 가열된다. 공정 조건은 수소 및/또는 불활성 가스가 성장하는 기공 형성 코팅 내에 간하도록 변경된다. 그리고, 전술한 교시대로 캐소드 재료의 적층이 이어진다. 캐소드 어닐링중에, 탄소 또는 실리콘층 내의 간힌 가스가 탈출하여 다공성 캐소드 구조를 생성한다. 도 7c와 도 7d는 와이어 기판(12) 상에 적층된 얇은 베이스 탄소층(80)과 다공성 구조(76)를 갖는 어닐링된 캐소드(74)를 도시하고 있다. 일례로, 탄소층은 5 마이크로미터보다 얇고 캐소드 재료의 적층 전에 도 5의 애노드 형성에 대해 전술한 바와 같이 적층된다. 본 발명에 대한 특징 및 장점에 대한 추가 이해는 이후의 상세한 설명 및 첨부하는 도면을 참조함으로써 실현될 수 있다.
- [0042] 고체상 배터리의 제조
- [0043] 애노드 및 캐소드의 제조를 위한 본 개시에 설명한 교시에 따르면, 전기화학 셀 구조가, 단면이 원형인 일체형의 높은 표면적 금속 와이어 기판 상에 생성되는 고체상 배터리를 제조할 수 있다. 본 발명의 실시형태의 장점은, 예컨대 고체상 배터리의 우수한 성능 특성(우수한 사이클 및 캘린더 수명, 높은 방전 깊이, 급속 충전률)을, 분말계 활성 재료를 이용해 제조된 전통적 배터리의 고 에너지 용량과 조합하는 배터리 구조가 된다는 것이다.
- [0044] 이 저가의 연속 제조 기술은 고용량, 다공성 막 기반의 "배터리 온 와이어" 구조의 3차원 어레이를 형성하는데 이용될 수 있다. 상이한 직경의 개별 "배터리 온 와이어"는 패키징 밀도를 높이기 위해 번들링되고 용도에 따라 필요하다면 직렬 또는 병렬로 접속되어 고용량 배터리를 형성한다. 번들형 "배터리 온 와이어"는 용도에 따라

필요하다면 개별 와이어의 길이를 변경할 수 있다.

[0045] "배터리 온 와이어" 기술은, 에너지 밀도 및 사이클 수명이 충분하고 충전-방전률이 극도로 높은 LIB를 생성할 가능성이 있다. 본 발명의 실시형태는 대면적과 결합된 다층의 다공성 막 구조를 이용해 전자 및 Li 이온이 이동하는 경로 길이를 단축함으로써 높은 충전-방전률 및 실리콘에 기반한 애노드 용량의 증가를 달성할 수 있다. 본 발명의 실시형태는 와이어 기하구조를 고용량의 3차원 다공성 실리콘 함유 애노드와 조합해서 "배터리 온 와이어" 구조의 높은 특정 에너지 밀도 및 2 미크론 두께 미만의 전해질층을 달성함으로써, 체적 및 갈바닉 용량 모두를 상당히 개선한다.

[0046] 도 8a를 참조하면, 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 고체상 Li 이온 배터리(80)의 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다. (1) 상기 교시에 설명한 바와 같이 금속 와이어(12) 상에 활성 애노드 재료(82)를 적층하는 단계, (2) 적절한 전해질 전구체를 이용한 애노드 제조에 대한 상기 교시에 설명한 바와 같이 또는 표준 적층 기술을 이용해 LIPON(lithium phosphorous oxy nitride) 또는 기타 적절한 전해질(84)을 적층하는 단계, (3) 전술한 교시에 설명한 바와 같은 활성 캐소드 재료(86)를 적층하는 단계, (4) 전술한 바와 같이 선택 환경에서 원하는 수준의 결정화를 유도하기 위해 적층 캐소드 재료를 승온 열 어닐링하는 단계, 및 (5) 플라즈마 스프레이 또는 물리적 기상 증착 또는 스퍼터링 등의 기존의 방법에 의해 Al, Cu, 또는 W 등의 도전성 재료의 전구체를 이용하여 금속 전류 컬렉터 전극(88)을 적층하는 단계

[0047] 도 8c를 참조한 다른 실시형태에 있어서, 고체상 LIB(90)는, (1) 전술한 교시에 설명한 바와 같이 금속 와이어(12) 상에 활성 캐소드 재료(92)를 적층하는 단계, (2) 전술한 바와 같이 선택 환경에서 원하는 수준의 결정화를 유도하기 위해 적층 캐소드 재료(12)를 승온 열 어닐링하는 단계, (3) 적절한 전해질 전구체를 이용한 애노드 제조에 대한 상기 교시에 설명한 바와 같이 또는 표준 적층 기술을 이용해 LIPON(lithium phosphorous oxy nitride) 등의 리튬염 또는 기타 적절한 전해질(94)을 적층하는 단계, (4) 전술한 교시에 설명한 바와 같은 활성 애노드 재료(96)를 적층하는 단계, 및 (5) 플라즈마 스프레이 또는 물리적 기상 증착 또는 스퍼터링 등의 기존의 방법에 의해 Al, Cu, 또는 W 등의 도전성 재료의 전구체를 이용하여 금속 전류 컬렉터 전극(98)을 적층하는 단계에 의해 제조된다. 전원은 대문자 P로 표기된다.

[0048] 도 8e를 참조한 일 실시형태에 있어서, LiPF₆ 등의 액체 전해질(102)로 전술한 교시에 의해 제조된, 금속 와이어 상의 애노드(100)와, 세퍼레이터(106)를 구비한 구리 포일 상의 LiCoO₂ 등의 전통적인 포일 기반의 캐소드(104)로 이루어진 LIB(101)가 도시된다. 금속 와이어 상의 애노드는 위본(woven), 크로스위브(cross-weave), 중공의 스파이럴, 다중 스택 등의 다양한 기하학적 형태에 속할 수 있다. 와이어 상의 애노드 구성은 제조 기법에 대해 굉장한 기하학적, 기능적 특성을 부여한다.

[0049] 도 8f를 참조한 다른 배터리(110) 실시형태에 있어서, 전술한 교시에 의해 제조된, 금속 와이어 상의 캐소드(112)는 LiPF₆ 등의 액체 전해질(114)과, 세퍼레이터(118)를 구비한 알루미늄 포일 상의 흑연 등의 전통적인 포일 기반의 애노드(116)와 함께 이용된다. 금속 와이어 상의 캐소드(112)는 위본, 크로스위브, 중공의 스파이럴, 다중 스택 등의 다양한 기하학적 형태에 속할 수 있다. 와이어 상의 캐소드 구성은 제조 기법에 대해 굉장한 기하학적, 기능적 특성을 부여한다. 또한, 금속 와이어 기판을 통한 전류의 흐름으로 인해 유도된 자기장은, 금속 와이어 배터리를, 병렬, 직렬 또는 크로스위브 패턴으로 배열하여 전기화학 셀의 내부 전위를 높임으로써 수확될 수 있다.

[0050] 다른 실시형태에 있어서, 전술한 교시로 제조된 개별 금속 와이어 상의 애노드 및 캐소드 모두는 리튬 이온 배터리를 제조하기 위해 LiPF₆ 등의 액체 전해질 또는 고분자 전해질 및 세퍼레이터와 함께 이용될 수 있다. 금속 와이어 상의 애노드 및 캐소드 모두는 위본, 크로스위브, 중공의 스파이럴, 다중 스택 등의 다양한 기하학적 형태에 속할 수 있다. 와이어 상에 활성 구성요소를 형성하는 구성은 제조 기법에 대해 굉장한 기하학적, 기능적 특성을 부여한다. 또한, 금속 와이어 기판을 통한 전류의 흐름으로 인해 유도된 자기장은, 금속 와이어 배터리를, 병렬, 직렬 또는 크로스위브 패턴으로 배열하여 전기화학 셀의 내부 전위를 높임으로써 수확될 수 있다.

[0051] 본 명세서에서 설명하는 예시적인 구성들은 예시용일 뿐이고, 이들은 달성될 수 있는 가능한 구성 및 조합의 전체 범주를 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 원리는 이하와 같다. 이들 교시의 원리는 전극 또는 전해질 또는 이들의 임의의 조합 등의 개별 구성요소에 적용될 수 있다.

[0052] 폐일 세이프 및 내손상 배터리 설계

[0053] 본 발명의 실시형태는 단일뿐만 아니라 다수의 번들 레벨 모두에서의 충전 및 안전을 위한 제어 회로의 구현을 용이하게 하여 내손성 및 분래 안전한 배터리 구조의 제조를 가능하게 한다. 기존의 포일 기반의 셀은 애노드-캐소드 쇼트 시의 열폭주 및/또는 셀 파열을 방지하기 위해 외부의 보호 회로를 필요로 한다. 이들 외부 보호

회로는 주어진 셀의 체적 효율을 감소시키고 종종 보호받는 셀로부터 인출되는 기생 전류를 필요로 한다. 제안하는 "배터리 온 와이어" 셀 구조는 열 스위치의 원리에 기초하여 일체형 보호 회로로서 역할할 수 있다. "배터리 온 와이어"의 통전 용량(current carrying capacity)은 와이어가 미리 정해진 장소에서 용융되도록 적절한 와이어 직경을 선택함으로써 설계되고 애노드-캐소드 쇼트 시에 회로를 개방하여, 번들 내 각각의 개별 "배터리 온 와이어"를 효과적으로 열 스위치가 되게 할 것이다. 기존의 포일 기반의 셀에 비교해서, "배터리 온 와이어" 구조는 우수한 안전성, 향상된 체적 효율을 제공하고 외부의 보호 회로의 유지를 위해 인출하는 파생 전류를 필요로 하지 않을 것으로 기대된다.

[0054] 도 9a-도 9e를 참조한 일 실시형태에 있어서, 팩킹 밀도를 높이기 위해 상이한 직경으로 이루어진 다수의 저 에너지 밀도의 와이어 배터리(901)의 어레이 또는 번들(900)을 한데 묶어서 가전제품, 자동차, 의료, 국방 및 에너지 저장 용도에 적합한 고밀도 배터리(902)를 형성한다. 도 9a-도 9c를 참조하면, 번들(900)의 각 배터리(901)는 도전성 금속 와이어 기판(904)과, 캐소드 재료층(910)과 이격되어 금속 와이어 기판 상에 적층된 애노드 재료층(906)과, 애노드 재료층과 캐소드 재료층 사이의 공간에 배치된 전해질(908), 및 상부 전류 컬렉터(912)를 포함한다. 번들(900) 내 금속 와이어(904)의 직경은 2-500 미크론 범위이고, 번들 내 팩킹 밀도를 높이도록 적절하게 선택된다. 도 9a는 별별로 접속된 배터리 온 와이어의 어레이의 단일 번들(900)을 도시하고 있다. 번들은 고분자 케이싱(903)을 포함한다. 용도 요건에 따라, 번들 내 와이어의 수뿐만 아니라 개별 와이어의 직경 및 길이도 변경될 수 있다.

[0055] 도 9d와 도 9e를 참조하면, 고밀도 배터리(902)가 고분자 시스(sheath)(914) 내에 폐키징될 수 있다. 애노드 단자(904), 애노드 접속 와이어(906) 및 캐소드 접속이 모노리식 배터리(902)를 형성하는 것으로 도시된다. 단일의 와이어 배터리(901)는 용도에 따라 필요하다면 별별로 접속될 수 있다. 이들 번들형 와이어 배터리는 필요하다면 개별 와이어의 길이에 의해 제한될 수 있다.

[0056] 번들(900)에서, 각 에너지 와이어(901)마다 최외측 또는 상부 전류 컬렉터(912; 도 9e)가 서로 접촉하여 전자가 에너지 와이어의 길이를 따라 다수의 장소에서 수확된다. 상부 전류 컬렉터(912)는 예컨대 강철, 텅스텐, 또는 코팅 금속, 또는 세라믹 와이어를 비롯한 도전성 금속으로 이루어진다. 수백개의 단일 배터리 와이어가 별별로 접속되어 하나의 배터리 번들(900)을 형성할 수 있다. 전류 요건에 따라, 단일 번들의 팩킹 밀도를 높이기 위해 적절한 단일 배터리 와이어 직경이 선택될 수 있으면서, 와이어의 수와 길이는 용도에 따라 필요하다면 증가할 수 있다. 예를 들어, 개별 배터리(901)는 직경이 50 마이크로미터보다 클 수 있고 길이는 최대 10 마일일 수 있다. 또한, 여러개의 번들(900)이 별별로 접속되어 요구되는 사용 전압을 생성할 수 있다. 도 9e에 도시하는 여러 개의 번들이 별별로 접속되어 배터리의 용량을 더 높일 수 있다. 용도 요건에 따라 배터리 내의 번들 수는 증가할 수 있다.

[0057] 이 개념은 단일뿐만 아니라 다수의 번들 레벨에서의 충전 및 안전을 위한 제어 회로의 구현을 용이하게 한다. 번들링된 단부로부터의 금속 코어의 절연은 강고한 배터리의 애노드 및 캐소드의 국소 쇼트를 방지하기 위해 각 그룹의 단부 영역에서 필요하다. 이것은 도 4a와 도 4b에서 설명한 바와 같이 와이어가 적층 챔버에 들어가기 전에 금속 와이어 위에 커버 또는 스페이서를 배치함으로써 달성된다. 본 명세서에서 설명하는 예시적인 구성들은 예시용일 뿐이고, 이들은 달성될 수 있는 가능한 구성 및 조합의 전체 범주를 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 원리는 이하와 같다.

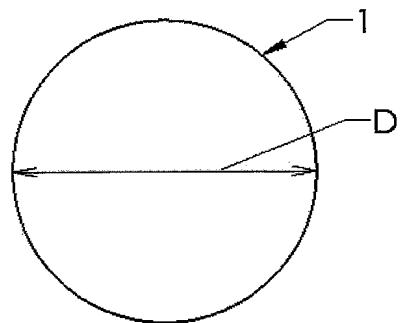
[0058] 도 10을 참조하고 본 개시에서 설명한 교시에 따라, 내손상 배터리 설계 실시형태에 대해 설명한다. 용도에 의해 필요하다면, 단일 에너지 와이어의 번들(1000a-e)이 별별로 접속되어 예컨대 전원(132)에 접속되는 고 에너지 밀도 배터리(1002)를 형성한다. 도 10에 도시하는 바와 같이, 다수의 저 에너지 와이어 배터리를 포함하는 고 에너지 밀도 배터리를 제조하게 되면, 설명한 바와 같이, 배터리(1002)에 손상(134)이 생길 경우 손상된 와이어 배터리(1000a, 1000c)만 기능하지 않게 되고 다른 번들 와이어 배터리(1000b, 1000d, 1000e)는 저 에너지 출력이나마 행한다. 본 발명의 적용은 에너지 와이어 번들 내에서 애노드와 캐소드 사이의 쇼트로 인한 대량의 에너지의 방출을 막는다. 손상으로 인한 애노드-캐소드 쇼트는 대량의 에너지가 방출될 수 있는 포일 기반의 설계와 비교해서 손상된 단일 와이어 배터리 번들로부터 저 에너지만 방출한다.

[0059] 본 발명의 실시형태는 종래의 접근법과 비교해서 고도의 유연성을 제공하며 도 11a와 도 11b의 전기화학 셀에 나타내는 바와 같은 상당한 장점을 제공한다. 예를 들어, 애노드 및 캐소드 와이어는 스파이럴 구조를 형성하는데 이용될 수 있다. 도 11a를 참조하고 본 개시에서 설명한 교시에 따라, 일체형 세퍼레이터(152)를 구비한 애노드 와이어(151)가 홀을 갖는 맨드릴 튜브(150) 둘레에 감겨진다. 후속하여 캐소드 와이어(153)와 케이싱 재료(154)를 감는다. 애노드 와이어(151)와 캐소드 와이어(153)는 전류 컬렉터로서 이용된다. 애노드와 캐소드 둘다

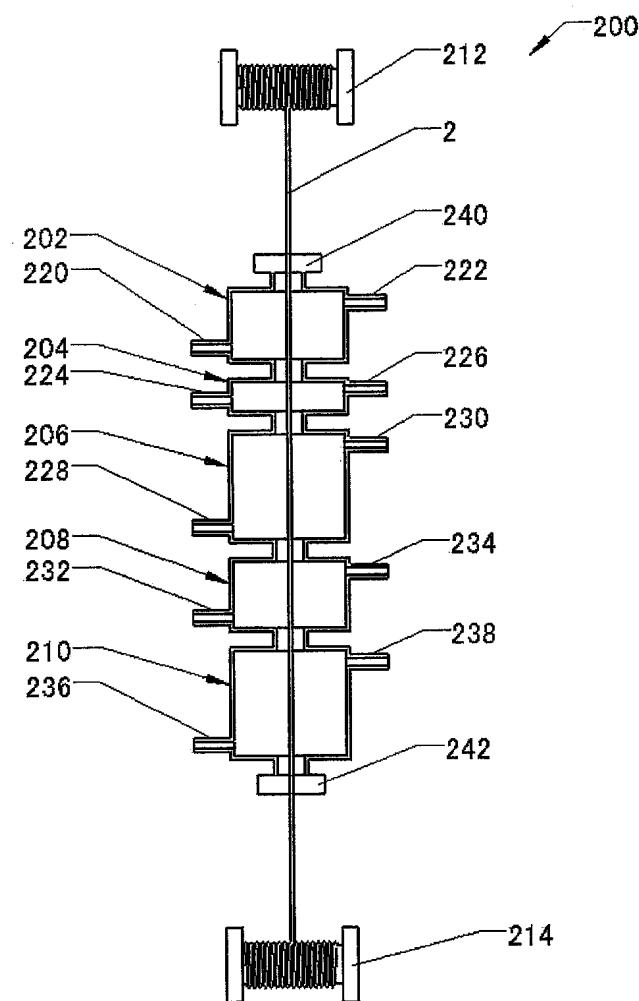
는 예컨대 도전성 금속, 코팅 금속, 금속 코팅된 산화물 또는 탄소 와이어로 이루어질 수 있다. 맨드릴튜브(150)가 LiPF₆ 등의 표준 전해질로 충전되어 스파이럴 와이어 배터리를 형성한다. 이들 스파이럴 와이어 배터리는 필요하다면 맨드릴튜브(mandrel tube)(150)의 길이에 의해 제한될 수 있다. 이러한 접근법의 여러 다른 변형이 있을 수 있다. 도 11b에서 설명한 다른 실시형태에 있어서, 중공의 맨드릴튜브(150)는 액체 전해질(157)로 충전하고 케이싱 재료(158)에 의해 밀폐된 후에는 제거된다. 이러한 스파이럴 구조는 고체상 배터리 와이어(도 8)를 전술한 방법을 이용해 맨드릴튜브(150)의 유무에 관계없이 형성될 수도 있다. 본 명세서에서 설명하는 예시적인 구성들은 예시용일 뿐이고, 이들은 달성될 수 있는 가능한 구성 및 조합의 전체 범주를 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 원리는 이하와 같다.

도면

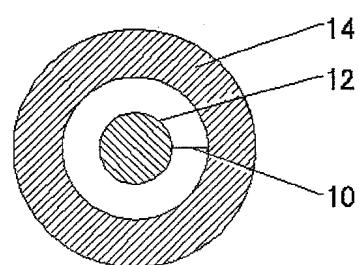
도면1



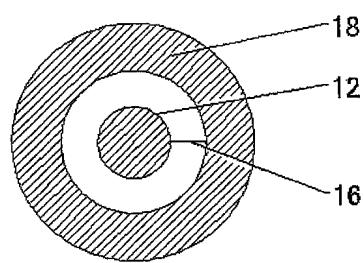
도면2



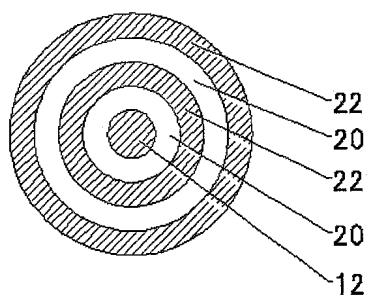
도면3a



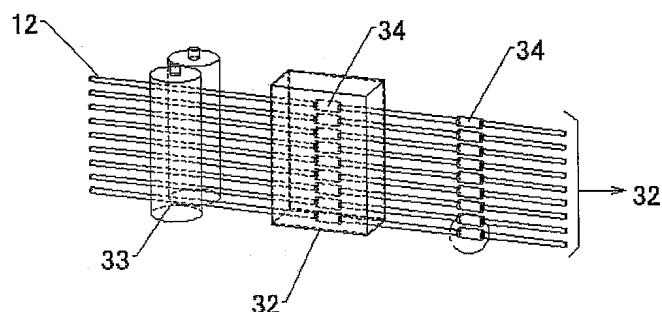
도면3b



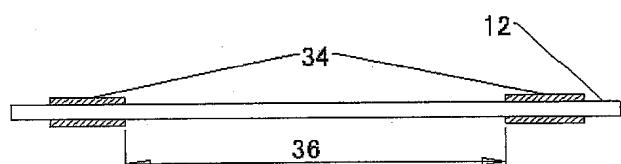
도면3c



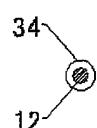
도면4a



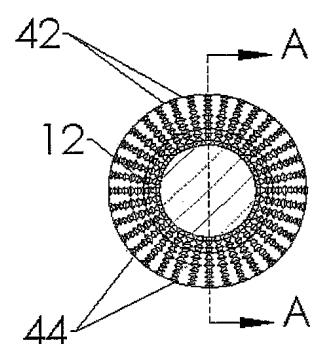
도면4b



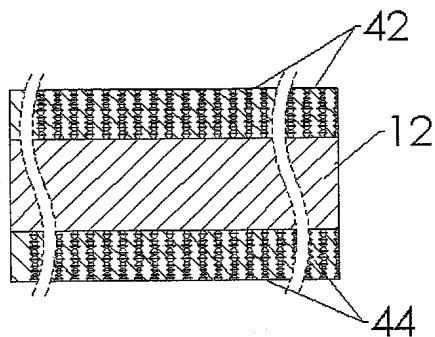
도면4c



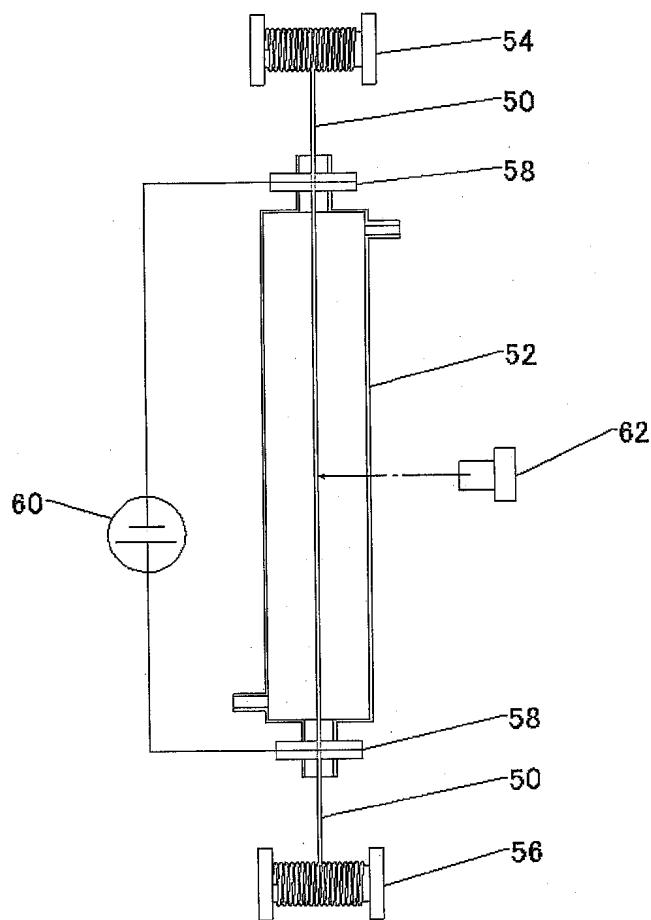
도면5a



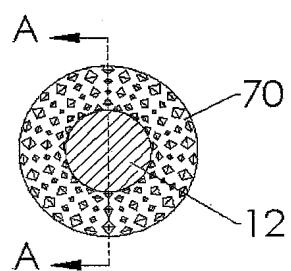
도면5b



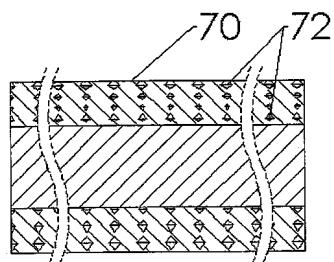
도면6



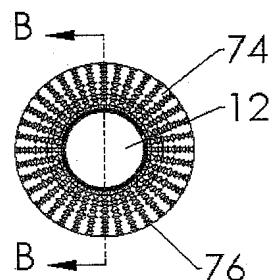
도면7a



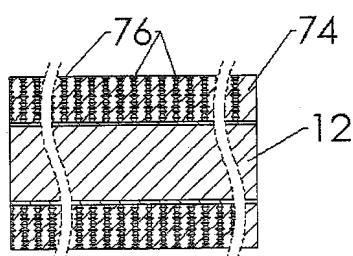
도면7b



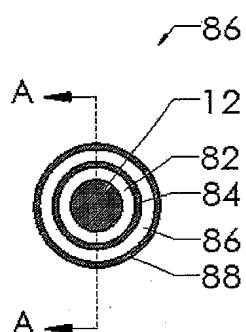
도면7c



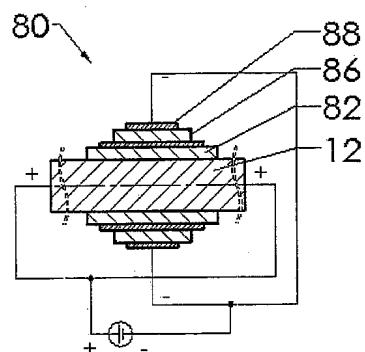
도면7d



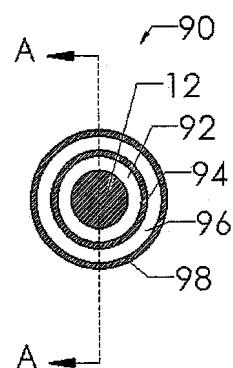
도면8a



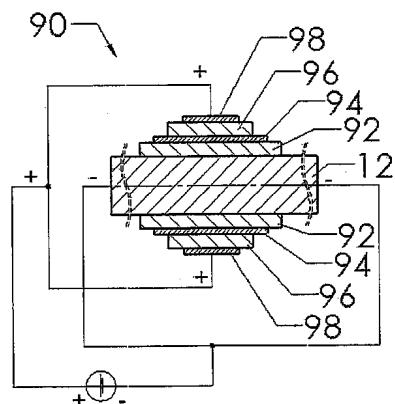
도면8b



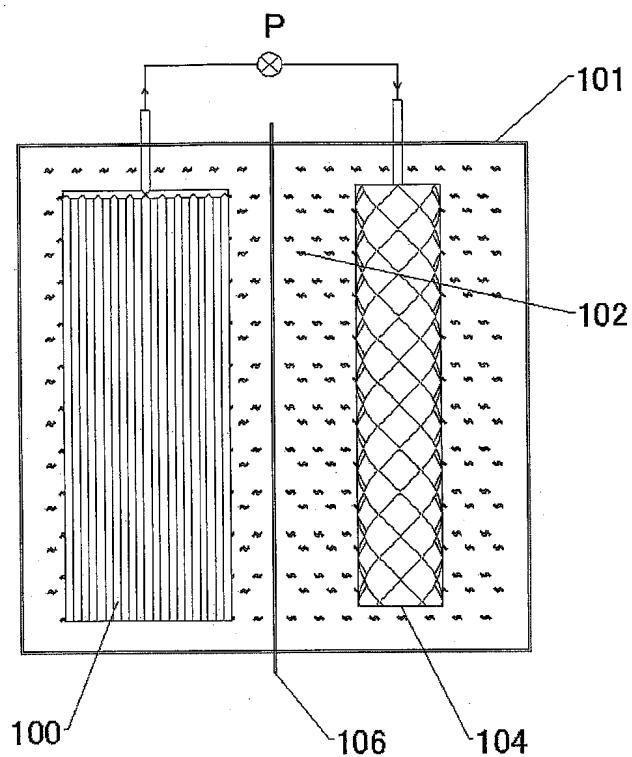
도면8c



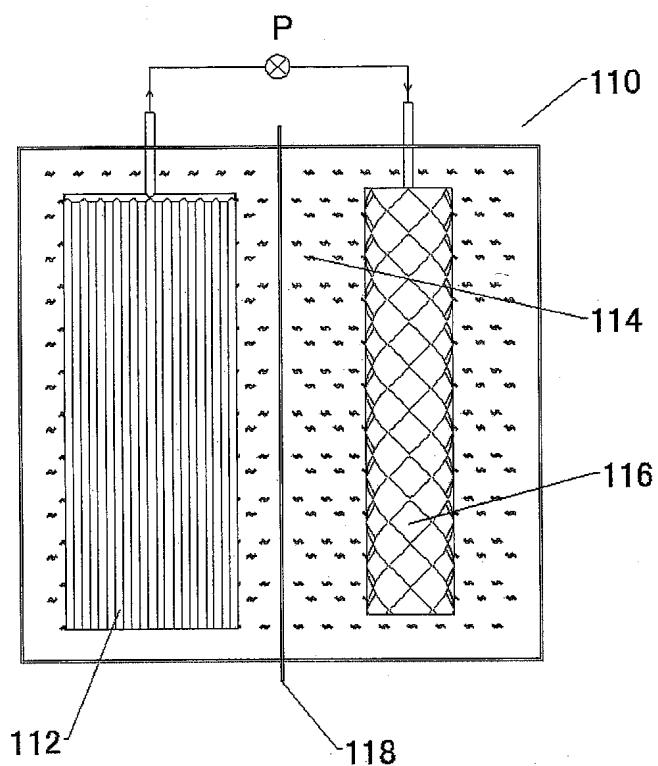
도면8d



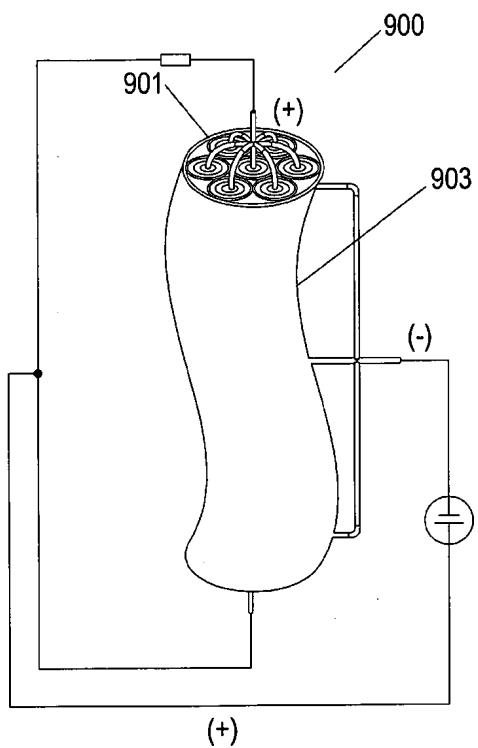
도면8e



도면8f

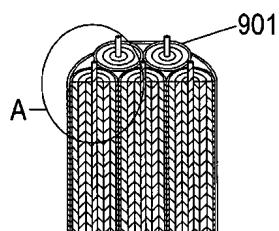


도면9a

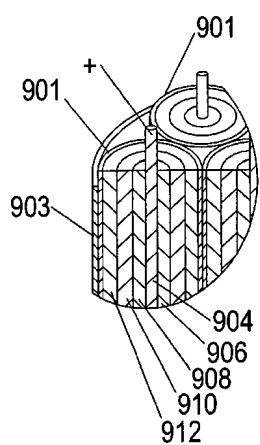


(+)

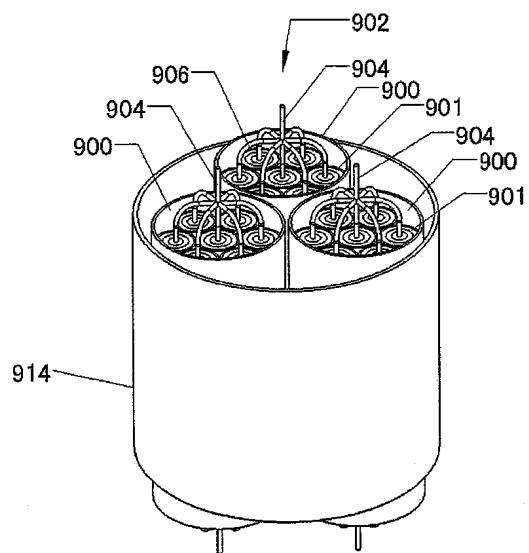
도면9b



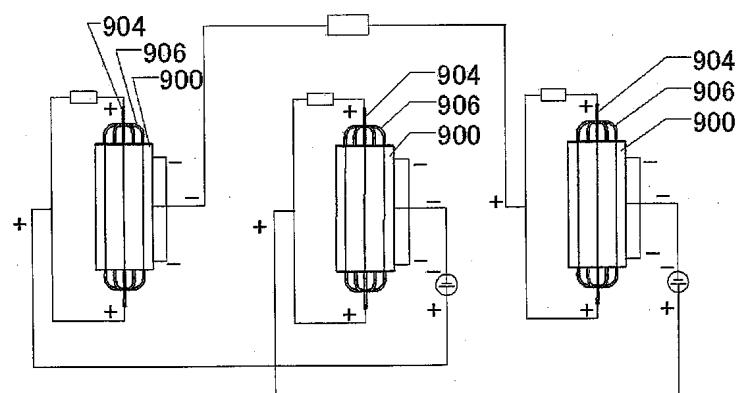
도면9c



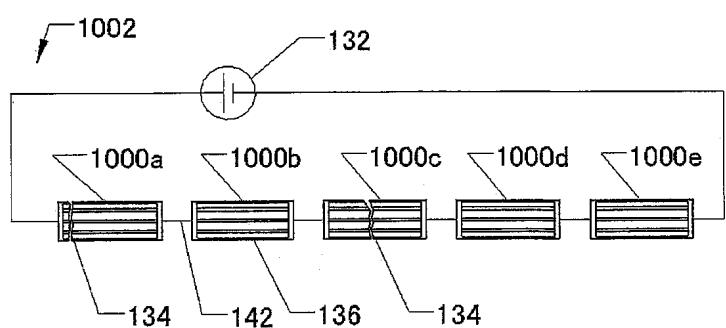
도면9d



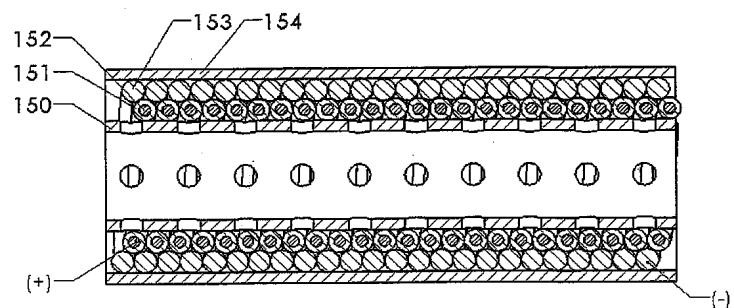
도면9e



도면10



도면11a



도면11b

