(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월04일
(11) 등록번호 10-2761680
(24) 등록일자 2025년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01G 11/22* (2013.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01G 11/22 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2023-7035866(분할)
(22) 출원일자(국제) 2016년05월27일
심사청구일자 2023년10월19일
(85) 번역문제출일자 2023년10월19일
(65) 공개번호 10-2023-0149342
(43) 공개일자 2023년10월26일
(62) 원출원 특허 10-2018-7000407
원출원일자(국제) 2016년05월27일
심사청구일자 2021년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/034579
(87) 국제공개번호 WO 2016/196264
국제공개일자 2016년12월08일
(30) 우선권주장
62/171,313 2015년06월05일 미국(US)
14/937,442 2015년11월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012181921 A*
US20100216026 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050
(72) 발명자
헤를, 수브라마니아 피.
미국 94040 캘리포니아주 마운틴 뷰 에프435 샤워스 드라이브 49
(74) 대리인
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 17 항 심사관 : 윤유림

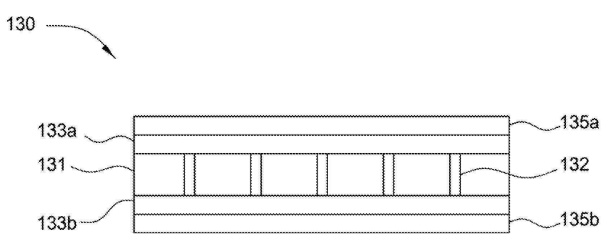
(54) 발명의 명칭 **유전체 코팅을 갖는 배터리 분리기**

(57) 요 약

본 개시내용의 구현들은 일반적으로 분리기들, 앞에서 언급된 분리기들을 포함하는 배터리들 및 커패시터들과 같은 고성능 전기화학적 디바이스들, 및 이들을 제조하기 위한 방법들에 관한 것이다. 일 구현에서, 배터리를 위한 분리기가 제공된다. 분리기는 이온들을 전도할 수 있는 기판, 및 이온들을 전도할 수 있는 적어도 하나의 유

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



전체 층을 포함한다. 적어도 하나의 유전체 층은 기판을 적어도 부분적으로 커버하고, 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 갖는다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드 전극 구조물로서,

리튬 금속, 리튬 합금, 또는 리튬 금속과 리튬 합금의 혼합물 중 적어도 하나를 함유하는 애노드; 및

이온들을 전도할 수 있는 적어도 하나의 유전체 층 - 상기 적어도 하나의 유전체 층은 상기 애노드의 표면을 적어도 부분적으로 덮고 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 가짐 -

을 포함하고

상기 유전체 층은 복수의 유전체 기둥형 돌출부(dielectric columnar projections)를 더 포함하고, 상기 복수의 유전체 기둥형 돌출부는 유전체 재료의 상기 기둥형 돌출부들 사이에 나노 다공성 구조를 형성하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유전체 층은 세라믹 재료인, 애노드 전극 구조물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 세라믹 재료는, 다공성 붕소 질화물, 알루미늄 산화물, 다공성 알루미늄 산화물, 다공성 ZrO_2, 다공성 SiO_2, 다공성 MgO, 다공성 TiO_2, 다공성 Ta_2O_5, 다공성 Nb_2O_5, 다공성 $LiAlO_2$, 다공성 $BaTiO_3$, 이온 전도성 가넷, 이온 전도성 페로브스카이트들, 이온 전도성 안티-페로브스카이트들, 다공성 유리 유전체, 또는 이들의 조합들의 그룹으로부터 선택되는 재료인, 애노드 전극 구조물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 세라믹 재료는 다공성 알루미늄 산화물인, 애노드 전극 구조물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 다공성 알루미늄 산화물은 지르코늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 이들의 조합들을 더 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 애노드는 탄소, 니켈, 구리, 주석, 인듐, 실리콘, 및 이들의 조합들로 구성되는 그룹으로부터 선택된 재료들을 더 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유전체 층은 바인더-프리(binder-free) 유전체 층인, 애노드 전극 구조물.

청구항 8

애노드 전극 구조물로서,

리튬 금속, 리튬 합금, 또는 리튬 금속과 리튬 합금의 혼합물 중 적어도 하나를 함유하는 애노드; 및

다공성 알루미늄 산화물을 포함하는 적어도 하나의 유전체 층 - 상기 적어도 하나의 유전체 층은 상기 애노드의 표면을 적어도 부분적으로 덮고 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 가짐 -

을 포함하고,

상기 유전체 층은 복수의 유전체 기둥형 돌출부(dielectric columnar projections)를 더 포함하고, 상기 복수의

유전체 기둥형 돌출부는 유전체 재료의 상기 기둥형 돌출부들 사이에 나노 다공성 구조를 형성하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 애노드는 탄소, 니켈, 구리, 주석, 인듐, 실리콘, 및 이들의 조합들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재료들을 더 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 유전체 층은 바인더-프리 유전체 층인, 애노드 전극 구조물.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 유전체 층은 1 나노미터 내지 2,000 나노미터 범위의 두께를 갖는, 애노드 전극 구조물.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 유전체 층은, 상기 유전체 층의 총 중량을 기준으로 50 wt% 내지 100 wt%의 알루미늄 산화물을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 유전체 층은, 상기 유전체 층의 총 중량을 기준으로 75 wt% 내지 100 wt%의 알루미늄 산화물을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 유전체 층은, 상기 유전체 층의 총 중량을 기준으로 85 wt% 내지 100 wt%의 알루미늄 산화물을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 유전체 층은 SiO_2를 더 포함하는 애노드 전극 구조물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 나노 다공성 구조물은 10 나노미터 미만의 평균 공극 크기를 포함하는 복수의 나노 공극을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 나노 다공성 구조물은 1 나노미터 내지 20 나노미터의 직경을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시내용의 구현들은 일반적으로 분리기들, 앞에서 언급된 분리기들을 포함하는 배터리들 및 커패시터들과 같은 고성능 전기화학적 디바이스들, 및 이들을 제조하기 위한 방법들에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 커패시터들 및 리튬-이온(Li-이온) 배터리들과 같은 고속 충전 고용량 에너지 저장 디바이스들은 휴대용 전자장치들, 의료, 교통, 그리드 연결 대형 에너지 저장소(grid-connected large energy storage), 재생가능한 에너지 저장소(renewable energy storage), 및 무정전 전원 장치(UPS: uninterruptible power supply)를 포함하여 점점 더 많은 수의 응용에서 이용된다.

[0003] Li-이온 배터리들은 전형적으로 애노드 전극, 캐소드 전극, 및 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치된 분리기를 포함한다. 분리기는 캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 물리적 및 전기적 분리를 제공하는 전자 절연체(electronic insulator)이다. 분리기는 전형적으로 미소공성(micro-porous) 폴리에틸렌 및 폴리올레핀으로 이루어진다. 전기화학적 반응들, 즉 충전 및 방전 동안, Li-이온들은 전해질을 통해 2개의 전극 사이의 분리기 내의 공극들을 통해 이송된다. 따라서, 이온 전도성(ionic conductivity)을 증가시키기 위해서는 높은 공극률(porosity)이 바람직하다. 그러나, 일부 높은 공극률의 분리기들은 순환과정(cycling) 동안 형성되는 리튬 수지상돌기들(lithium dendrites)이 전극들 사이에 단락들을 발생시킬 때 전기적으로 단락되기가 쉽다.

[0004] 현재, 배터리 셀 제조자들은 분리기들을 구매하고, 그러한 분리기들은 다음으로 별개의 처리 단계들에서 애노드 및 캐소드 전극들과 함께 적층된다. 다른 분리기들은 전형적으로 폴리머의 습식 또는 건식 압출(extrusion)에 의해 만들어지고, 다음으로 폴리머 내에 홀들(균열부들)을 생성하도록 신장된다. 분리기는 또한 Li-이온 배터리 내에서 가장 비싼 컴포넌트들 중 하나이고, 배터리 셀들 내에서의 재료 비용 중 20%를 초과하여 차지한다.

[0005] 대부분의 에너지 저장 응용들에 대해, 에너지 저장 디바이스들의 충전 시간 및 용량은 중요한 파라미터들이다. 추가로, 그러한 에너지 저장 디바이스들의 크기, 중량, 및/또는 비용은 상당한 제약일 수 있다. 현재 이용가능한 분리기들의 사용은 다수의 단점을 갖는다. 즉, 그러한 이용가능한 재료들은 그러한 재료들로부터 구성되는 전극들의 최소 크기를 제한하고, 전기적 단락들로 인해 어려움을 겪으며, 복잡한 제조 방법들 및 고가의 재료들을 필요로 한다. 또한, 현재의 분리기 설계는 종종 단락을 유발할 수 있는 리튬 수지상돌기의 성장으로 인해 어려움을 겪는다.

[0006] 따라서, 본 기술분야에서는 더 작고 더 가벼우며 더 비용 효과적으로 제조될 수 있는 분리기들을 갖는, 더 고속으로 충전되는 더 고용량의 에너지 저장 디바이스들이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 개시내용의 구현들은 일반적으로 분리기들, 앞에서 언급된 분리기들을 포함하는 배터리들 및 커패시터들과 같은 고성능 전기화학적 디바이스들, 및 이들을 제조하기 위한 방법들에 관한 것이다. 일 구현에서, 배터리를 위한 분리기가 제공된다. 분리기는 이온들을 전도할 수 있는 기판, 및 이온들을 전도할 수 있는 적어도 하나의 유전체 층을 포함한다. 적어도 하나의 유전체 층은 기판을 적어도 부분적으로 커버하고, 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 갖는다.

[0008] 다른 구현에서, 배터리가 제공된다. 배터리는 리튬 금속 또는 리튬 합금 또는 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 및 다른 재료의 혼합물, 주석 또는 실리콘 중 적어도 하나를 포함하는 애노드; 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 분리기를 포함한다. 분리기는 이온들을 전도할 수 있는 다공성 기판, 및 이온들을 전도할 수 있는 적어도 하나의 유전체 층을 포함한다. 적어도 하나의 유전체 층은 기판을 적어도 부분적으로 커버하고, 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 갖는다.

[0009] 또 다른 구현에서, 배터리를 위한 분리기가 제공된다. 분리기는 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 갖는 적어도 하나의 다공성 유전체 층, 및 적어도 하나의 다공성 유전체 층에 부착된 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 포함한다. 일 구현에서, 다공성 유전체 층은 다공성 알루미늄 산화물 층이다. 일 구현에서, 다공성 유전체 층은 바인더 프리 유전체 층(binder-free dielectric layer)이다. 일 구현에서, 다공성 유전체 층은 10 나노미터 내지 600 나노미터 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 다공성 유전체 층은 50 나노미터 내지 200 나노미터 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 5 미크론 내지 50 미크론 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 6 미크론 내지 25 미크론 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 폴리올레핀 멤브레인이다. 일 구현에서, 폴리올레핀 멤브레인은 폴리에틸렌 멤브레인이다. 일 구현에서, 알루미늄 산화물 층은 지르코늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 이들의 조합들로 더 이루어진다.

[0010] 또 다른 구현에서, 배터리가 제공된다. 배터리는 리튬 금속 또는 리튬 합금 또는 리튬 금속 및/또는 리튬 합금 및 다른 재료의 혼합물, 주석 또는 실리콘 중 적어도 하나를 포함하는 애노드; 캐소드; 및 분리기를 포함한다.

분리기는 1 나노미터 내지 2,000 나노미터의 두께를 갖는 적어도 하나의 다공성 유전체 층, 및 적어도 하나의 다공성 유전체 층에 부착된 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 포함한다. 일 구현에서, 배터리는 분리기를 통해 애노드 및 캐소드와 이온 연통하는 전해질을 더 포함한다. 일 구현에서, 배터리는 캐소드에 접촉하는 양전류 컬렉터(positive current collector); 및 애노드에 접촉하는 음전류 컬렉터(negative current collector)를 더 포함하고, 여기서 양전류 컬렉터 및 음전류 컬렉터는 알루미늄(Al), 구리(Cu), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 주석(Sn), 실리콘(Si), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 이들의 합금, 및 이들의 조합으로부터 선택된 재료들로 각각 독립적으로 이루어진다.

[0011] 또 다른 구현에서, 재충전가능 리튬-이온 배터리를 위한 분리기를 형성하는 방법이 제공된다. 방법은 처리 영역 내에 위치된 다공성 이온 전도성 폴리머 기판 상에 퇴적될 재료를 증발 프로세스에 노출시키는 단계, 반응성 가스를 처리 영역 내로 유동시키는 단계, 및 반응성 가스 및 증발된 재료를 반응시켜 다공성 이온 전도성 폴리머 기판의 적어도 일부 상에 유전체 층을 퇴적하는 단계를 포함한다. 일 구현에서, 재료는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 탄탈룸(Ta), 티타늄(Ti), 이트륨(Y), 란탄(La), 실리콘(Si), 붕소(B), 은(Ag), 크롬(Cr), 구리(Cu), 인듐(In), 철(Fe), 망간(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 니켈(Ni), 주석(Sn), 이테르븀(Yb), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 또는 이들의 조합들로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 일 구현에서, 반응성 가스는 산소(O_2), 오존(O_3), 산소 라디칼들(O^*), 이온화된 산소 원자들, 이산화탄소(CO_2), 산화 질소(NO_x), 수증기, 또는 이들의 조합들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 산소 함유 가스이다. 일 구현에서, 유전체 층은 알루미늄 산화물이다. 일 구현에서, 증발 프로세스는 열 증발 프로세스 또는 전자 빔 증발 프로세스이다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 핵형성(nucleation)/성장 조건들을 증강시키기 위해 표면 수정 트리트먼트 프로세스(surface modification treatment process)에 노출된다. 일 구현에서, 표면 수정 트리트먼트 프로세스는 트리트먼트 가스 혼합물을 처리 영역 내로 공급하는 것, 및 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 적어도 일부를 플라즈마 트리트먼트하기 위해, 트리트먼트 가스 혼합물로부터 플라즈마를 형성하는 것을 포함하고, 여기서 트리트먼트 가스 혼합물은 산소 함유 가스, 불활성 가스, 또는 이들의 조합들을 포함한다. 일 구현에서, 방법은 재료를 증발 프로세스에 노출시키기 전에, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 냉각 프로세스에 노출시키는 단계를 더 포함한다. 일 구현에서, 냉각 프로세스는 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 섭씨 -20도 내지 섭씨 22도의 온도로 냉각한다. 일 구현에서, 냉각 프로세스는 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 섭씨 -10도 내지 섭씨 0도의 온도로 냉각한다. 일 구현에서, 증발 프로세스는 재료를 섭씨 1,300도 내지 섭씨 1,600도의 온도에 노출시키는 것을 포함한다. 일 구현에서, 유전체 층은 다공성 알루미늄 산화물 층이다. 일 구현에서, 유전체 층은 바인더 프리 유전체 층이다. 일 구현에서, 유전체 층은 1 나노미터 내지 2,000 나노미터 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 유전체 층은 10 나노미터 내지 500 나노미터 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 5 미크론 내지 50 미크론 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 6 미크론 내지 25 미크론 범위의 두께를 갖는다. 일 구현에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 폴리올레핀 멤브레인이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 위에서 언급된 본 개시내용의 특징들이 상세하게 이해될 수 있도록, 위에 간략하게 요약된 구현들의 더 구체적인 설명은 구현들을 참조할 수 있으며, 그들 중 일부는 첨부 도면들에 도시되어 있다. 그러나, 본 개시내용은 동등한 효과의 다른 구현들을 허용할 수 있으므로, 첨부 도면들은 본 개시내용의 전형적인 구현들만을 도시하며, 따라서 그것의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 점에 주목해야 한다.

도 1은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 형성된 전극 구조물의 일 구현의 단면도를 도시한다.

도 2는 본 명세서에 설명된 구현들에 따른 리튬-이온 배터리를 위한 코팅된 분리기의 단면도를 도시한다.

도 3은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 전극 구조물을 형성하기 위한 방법의 일 구현을 요약하는 프로세스 흐름도를 도시한다.

도 4는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 분리기를 형성하기 위한 웹 툴의 개략도를 도시한다.

도 5a - 도 5b는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 25 미크론 폴리머 분리기 상에 코팅된 알루미늄 산화물 층의 스캐닝 전자 현미경(SEM: scanning electron microscope) 이미지들을 도시한다.

도 6은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 25 미크론 폴리머 분리기 상에 코팅된 알루미늄 산화물 층의 투과 전

자 현미경(TEM: transmission electron microscope) 이미지를 도시한다.

도 7은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 형성된 유전체 코팅을 갖는 단층 및 삼층 분리기들을 위한 전하 이송 저항을 보여주는 플롯을 도시한다.

도 8은 종래 기술 분리기에 대비한, 본 명세서에 설명된 구현들에 따른 세라믹 코팅을 갖는 분리기들에 대한 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 분석에 기초하여 공극 크기 분포를 보여주는 플롯을 도시한다.

도 9는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 전극 구조물을 형성하기 위한 방법의 다른 구현을 요약하는 프로세스 흐름도이다.

이해를 용이하게 하기 위해서, 가능한 경우에, 도면들에 공통인 동일한 요소들을 지시하는 데에 동일한 참조 번호들이 이용되었다. 일 구현의 요소들 및 특징들은 더 이상의 언급 없이도 다른 구현들에 유리하게 포함될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나, 본 개시내용은 동등한 효과의 다른 구현들을 허용할 수 있으므로, 첨부 도면들은 본 개시내용의 예시적인 구현들만을 도시하며, 따라서 그것의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다는 점에 주목해야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하의 개시내용은 분리기들, 앞에서 언급된 분리기들을 포함하는 고성능의 전기화학적 셀들 및 배터리들, 및 이들을 제조하기 위한 방법들을 설명한다. 본 개시내용의 다양한 구현들의 완전한 이해를 제공하기 위해, 일부 세부사항들이 이하의 설명 및 도 1 - 도 9에 제시된다. 다양한 구현들의 설명을 불필요하게 모호하게 하는 것을 피하기 위해, 전기화학적 셀들 및 배터리들에 종종 연관되는 공지의 구조물들 및 시스템들을 설명하는 다른 세부사항들은 아래의 개시내용에는 제시되지 않는다.

[0014] 도면들에 도시된 세부사항들, 치수들, 각도들 및 다른 특징들 중 다수는 특정한 구현을 예시할 뿐이다. 따라서, 다른 구현들은 본 개시내용의 취지 또는 범위를 벗어나지 않고서 다른 세부사항들, 컴포넌트들, 치수들, 각도들 및 특징들을 가질 수 있다. 추가로, 본 개시내용의 다른 구현들은 아래에 설명된 세부사항들 중 몇몇을 갖지 않고서 실시될 수 있다.

[0015] 이하에서, 본 명세서에 설명된 구현들은 캘리포니아주 산타 클라라에 있는 Applied Materials, Inc.로부터 모두 입수가능한 TopMet™, SmartWeb™, TopBeam™과 같은 롤-투-롤 코팅 시스템을 이용하여 수행될 수 있는 고속 증발 프로세스(high rate evaporation process)를 참조하여 설명될 것이다. 고속 증발 프로세스들을 수행할 수 있는 다른 툴들도 본 명세서에 설명된 구현들로부터 혜택을 받도록 적응될 수 있다. 추가로, 본 명세서에 설명된 고속 증발 프로세스들을 가능하게 하는 임의의 시스템이 유리하게 사용될 수 있다. 본 명세서에 설명된 장치 설명은 예시적이며, 본 명세서에 설명된 구현들의 범위를 제한하는 것으로서 해석되거나 이해되어서는 안 된다. 또한, 롤-투-롤 프로세스로서 설명되어 있지만, 본 명세서에 설명된 구현들은 개별적인 폴리머 기판들 상에서도 수행될 수 있음을 이해해야 한다.

[0016] "약"이라는 용어는 일반적으로 나타내어진 값의 ±0.5%, 1%, 2%, 5%, 또는 최대 ±10% 내임을 나타낸다. 예를 들어, 약 10nm의 공극 크기는 일반적으로 가장 넓은 의미에서 10nm ±10%를 나타내고, 이는 9.0-11.0nm를 나타낸다. 추가로, "약"이라는 용어는 측정 오차(즉, 측정 방법에서의 한계들에 의한 것), 또는 대안적으로는 그룹[예를 들어, 공극들의 집단(population)]의 물리적 특성에서의 편차 또는 평균을 나타낼 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 이용되는 "도가니(crucible)"라는 용어는 도가니가 가열될 때 도가니에 피딩되는 재료를 증발시킬 수 있는 유닛으로서 이해될 것이다. 즉, 도가니는 고체 재료를 증기로 변형하도록 적응된 유닛으로서 정의된다. 본 개시내용 내에서, "도가니" 및 "증발 유닛"이라는 용어는 동의어로서 이용된다.

[0018] 본 명세서에서 설명되는 재료들에 대한 공극률 데이터, 및 재료의 텍스쳐는 이질소(dinitrogen) 흡착 및 탈착 측정들에 의해 분석될 수 있다. 비표면적(specific surface area)은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방정식에 의해 계산될 수 있다. 공극 직경 분포 및 평균 공극 직경은 N_2 흡착-탈착 등온선(isotherm)의 흡착 분기(adsorption branch)로부터 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 이용하여 계산될 수 있다.

[0019] 현재 이용가능한 세대의 배터리들, 특히 Li-이온 배터리들은 다공성 폴리올레핀 분리기들을 이용하는데, 그러한 분리기들은 상승된 온도들에서 열 수축하기 쉽고, 양(positive) 및 음(negative) 전극들 또는 대응하는 전류 컬렉터들 사이에서 단락을 야기할 수 있다. 분리기 상의 세라믹 코팅은 전극들 사이의 직접 접촉을 금지하는 데에 도움을 주고, 또한 Li 금속에 연관된 잠재적인 수지상돌기 성장을 방지하는 데에 도움을 준다. 현재의 최신

기술의 세라믹 코팅은 조성물을 만들기 위한 폴리머 바인더와 슬러리를 만들기 위한 용매 내에 분산된 세라믹 입자들의 습식 코팅[예를 들어, 슬롯 다이 기술(slot-die techniques)]을 이용하여 행해진다. 전형적으로, 코팅 두께는 폴리머에 의해 함께 바인딩되어 무작위 공극 구조물(random pore structure)로 이어지는 무작위 배향 유전체 재료를 포함하여 대략 3 미크론이다. 기존의 세라믹 입자 코팅 방법은 세라믹 입자들의 이러한 무작위 배향으로 인해 비틀림(tortuosity)을 감소시키는 데에 어려움을 갖는다. 또한, 현재의 습식 코팅 방법들을 이용해서는, 현재의 세라믹 코팅들의 두께를 감소시키가 어렵다. 현재의 습식 코팅 방법들은 더 미세한 세라믹 파우더 입자들의 증가된 표면적을 보상하기 위해, 슬러리의 점도를 감소시키도록 바인더 및 용매 둘 다의 양이 증가될 것을 요구한다. 따라서, 현재의 습식 코팅 방법들은 몇가지 문제들로 어려움을 겪는다.

[0020] 제조의 관점에서, 건식 방법을 이용한 세라믹 코팅의 인-시튜 퇴적은 비용 및 성능 관점 모두에서 선호된다. 본 개시내용에서, 얇은 저 이온 저항 세라믹 코팅이 폴리머 미소공성 기판 상에 형성되고, 여기서 세라믹 코팅은 금속들 또는 금속 화합물들의 반응성 증발(reactive evaporation)을 이용하는 건식 방법에 의해 형성된다. 추가로, 세라믹 코팅은 요구되는 두께, 마이크로/나노구조물, 다층 구조물, 모폴로지(morphology), 공극 구조물, 및 공극/세라믹 배향에 관해 조절될 수 있다.

[0021] 종래의 세라믹 코팅된 분리기들과 비교하여, 본 명세서에 설명된 반응성 증발 기술들은 이하의 이점들 중 적어도 하나를 갖는다: (1) 더 얇은 분리기들은 더 적은 비활성 성분 용적율(less inactive component volume fraction) 및 에너지 밀도에서의 대응하는 증가, 및 분리기에 걸친 더 적은 이온 저항을 야기함; (2) 코팅 두께 및 모폴로지의 제어는 더 적게 비틀린 공극들(less tortuous pores)을 제공하여, 우수한 분리기 성능을 야기함; (3) 세라믹의 공극 표면은 전체적인 전해질의 이온 전도성(ionic conductivity)을 증강시킴; (4) 적절하게 엔지니어링된 세라믹 코팅된 분리기는 제조 결함들을 결정하기 위한 X-레이 검출을 증강시킴; 및 (5) 분리기의 더 높은 전압 안정성 및 천공 저항 속성들(puncture resistance properties)은 나노조성물 코팅 제어(nanocomposite coating control)에 의해 달성될 수 있음. 세라믹 코팅된 분리기의 리튬 수지상돌기 금지 속성들은 순환과정 동안 균질의 리튬 금속 퇴적 및 스트립핑을 달성하기 위한 나노표면 엔지니어링(nanosurface engineering)에 의해 증강된다.

[0022] 도 1은 본 개시내용의 구현들에 따른 코팅된 분리기를 갖는 예시적인 Li-이온 배터리 구조물을 도시한다. 셀(100)은 양전류 컬렉터(110), 양 전극(120), 코팅된 분리기(130), 음 전극(140), 및 음전류 컬렉터(150)를 갖는다. 도 1에서는 전류 컬렉터들이 스택을 넘어서 연장되는 것으로 도시되어 있지만, 전류 컬렉터들이 스택을 넘어서 연장되는 것이 필수적이지는 않으며, 스택을 넘어서 연장되는 부분들은 탭들(tabs)로서 이용될 수 있음에 주목해야 한다.

[0023] 양 전극(120) 및 음 전극(140) 상의 전류 컬렉터들(110, 150)은 각각 동일한 또는 상이한 전자 전도체들일 수 있다. 전류 컬렉터들(110, 150)을 구성할 수 있는 금속들의 예는 알루미늄(Al), 구리(Cu), 아연(Zn), 니켈(Ni), 코발트(Co), 주석(Sn), 실리콘(Si), 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 이들의 합금, 및 이들의 조합들을 포함한다. 일 구현에서, 전류 컬렉터들(110, 150) 중 적어도 하나는 천공된다. 또한, 전류 컬렉터들은 임의의 폼 팩터(예를 들어, 금속 포일, 시트, 또는 플레이트), 형상, 및 마이크로/매크로 구조물일 수 있다. 일반적으로, 프리즘 셀들(prismatic cells)에서, 탭들은 전류 컬렉터와 동일한 재료로 형성되고, 스택의 제조 동안 형성되거나 나중에 추가될 수 있다. 전류 컬렉터들(110 및 150)을 제외한 모든 컴포넌트들이 리튬 이온 전해질들을 포함한다.

[0024] 음 전극(140) 또는 애노드는 양 전극(120)과 호환가능한 임의의 재료일 수 있다. 음 전극(140)은 372 mAh/g 이상, 바람직하게는 ≥ 700 mAh/g, 그리고 가장 바람직하게는 ≥ 1000 mAh/g의 에너지 용량을 가질 수 있다. 음 전극(140)은 리튬 금속 포일 또는 리튬 합금 포일(예를 들어, 리튬 알루미늄 합금들), 또는 리튬 금속 및/또는 리튬 합금과 탄소(예를 들어, 코크스, 흑연), 니켈, 구리, 주석, 인듐, 실리콘, 이들의 산화물 또는 이들의 조합들과 같은 재료들의 혼합물로 구성될 수 있다. 음 전극(140)은 리튬을 함유하는 층간 화합물들(intercalation compounds), 또는 리튬을 함유하는 삽입 화합물들(insertion compounds)을 포함한다.

[0025] 양 전극(120) 또는 캐소드는 애노드와 호환가능한 임의의 재료일 수 있고, 층간 화합물, 삽입 화합물, 또는 전기화학적으로 활성인 폴리머를 포함할 수 있다. 적절한 층간 재료들(intercalation materials)은 예를 들어 리튬 함유 금속 산화물들, MoS_2, FeS_2, MnO_2, TiS_2, $NbSe_3$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, V_6O_{13} 및 V_2O_5를 포함한다. 적절한 폴리머들은 예를 들어 폴리아세틸렌, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 및 폴리시오핀(polythiopene)을 포함한다. 양 전극(120) 또는 캐소드는 리튬 코발트 산화물과 같은 층상 산화물(layered oxide), 리튬 철 인산염(lithium iron phosphate)과 같은 올리빈(olivine), 또는 리튬 망간 산화물과

같은 스피넬(spinel)로 이루어질 수 있다. 예시적인 리튬 함유 산화물들은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 또는 혼합된 금속 산화물들, 예컨대 $LiNi_xCo_{1-2x}MnO_2$, $LiNiMnCoO_2$("NMC"), $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$, $LiMn_2O_4$, 및 도핑된 리튬 풍부 층상-층상 재료들(doped lithium rich layered-layered materials)과 같이 층상일 수 있고, 여기서 x는 제로 또는 논-제로 숫자이다. 예시적인 인산염들은 철 올리빈(iron olivine)($LiFePO_4$) 및 그 변형물들[예컨대 $LiFe_{(1-x)}Mg_xPO_4$), $LiMoPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, $LiVOPO_4$, $LiMP_2O_7$, 또는 $LiFe_{1.5}P_2O_7$]일 수 있고, 여기서 x는 제로 또는 논-제로 숫자이다. 예시적인 불소인산염(fluorophosphates)은 $LiVPO_4F$, $LiAlPO_4F$, $Li_5V(PO_4)_2F_2$, $Li_5Cr(PO_4)_2F_2$, Li_2CoPO_4F, 또는 Li_2NiPO_4F일 수 있다. 예시적인 실리케이트들은 Li_2FeSiO_4, Li_2MnSiO_4, 또는 Li_2VOSiO_4일 수 있다. 예시적인 논-리튬 화합물(non-lithium compound)은 $Na_5V_2(PO_4)_2F_3$이다.

[0026] 본 개시내용에 따른 리튬 이온 셀의 일부 구현들에서, 리튬은 예를 들어 음 전극의 흑연 탄소(LiC_6), 및 양 전극의 리튬 망간 산화물($LiMn_2O_4$) 또는 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$)의 결정 구조들의 원자 층들에 포함되지만, 일부 구현들에서, 음 전극은 또한 실리콘, 주석 등과 같은 리튬 흡수 재료들(lithium absorbing materials)을 포함할 수 있다. 셀은 평면 구조로서 도시되어 있지만, 층들의 스택을 감는 것(rolling)에 의해 원통으로 형성될 수 있고; 또한 다른 셀 구성들(예를 들어, 프리즘 셀들, 버튼 셀들)이 형성될 수 있다.

[0027] 셀 컴포넌트들(120, 130 및 140) 내에 주입되는(infused) 전해질들은 액체/젤 또는 고체 폴리머로 구성될 수 있고, 각각의 셀 컴포넌트에서 상이할 수 있다. 일부 구현들에서, 전해질은 주로 염(salt) 및 매질을 포함한다(예를 들어, 액체 전해질에서, 매질은 용매라고 지칭될 수 있고; 젤 전해질에서, 매질은 폴리머 매트릭스일 수 있음). 염은 리튬 염일 수 있다. 리튬 염은 예를 들어 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_3)_3$, $LiBF_6$, 및 $LiClO_4$, BETTE 전해질(미네소타주 미니애폴리스의 3M Corp.로부터 상용화되어 있음), 및 이들의 조합들을 포함할 수 있다. 용매들은 예를 들어 EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate), EC/PC, 2-MeTHF(2-methyltetrahydrofuran)/EC/PC, EC/DMC(dimethyl carbonate), EC/DME(dimethyl ethane), EC/DEC(diethyl carbonate), EC/EMC(ethyl methyl carbonate), EC/EMC/DMC/DEC, EC/EMC/DMC/DEC/PE, PC/DME, 및 DME/PC를 포함할 수 있다. 폴리머 매트릭스들은 예를 들어 PVDF(polyvinylidene fluoride), PVDF:THF(PVDF:tetrahydrofuran), PVDF:CTFE(PVDF: chlorotrifluoroethylene) PAN(polyacrylonitrile), 및 PEO(polyethylene oxide)를 포함할 수 있다.

[0028] 도 2는 본 명세서에 설명된 구현에 따른 리튬 이온 배터리를 위한 코팅된 분리기(130)의 단면도를 도시한다. 코팅된 분리기(130)는 공극들(132)로 이온들을 전도할 수 있는 다공성(예를 들어, 미소공성) 폴리머 기판(예를 들어, 분리기 필름)(131), 및 다공성 폴리머 기판(131)의 대향 표면들 상에 위치된 제1 유전체 층(133a) 및 선택적인 제2 유전체 층(133b)[집합적으로, 유전체 층(133)]을 포함한다. 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판 자체는 이온 전도성일 필요가 없지만, 일단 전해질(액체, 젤, 고체, 조합 등)로 채워지고 나면, 다공성 기판과 전해질의 조합은 이온 전도성이다. 제1 유전체 층(133a) 및 제2 유전체 층(133b)이 도시되어 있지만, 일부 구현들에서는 제1 유전체 층(133a)만이 존재한다는 점을 이해해야 한다. 유전체 층(133)은 적어도 전자적 단락(예를 들어, 애노드와 캐소드의 직접적 또는 물리적 접촉)을 방지하고 수지상돌기 성장을 차단하도록 적응된다. 다공성 폴리머 기판(131)은 적어도, 열 폭주(thermal runaway) 이벤트 동안 애노드와 캐소드 사이의 이온 전도(또는 유동)를 차단하도록(또는 셧다운하도록) 적응될 수 있다. 코팅된 분리기(130)의 유전체 층(133)은 애노드와 캐소드 사이의 이온 유동을 허용할 정도로 충분히 전도성이어야 하고, 그에 의해, 요구되는 양의 전류가 셀에 의해 발생될 수 있게 된다. 다공성 폴리머 기판(131) 및 유전체 층(133)은 서로에 잘 부착되어야 하며, 즉 분리가 발생해서는 안 된다. 본 명세서에 논의된 바와 같이, 유전체 층(133)은 증발 기술들을 이용하여 다공성 폴리머 기판(131) 상에 형성된다.

[0029] 일 구현에서, 다공성 폴리머 기판은 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판이다. 일 구현에서, 다공성 폴리머 기판은 다층 폴리머 기판이다. 일 구현에서, 공극들(132)은 미소공극들(micropores)이다. 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 임의의 상용화된 폴리머 미소공성 멤브레인(예를 들어, 단일 또는 복수), 예를 들어 Polypore(노스 캘리포니아주 샬럿의 Celgard Inc.), Toray Tonen[배터리 분리기 필름(BSF)], SK Energy[리튬 이온 배터리 분리기(LiBS)], Evonik industries(SEPARION® 세라믹 분리기 멤브레인), Asahi Kasei(Hipore™ 폴리올레핀 플랫 필름 멤브레인), DuPont(Energain®) 등에 의해 제조된 제품들로 구성된다. 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 20 내지 80% 범위(예를 들어, 28 내지 60% 범위)의 공극률을 갖는다. 일부 구현들

에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 0.02 내지 5 미크론 범위(예를 들어, 0.08 내지 2 미크론)의 평균 공극 크기를 갖는다. 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 15 내지 150초 범위의 걸리 넘버(Gurley Number)를 갖는다(걸리 넘버는 12.2 인치의 물에서 공기 10cc가 1 제곱인치의 멤브레인을 통과하는 데에 소요되는 시간을 지칭한다). 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 폴리올레핀이다. 예시적인 폴리올레핀들은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 이들의 조합들을 포함한다.

[0030] 유전체 층(133)은 하나 이상의 유전체 재료를 포함한다. 유전체 재료는 세라믹 재료일 수 있다. 세라믹 재료는 산화물일 수 있다. 유전체 재료는 예를 들어 알루미늄 산화물(Al_2O_3), AlO_x, AlO_xN_y, AlN(질소 환경에서 퇴적된 알루미늄), 칼슘 탄산염($CaCO_3$), 티타늄 이산화물(TiO_2), SiS_2, $SiPO_4$, 실리콘 산화물(SiO_2), 지르코늄 산화물(ZrO_2), MgO, TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, $LiAlO_2$, $BaTiO_3$, BN, 이온 전도성 가넷(ion-conducting garnet), 이온 전도성 페로브스카이트(ion-conducting perovskite), 이온 전도성 안티-페로브스카이트(ion-conducting anti-perovskites), 다공성 유리 세라믹, 및 그와 유사한 것, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 일 구현에서, 유전체 재료는 다공성 알루미늄 산화물, 다공성 ZrO_2, 다공성 SiO_2, 다공성 MgO, 다공성 TiO_2, 다공성 Ta_2O_5, 다공성 Nb_2O_5, 다공성 $LiAlO_2$, 다공성 $BaTiO_3$, 이온 전도성 가넷, 이온 전도성 안티-페로브스카이트, 다공성 유리 유전체, 또는 이들의 조합들로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 재료이다. 유전체 층(133)은 바인더-프리(binder-free) 유전체 층이다. 일부 구현들에서, 유전체 층(133)은 다공성 알루미늄 산화물 층이다.

[0031] 일부 구현들에서, 유전체 층은 유전체 층의 총 중량에 기초하여 약 50 wt.% 내지 약 100 wt.%의 알루미늄 산화물(예를 들어, 약 75 wt.% 내지 약 100 wt.%, 약 85 wt.% 내지 약 100 wt.%의 알루미늄 산화물)를 포함한다.

[0032] 일부 구현들에서, 유전체 재료는 산화 환경에서 증발되는 유리와 블렌딩된다. 예를 들어, 유전체 층의 물리적 속성들[예컨대, 가요성, 파괴 인성(fracture toughness)]을 수정하기 위해, SiO_2가 Al_2O_3 내로 도입될 수 있다.

[0033] 일부 구현들에서, 유전체 층(133)은 복수의 유전체 기둥형 돌출부(dielectric columnar projections)를 포함한다. 유전체 기둥 형상 돌출부들은 콜리플라워 형상(cauliflower-shape)을 가질 수 있다. 유전체 기둥 형상 돌출부들은 기둥 형상 돌출부의 저부(예를 들어, 기둥 형상 돌출부가 다공성 기판에 접촉하는 곳)로부터 기둥 형상 돌출부의 최상부까지 연장되는 직경을 가질 수 있다. 전형적으로, 유전체 기둥형 돌출부들은 유전체 그레인들(dielectric grains)을 포함한다. 전형적으로, 나노 구조 컨투어들 또는 채널들이 유전체 그레인들 사이에 형성된다.

[0034] 일부 구현들에서, 복수의 유전체 기둥형 돌출부는 다양한 형태의 공극률들 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 구현들에서, 유전체 층(133)의 기둥형 돌출부들은 유전체 재료의 기둥형 돌출부들 사이에 나노 다공성 구조물(nano-porous structure)을 형성한다. 일 구현에서, 나노 다공성 구조물은 약 10 나노미터 미만(예를 들어, 약 1 나노미터 내지 약 10 나노미터; 약 3 나노미터 내지 약 5 나노미터)의 직경 또는 평균 공극 크기를 갖도록 크기가 정해지는 복수의 나노 공극을 가질 수 있다. 다른 구현에서, 나노 다공성 구조물은 약 5 나노미터 미만의 직경 또는 평균 공극 크기를 갖도록 크기가 정해지는 복수의 나노 공극을 가질 수 있다. 일 구현에서, 나노 다공성 구조물은 약 1 나노미터 내지 약 20 나노미터(예를 들어, 약 2 나노미터 내지 약 15 나노미터; 또는 약 5 나노미터 내지 약 10 나노미터) 범위의 직경을 갖는 복수의 나노 공극을 갖는다. 나노 다공성 구조물은 유전체 층(133)의 표면적에 상당한 증가를 만들어낸다. 나노 다공성 구조물의 공극들은 액체 전해질 저장소(liquid electrolyte reservoir)로서 기능할 수 있고, 또한 이온 전도성을 위한 잉여 표면적을 제공한다. 이론에 속박되지는 않지만, 나노 다공성 구조물 내에 속박되는 전해질 액체/젤은 고체 전해질과 유사하게 행동하는 것으로 여겨진다.

[0035] 일부 구현들에서, 유전체 층(133)은 동일 재료로 형성된 고체 필름과 비교하여 적어도 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 또는 65%의 공극률, 및 동일 재료로 형성된 고체 필름과 비교하여 적어도 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 또는 70%까지의 공극률을 갖는다.

[0036] 전형적으로, 공극률은 추정하기 쉽기 때문에 사용된다. 그러나, 비틀림(tortuosity)은 리튬 확산 경로를 설명하기 위한 직접적인 척도이다. 비틀림은 다공성 매질 내에서의 Li 확산을 위한 구불구불한 경로(tortuous path)를 설명한다. 예를 들어, 확산이 직선 경로를 따르는 경로, 비틀림은 1이다. 비틀림은 유전체 층들 내의 복잡한 기하형상(즉, 불규칙한 입자 형상들, 넓은 입자 크기 분포 등)으로 인해 쉽게 측정되지 않는다. 직접적

인 엔지니어링 비틀림(direct engineering tortuosity), 즉 "직선" 경로 또는 채널들을 도입하는 것이 바람직하다고 여겨진다. 본 명세서에 개시된 증발 프로세스들을 이용하여 형성되는 유전체 층들은 현재 알려진 슬롯 다이 기술들 또는 다른 슬러리 퇴적 기술들을 이용하여 형성되는 유전체 층들과 비교할 때 더 낮은 비틀림을 나타낸다.

[0037] 유전체 층(133)은 1 나노미터 내지 2,000 나노미터 범위(예를 들어, 10 나노미터 내지 600 나노미터 범위; 50 나노미터 내지 200 나노미터 범위; 100 나노미터 내지 150 나노미터 범위)의 두께를 갖는 코팅 또는 별개의 층일 수 있다. 다공성 폴리머 기판(131)은 바람직하게는 5 미크론 내지 50 미크론 범위(예를 들어, 6 미크론 내지 25 미크론 범위)의 두께를 갖는 별개의 멤브레인이다. 코팅된 분리기(130)의 전체 두께는 5 미크론 내지 60 미크론 범위(예를 들어, 6 미크론 내지 50 미크론 범위; 12 미크론 내지 25 미크론 범위)이다.

[0038] 코팅된 분리기는 임의의 적절한 총 비표면적(total specific surface area)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상이한 구현들에서, 총 비표면적은 적어도 5㎡/g, 10㎡/g, 20㎡/g, 30㎡/g, 40㎡/g, 50㎡/g, 60㎡/g, 70㎡/g, 80㎡/g, 90㎡/g, 100㎡/g, 200㎡/g, 300㎡/g, 400㎡/g, 500㎡/g, 600㎡/g, 700㎡/g, 800㎡/g, 900㎡/g, 또는 1000㎡/g, 또는 이러한 것들 중 임의의 2개에 의해 경계가 정해지는 범위 내에 있을 수 있다.

[0039] 코팅된 분리기는 임의의 적절한 누적 공극 면적(cumulative pore area)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상이한 구현들에서, 누적 공극 면적은 적어도 5㎡/g, 10㎡/g, 20㎡/g, 30㎡/g, 40㎡/g, 41㎡/g, 42㎡/g, 43㎡/g, 44㎡/g, 45㎡/g, 46㎡/g, 47㎡/g, 48㎡/g, 49㎡/g, 50㎡/g, 51㎡/g, 52㎡/g, 53㎡/g, 54㎡/g, 55㎡/g, 56㎡/g, 57㎡/g, 58㎡/g, 59㎡/g, 60㎡/g, 61㎡/g, 62㎡/g, 63㎡/g, 64㎡/g, 65㎡/g, 66㎡/g, 67㎡/g, 68㎡/g, 69㎡/g, 70㎡/g, 80㎡/g, 90㎡/g, 100㎡/g, 200㎡/g, 300㎡/g, 400㎡/g, 500㎡/g, 600㎡/g, 700㎡/g, 800㎡/g, 900㎡/g, 또는 1000㎡/g, 또는 이러한 값들 중 임의의 2개에 의해 경계가 정해지는 범위 내에 있을 수 있다.

[0040] 코팅된 분리기는 임의의 적절한 총 공극 용적을 가질 수 있다. 예를 들어, 상이한 구현들에서, 총 공극 용적은 적어도 0.5㎤/g, 0.54㎤/g, 0.55㎤/g, 0.56㎤/g, 0.6㎤/g, 0.61㎤/g, 0.62㎤/g, 0.63㎤/g, 0.64㎤/g, 0.65㎤/g, 0.66㎤/g, 0.67㎤/g, 0.68㎤/g, 0.69㎤/g, 0.7㎤/g, 0.75㎤/g, 0.8㎤/g, 0.86㎤/g, 0.87㎤/g, 0.9㎤/g, 1㎤/g, 1.1㎤/g, 1.2㎤/g, 1.3㎤/g, 1.4㎤/g, 1.5㎤/g, 1.6㎤/g, 1.7㎤/g, 1.8㎤/g, 1.9㎤/g, 2㎤/g, 2.1㎤/g, 또는 2.2㎤/g, 또는 이러한 값들 중 임의의 2개에 의해 경계가 정해지는 범위 내에 있을 수 있다.

[0041] 일 구현에서, 최종 디바이스(예를 들어, 배터리)의 전기화학적 성능을 더 증강시키기 위해, 제1 유전체 폴리머 층(135a) 및 선택적인 제2 유전체 층(135b)(집합적으로 135)이 유전체 층(133)의 대향 표면들 상에 형성된다. 폴리머는 Li-이온 배터리 산업계에서 현재 이용되는 폴리머들로부터 선택될 수 있다. 유전체 폴리머 층을 형성하기 위해 이용될 수 있는 폴리머들의 예들은 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF: polyvinylidene difluoride), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO: polyethylene oxide), 폴리-아크릴로니트릴(PAN: poly-acrylonitrile), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC: carboxymethyl cellulose), 스티렌 부타디엔 러버(SBR: styrene butadiene rubber), 및 이들의 조합들을 포함하지만, 그에 한정되지는 않는다. 이론에 의해 속박되지는 않지만, 유전체 폴리머 층은 디바이스 제조 동안 Li 전도성 전해질을 흡착하여 젤을 형성할 수 있고, 이는 양호한 고체 전해질 계면(SEI: solid electrolyte interface)을 형성하는 데에 유익하고 또한 더 낮은 저항을 돕는 것으로 믿어진다. 유전체 폴리머 층(135)은 딥 코팅(dip-coating), 슬롯 다이 코팅(slot-die coating), 그라비어 코팅(gravure coating), 또는 프린팅에 의해 형성될 수 있다. 폴리머는 또한 Applied Materials Metacoat 장비를 이용하여 퇴적될 수 있다. 유전체 폴리머 층은 약 5 나노미터 내지 약 1 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다.

[0042] 폴리프로필렌-폴리에틸렌-폴리프로필렌(PP-PE-PP) 삼층으로 이루어진 분리기들에 대해, PP 또는 PE의 최상부에 유전체 층들을 퇴적하고 삼층 분리기를 PP-PE 사이의 유전체 층들과 통합함으로써, PP-PE 계면 사이의 본딩을 증강시키고, 또한 분리기의 열적 및 기계적 안정성을 증강시키기 위한 옵션이 존재한다.

[0043] 도 3은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 도 1에 도시된 셀(100)과 같은 전극 구조물을 형성하기 위한 방법(300)의 일 구현을 요약하는 프로세스 흐름도를 도시한다.

[0044] 블록(310)에서, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 다공성 폴리머 기판(131)의 핵형성(nucleation)/성장 조건들을 증강시키기 위해 표면 수정 트리트먼트(surface modification treatment)에 선택적으로 노출된다. 일부 구현들에서, 표면 수정 트리트먼트 프로세스는 플라즈마 트리트먼트 프로세스(예를 들어, 코로나 방전 트리트먼트 프로세스)이다. 블록(310)에서 수행되는 표면 수정 트리트먼트 프로세스는 트리트먼트 가스 혼합물을 처리 영역 내로 공급하는 것을 포함한다. 다음으로, 트리트먼트 가스 혼합물로부터 플라즈마가 형성되어, 다공성 폴리머 기판(131)의 상부 표면을 플라즈마 트리트먼트하여 다공성 폴리머 기판(131)의 적어도 일부를 여기된 상태

로 활성화하며, 그에 의해, 트리트먼트된 상부 표면을 갖는 트리트먼트된 다공성 폴리머 기판(131)을 형성하고, 이는 후속하여 퇴적되는 유전체 층(133)의 핵형성/성장 조건들을 증강시킬 수 있다.

[0045] 일 구현에서, 트리트먼트 가스 혼합물은 산소 함유 가스, 불활성 가스(예를 들어, 아르곤, 헬륨), 또는 이들의 조합들 중 적어도 하나를 포함한다. 일 구현에서, 처리 영역 내로 공급되는 산소 함유 가스는 산소(O_2), 오존(O_3), 산소 라디칼들(O^*), 이온화된 산소 원자들, 이산화탄소(CO_2), 산화 질소(NO_x), 수증기, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다. 다른 산소 함유 가스들이 이용될 수 있다.

[0046] 산화를 수반하는 본 개시내용의 일 구현에 따르면, 가스 소스는 산소 가스(O_2)를 질량 유동 제어기(mass flow controller)를 통해 오존 발생기(ozonator)에 공급하고, 오존 발생기는 산소의 많은 비율을 오존 가스(O_3)로 변환한다. O_2 및 O_3의 결과적인 산소계 혼합물, 및 아마도 일부 산소 라디칼들 O^* 및 이온화된 산소 원자들 또는 분자들이 처리 영역 내로 전달된다. 산소계 가스는 처리 영역 내에서, 미리 결정된 바람직하게 낮은 온도로 가열되어 있는 다공성 폴리머 기판(131)의 표면과 반응한다. 오존은 반응 $O_3 \rightarrow O_2+O^*$에서 자발적으로 신속하게 분해되는 준안정성 분자이고, 여기서 O^*는 라디칼이고, 이것은 산화될 수 있는 임의의 이용가능한 재료와 매우 신속하게 반응한다. 오존 발생기는 용량 또는 유도 결합성 플라즈마 또는 UV 램프 소스를 포함하는 다수의 형태로 구현될 수 있다.

[0047] 이러한 높은 오존 농도들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 비교적 높은 산화 속도들을 달성하기 위해 매우 많이 가열될 필요는 없다. 높은 오존 농도는 또한 오존 부분 압력이 감소되는 것을 허용한다. 높은 오존 비율은 20 Torr 미만의 압력들에서 오존 산화가 수행되는 것을 허용한다. 위에서 언급된 표면 수정 기술은 예시적인 것이며, 요구되는 표면 수정을 달성하는 다른 표면 수정 기술들도 이용될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 일부 구현들에서, 이러한 준비는 분리기를 코로나 트리트먼트에 노출시키는 것, 또는 (예를 들어, 산화제를 이용하여) 분리기를 화학적으로 트리트먼트하는 것, 또는 다가전해질(polyelectrolyte)을 분리기의 표면에 흡착시키거나 융합(grafting)시키는 것을 포함할 수 있다. 반대로 대전된 재료의 제1 층이 분리기에 바인딩되기 위해서는 대전된 분리기를 갖는 것이 요구될 수 있다.

[0048] 일부 구현들에서, 표면 수정 트리트먼트 프로세스는 전자 빔 트리트먼트 프로세스이다. 전자 빔 소스는 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 코팅하기 전에, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 표면 상으로 지향된다. 전자 빔 소스는 선형 소스일 수 있다. 전형적으로, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 길이방향 이동으로 인해, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 (한 면에서의) 전체 표면이 전자 빔으로 트리트먼트되도록, 전자 빔을 방출하는 전자 빔 디바이스는 전자 빔이 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판의 전체 폭에 걸쳐서 영향을 주도록 적응된다. 전자 빔 디바이스는 예를 들어 전자 플러드 건(electron flood gun), 선형 전자 건, 전자 빔, 또는 그와 유사한 것과 같은 전자 소스일 수 있다. 전자 소스에서 이용되는 가스는 아르곤, O_2, N_2, CO_2, 또는 He, 더 구체적으로는 O_2, N_2, CO_2, 또는 He일 수 있다.

[0049] 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판과 후속하여 퇴적되는 유전체 층 사이의 개선된 부착을 달성하기 위해, 방출된 전자들로 트리트먼트되는 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 물리적으로, 각각 구조적으로 변경된다. 요구되는 효과는 1 keV 내지 15 keV, 더 전형적으로는 5 keV 내지 10 keV, 예를 들어 6 keV, 7 keV, 8 keV 또는 9 keV의 에너지들로 전자들을 제공함으로써 달성될 수 있다. 전형적인 전자 전류들은 20 mA 내지 1500 mA, 예를 들어 500 mA이다.

[0050] 블록(320)에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 냉각 프로세스에 선택적으로 노출된다. 일 구현에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 섭씨 -20도와 실온(즉, 섭씨 22 내지 22도)(예를 들어, 섭씨 -10도 내지 섭씨 0도)의 온도로 냉각될 수 있다. 일부 구현들에서, 다공성 폴리머 기판(131)은 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판이 그 위로 이동하는 드럼을 냉각시킴으로써 냉각될 수 있다. 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판을 냉각하기 위해, 다른 능동 냉각 수단이 이용될 수 있다. 증발 프로세스 동안, 다공성 폴리머 기판(131)은 섭씨 1,000도를 초과하는 온도에 노출될 수 있고, 따라서 블록(330)의 증발 프로세스 전에 다공성 폴리머 기판(131)을 냉각시키는 것이 유익하다.

[0051] 블록(330)에서, 다공성 폴리머 기판(131) 상에 퇴적될 재료는 처리 영역 내에서 퇴적될 재료를 증발시키기 위해 증발 프로세스에 노출된다. 증발 재료는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 탄탈룸(Ta),

티타늄(Ti), 이트륨(Y), 란탄(La), 실리콘(Si), 붕소(B), 은(Ag), 크롬(Cr), 구리(Cu), 인듐(In), 철(Fe), 망간(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 니켈(Ni), 주석(Sn), 이테르븀(Yb), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 또는 이들의 조합들로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. 전형적으로, 퇴적될 재료는 알루미늄과 같은 금속이다. 또한, 증발 재료는 둘 이상의 금속의 합금일 수 있다. 증발 재료는 증발 동안 증발되는 재료이며, 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판은 그 증발 재료로 코팅된다. 퇴적될 재료(예를 들어, 알루미늄)는 도가니 내에 제공될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄은 열 증발 기술들에 의해, 또는 전자 빔 증발 기술들에 의해 증발될 수 있다.

[0052] 일부 구현들에서, 증발 재료는 와이어로서 도가니에 피딩된다. 이러한 경우, 피딩 속도들 및/또는 와이어 직경들은 증발 재료와 반응성 가스의 요구되는 비율이 달성되도록 선택되어야 한다. 일부 구현들에서, 도가니에의 피딩을 위한 피딩 와이어의 직경은 0.5mm 내지 2.0mm(예를 들어, 1.0mm 내지 1.5mm)로 선택된다. 이러한 치수들은 증발 재료로 이루어진 수 개의 피딩 와이어들을 참조할 수 있다. 와이어의 전형적인 피딩 속도들은 50cm/min 내지 150cm/min(예를 들어, 70cm/min 내지 100cm/min)의 범위 내에 있다.

[0053] 도가니는 증기를 발생시키도록 가열되며, 그러한 증기는 블록(340)에서 공급되는 반응성 가스와 반응하여, 다공성 폴리머 기판(131)을 유전체 층(133)으로 코팅한다. 전형적으로, 도가니는 도가니의 대향 면들에 위치된 도가니의 전극들에 전압을 인가함으로써 가열된다. 일반적으로, 본 명세서에 설명된 구현들에 따르면, 도가니의 재료는 전도성이다. 전형적으로, 도가니 재료로서 이용되는 재료는 용융 및 증발을 위해 이용되는 온도들에 대해 온도 저항성을 갖는다. 전형적으로, 본 개시내용의 도가니는 금속성 붕소화물, 금속성 질화물, 금속성 탄화물, 비금속성 붕소화물, 비금속성 질화물, 비금속성 탄화물, 질화물, 티타늄 질화물, 붕소화물, 흑연, TiB_2, BN, B_4C, 및 SiC로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 재료로 이루어진다.

[0054] 퇴적될 재료는 증발 도가니를 가열함으로써 용융되고 증발된다. 가열은 도가니의 제1 전기 접속부 및 제2 전기 접속부에 연결된 전력 소스(도시되지 않음)를 제공함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 이러한 전기 접속부들은 구리 또는 구리 합금으로 이루어진 전극들일 수 있다. 그에 의해, 가열은 도가니의 본체를 통해 흐르는 전류에 의해 수행된다. 다른 구현들에 따르면, 가열은 또한 증발 장치의 조사 가열기(irradiation heater) 또는 증발 장치의 유도성 가열 유닛에 의해 수행될 수 있다.

[0055] 본 개시내용에 따른 증발 유닛은 전형적으로 섭씨 1,300도 내지 섭씨 1,600도, 예컨대 섭씨 1,560도의 온도로 가열가능하다. 이것은 도가니를 통한 전류를 그에 따라 조절함으로써, 또는 조사를 그에 따라 조절함으로써 행해진다. 전형적으로, 도가니 재료는 그 범위의 온도들에 의해 도가니 재료의 안정성이 부정적인 영향을 받지 않도록 선택된다. 전형적으로, 다공성 폴리머 기판(131)의 속도는 20cm/min 내지 200cm/min, 더 전형적으로는 80cm/min 내지 120cm/min , 예컨대 100cm/min의 범위 내에 있다. 이러한 경우들에서, 이송을 위한 수단은 기판을 그러한 속도들로 이송할 수 있어야 한다.

[0056] 블록(340)에서, 반응성 가스는 다공성 폴리머 기판의 적어도 일부분 상에 유전체 층을 형성하기 위해, 증발된 재료와의 반응을 위해 처리 영역 내로 유동된다. 본 명세서에 설명된 다른 구현들과 결합될 수 있는 전형적인 구현들에 따르면, 반응성 가스들은 산소 함유 가스들, 질소 함유 가스들, 또는 이들의 조합들로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 본 명세서에 설명된 구현들과 함께 이용될 수 있는 예시적인 산소 함유 가스들은 산소(O_2), 오존(O_3), 산소 라디칼들(O^*), 또는 이들의 조합들을 포함한다. 본 명세서에 설명된 구현들과 함께 이용될 수 있는 예시적인 질소 함유 가스들은 N_2, N_2O, NO_2, NH_3, 또는 이들의 조합들을 포함한다. 또 다른 구현들에 따르면, 전형적으로 아르곤과 같은 불활성 가스들인 추가의 가스들이 반응성 가스를 포함하는 가스 혼합물에 첨가될 수 있다. 그에 의해, 전형적으로, 반응성 가스의 양은 더 쉽게 제어될 수 있다. 본 명세서에 설명된 다른 구현들과 결합될 수 있는 전형적인 구현들에 따르면, 프로세스는 $1*10^{-2}$ mbar 내지 $1*10^{-6}$ mbar(예를 들어, $1*10^{-3}$ mbar 이하; $1*10^{-4}$ mbar 이하)의 전형적인 분위기를 갖는 진공 환경 내에서 수행될 수 있다.

[0057] 블록(350)에서, 퇴적된 유전체 층의 선택적인 퇴적 후 트리트먼트(post-deposition treatment)가 수행된다. 선택적인 퇴적 후 트리트먼트는 퇴적된 유전체 층의 밀도를 높이기 위한 퇴적 후 플라즈마 트리트먼트를 포함할 수 있고, 추가의 "기능화(functionalization)" 프로세스들, 예를 들어 Al_2O_3를 형성하기 위한 AlO_x의 완전한 산화, 또는 멤브레인의 천공 저항(puncture resistance)을 증강시키기 위한 폴리머 재료의 퇴적 등은 퇴적 후에 수행될 수 있다.

[0058] 퇴적은 유전체 층의 원하는 두께가 퇴적될 때까지 계속되고, 코팅된 분리기는 웹 툴(400)로부터 제거된다. 분리기 구조물의 양 면 상에서 필름들을 형성하기 위해, 퇴적이 반복될 수 있음에 주목해야 한다.

[0059] 선택적으로, 블록(360)에서, 유전체 층 상에 유전체 폴리머 층이 퇴적된다. 유전체 폴리머 층은 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅, 그라비어 코팅, 또는 프린팅에 의해 형성될 수 있다.

[0060] 일부 구현들에 따르면, 도 2의 분리기는 이하의 프로세스들 및 장비를 이용하여 제조될 수 있다. 본 개시내용에 따라 분리기들을 제조하기 위한 웹 툴의 하나의 구성이 도 4에 개략적으로 도시되어 있고, 이것은 개략적인 표현이라는 점에 주목해야 하고, 웹 시스템 및 모듈들의 구성은 제조 프로세스들의 상이한 프로세스들을 제어하는 데에 필요한 대로 변경될 수 있다.

[0061] 유전체 코팅된 분리기는 본 명세서에 설명된 것과 같은 본 개시내용의 툴들을 이용하여 제조될 수 있다. 일부 구현들에 따르면, 유전체 코팅된 분리기들을 형성하기 위한 웹 툴은 이하의 툴들: 분리기 상에 유전체 재료의 얇은 필름을 퇴적하기 위한 모듈을 통해 분리기를 취하기 위한 릴 투 릴 시스템을 포함할 수 있고, 여기에서 유전체 재료의 얇은 필름을 퇴적하기 위한 모듈은 전자 빔 증발기 또는 열 증발기와 같은 증발 시스템, 및 얇은 필름 이송 시스템(그라비어 프린팅 시스템과 같은 대면적 패턴 프린팅 시스템들을 포함함)을 포함할 수 있다. 일부 구현들에서, 툴은 유전체 층의 퇴적 전에 분리기의 표면 수정을 위한 모듈, 예컨대 플라즈마 예비 트리트먼트 모듈을 더 포함할 수 있다. 일부 구현들에서, 툴은 유전체 층의 퇴적 전에 분리기를 냉각하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 일부 구현들에서, 툴은 유전체 층의 플라즈마 트리트먼트를 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 일부 구현들에서, 툴은 유전체 층 위에 보호 코팅을 형성하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다. 또한, 일부 구현들에서, 툴은 리튬 이온 전도성 폴리머, 액체 전해질 내에서 용해가능한 바인더, 또는 리튬 이온 전도성 유전체 재료를 분리기의 공극들 내로 퇴적하기 위한 모듈을 더 포함할 수 있다.

[0062] 도 4에서, 웹 툴(400)은 분리기 재료(410)의 연속 시트를 상이한 처리 모듈들을 통해 이동시키기 위한 릴들(reels)(412 및 414); 분리기 재료(410)의 표면의 표면 수정을 위한 모듈(420), 분리기 재료(410)를 냉각하기 위한 모듈(430), 분리기 재료(410)의 적어도 하나의 표면 상에 유전체 층을 퇴적하기 위한 증발 모듈(440); 및 유전체 층 위에 보호 코팅을 형성하기 위한 모듈(450)을 포함할 수 있다. 영역(460)은 제어된 환경, 예를 들어 질소 가스 환경 하에 있을 필요가 있을 수 있는 웹 툴의 부분을 나타낸다. 일부 구현들에서, 완성된 분리기는 도면들에 도시된 것과 같이 릴(414) 상에 수집되는 것이 아니라, 곧바로 배터리 셀들을 형성하기 위한 양 전극 및 음 전극과의 통합 등을 위해 갈 수 있다.

[0063] 증발 모듈(440)은 예를 들어 진공 환경에서 열 증발기 또는 전자 빔 증발기(콜드)일 수 있는 도가니 내에 배치될 수 있는 증발 소스(442)를 포함하는 것으로 도시된 처리 영역(444)을 갖는다. 처리 영역(444)에 반응성 가스를 공급하기 위한 가스 소스(470)가 처리 영역(444)과 결합된다.

[0064] 추가 모듈들이 포함될 수 있다. 일부 구현들에서, 추가 모듈들은 퇴적 동안 공극들 내에서의 유전체들의 축적을 방지하기 위해 분리기의 공극들을 채우기 위한 전해질 용해가능 바인더(electrolyte soluble binder)의 퇴적을 제공할 수 있고, 일부 구현들에서, 추가 모듈들은 분리기의 공극들을 채우기 위해 리튬 이온 전도성 폴리머의 퇴적을 제공할 수 있다.

[0065] 유전체 층은 폴리올레핀 분리기들과 같은 분리기들의 열 수축 및 관련 파열로 인해, 배터리 셀 고장을 효과적으로 감소시키거나 제거한다. 증발 모듈(440) 내에서의 유전체 층의 퇴적은 도 3에 도시된 것과 같이 진행할 수 있다.

[0066] 모듈(430)의 퇴적 프로세스들은 배리어 층 퇴적을 위해서는 열 스프레이, PVD 퇴적(예컨대, 콜드 전자 빔, 스퍼터 등) 등을 포함할 수 있고; 폴리머(바인더 또는 리튬 이온 전도성 재료) 퇴적을 위해서는 열 스프레이, 슬롯 다이 등을 포함할 수 있다.

[0067] 모듈(450)의 보호 코팅 형성 프로세스는 리튬 탄산염 코팅을 위해서는 (특정 탄산염 두께를 제공하기 위한) 이산화탄소에 대한 제어된 노출을 포함할 수 있고; 무기질 보호 코팅을 위해서는 열 스프레이 프로세스, PVD 퇴적 프로세스(예컨대, 콜드 전자 빔, 스퍼터 등) 등을 포함할 수 있고; 폴리머 코팅을 위해서는 열 스프레이 프로세스, 슬롯 다이 프로세스 등을 포함할 수 있다.

[0068] 본 개시내용의 구현들에 따른 분리기를 갖는 Li-이온 배터리는 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이 배터리를 형성하기 위해 양 전극 및 음 전극과 조합될 수 있다. 분리기와 다른 배터리 컴포넌트들과의 통합은 분리기를 제조하기 위해 이용된 것과 동일한 제조 설비에서 발생할 수 있거나, 분리기는 스풀에 출하될 수 있고 통합은

다른 곳에서 발생할 수 있다. 배터리를 제조하는 프로세스는 일반적으로 다음과 같다: 분리기, 음 전극, 및 양 전극이 제공되고; 분리기, 음 전극, 및 양 전극은 셀에 대해 요구되는 크기의 시트들로 개별적으로 절단되고; 양 전극 및 음 전극의 절단 시트들에 탭들이 추가되고; 양 전극 및 음 전극의 절단 시트들 및 분리기들이 조합되어 배터리 셀들을 형성하고; 배터리 셀들은 요구되는 배터리 셀 구성을 형성하도록 감겨지거나(wound) 적층될 수 있고; 감겨지거나 적층된 후에, 배터리 셀들은 캔들(cans) 내에 배치되고, 캔들은 배기되고 전해질로 채워진 다음 밀봉된다.

[0069] 본 개시내용의 구현들은 구체적으로 흑연 음 전극들을 갖는 리튬 이온 배터리들을 참조하여 설명되었지만, 본 개시내용의 교시 및 원리들은 Li-폴리머, Li-S, Li-FeS_2, Li 금속계 배터리들 등과 같은 다른 리튬계 배터리들에 적용가능할 수 있다. Li-S 및 Li- FeS_2와 같은 Li 금속계 배터리들에 대해, 더 두꺼운 Li 금속 전극이 필요할 수 있고, Li 금속의 두께는 양 전극 부하에 의존한다. 일부 구현들에서, Li 금속 전극은 Li-S에 대해 3 내지 30 미크론일 수 있고, Li-FeS_2에 대해 대략 190-200 미크론일 수 있으며, Cu 또는 스테인레스 스틸 금속 포일과 같은 호환가능한 기판의 한 면 또는 양면에 퇴적될 수 있고, 본 명세서에 설명된 방법들 및 툴들은 그러한 Li 금속 전극들을 제조하기 위해 이용될 수 있다.

[0070] 더욱이, 일부 구현들에서, 유전체 층의 얇은(제1 배터리 사이클 동안 리튬 금속의 비가역적 손실을 보상하기에 충분함) 필름은 본 개시내용의 방법들 및 툴들을 이용하여 음 전극 상에 직접 퇴적될 수 있고, 예를 들어, 리튬 금속의 얇은 필름은 적절한 전기 전도성 기판(예를 들어, 구리 등) 상에 흑연(실리콘을 갖거나 갖지 않음) 층 상에 퇴적될 수 있다.

[0071] 상술한 분리기는 주로 고에너지 재충전가능 리튬 배터리들에서의 사용을 위해 설계되었지만, 수지상돌기 성장이 문제가 될 수 있는 다른 배터리 시스템들에서 이용될 수 있다.

[0072] 예:

[0073] 아래의 비제한적인 예들은 본 명세서에 설명된 구현들을 더 예시하기 위해 제공된다. 그러나, 예들은 모든 것을 포함하도록 의도된 것이 아니며, 본 명세서에 설명된 구현들의 범위를 제한하도록 의도된 것이 아니다.

[0074] 이하의 예들은 10 미터/분의 최대 필름 속도, 280 밀리미터의 필름 폭, 및 대략 1 킬로미터의 필름 길이를 갖고서, 금속 증발 소스, 전자 빔 소스, 마이크로파 플라즈마 발생기, 및 석영 두께 모니터를 갖는 진공 웹 코팅 툴 상에서 수행되었다.

[0075] 표 1은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 형성된 다양한 유전체 필름들에 대한 프로세스 조건들을 보여준다.

표 1

[0076]

		20㎛ 단일 필름	20㎛ 삼층 필름	16㎛ 삼층 필름
프로그래밍된 AlO_x 두께	nm	45(싱글 패스)	135/180(이중 속도 멀티 패스)	45
코팅 드럼 온도	℃	-20	-20	-20
웹 장력	N	80	80	80
기저 압력	mbar	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
프로세스 압력	mbar	$1*10^{-2}$ 및 $2*10^{-2}$	$1.5*10^{-2}$	$1.5*10^{-2}$
총 산소 유동	sccm	10100	9200	9000
확산 아르곤 유동	sccm	0 및 1500	1000	1000
예비 트리트먼트 전력	W	500	500	300

[0077] 도 5a - 도 5b는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 25 미크론 폴리머 분리기 상에 코팅된 대략 100 나노미터의 알루미늄 산화물 층의 SEM 이미지를 도시한다. 도 5b에서는 알루미늄 산화물 유전체 층의 기둥형 구조를 볼 수 있다. 폴리올레핀 층과 알루미늄 산화물 층 사이의 부착도 볼 수 있다.

[0078] 도 6은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 25 미크론 폴리머 분리기 상에 코팅된 대략 100 나노미터의 TEM 이미지를 도시한다. 기둥형 구조물, 및 알루미늄 산화물의 기둥들 사이에 형성되는 채널들도 도 6에서 볼 수 있다.

[0079] 도 7은 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 형성된 유전체 코팅을 갖는 단층 및 삼층 분리기들을 위한 전하 이송 저항(R_{CT}: charge-transfer resistance)을 보여주는 플롯(700)을 도시한다. y축은 전하 이송 저항(R_{CT})을 표현한다. x축은 단층 및 삼층 분리기들 둘 다에 형성되는 알루미늄 산화물 층의 두께(35 나노미터, 147 나노미터, 및 172 나노미터)를 표현한다. 어떠한 알루미늄 산화물 코팅도 갖지 않는 대조군(control)도 이용되었다. 단층 분리기들은 35 나노미터 및 대조군을 위해 이용되었다. 삼층 분리기들은 147 나노미터 및 172 나노미터 예들을 위해 이용되었다. 도 7에 도시된 바와 같이, 3개의 유전체 코팅된 분리기들 전부에 대한 R_{CT}는 코팅되지 않은 분리기를 위한 R_{CT}보다 낮다.

[0080] 코인 셀들의 임피던스 스펙트럼 분석이 표 2에 나타나 있다.

표 2

[0081]

EC:EMC 1:3, 2%VC/Li 코인 셀 내의 Li/2 분리기_1M $LiPF_6$	대조군	~35nm AlO_x	147nm AlO_x	500nm AlO_x
실온 이온 전도도(S/cm)	3.30×10^{-3}	1.78×10^{-3}	14.3×10^{-3}	13.0×10^{-3}
전하 이송 저항(Ohm_㎠)	417.4	190.6	67.3	46.6

[0082] 열 수축 결과들은 표 3 및 표 4에 나타나 있다. WD는 웹 방향이고, TD는 횡 방향이다. 열 수축 테스트는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 퇴적된 유전체 코팅을 갖는 분리기 재료의 2 x 2 cm 정사각형 컷아웃들(square cut-outs)을 이용하여 수행되었다. 예시적인 분리기 재료들은 Celgard® PP2075(20um 미소공성 단층 PP 멤브레인), Celgard® PP1615(16um 미소공성 단층 폴리에틸렌 멤브레인), Celgard® 2320[20um 미소공성 삼층 멤브레인(PP/PE/PP)], 및 Celgard® C210[16um 미소공성 삼층 멤브레인(PP/PE/PP)]을 포함한다. 표 3에 보여진 바와 같이, 120 나노미터 유전체 코팅 또는 200 나노미터 유전체 코팅에서는 가시적인 열 수축이 없었다.

표 3

[0083]

샘플	유전체 코팅 두께	방향	원시 (Pristine)	135℃/30분		135℃/60분	
			cm	cm	수축 %	cm	수축 %
1.	120 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2.	200 nm	WD	2	2	0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

[0084] 표 4에 보여진 바와 같이, 압력의 인가와 함께 60분 동안 섭씨 165도의 온도에 노출될 때, 120 나노미터 유전체 코팅 또는 200 나노미터 유전체 코팅에서는 가시적인 열 수축이 없었다. 그러나, 압력의 인가 없이, 60분 동안 섭씨 165도의 온도에 노출될 때, 열 수축이 관찰가능했다.

표 4

[0085]

샘플	코팅 두께	방향	원시	165℃/30분		압력과 함께 165℃/60분	
			cm	cm	수축 %	cm	수축 %
1.	120 nm	WD	2	1.95	-2.5%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%
2.	200 nm	WD	2	1.6	-20.0%	2	0%
		TD	2	2	0%	2	0%

[0086] 달성된 결과들은 다음을 포함한다: (1) 코로나 표면 트리트먼트와 함께, 반응성 산소 환경 내에서 Al 증발을 이용하여, 40cm 폭, 400-800 미터 길이 웹(두께 16um, 20um, 및 25um)의 다공성 폴리올레핀 분리기 상에 균일한

30nm 및 175nm 두께의 AlO_x 코팅이 완성되었음, (2) AlO_x 코팅 부착은 스카치 테이프 필링 테스트들(scotch tape peeling tests)에서 양호한 것으로 보임, (3) AlO_x 코팅된 분리기의 습윤성(wettability)은 코팅되지 않은 분리기보다 양호함, (4) Li 대칭 셀들은 대조군과 비교하여 전하 이송 저항의 2x 감소를 보여주었으며, 이는 유전체 코팅 공극들이 최소한의 저항을 제공함을 나타냄, 및 (5) SEM 단면 이미지는 기둥형 AlO_x 구조물을 보여주었고, 결정영역들(crystallites)은 다공성 분리기 기판 상에 수직하게 정렬된다.

[0087] 표 5 및 표 6은 16㎛의 두께를 갖는 Celgard® PP1615 분리기에 대해 테스트 방법 ISO 15901-2:2006를 이용하여 결정된 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적 분석, 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 공극 크기 및 용적 분석을 보여준다. BET 분석은 완전하게 자동화된 분석기를 이용하여 상대 압력의 함수로서 측정된 질소 다층 흡착에 의한 재료들의 표면적 평가를 제공한다. BET 기술들은 총 비표면적을 ㎡/g의 단위로 결정하여 표면 공극률에 관한 정보를 산출해내기 위해 외부 면적 및 공극 면적 평가들을 포함한다. 또한, BJH 기술들은 흡착 및 탈착 기술들을 이용하여 4V/A 공극 직경과 함께 공극 면적 및 공극 용적을 결정하기 위해 이용된다.

[0088] 코팅되지 않은 Celgard® PP1615 분리기, 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 AlOx 층으로 한 표면이 코팅된 Celgard® PP1615 분리기, 및 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 대향 면들에서 AlOx 층으로 코팅된 Celgard® PP1615 분리기에 대해 결과들이 도시된다. 표 6의 열 1은 등온선(isotherm)의 흡착 부분으로부터 추론되고, 표 6의 열 2는 등온선의 탈착 부분으로부터 추론된다. 표 5 및 표 6에 보여진 결과들은 기초 재료 구조물(예를 들어, 다공성 폴리올레핀 층)이 세라믹 코팅 프로세스에 의해 변경되지 않은 것을 보여준다.

표 5

[0089]

재료	BET 총 비표면적(㎡/g)	공극들의 BJH 흡착 누적 면적 ㎡/g	공극들의 BJH 탈착 누적 면적 ㎡/g
Celgard®-PP1615_16㎛	40.17	46.41	62.11
AlOx_단면 코팅_PP1615	34.89	41.01	56.68
AlOx_양면 코팅_PP1615	36.70	43.56	58.68

표 6

[0090]

재료	17Å 내지 3,000Å 폭의 공극 용적(㎤/g) (흡착)	17Å 내지 3,000Å 폭의 공극 용적(㎤/g) (탈착)	BJH 흡착 평균 공극 폭 (4V/A)(Å)	BJH 탈착 평균 공극 폭 (4V/A)(Å)
Celgard ®-PP1615_16㎛	0.7175	0.7519	618.42	484.28
AlOx_단면 코팅_PP1615	0.6339	0.6443	618.32	454.68
AlOx_양면 코팅_PP1615	0.6610	0.6635	720.22	606.97

[0091] 도 8은 종래 기술 분리기에 대비한, 본 명세서에 설명된 구현들에 따른 세라믹 코팅을 갖는 분리기에 대한 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 분석에 기초하여 공극 크기 분포를 보여주는 플롯(800)을 도시한다. 16㎛의 두께를 갖는 코팅되지 않은 Celgard® PP1615 분리기, 16㎛의 두께를 갖고 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 한 표면 상에서 ~250nm AlOx 코팅으로 코팅된 Celgard® PP1615 분리기, 및 16㎛의 두께를 갖고 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 2개의 대향 표면 상에서 ~200nm AlOx 코팅으로 코팅된 Celgard® PP1615 분리기에 대한 공극 크기 분포가 도시되어 있다.

[0092] 일부 구현들에서, 기판은 복수의 공극을 갖고, 적어도 하나의 유전체 층은 대부분의 공극들을 차단하지 않는다. 일부 구현들에서, 기판은 복수의 공극을 갖고, 적어도 하나의 유전체 층은 공극들 중 60% 이상을 차단하지 않는다. 예를 들어, 상이한 구현들에서, 적어도 하나의 유전체 층은 적어도 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 또는 이러한 값들 중 임의의 2개에 의해 경계가 정해지는 범위 내를 차단하지 않는다.

[0093] 표 7은 본 개시내용의 구현들을 위한 차단되지 않은 공극들의 추정치를 보여준다. 제1 열에서 "대조군"라고 라

벨링되는 대조군 기판들은 코팅되지 않은 분리기들이다. 제2 및 제3 열은 기판/분리기의 폭 및 길이를 표현한다. 제4 열은 (대조군)으로 라벨링된 기판들을 위한 기판의 질량, 및 본 개시내용에 따라 코팅된 기판들에 대한 기판 및 유전체 코팅의 총 질량을 표현한다. 열 7의 차단되지 않은 추정된 공극의 비율은 대조군 대 단층 유전체 코팅 샘플에 대한 공극 용적에 기초한다.

표 7

[0094]

기판 두께 (㎛)	폭 (cm)	길이 (cm)	질량 (g)	BET 표면적 (m^2/g)	흡착 공극 용적 (cm^3/g)	차단되지 않은 추정된 공극(%)	탈착 평균 공극 폭 (Å)	탈착 총 공극 용적 (cm^3/g)
20 (대조군)	5	18	0.089	65.28	0.945	100.000	579.02	0.084
20	5	18	0.095	64.07	0.907	96.016	566.45	0.086
20	5	18	0.092	66.84	0.950	100.562	568.68	0.087
16 (대조군)	5	18	0.067	40.17	0.737	100.000	733.43	0.049
16	5	18	0.085	36.71	0.661	89.725	720.22	0.056
16	5	18	0.084	34.90	0.640	86.832	733.06	0.054
25 (대조군)	5	18	0.116	48.64	0.612	100.000	503.26	0.071
25	5	18	0.135	44.35	0.508	83.013	458.17	0.069

[0095] 도 9는 본 명세서에 설명된 구현들에 따라 전극 구조물을 형성하기 위한 방법(900)의 다른 구현을 요약하는 프로세스 흐름도이다. 방법(900)은 예를 들어 도 2에 도시된 코팅된 분리기(130)를 형성하기 위해 이용될 수 있다. 방법(900)은 유전체 재료가 애노드의 표면, 캐소드의 표면, 또는 애노드의 표면 및 캐소드의 표면 둘 다에 직접 형성된다는 점을 제외하고는, 위에서 논의된 방법(300)과 유사하다.

[0096] 블록(910)에서, 양 전극의 표면 상에 퇴적될 재료가 증발된다. 블록(910)의 증발 프로세스는 방법(300)의 블록(330)의 증발 프로세스와 유사하게 수행될 수 있다.

[0097] 블록(920)에서, 양 전극의 표면의 적어도 일부 상에 유전체 재료를 퇴적하기 위해, 반응성 가스가 증발된 재료와 반응하기 위해 처리 영역 내로 유동된다. 블록(920)의 프로세스는 방법(300)의 블록(340)의 증발 프로세스와 유사하게 수행될 수 있다.

[0098] 블록(930)에서, 양 전극의 표면 상에 퇴적될 재료가 증발된다. 블록(930)의 증발 프로세스는 방법(300)의 블록(330)의 증발 프로세스와 유사하게 수행될 수 있다.

[0099] 블록(940)에서, 음 전극의 표면의 적어도 일부 상에 유전체 재료를 퇴적하기 위해, 반응성 가스가 증발된 재료와 반응하기 위해 처리 영역 내로 유동된다. 블록(940)의 프로세스는 방법(300)의 블록(340)의 증발 프로세스와 유사하게 수행될 수 있다

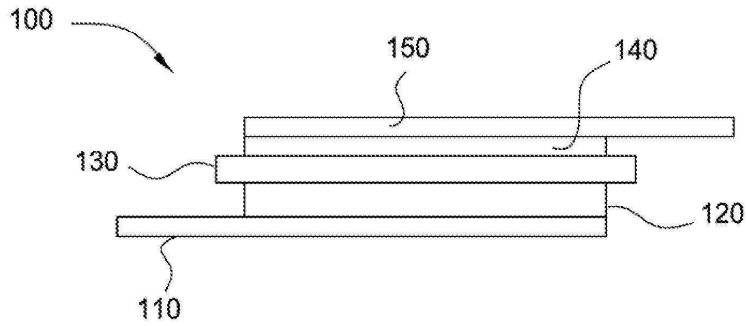
[0100] 블록(950)에서, 유전체 층 상에 유전체 폴리머 층이 형성될 수 있다. 블록(950)의 프로세스는 방법(300)의 블록(360)의 프로세스와 유사하게 수행될 수 있다.

[0101] 블록(960)에서, 음 전극 및 양 전극은 함께 결합되고, 유전체 재료와 미소공성 이온 전도성 폴리머 기판이 그 사이에 위치된다. 유전체 재료가 애노드의 표면, 및 캐소드의 표면 둘 다에 형성되는 구현들에서, 전극 구조물은 대향 면들에 유전체 코팅을 갖는 코팅된 분리기를 갖는다. 유전체 재료가 애노드의 표면 또는 캐소드의 표면 중 어느 하나에만 퇴적되는 구현들에서, 전극 구조물은 단 하나의 면만이 유전체 재료로 코팅되는 분리기를 갖는다.

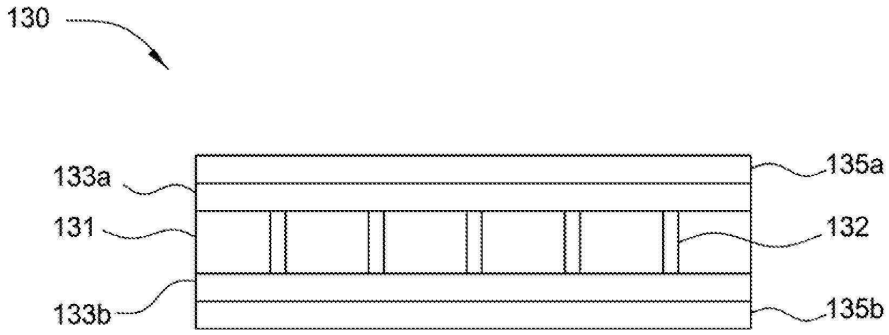
[0102] 상술한 것은 본 개시내용의 구현들에 관한 것이지만, 본 개시내용의 다른 구현들 및 추가의 구현들은 그것의 기본 범위로부터 벗어나지 않고서 만들어질 수 있으며, 그것의 범위는 이하의 청구항들에 의해 결정된다.

도면

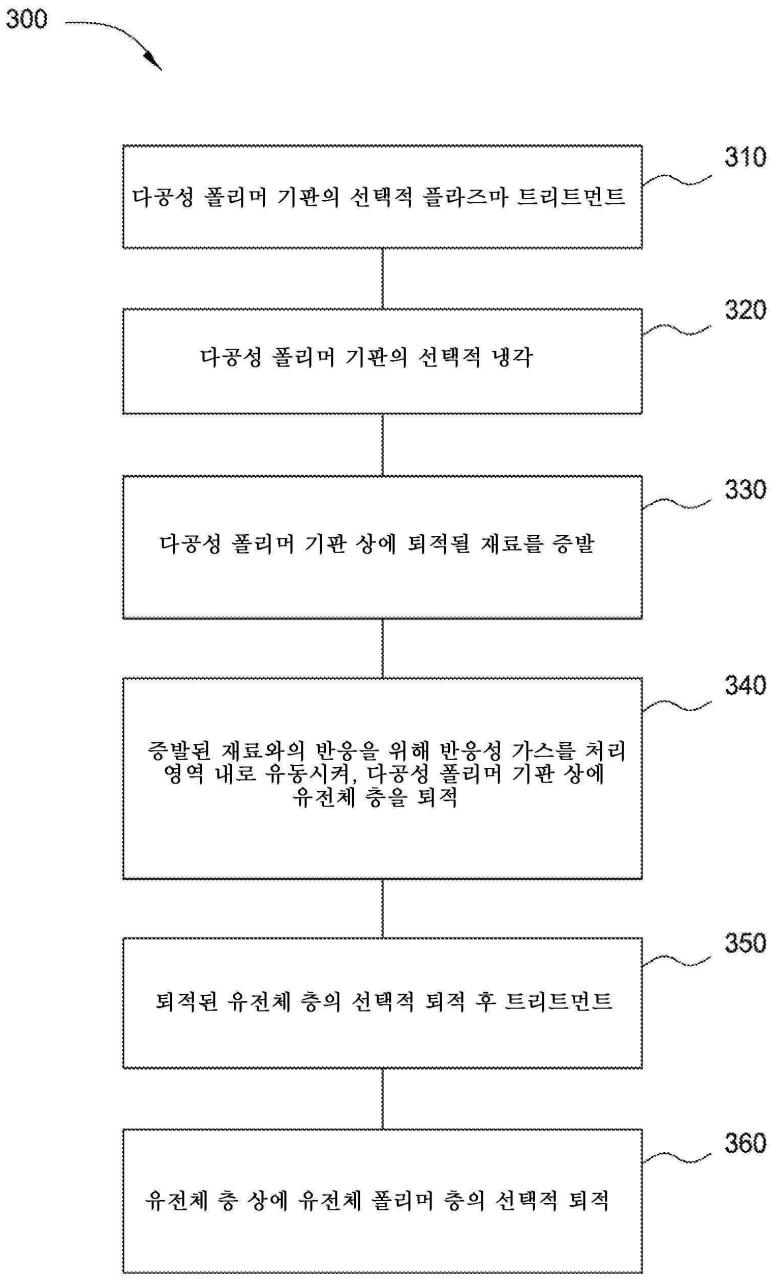
도면1



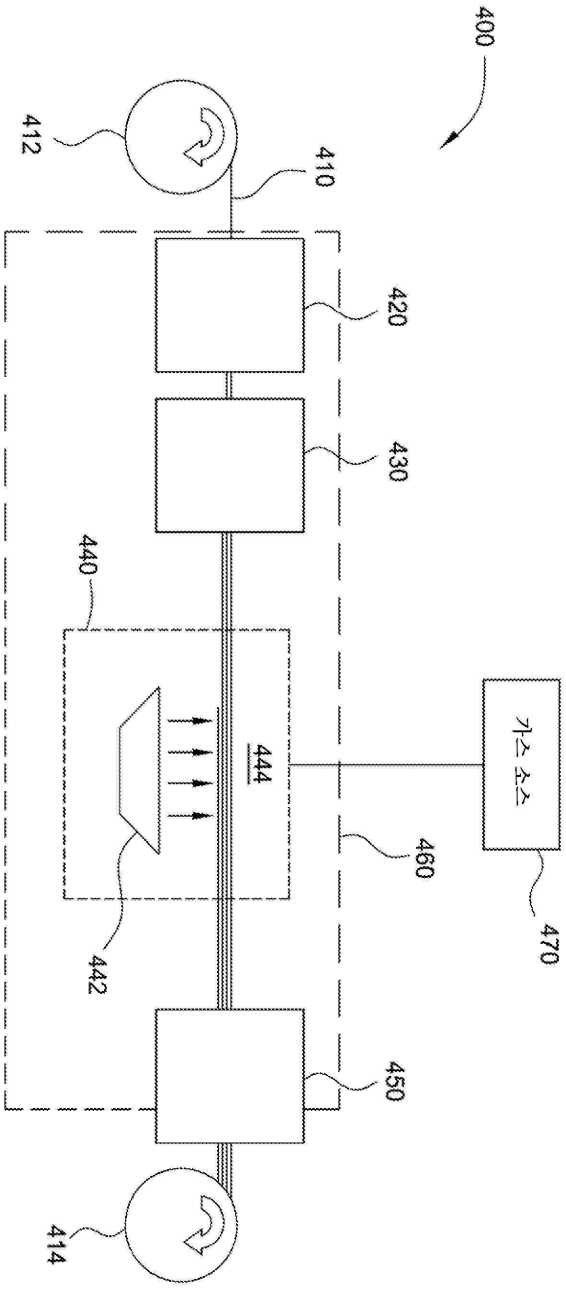
도면2



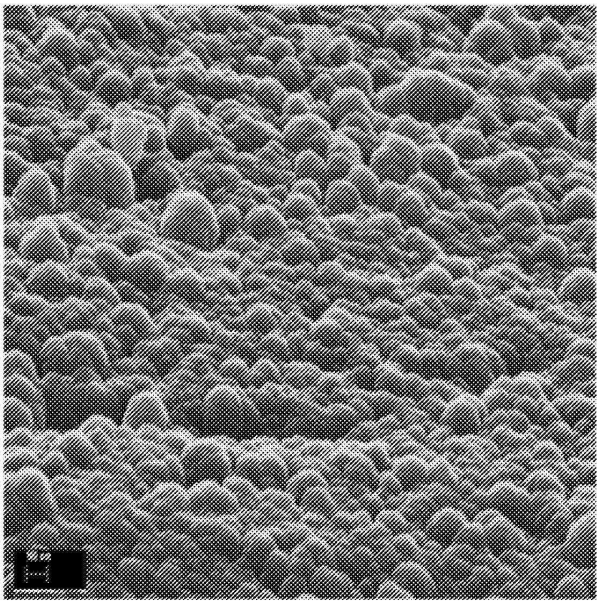
도면3


300
다공성 폴리머 기판의 선택적 플라즈마 트리트먼트
310
다공성 폴리머 기판의 선택적 냉각
320
다공성 폴리머 기판 상에 퇴적될 재료를 증발
330
증발된 재료와의 반응을 위해 반응성 가스를 처리 영역 내로 유동시켜, 다공성 폴리머 기판 상에 유전체 층을 퇴적
340
퇴적된 유전체 층의 선택적 퇴적 후 트리트먼트
350
유전체 층 상에 유전체 폴리머 층의 선택적 퇴적
360

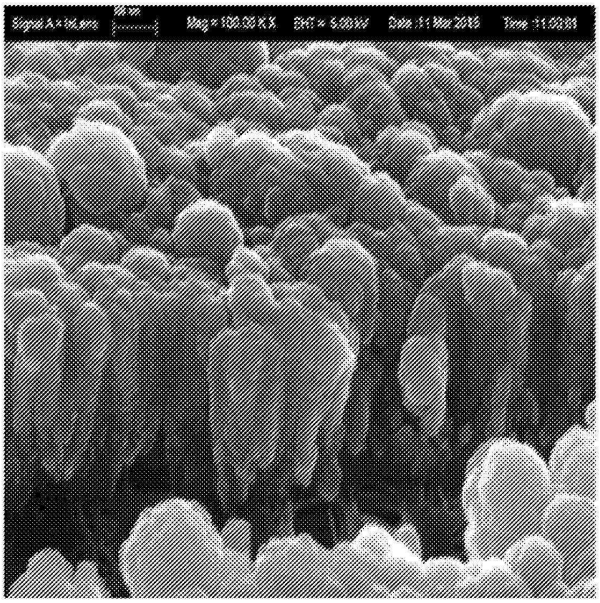
도면4



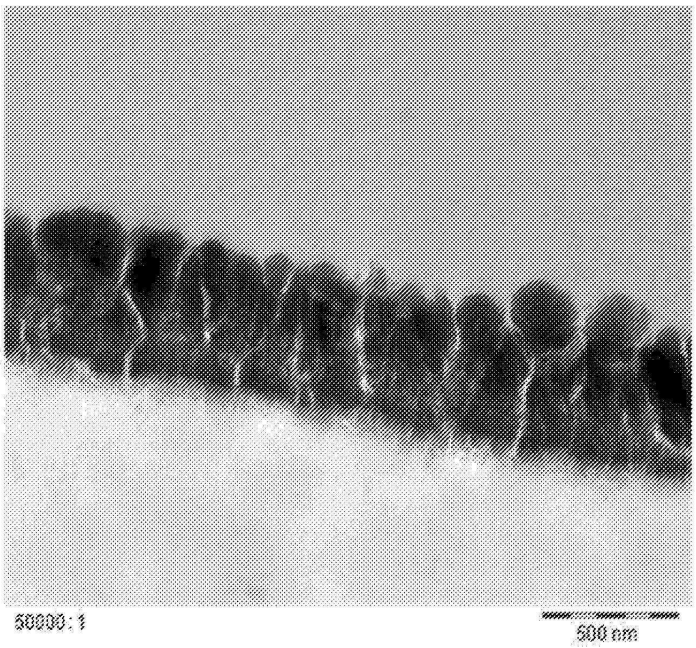
도면5a



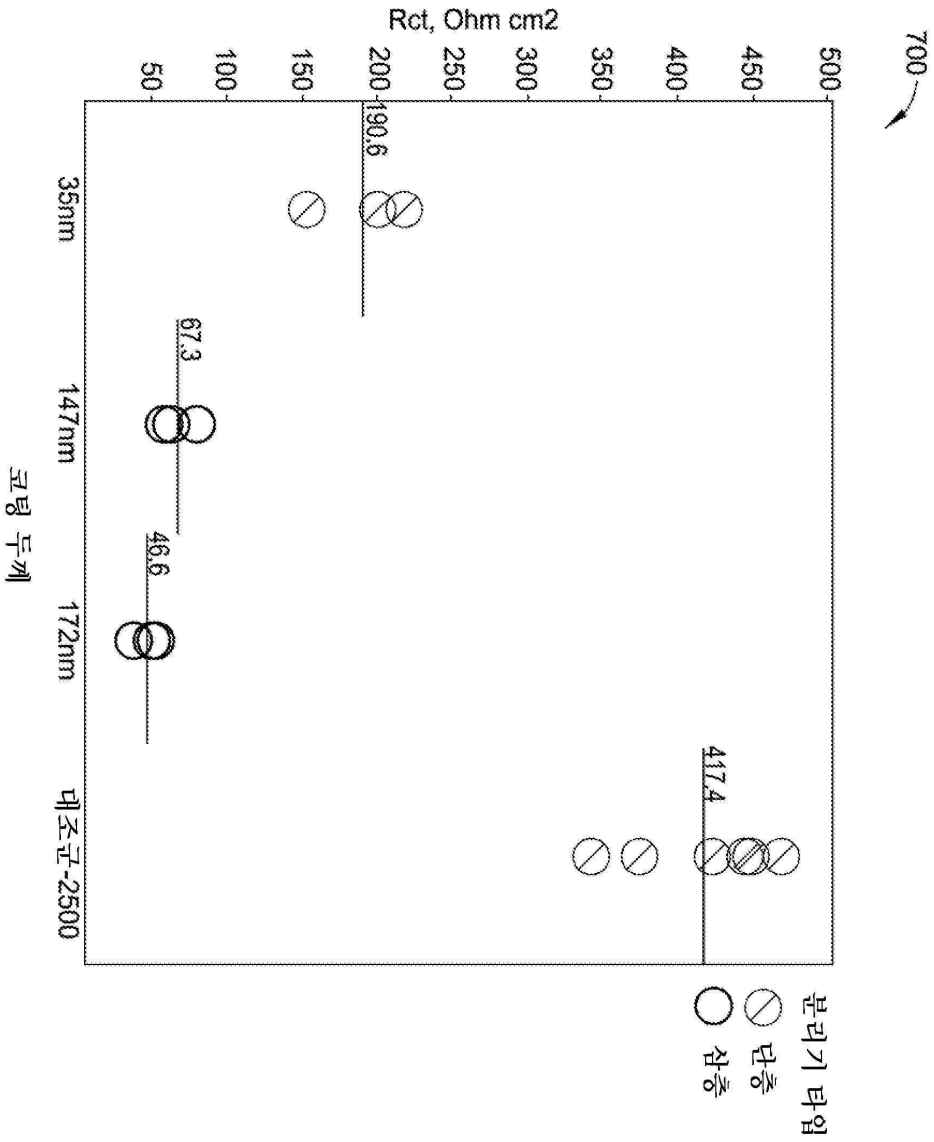
도면5b



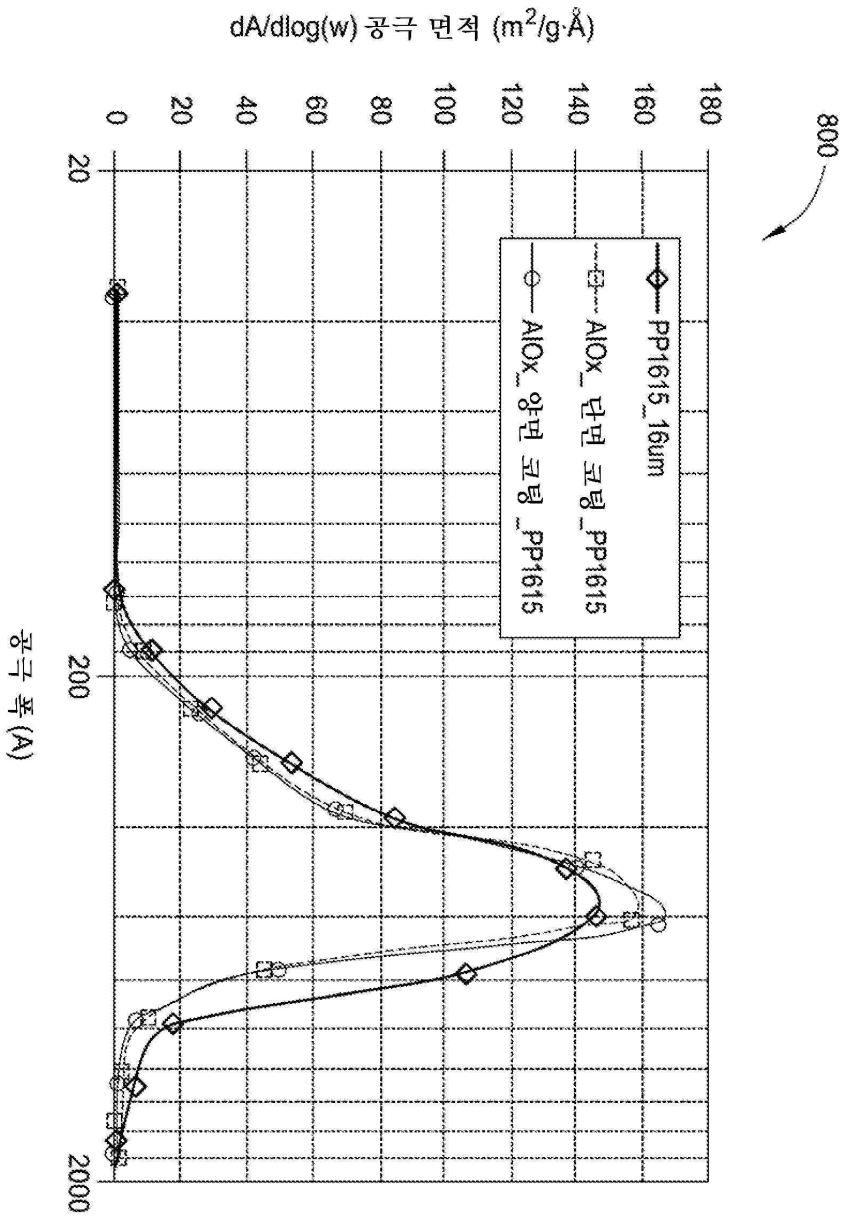
도면6



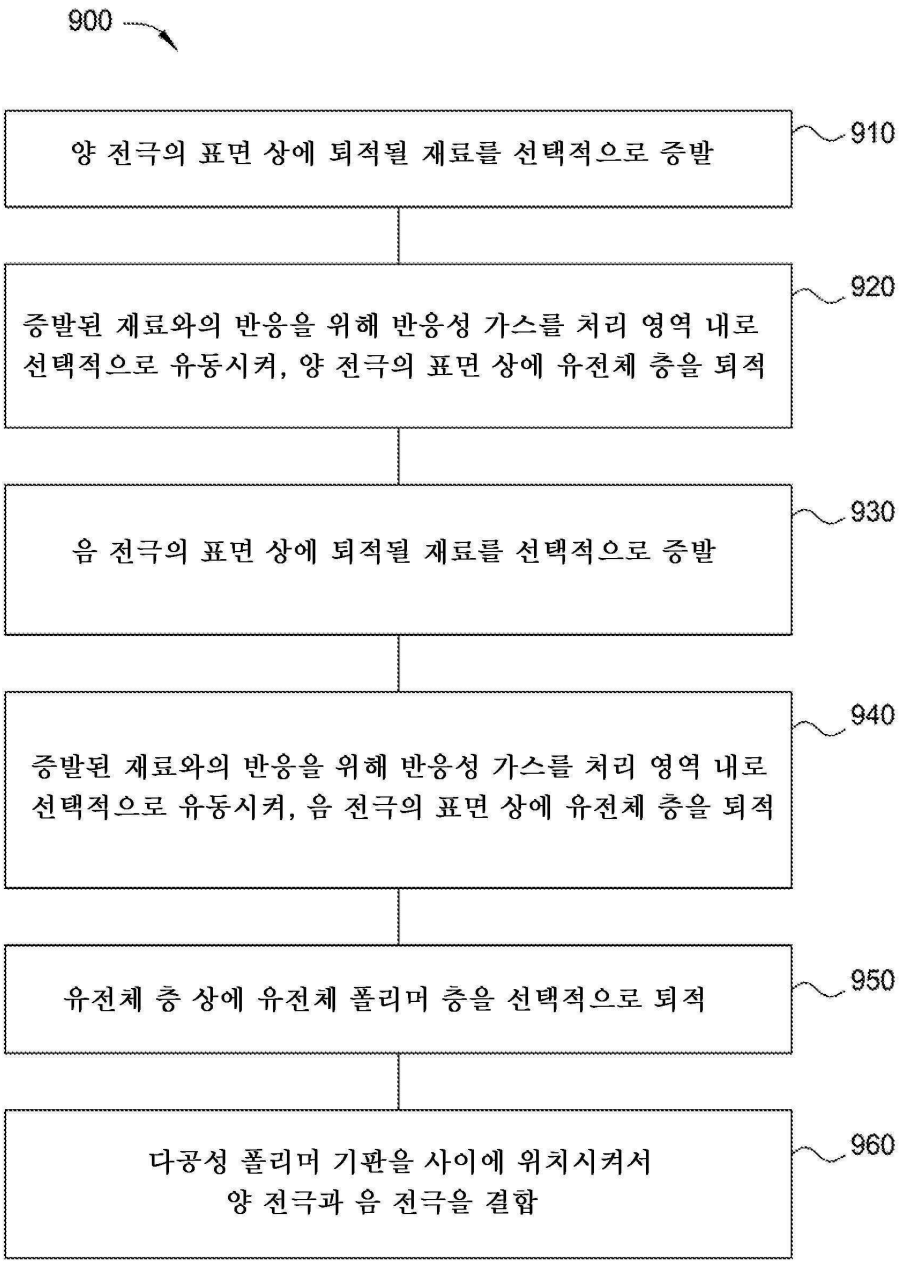
도면7


700
Rct, Ohm cm2
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
190.6
67.3
46.6
417.4
35nm
147nm
172nm
대조군-2500
코팅 두께
분리기 타입
단층
삼층

도면8


dA/dlog(w) 공극 면적 (m²/g·Å)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
800
20
200
2000
공극 폭 (A)
PP1615_16um
AlOx_ 단면 코팅_PP1615
AlOx_ 양면 코팅 _PP1615

도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제1항에 있어서, 상기 나노-다공성 구조물은 1 나노미터 내지 20 나노미터의 직경을 포함하는, 애노드 전극 구조물.

【변경후】

제1항에 있어서, 상기 나노 다공성 구조물은 1 나노미터 내지 20 나노미터의 직경을 포함하는, 애노드 전극 구조물.