



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0085323
 (43) 공개일자 2014년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
 H01M 10/04 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0158362
 (22) 출원일자 2013년12월18일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 13/727,993 2012년12월27일 미국(US)

(71) 출원인
팔로 알토 리서치 센터 인코포레이티드
 미국 캘리포니아주 94304 팔로 알토 코요테 힐 로
 드 3333
 (72) 발명자
코리 린 코브
 미국, 캘리포니아주 94304, 팔로 알토, 코요테 힐
 로드 3333, 팔로 알토 리서치 센터 인코포레이티
 드
창준 배
 미국, 캘리포니아주 94304, 팔로 알토, 코요테 힐
 로드 3333, 팔로 알토 리서치 센터 인코포레이티
 드
 (74) 대리인
특허법인코리아나

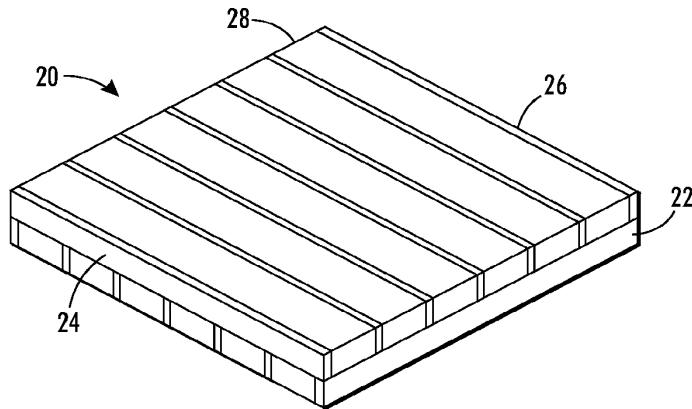
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **공-압출된 3차원적 전지 전극**

(57) 요약

3차원 전극 구조체는 제1 방향으로 배향된 교대 물질 스트립들의 제1 층, 및 교대 물질 스트립들의 제1 층에 놓이고 제2 방향으로 배향된 교대 물질 스트립들의 제2 층을 가진다. 3차원 전극 구조체 제조방법은 활물질 및 중간 물질인 교대 스트립들의 제1 층을 제1 방향으로 기재에 적층하는 단계, 및 활물질 및 중간 물질인 교대 스트립들의 제2 층을 제1 방향과 직교인 제2 방향으로 제1층에 적층하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

3차원 전극 구조체에 있어서,

제1 방향으로 배향된 교대 물질 스트립들의 제1 층; 및

교대 물질 스트립들의 제1 층에 놓이고 제2 방향으로 배향된 교대 물질 스트립들의 제2 층으로 구성되는, 3차원 전극 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서, 교대 스트립들의 제1 층 및 제2 층은 활물질 스트립들 및 중간 물질 스트립들로 구성되는, 3차원 전극 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 층 및 제2 층은 상이한 높이를 가지는, 3차원 전극 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 방향으로 배향된 교대 물질 스트립들의 제3 층을 더욱 포함하는, 3차원 전극 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서, 3차원 전극 구조체의 두께는 100 마이크로미터 이상인, 3차원 전극 구조체.

청구항 6

3차원 전극 구조체 제조방법에 있어서,

활물질 및 중간 물질인 교대 스트립들의 제1 층을 제1 방향으로 기재에 적층하는 단계; 및

활물질 및 중간 물질인 교대 스트립들의 제2 층을 제1 방향과 직교인 제2 방향으로 제1층에 적층하는 단계로 구성되는, 3차원 전극 구조체 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

중간 물질을 제1 층 및 제2 층에서 제거하여, 활물질 스트립들 사이 간격을 두고 활물질 스트립들을 남기는 단계; 및

활물질 스트립들 사이 간격을 전해질로 충전하는 단계를 더욱 포함하는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 제1층 및 제2층을 적층하는 단계는 기재를 다수 회에 걸쳐 공압출 프린트 헤드를 통과시키는 것인, 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 제1층 및 제2층을 적층하는 단계는 공압출 프린트 헤드를 다수 패스 장식으로 기재를 통과시키는 것인, 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 제1층 및 제2층을 적층하는 단계는 제1 층을 제1 프린트 헤드로 적층하고 제2 층을 제2 프린트 헤드로 적층하는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 휴대용 전력 필요성으로 고 에너지 밀도 및 양호한 출력 성능을 달성하기 위한 전지 기술 개발이 추진되고 있다.

배경기술

[0002] 개발의 일 영역은 전도성 물질들을 기체에 공-압축하여 전극을 제조하는 것을 포함한다. 전지 개발의 두 측면들에는 물질 밀도 및 이온 이동 최적화를 포함한다. 고밀도란 더 높은 물질 충전을 의미하고, 더 높은 에너지 저장 가능하다. 덜 치밀한 물질은 더 많은 전해질로 용적을 채우는 것이고, 이로 인하여 전해질에서 리튬 이온 전지의 경우 더욱 신속한 리튬 이온 이동이 가능하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 공압출 공정은 여러 미국특허들 및 미국특허출원들에서 논의되었다. 이러한 유형의 전지 전극 예시는 미국특허들 7,765,949; 7,780,812; 7,922,471; 및 미국특허공개 20120156364 및 20120153211에 기재된다. 미국특허 7,765,949는 기체에 물질을 압출하고 분배하는 장치를 개시하고, 본 장치는 물질들을 수용하는 적어도 2개의 채널들 및 물질들을 기체에 압출하는 출구 포트를 가진다. 미국특허 7,780,812는 평탄 모서리 면을 가지는 또 다른 이러한 장치를 개시한다. 미국특허 7,922,471은 기체에 적층된 후 침하되지 않는 평형 형상을 가지는 물질을 압출하기 위한 또 다른 이러한 장치를 개시한다. 미국특허공개 20070279839는 하니콤 구조체를 이용한 공압출 기술을 개시한다. 미국특허공개 20120156364 및 20120153211는 다중 물질 스트립이 존재하도록 둘 이상의 물질들의 스트립을 기체에 교대 구조체로 조합하는 공압출 헤드를 개시한다.

과제의 해결 수단

[0004] 공-압출 물질 개발과 더불어, 3차원 구조에 대한 개발이 시작되었다. 이들 3차원 구조는 균일한 일체형 전지에서 현재 사용되는 전극 물질을 재구성함으로써 전지 성능 개선을 달성한다. 도 1에 도시된 바와 같이 다양한 3차원 구조체들이 달성되었다. 일 예시 (10)는 교대되는 원통형 양극 및 음극을 가진다. 또 다른 예시 (12)는 직사각형 단면을 가지는 교대되는 양극 및 음극을 가진다. 또 다른 예시 (14)는 이온-전도성 전해질 박층으로 코팅되는 원통형 음극 배열 및 나머지 자유 부피는 양극 물질로 충전된 것을 보인다. 마지막 예시 (16)는 ‘비반복성 스폰지’ 구조로 칭하는 것을 보이고, 여기에서 스폰지의 고체 네트워크는 전하 삽입 양극으로 기능하고, 이온-전도성 전해질의 초박층으로 코팅되며, 나머지 자유 부피는 상호 침입, 연속 음극으로 채워진다.

[0005] 이들 구조체는 성능 개선을 보이지만 제조가 어렵다. 구조체를 비용-효율적 방식으로 제조할 수 있을 때에만 개선이 실현된다.

도면의 간단한 설명

- [0006] 도 1은 여러 3차원 전지 구조체의 예시들이다.
- 도 2는 공압출 장치에서 형성되는 예시적3차원 전극 구조체이다.
- 도 3은 공압출 장치에서 형성되는 다른 예시적3차원 전극 구조체이다
- 도 4는 3차원 전지 전극의 전지 성능 그래프이다.
- 도 5는 예시적 공압출 프린트 헤드이다.
- 도 6은 스트립이 대칭적으로 분배된 직교 층들을 가지는 예시적 전지를 도시한 것이다.
- 도 7은 스트립이 비대칭적으로 분배된 직교 층들을 가지는 예시적 전지를 도시한 것이다.
- 도 8은 대칭적으로 분배된 3개의 직교 층들을 가지는 예시적 전지를 도시한 것이다.
- 도 9는 3차원 전지 반쪽-셀에 대한 방전 성능 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 도 2는 전지의 3차원 전극 구조체 (20)의 실시태양을 도시한 것이다. 본원에서 이러한 전극 구조체는 전지 일부로 논의되지만, 전지 외 임의의 구조체들 예컨대 초고용량 캐퍼시터 또는 연료 셀일 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 또한, 전극은 전지의 양극 또는 음극일 수 있다.
- [0008] 도 2의 실시태양에서, 전극 구조체는 두 개의 층들 (22, 24)을 가진다. 층들은 교대 물질 스트립들로 이루어진다. 층 (22)은 제1 방향으로 배향된 스트립들을 가진다. 층 (24)은 제1 방향과 직교되는 제2 방향으로 배향된 스트립들을 가진다. 본 실시태양에서, 교대 스트립들은 전극 또는 활물질 (26) 및 희생 물질 (28)이다. 전극 물질은 임의의 활성 전도성 물질일 수 있다. 2차 전지 경우, 이것은 리튬 화합물 또는 흑연 혼합물이다. 1차 전지의 경우 전극은 아연 및 이산화망간을 사용하는 알칼리 시스템의 일부이다. 물질 (26) (또는 28)은 희생 또는 일과성 물질일 수 있다.
- [0009] 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이, 희생 물질은 열처리 공정에서 연소된다. 이에 따라 활물질 스트립들 사이에 간격이 남겨진다. 층들이 전지 구조체로 패키징화 될 때, 간격들은 액체 또는 젤 전해질로 채워진다. 액체 또는 젤 전해질 대안으로, 간격들은 고도의 다공성 물질로 충전되고 이후 전해질로 채워진다. 다른 대안으로써, 활물질 외 물질 스트립들은 고도의 다공성 물질로 이루어지고 제거되지 않을 수 있다. 실제로 희생 물질이 아니므로, 이러한 물질은 중간 물질로 칭한다.
- [0010] 도 3은 3차원 전극 구조체 (30)의 다른 실시태양을 도시한 것이다. 본 실시태양에서, 교대 스트립들의 6개의 층들이 존재한다. 본원에서 각각의 스트립이 직교된다는 것은, 층이 바로 아래 층과 직교된다는 것을 의미한다. 각각의 층은 현재 층 아래 두 층의 방향과 동일 방향으로 전개된다. 시스템 설계자가 원하는 대로 층들의 개수에는 제한이 없다.
- [0011] 이들 구조체는 상기된 임의의 예시적 및 도 5에 도시된 공압출 프린트 헤드에 의해 제조될 수 있다. 프린트 헤드 예컨대 45는 일반적으로 둘 이상의 물질을 인접한 교대 스트립들로 적층한다. 교대 스트립들은 전형적으로 물질들 간에 혼합되지 않지만, 일부 실시태양들에서 제한적인 혼합이 있을 수 있다.
- [0012] 이러한 유형의 프린트 헤드를 사용하여, 3차원 전극에 대하여 제1 실험적 구현을 진행하였다. 전극 구조체는 2개의 층으로 이루어지고, 본 실시태양에서 각각은 125 마이크로미터 (um) 높이로, 직교 방식으로 적층되어 250 um 두께의 양극 전극을 얻는다. 본 특정 실험에서, 활물질은 대략 270 um 폭의 스트립으로 리튬 코발트 산화물이고 170 um 폭의 희생 물질 스트립을 가진다.
- [0013] 도 4은 상기 전극 구조체의 방전 및 충전 성능을 도시한 것이다. 상부 곡선들 집합 (40)은 충전 성능을 보인다. 'C' 로 표기된 곡선들은 방전율 성능이다. 2C, 1C, C/2 기타 등의 표기는 다른 방전율을 나타낸다. 대부분의 전지는 1C 율로 표기되고, 이는 1C 율에서 방전되는 1,000 mAh 전지는 이상 조건에서 1시간 동안 1,000mA 전류를 제공하는 것이다. 1C는 1-시간 방전이라고도 지칭된다. C는 충전율이 아닌 방전율을 나타낸다. 2C는 반-시간 방전으로, C/2는 2 시간 방전으로 칭한다.
- [0014] 각각의 물질 층은 다른 층들의 스트립들과 동일한 조성물 및 치수의 교대 물질 스트립들로 이루어지거나, 다른 치수일 수 있다. 스트립 배열은 대칭성일 수 있다. 본원에 사용되는 용어 '대칭성' 및 '비대칭성'은 용적 중 물질 스트립들의 분포 상태를 의미한다. 도 6에서, 스트립 예컨대 50은 균일하게 분포된다. 와이어 프레임 (52)에 대한 상부 층을 살펴보면 이것이 용이하게 확인된다.
- [0015] 상기 실시태양들은 270 um 폭의 활물질 영역 및 163 um 폭의 중간 물질 스트립을 가진다. 도 6에 도시된 구조체는 활물질 및 중간 물질 모두 62.5 um 폭의 스트립을 가진다. 도 7은 비대칭성 2층 구조체의 다른 실시태양을 도시한 것이다. 상기된 바와 같이, 비대칭성이란 부피 내에서의 스트립 분포를 의미한다. 도 7에서, 제2 층은 최우측 스트립이 전지 셀 벽에까지 치우친다. 도 8은 3층 적층체를 보인다.
- [0016] 도 9는 성능 결과를 보인다. 도 6의 2층 대칭성 구조는 가장 큰 비용량 및 더 많은 활물질 스트립들을 가지는 상기 실시태양보다 양호한 전체 성능을 보인다. 2층의 비대칭성 구조는 대칭성 구조만큼 성능을 보이지 않지만 여전히 더 많은 활물질 스트립의 실시태양을 능가한다. 3층 적층체는 활물질로서 LCO를 이용한 62.5 um 물질 스트립의 2층 적층체와 동등한 성능을 보였다. 다른 전극 물질이 사용되거나 다른 방전율이 적용된다면, 3층 적층체는 2층 적층체 구조를 더 큰 폭으로 능가한다.
- [0017] 도 5의 프린트 헤드 또는 유사한 것을 이용하여 이들 층을 기재에 적층하여 이러한 구조체를 제조할 수 있다. 기재가 다중 패스 방식으로 프린트 헤드를 통과하거나, 프린트 헤드가 다중 패스 방식으로 기재를 통과할 수 있

다. 달리, 2종의 상이한 프린트 헤드가 사용될 수 있고 각각의 프린트 헤드가 교번 물질 층을 프린트할 수 있다. 각각의 패스로 상이한 전극 층이 적층된다. 이들을 직교하도록 적층하기 위하여, 프린트 헤드 또는 기재는 다음 층을 적층할 때 회전될 필요가 있다.

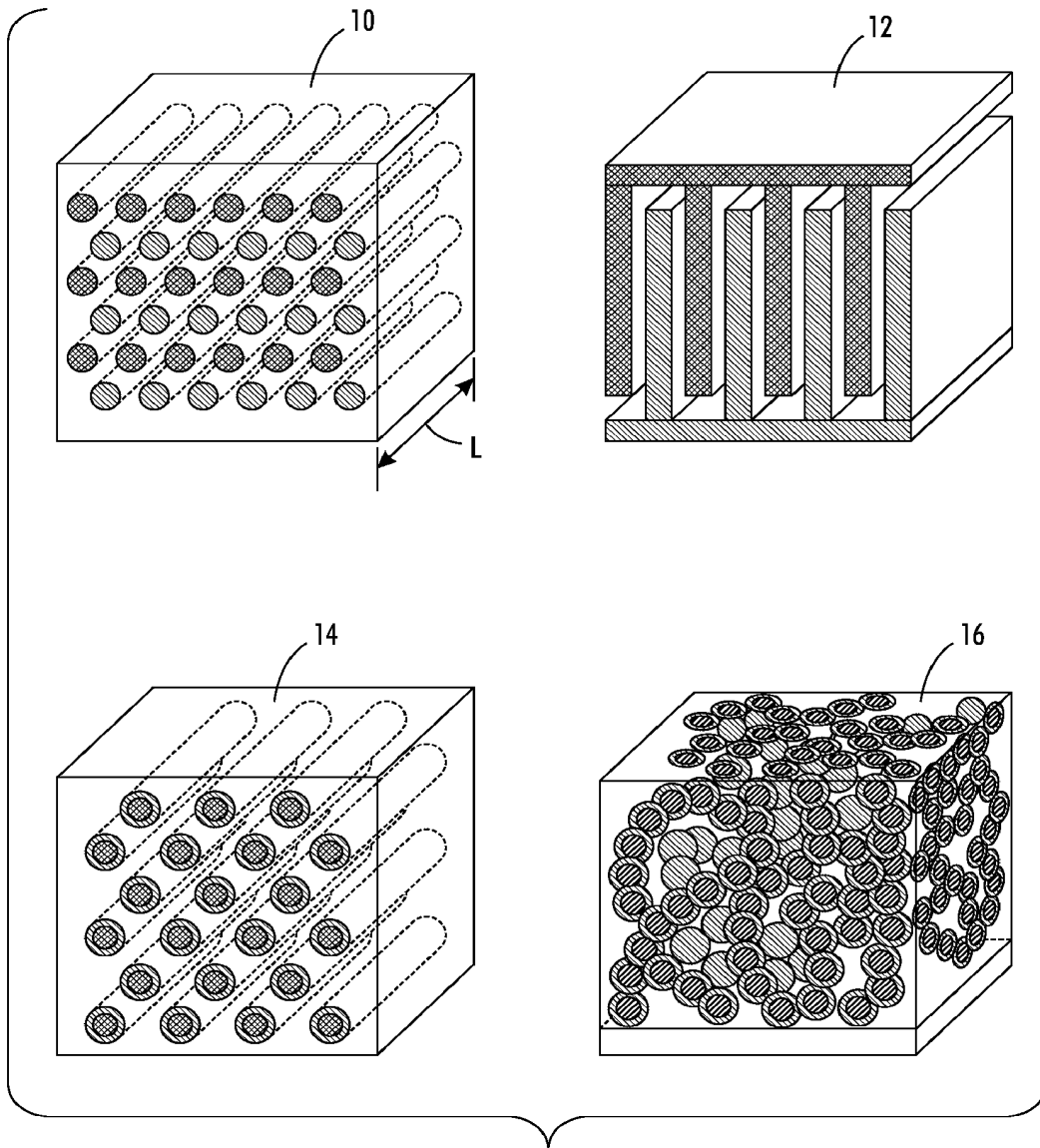
[0018] 이러한 방식으로, 구조화된 3차원 전극은 더 짧은 이동 거리를 제공하여 전지의 에너지 및 출력 밀도를 높인다. 조밀한 공-압출된 층들로 인하여 더 짧은 이동거리가 가능하고 직교 적층되어 직물 유사 구조체를 형성할 때 또한 이송 거리가 단축된다. 리튬 화합물의 경우, 리튬-이온 이동을 극대화하는 것에 초점이 맞추어진다. 3차원 구조체는 전해질에 노출되는 전극 물질의 양을 증가시켜 전형적으로 더욱 두꺼운 전지 전극에서 발생할 수 있는 저항 및 음 손실을 낮춘다. 표준 전지 전극은 전형적으로 두께가 50-100 um이다. 본원의 3차원 구조체의 두께는 100 um 이상이다. 이러한 전극으로 종래 각기둥 또는 권취 전지 셀보다 작지 않다면 유사한 차지 공간 (footprint)에서 더욱 큰 출력 및 에너지 밀도가 가능하고, 또한 각기둥 또는 권취 적층체에서의 불활성 층들, 예컨대 분리막, 집전체의 수를 줄인다.

[0019] 본원의 3차원 구조체는 전해질에 노출되는 전극 물질 표면적을 증가시키고, 이는 전지 셀 내부에서 더욱 신속한 확산 거동을 지원하고 전극 물질 노출 정도가 전해반응에 결정적인 슈퍼 캐패시터 및 초고용량-캐패시터 전극에 유익하다.

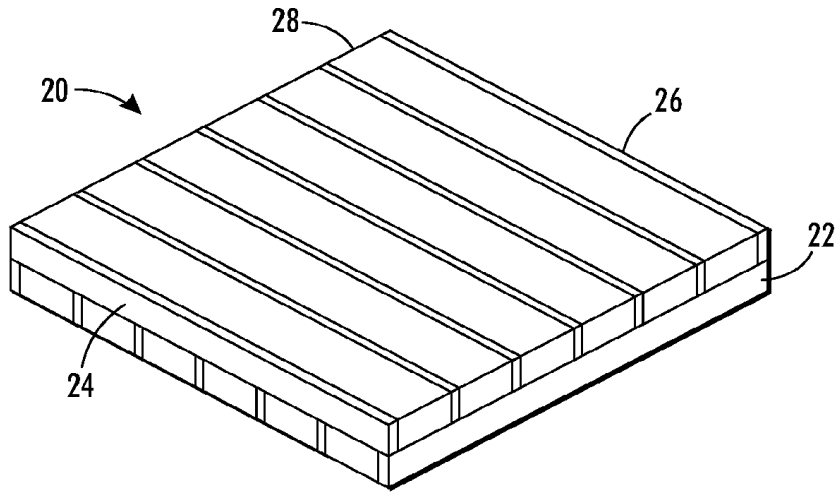
[0020] 상기 개시된 여러 및 기타 특징부 및 기능 또는 이의 대안들은 필요한 경우 많은 기타 다른 시스템 또는 적용 분야에 조합될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 또한 현재에 불가지적이거나 예측되지 않는 다양한 대안들, 변형, 변경 또는 개선들은 당업자에 의해 가능한 것이고 이들은 하기 청구범위에 포함되는 것이다.

도면

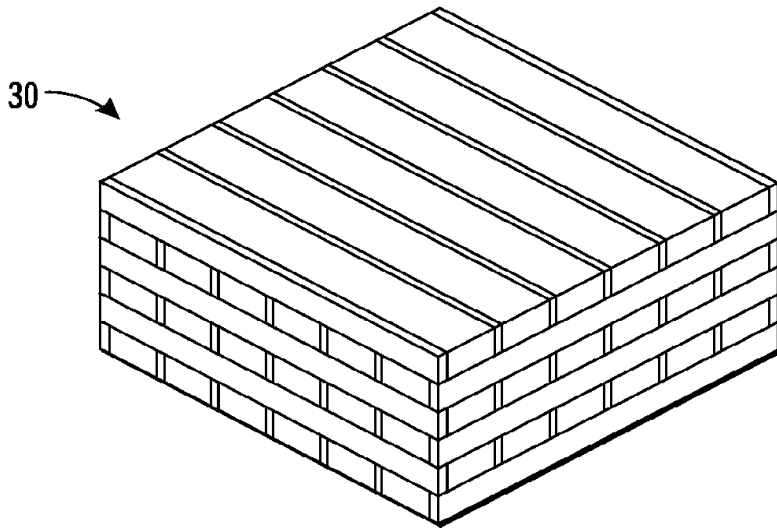
도면1



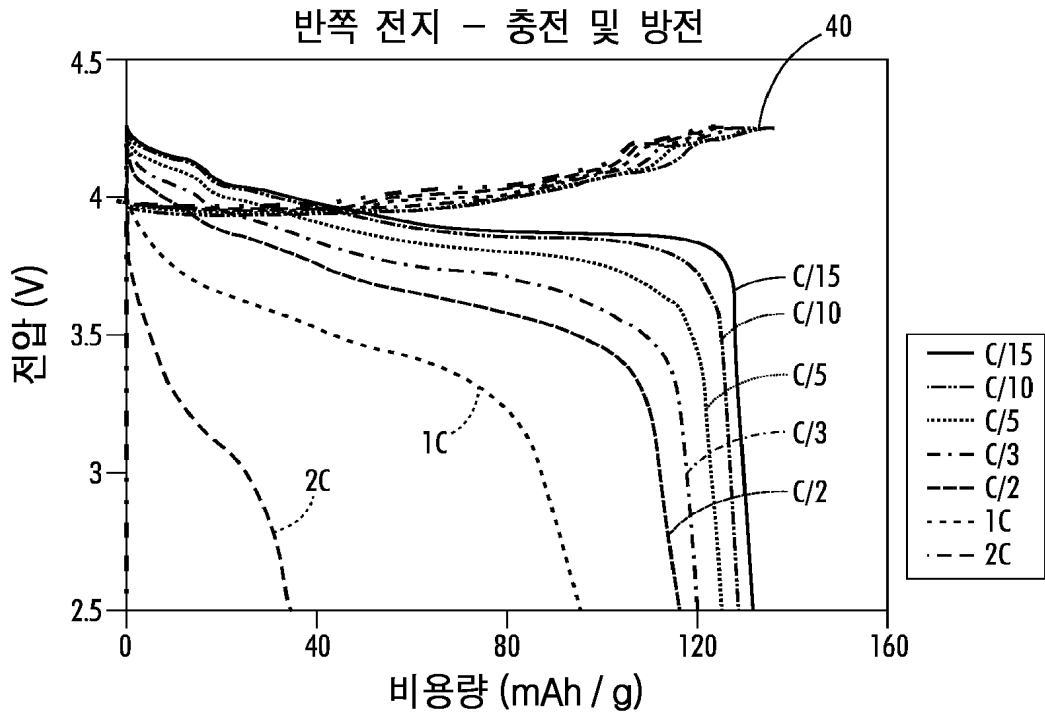
도면2



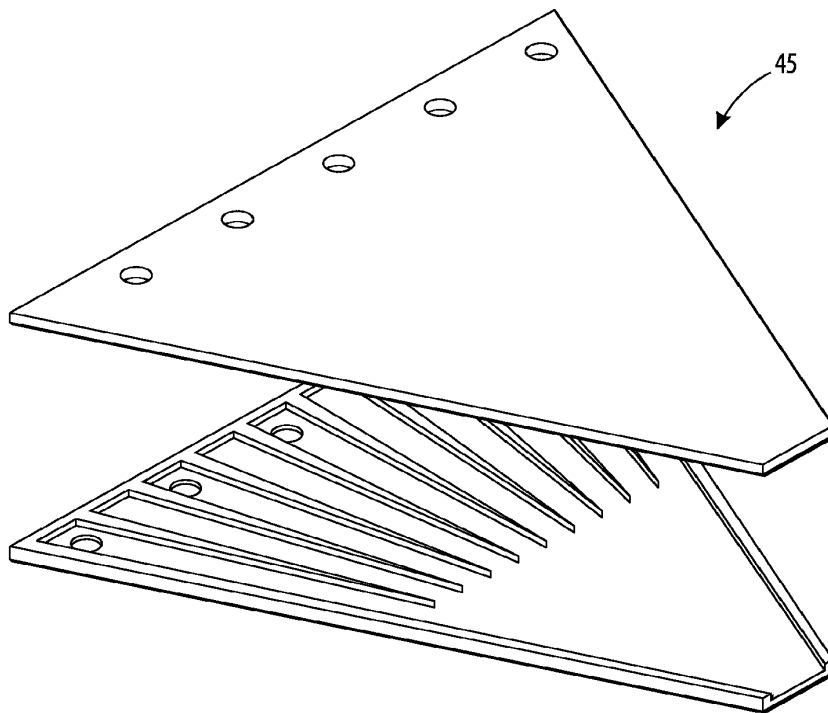
도면3



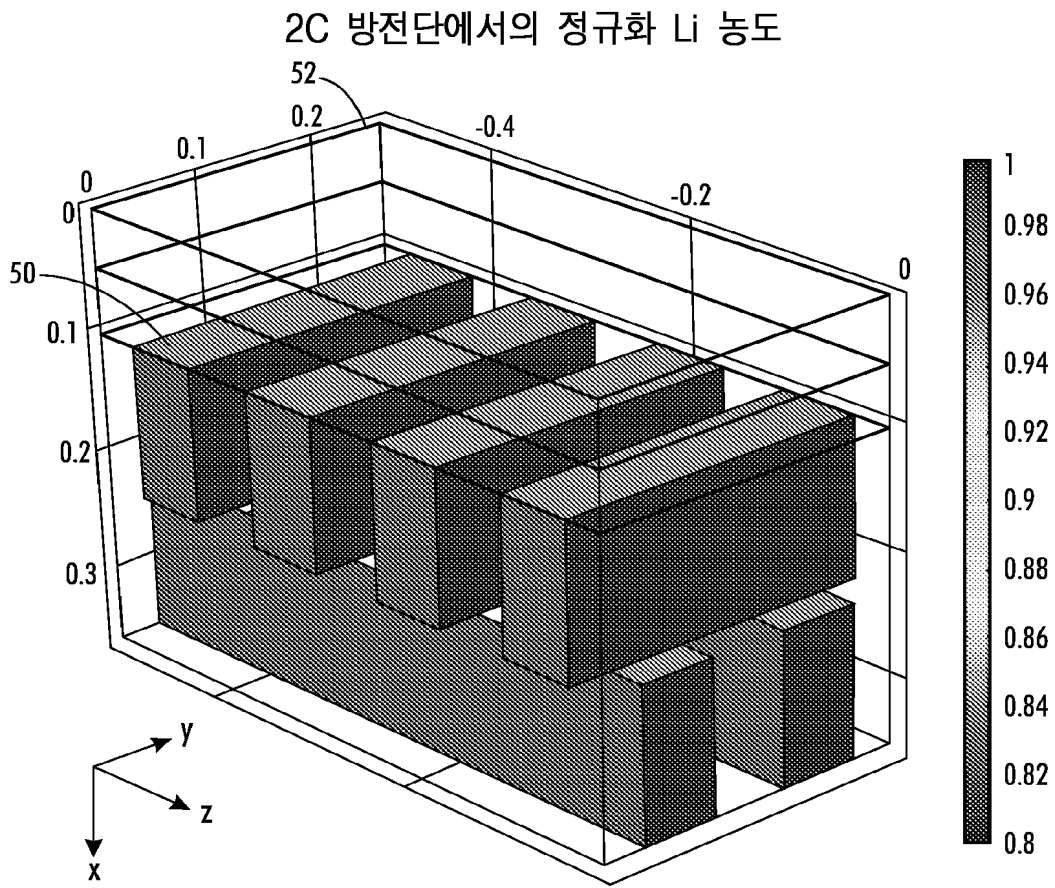
도면4



도면5

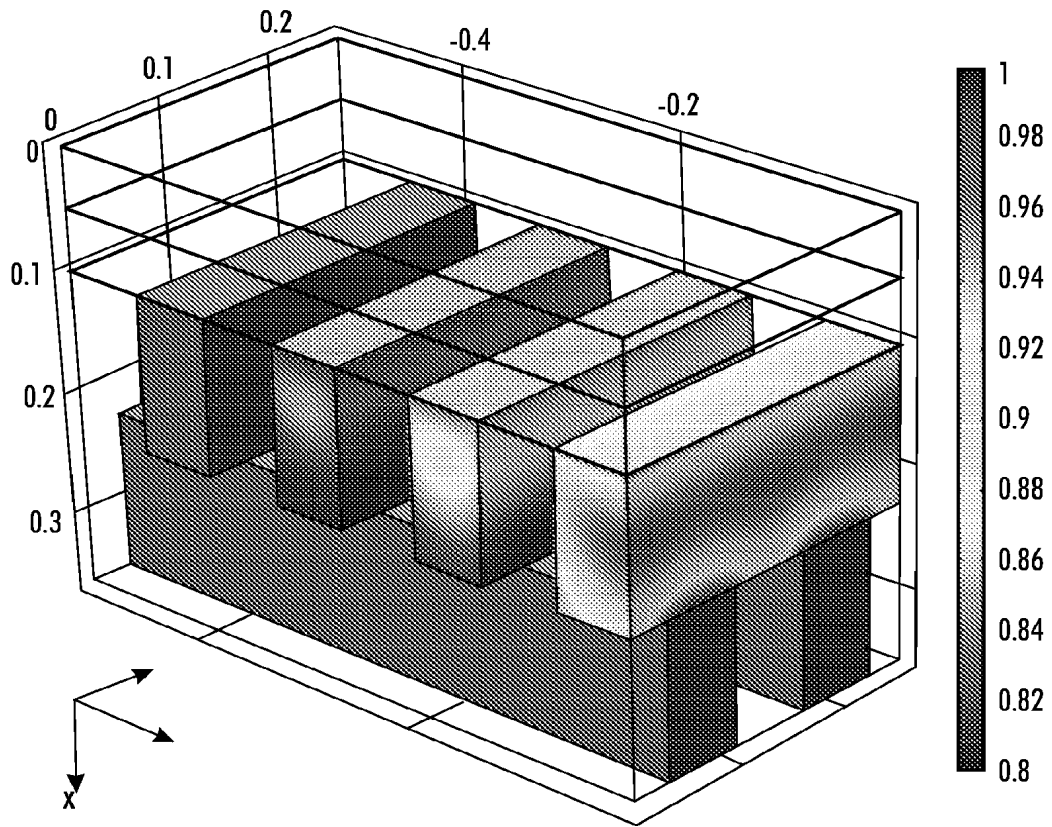


도면6



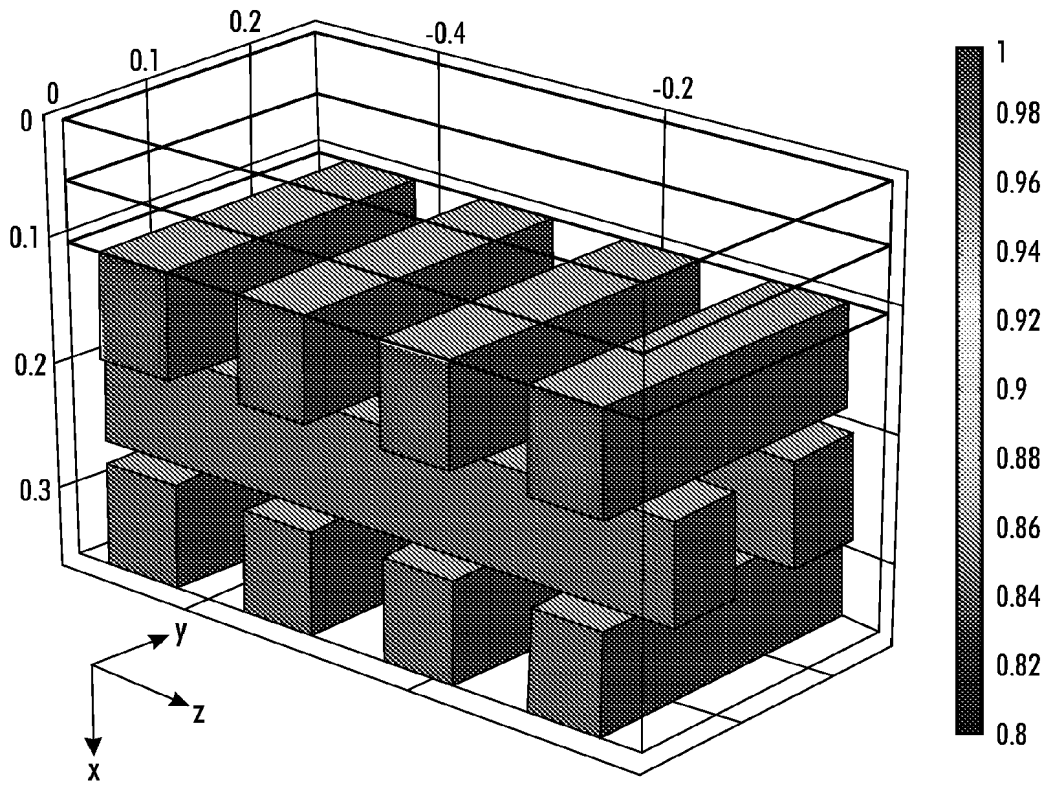
도면7

2C 방전단에서의 정규화 Li 농도



도면8

2C 방전단에서의 정규화 Li 농도



도면9

