



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0119068
(43) 공개일자 2022년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01) H01M 4/75 (2006.01)
H01M 4/76 (2006.01) H01M 4/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/399 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7024017
(22) 출원일자(국제) 2020년12월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월12일
(86) 국제출원번호 PCT/DE2020/101085
(87) 국제공개번호 WO 2021/129905
국제공개일자 2021년07월01일
(30) 우선권주장
10 2019 135 752.7 2019년12월23일 독일(DE)

(71) 출원인
프라운호퍼-게젤샤프트 추르 뢰르데룽 데어 안제
반덴 포르슘 에 파우
독일 80686 뮌헨 한자슈트라쎄 27 체
(72) 발명자
호파카 마틴
독일 07747 예나 한스 베거 스트라쎄 18
(74) 대리인
특허법인(유한)케이비케이

전체 청구항 수 : 총 29 항

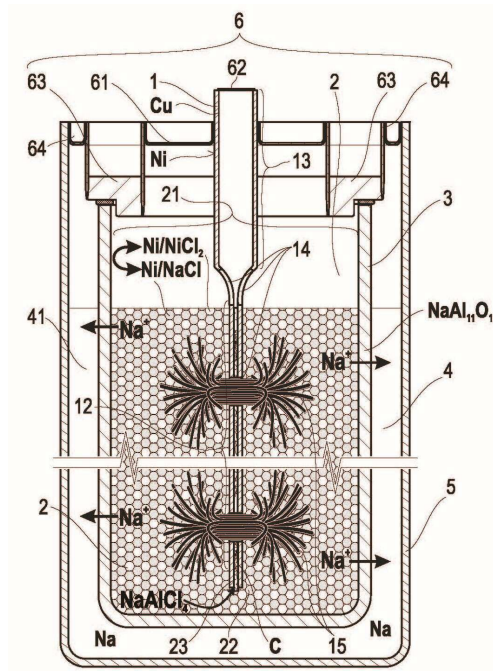
(54) 발명의 명칭 전기화학 나트륨 금속 할로젠화물 배터리 및 이를 제조하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 전기화학 나트륨-금속 할로젠화물 배터리, 특히 전기 자동차 및 그 외 요구가 많은 고정형 용도의 고성능 배터리용 나트륨-염화니켈 배터리에 관한 것이다. 본 발명에 의해 해결하고자 하는 과제는 최대 표면적 대 단면적 비를 가진 집전체(1)를 가질 수 있도록 하는 전기화학 나트륨-금속 할로젠화물 배터리를 제공하여 이를

(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



간단한 방식으로 제조하고, 단순화된 방식으로 배터리의 전극을 충전하는 것이다. 본 발명에 따르면, 이 과제는 중심축(51)을 중심으로 캐소드 챔버(21)로 길게 연장된 금속 캐소드측 집전체(1)가 높은 전기 전도도를 가진 금속 튜브(11)로부터 제조되고; 분리막(3)에 담긴 집전체(1)의 일부에서 상기 집전체는 집전체의 표면적(15, 16, 18, 19)을 증가시키기 위한 요소가 구비되어 있는 성형된 튜브 섹션(11, 12)을 가지며; 충전 튜브(13)로서 역할을 하는 미압착 튜브 섹션과 압착 튜브 섹션(12) 사이의 경계부에서 상기 집전체는 충전 튜브(13)를 바깥쪽으로 개방시키는 적어도 하나의 통공(14)을 가져 충전 튜브(13)를 캐소드(2)와 2차 전해질(22)의 다공성 혼합물을 위한 충전 개구부로서 사용하도록 함으로써 해결된다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 4/742 (2013.01)

H01M 4/75 (2013.01)

H01M 4/76 (2013.01)

H01M 4/78 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

H01M 2300/0057 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중심축(51)을 가진 하우징(5), 하우징(5)의 중심축(51)을 중심으로 등거리로 하우징(5)으로부터 연장되어 있고 고체 1차 전해질로서 애노드 챔버(41)와 캐소드 챔버(21)를 전기적으로 절연시키고 긴밀성 있게 분리시키지만 나트륨 이온에 대해 투과성인 분리막(3), 캐소드 챔버(21)를 채우고 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 분말 과립의 다공성 혼합물로 제조된 캐소드(2), 캐소드 챔버(21)와 캐소드(2)의 다공성 혼합물을 침지시키고 나트륨-금속 할로겐화물 용융염으로 구성되는 2차 전해질(22) 및 캐소드 챔버(21) 내에서 중심축(51)을 중심으로 길게 연장 형성된 금속 캐소드측 집전체(1)를 포함하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리로서,

- 집전체(1)는 $\sigma > 10^6$ S/m의 높은 전기 전도도를 가진 금속 튜브(11)이고, 분리막(3) 내 위치해 있는 캐소드(2)의 과립의 다공성 혼합물 및 2차 전해질(22) 내 담겨져 있고 압착 튜브 섹션(12)으로서 내부가 좁게 형성되어 캐소드(2)의 과립이 없고 2차 전해질(22)만 침투할 수 있고, 집전체(1)의 표면을 확대하기 위한 요소(15, 16, 18, 19)가 바깥쪽을 향해 제공되며,

- 담겨져 있는 압착 튜브 섹션(12) 상부에 집전체(1)가 캐소드 챔버(21)를 채우기 위한 충전 튜브(13)로서 미압착 튜브 섹션을 갖도록 구성되어 있고, 충전 튜브(13)의 압착 튜브 섹션(12)과 미압착 튜브 섹션 사이의 경계부에 충전 튜브(13)를 바깥쪽으로 개방시키는 적어도 하나의 통공(14)이 형성되어 있어 충전 튜브(13)는 압착 튜브 섹션(12)의 외부에서만 캐소드 챔버(21)에 캐소드(2)의 과립의 다공성 혼합물에 대한 충전을 위해 또한 전체 캐소드 챔버(21)를 2차 전해질(22)로 충전하기 위해 사용할 수 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서, 집전체(1)가 압착 전 압착 튜브 섹션(12)에 삽입되는 탄소 펠트(23)를 압착 튜브 섹션(12)에 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 3

제1항에 있어서, 집전체(1)가 압착 및 압착 튜브 섹션(12)의 펀치 에지(16)의 제거 후에 압착 튜브 섹션(12) 내 측방향으로 삽입될 수 있는 탄소 펠트(23)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)가 추가 통공(14) 형태의 천공을 압착 튜브 섹션(12)에 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 5

제4항에 있어서, 집전체(1)가 배터리의 전기화학적 공정에 의해 영향을 받지 않고 집전체(1)의 금속 튜브(11)와 같이 비교적 높은 전도성을 가진 금속으로 구성되고 통공(14)에 체결되는 금속 스트립 또는 와이어의 금속 다발(15)을 압착 튜브 섹션(12)에 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 시판되고 있는 니켈, 알루미늄 또는 구리 튜브를 집전체(1)로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 7

제1항에 있어서, 집전체(1)에서 표면 확대를 위한 요소들이 펀칭된 통공(14) 또는 펀치 에지(16), 금속 다발(15), 핀(18) 또는 접철형 금속 시트(19)가 있는 다른 릴리프 형성 구조들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 요소로 구성되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 다발(15)이 니켈 또는 몰리브덴으로 구성된 금속 스트립 또는 와이어로 제조되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 9

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 스트립 또는 와이어의 금속 다발(15)이 캐소드 챔버(21) 내 국소적인 저항 구배를 최소화하거나 캐소드 챔버(21)의 단면에 걸쳐 균일하게 분포되도록 정렬되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 10

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 다발(15)에 사용된 금속 스트립 또는 와이어가 배터리의 더 높은 배터리 용량을 달성해야 할수록 더 작게 선택되며 배터리가 더 높은 성능을 달성해야 할수록 최대 분리막(3)의 길이에 이르는 더 큰 길이를 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드(2)와 2차 전해질(22)의 다공성 혼합물을 충전한 후, 집전체(1)의 충전 튜브(13)의 미압착 튜브 섹션을 접합식으로 체결된 금속 시트 반가공재(62) 또는 심가공 부품으로 밀폐하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 충전 튜브(13)의 미압착 튜브 섹션이 캐소드(2)와 2차 전해질(22)의 다공성 혼합물을 충전 튜브(13)의 상부 튜브 단부에 충전한 후 스퀴징하거나 납땜 또는 용접 접합으로 밀봉하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)이 2개의 동일선상 방향으로부터 평평하게 압축되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)이 중심축(51)을 중심으로 적어도 3개의 균일 분할된 오프셋 방향으로부터 압착되어 별 모양의 단면을 형성하는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 15

제13항 또는 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)이 2차 전해질 저장소(24)로서 형성되는 내부 공간이 배터리가 완전히 충전된 상태에서 집전체(1)의 완전한 습윤에 필요한 2차 전해질(22)의 체적만큼 크게 유지되도록 힘의 작용에 의해 압착되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 16

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12) 하부에서 금속 튜브(11)가 부착되고, 금속 튜브(11)에는 이의 접선 방향으로 등거리에 있는 슬롯에 삽입되는 반경 방향 핀(18)이 장착되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반경 방향 핀(18)을 구비하고 등거리의 접철형 금속 시트(19) 및 이와 축 대칭인 굴곡부로부터 형성되는 금속 튜브(11)가 집전체(1)의 압착 튜브 섹션 아래에 부착되는 것을 특징으로 하는 전기화학 배터리.

청구항 18

하기 단계를 포함하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리를 제조하기 위한 방법:

- 애노드 챔버(41)를 형성하기 위한 하우징(5), 나트륨 이온에 대해서만 투과성인 전기 절연성 고체 1차 전해질로서 하우징(5)에 등거리로 설치하여 캐소드 챔버(21)로부터 애노드 챔버(41)를 분리하기 위한 분리막(3), 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 과립의 다공성 혼합물로 구성된 캐소드(2) 및 캐소드(2)의 다공성 혼합물을 침지시키기 위한 2차 전해질(22)을 제공하는 단계,
- 중심축(51)을 중심으로 반경 방향으로 작용하는 힘에 의해 함께 압착된 튜브 섹션(12)까지 형성되고 이때 상단에서 미압착 튜브 섹션이 충전 튜브(13)로서 남아 있는 금속 튜브(11)로 이루어진 캐소드측 집전체(1)를 제조하되, 적어도 압착 튜브 섹션(12)과 충전 튜브(13)의 경계부에는 캐소드 챔버(21)를 채우기 위한 충전 튜브(13)의 배출구로서 제공되는 적어도 하나의 통공(14)을 형성하는 단계,
- 집전체(1)의 충전 튜브(13)를 관통하기 위한 중앙 개구부가 형성된 캐소드 밀폐부(61)로부터 배터리 밀폐부(6)를 캐소드 밀폐부(61)의 중앙 개구부에 제조하고 캐소드 밀폐부(61)를 절연체 접합 링(63)과 접합식으로 연결하고 절연체 접합 링(63)에 애노드 밀폐부(64)를 접합식으로 부착하는 단계,
- 절연체 접합 링(63)과 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6)에 의해 1단계 접합 공정 및 접합 위치의 접합식 연결을 통해 분리막(3)에 있는 중심축(51) 및 분리막(3)을 중심으로 등거리에 배치된 하우징(5)과 동일선상에 집전체(1)를 위치시키는 단계,
- 캐소드(2)의 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 과립의 다공성 혼합물을 집전체(1)의 충전 튜브(13)와 충전 튜브(13)의 적어도 하나의 통공(14)을 통해 집전체(1)의 바로 바깥쪽의 분리막(3) 내 캐소드 챔버(21)에 충전한 후, 산소가 배제된 액체 형태의 2차 전해질(22)을 주입하는 단계, 및
- 충전 튜브(13)의 접합식 밀폐를 통해 전기화학 배터리를 최종적으로 긴밀하게 밀봉하는 단계.

청구항 19

제18항에 있어서, 절연체 접합 링(63) 및 절연체 접합 링(63)과 접합식으로 연결된 캐소드 밀폐부(61) 및 부착된 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6) 제조시, 집전체(1)를 분리막(3) 및 절연체 접합 링(63)과 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6)에 의해 1단계 접합 공정 및 접합 위치의 접합식 연결을 통해 중심축(51)과 동일선상으로 배치된 하우징(5)에 위치시키기 전에 캐소드 밀폐부(61)의 중앙 개구부에 있는 집전체(1)가 접합식으로 고정하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 절연체 접합 링(63) 및 절연체 접합 링(63)과 접합식으로 연결된 캐소드 밀폐부(61) 및 부착된 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6) 제조시, 집전체(1)를 캐소드 밀폐부(61)의 중앙 개구부에 위치시키고 집전체(1)를 위치시킨 후 절연체 접합 링(63)과 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6)에 의해 1단계 접합 공정 및 접합 위치의 접합식 연결을 통해 분리막(3)에 동일선상으로 또한 분리막(3)을 중심으로 등거리로 또한 중심축(51)과 동일선상으로 배치된 하우징(5)을 고정시키는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 절연체 접합 링(63) 및 절연체 접합 링(63)과 접합식으로 연결된 캐소드 밀폐부(61) 및 부착된 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6) 제조시, 집전체(1)를 캐소드 밀폐부(61)의 중앙 개구부에 고정시키고, 집전체(1)를 중심축(51)과 동일선상의 분리막(3)에 위치시키기 전에 절연체 접합 링(63)과 애노드 밀폐부(64)로 이루어진 배터리 밀폐부(6)에 의한 1단계 접합 공정 및 이어서 분리막(3)에 등거리이고 중심축(51)에 동일선상으로 배치된 하우징(5)에 의해 실시되고 접합식 연결을 통해 접합 위치를 고정시키는 방법.

청구항 22

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 표면적을 증가시키기 위한 요소가 통공(14) 형태로 압착 튜브 섹션(12)에 등거리로 도입되는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 금속 스트립 또는 와이어로 이루어진 금속 다발(15)이 압착 튜브 섹션(12)의 통공(14)에 삽입

되는 방법.

청구항 24

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)이 동일선상의 반경 방향 힘의 작용에 의해 평평하게 형성되는 방법.

청구항 25

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)이 중심축(51)을 중심으로 균일하게 분포된 복수의 반경 방향 힘의 작용에 의해 별 모양으로 형성되는 방법.

청구항 26

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 표면적을 증가시키기 위해, 반경 방향 핀(18)이 압착 튜브 섹션(12)의 하부의 금속 튜브(11)에 부착되어 접선 방향으로 등거리인 슬롯에 삽입되는 방법.

청구항 27

제18항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 집전체(1)의 표면적을 증가시키기 위해, 반경 방향 핀(18)이 압착 튜브 섹션(12) 하부에서 접철형 금속 시트(19)에 의해 금속 튜브(11)에 생성되는 방법.

청구항 28

제18항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 충전 튜브(13)의 밀폐는 튜브의 상단을 금속 시트 반가공재(62)로 용접 또는 납땜함으로써 수행되는 방법.

청구항 29

제18항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 충전 튜브(13)의 밀폐는 튜브 상단을 펀치하고 이어서 상기 튜브의 펀치된 상단을 용접 또는 납땜하여 수행되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 중심축을 가진 하우징, 상기 하우징의 중심축을 중심으로 등거리로 하우징으로부터 연장되어 있고 고체 1차 전해질로서 애노드 챔버와 캐소드 챔버를 전기적으로 절연시키고 긴밀성 있게 분리시키지만 나트륨 이온에 대해 투과성인 분리막, 상기 캐소드 챔버를 채우고 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 분말 과립의 다공성 혼합물로 제조된 캐소드, 상기 캐소드 챔버와 캐소드의 다공성 혼합물을 침지시키고 나트륨-금속 할로겐화물 용융염으로 구성되는 2차 전해질 및 상기 캐소드 챔버 내에서 중심축을 중심으로 길게 연장 형성된 금속 캐소드측 집전체를 포함하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리, 및 상기 전기화학 배터리를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 전기 자동차 및 요구가 많은 고정형 용도의 고성능 배터리에서 나트륨-금속 할로겐화물 배터리, 특히 나트륨-염화니켈 배터리로서 바람직하게 사용된다.

배경 기술

[0002]

위에 언급한 전기화학 배터리는 충전된 상태의 적어도 하나의 금속으로 구성된 애노드 및 전이 금속과 금속 할로겐화물(예를 들어 나트륨, 니켈, 철, 구리, 알루미늄)으로 구성되고 일반적으로 다공성 형태이며 이온 전도를 위해 작동 상태에서 액체인 하나 이상의 용융염에 의해 침지된 캐소드 및 상기 캐소드의 전기적 접촉을 위한 금속 집전체를 포함한다.

[0003]

나트륨-금속 할로겐화물의 화학적 성질에 기반한 전기화학 배터리는 높은 비전력 밀도, 에너지 밀도 및 높은 사이클 수명을 가지고 있기 때문에 특히 전기 자동차 및 요구가 많은 고정형 용도의 고성능 배터리에서 사용된다. 이는 축전지 및 이차전지의 기술분야에 공지되어 있다. 이와 관련하여, 열 배터리(thermal battery)에서는 열적으로 액화된 알칼리 금속(나트륨)에 의해 애노드를 형성하고 금속과 금속 할로겐화물(예를 들어 염화니켈, 염화나트륨)로 이루어진 다공성 재료를 침지시키는 액체 용융염에 의해 캐소드를 형성하고, 상기 2개의 전극은 고체 전해질(예를 들어 270℃에서 나트륨 이온을 매우 잘 전도하는, 즉 나트륨 이온 투과성인 β"-상을 가급적

많이 가진 나트륨- β -알루미늄이트)로서 작용하는 전기 절연성 분리막에 의해 분리된다. 이러한 배터리는 전기 화학적 자가방전을 나타내지 않으며 약 90%의 에너지 효율과 100%의 쿨롱 효율을 갖고 있다.

[0004] 이와 관련하여, US 2015/0004456 A1은 나트륨-금속 할로겐화물 배터리용 집전체로서, 판상형 구성을 가져 전기 화학 배터리의 높은 전력 용량을 달성하고 비용 절감을 가능하게 하는 집전체를 기재하고 있다. 상기 집전체는 전기 전도성 물질로 제조된 적어도 하나의 평평하고 길게 연장된 핀을 가지고 있으며, 주축인 종축에 대해 굴곡 부를 가지고 있으며, 배터리 축으로 상기 핀(들)을 정중앙에 정렬시 배터리 커버에 집전체를 체결할 수 있는 평면형 금속 링에는 굴곡형 상단이 용접 또는 납땜되어 있다. 바람직한 일 구현예에서, 슬롯이 형성되어 있는 2개의 상보적인 판이 탄소 펠트를 위해 비어있는 중앙부와 교차하여 배치되어 있다. 그러나 한편으로 서로 다른 모든 구성의 집전체의 단점은 판을 금속 링과 접합식으로 정확하게 정렬된 형태로 연결해야 하고, 다른 한편으로는 액체 용융염의 저장을 위해서 크기가 크지 않은 탄소 펠트가 금속 시트 사이에 위치되어야 하는데, 그 위치에 상기 탄소 펠트는 제한적으로만 고정된다. 상기 탄소 펠트 자체는 공간을 차지하기 때문에 Na/MCl₂-배터리의 충전 용량이 감소한다. 부정확하게 배치된 탄소 펠트에 의해 서로 다른 두께의 캐소드 챔버에 따라 국소적으로 서로 다른 전류 밀도가 초래되므로 배터리마다 배터리 특성이 다를 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 과제는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리를 구현하는 새로운 가능성을 찾는 것으로, 집전체가 최대 표면적/단면적 비로 구성될 수 있고 집전체 주위의 전극에서 균일한 전류 밀도 분포를 달성하기 위해 전기 화학 배터리의 대칭축을 따라 집전체를 정렬시키고 배터리를 제조기술적으로 간단하게 제조하며 전극 구성성분에 의한 충전과 관련하여 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리를 단순하게 조립하는 것이다. 본 발명의 또 다른 과제는 집전체에 용융염을 공간적으로 중간 저장하는 기능을 통합하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따르면, 상기 과제는 중심축을 가진 하우징, 상기 하우징의 중심축을 중심으로 등거리로 하우징으로부터 연장되어 있고 고체 1차 전해질로서 애노드 챔버와 캐소드 챔버를 전기적으로 절연시키고 긴밀성 있게 분리시키지만 나트륨 이온에 대해 투과성인 분리막, 상기 캐소드 챔버를 채우고 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 분말 과립의 다공성 혼합물로 제조된 캐소드, 상기 캐소드 챔버와 캐소드의 다공성 혼합물을 침지시키고 나트륨-금속 할로겐화물 용융염으로 구성되는 2차 전해질 및 상기 캐소드 챔버 내에서 중심축을 중심으로 길게 연장 형성된 금속 캐소드측 집전체를 포함하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리로서, 상기 집전체는 $\sigma > 10^6$ S/m의 높은 전기 전도도를 가진 금속 튜브이고, 상기 분리막 내 위치해 있는 캐소드의 과립의 다공성 혼합물 및 2차 전해질 내 담겨져 있고 압착 튜브 섹션으로서 내부가 좁게 형성되어 캐소드의 과립이 없고 2차 전해질만 침투할 수 있고, 상기 집전체의 표면을 확대하기 위한 요소가 바깥쪽을 향해 제공되어 있으며, 상기 담겨져 있는 압착 튜브 섹션 상부에 집전체가 캐소드 챔버를 채우기 위한 충전 튜브로서 미압착 튜브 섹션을 갖도록 구성되어 있고, 상기 충전 튜브의 압착 튜브 섹션과 미압착 튜브 섹션 사이의 경계부에 상기 충전 튜브를 바깥쪽으로 개방시키는 적어도 하나의 통공이 형성되어 있어 상기 충전 튜브는 압착 튜브 섹션의 외부에서만 캐소드 챔버에 캐소드의 과립의 다공성 혼합물에 대한 충전을 위해 또한 전체 캐소드 챔버를 2차 전해질로 충전하기 위해 사용할 수 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리에 의해 해결된다.

[0007] 상기 집전체는 압착 전 압착 튜브 섹션에 삽입되는 탄소 펠트를 압착 튜브 섹션에 포함하는 것이 유리하다.

[0008] 상기 집전체는 압착 및 압착 튜브 섹션의 핀치 에지(pinch edge)의 제거 후에 압착 튜브 섹션 내 측방향으로 삽입될 수 있는 탄소 펠트를 포함하는 것이 유리하다.

[0009] 상기 집전체는 표면을 확대하기 위한 요소로서 바람직하게는 통공 형태의 천공을 압착 튜브 섹션에 갖는 것이 바람직하다. 상기 집전체는 배터리의 전기화학적 공정에 의해 영향을 받지 않고 집전체의 금속 튜브와 같이 비교적 높은 전도성을 가진 금속으로 구성되고 통공에 적절히 체결되는 금속 스트립 또는 와이어의 금속 다발을 압착 튜브 섹션에 포함한다.

[0010] 시판되고 있는 니켈, 알루미늄 또는 구리 튜브를 집전체로서 사용하는 것이 유리하다.

[0011] 상기 집전체에서 상기 표면 확대를 위한 요소들은 펀칭된 통공 또는 핀치 에지, 금속 다발, 핀 또는 접철형 금

속 시트가 있는 다른 릴리프 형성(relief formation) 구조들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 요소로 구성된다. 이때 상기 금속 다발은 바람직하게는 니켈 또는 몰리브덴으로 구성된 금속 스트립 또는 와이어로 제조된다.

- [0012] 상기 금속 스트립 또는 금속 와이어의 금속 다발이 캐소드 챔버 내 국소적인 저항 구배를 최소화하거나 캐소드 챔버의 단면에 걸쳐 균일하게 분포되도록 정렬되는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0013] 또 다른 유리한 구현예에서, 상기 금속 다발에 사용된 금속 스트립 또는 와이어는 배터리의 더 높은 배터리 용량을 달성해야 할수록 더 작게 선택되며 배터리가 더 높은 성능을 달성해야 할수록 최대 분리막의 길이에 이르는 더 큰 길이를 갖는다.
- [0014] 상기 캐소드와 2차 전해질의 다공성 혼합물을 충전한 후, 집전체의 충전 튜브의 미압착 튜브 섹션을 접합식으로 체결된 금속 시트 반가공재 또는 심가공(deep drawing) 부품으로 밀폐하는 것이 바람직하다. 이와 다르게, 상기 집전체의 충전 튜브의 미압착 튜브 섹션은 캐소드와 2차 전해질의 다공성 혼합물을 충전 튜브의 상부 튜브 단부에 충전한 후 스퀴징하거나 납땜 또는 용접 접합으로 밀봉하는 것이 유리하다.
- [0015] 상기 집전체의 압착 튜브 섹션은 2개의 동일선상 방향으로부터의 힘의 작용에 의해 평평하게 압착되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0016] 또 다른 유리한 구현예에서, 상기 집전체의 압착 튜브 섹션은 중심축을 중심으로 적어도 3개의 균일 분할된 오프셋 방향으로부터 압착되어 별 모양의 단면을 형성한다.
- [0017] 상기 집전체의 압착 튜브 섹션은 2차 전해질 저장소로서 형성되는 내부 공간이 배터리가 완전히 충전된 상태에서 집전체의 완전한 습윤에 필요한 2차 전해질의 체적만큼 크게 유지되도록 전술한 힘의 작용에 의해 압착되는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한 상기 집전체의 압착 튜브 섹션 하부에서 금속 튜브가 부착되고, 상기 금속 튜브에는 그의 접선 방향으로 등거리에 있는 슬롯에 삽입되는 반경 방향 핀이 장착되어 있는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0019] 또 다른 유리한 구현예에서, 반경 방향 핀을 구비하고 등거리의 접전형 금속 시트 및 이와 축 대칭인 굴곡부로부터 형성되는 금속 튜브가 집전체의 압착 튜브 섹션 하부에서 부착된다.
- [0020] 또한 상기 과정은 하기 단계를 포함하는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리를 제조하기 위한 방법에 의해 해결된다:
- [0021] - 애노드 챔버를 형성하기 위한 하우징, 나트륨 이온에 대해서만 투과성인 전기 절연성 고체 1차 전해질로서 하우징에 등거리로 설치하여 캐소드 챔버로부터 상기 애노드 챔버를 분리하기 위한 분리막, 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 과립의 다공성 혼합물로 구성된 캐소드 및 상기 캐소드의 다공성 혼합물을 침지시키기 위한 2차 전해질을 제공하는 단계,
- [0022] - 중심축을 중심으로 반경 방향으로 작용하는 힘에 의해 함께 압착된 튜브 섹션까지 형성되고 이때 상단에서 미압착 튜브 섹션이 충전 튜브로서 남아 있는 금속 튜브로 이루어진 캐소드측 집전체를 제조하고, 적어도 상기 압착 튜브 섹션과 충전 튜브의 경계부에는 캐소드 챔버를 채우기 위한 충전 튜브의 배출구로서 제공되는 통공을 형성하는 단계,
- [0023] - 상기 집전체의 충전 튜브를 관통하기 위한 중앙 개구부가 형성된 캐소드 밀폐부로부터 배터리 밀폐부를 상기 캐소드 밀폐부의 중앙 개구부에 제조하고 상기 캐소드 밀폐부를 절연체 접합 링과 접합식으로 연결하고 상기 절연체 접합 링에 애노드 밀폐부를 접합식으로 부착하는 단계,
- [0024] - 상기 절연체 접합 링과 애노드 밀폐부로 이루어진 배터리 밀폐부에 의해 1단계 접합 공정 및 접합 위치의 접합식 연결을 통해 분리막에 있는 중심축 및 분리막을 중심으로 등거리에 배치된 하우징과 동일선상에 집전체를 위치시키는 단계,
- [0025] - 상기 캐소드의 금속 분말- 및 금속 할로겐화물 과립의 다공성 혼합물을 집전체의 충전 튜브와 상기 충전 튜브의 적어도 하나의 통공을 통해 집전체의 바로 바깥쪽의 분리막 내 캐소드 챔버에 충전한 후, 산소가 배제된 액체 형태의 2차 전해질을 주입하는 단계, 및
- [0026] - 상기 충전 튜브의 접합식 밀폐를 통해 전기화학 배터리를 최종적으로 긴밀하게 밀봉하는 단계.
- [0027] 상기 집전체의 표면적을 증가시키기 위한 요소는 통공 형태의 압착 튜브 섹션에 등거리로 도입되는 것이 유리하

다. 그러나 이들은 미압착 튜브 섹션에 도입되고/또는 압착 또는 미압착 튜브 섹션에 펀치 에지, 금속 다발, 핀 또는 접철형 금속 시트가 있는 다른 릴리프 형성 구조들로 이루어진 군으로부터 선택되는 요소로서 형성될 수도 있다.

[0028] 금속 스트립 또는 금속 와이어로 이루어진 금속 다발을 상기 통공에 삽입하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0029] 상기 집전체의 압착 튜브 섹션은 동일선상의 반경 방향 힘의 작용에 의해 평평하게 형성되는 것이 바람직하다.

[0030] 이와 다른 변형예에서, 상기 집전체의 압착 튜브 섹션은 중심축을 중심으로 균일하게 분포된 복수의 반경방향 힘의 작용에 의해 별 모양으로 형성되는 것이 유리하다.

[0031] 상기 집전체의 또 다른 바람직한 구현예에서, 상기 집전체의 표면적을 증가시키기 위해 금속 튜브의 압착 튜브 섹션의 하부에서 접선 방향으로 등거리인 슬롯에 삽입되는 반경 방향 핀이 부착된다.

[0032] 또한 상기 금속 튜브의 압착 튜브 섹션 하부에서 집전체의 표면적을 증가시키기 위해 금속 튜브 주위에 권취되거나 자체 굴곡되어 튜브 형태의 내부 공간을 가진 물체를 형성하는 접철형 금속 시트에 의해 반경 방향 핀을 생성할 수 있다.

[0033] 상기 충전 튜브의 밀폐는 튜브의 상단을 금속 시트 반가공재로 용접 또는 납땜함으로써 수행하는 것이 유리하다. 이와 달리, 상기 충전 튜브의 밀폐는 튜브 상단을 펀치하고 이어서 상기 튜브의 펀치된 상단을 용접 또는 납땜하여 수행할 수도 있다.

[0034] 본 발명은 전해질 재료 내부에서 축대칭인 전류 분포와 캐소드 구성성분의 간단한 충전을 달성하고 집전체를 기술적으로 단순하고 저렴하게 생산하며 집전체를 전기화학 배터리에 조립되도록 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리용 집전체를 구성하는 가능성을 보여준다. 상기 집전체의 확대된 표면은 캐소드의 금속 성분에 대한 접촉 저항을 감소시켜 배터리의 내부 저항 또는 전력 손실을 줄이고 성능을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

[0035] 이하, 본 발명은 실시예와 도면을 참고하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 도면에서:

도 1: 천공이 형성되어 있는 압착 금속 튜브로 제조된 본 발명에 따른 캐소드측 집전체의 원리를 도시하고 있는 개략 단면도.

도 2: 금속 와이어의 다발이 관통하는 원형의 천공이 형성되어 있는 도 1에 따른 캐소드측 집전체의 또 다른 실시형태를 도시하고 있는 도면.

도 3: 충전 튜브와 집전체의 압착 튜브 섹션 사이의 경계부에 관통하는 천공이 형성되어 있는 도 1의 "A" 부분의 개략적인 단면도.

도 4: 도 2에 표시된 반경 방향 평면 "B" 내부에서 캐소드 챔버 내 전류 분포를 도시하고 있는 개략도로서, 집전체의 압착 튜브 섹션에서 보어와 삽입된 금속 와이어 다발이 함께 절단되어 있다.

도 5: 나트륨-β-알루미늄으로 구성된 분리막 및 니켈 도금된 구리 튜브로 구성된 캐소드측 집전체를 구비하고 있는 전기화학 나트륨-금속 할로겐화물 배터리의 바람직한 실시예를 도시하고 있는 도면.

도 6: 바람직하게는 탄소 펠트를 삽입하기 위해 일측에 펀치 에지가 제거된 금속 튜브의 압착 후 본 발명에 따른 집전체의 또 다른 구현예를 도시하고 있는 도면.

도 7: 충전 튜브의 상단이 최종적으로 스퀴징 및 용융된 캐소드 재료의 충전 후 도 6의 집전체의 구현예를 도시하고 있는 도면.

도 8: 충전 튜브의 상부 튜브 단부가 최종적으로 스퀴징되고 용융된 본 발명에 따른 집전체의 또 다른 구현예로서, 금속 튜브의 하부 압착 튜브 섹션은 다수의 비평행 반경 방향으로부터 중앙으로 함께 압착되는 것을 도시하고 있는 도면.

도 9: 도 8에 따른 집전체의 구현예의 단면도로서, 하부의 압착 튜브 섹션이 4개의 직교하는 반경 방향으로부터 압착되고 상기 4개의 방향 중 2개는 튜브 축에 대해 동일선상으로 대향되어 있다.

도 10: 도 8에 따른 본 발명에 따른 집전체의 또 다른 구현예를 도시하고 있는 도면으로서, 최종적으로 스퀴징

된 상단 튜브 단부를 가진 충전 튜브가 4개의 직교하는 반경 방향으로부터 별도로 압착된 금속 튜브에 하부 튜브 섹션으로서 부착되고, 충전 튜브와 반경 방향으로 압착된 금속 튜브 사이의 단면 차이는 충전 개구부를 대체한다.

도 11: 충전 튜브, 압착 튜브 섹션 및 반경 방향 핀이 장착되고 내부에 2차 전해질을 위한 저장소를 가진 금속 튜브를 구비한 본 발명에 따른 집전체의 또 다른 구현예를 도시하고 있는 도면.

도 12: 등거리의 접철형 금속 시트에 의해 핀이 형성되고 축 대칭으로 굴곡형인 금속 시트에 의해 금속 튜브가 형성되어 있는 도 11에 따른 집전체의 또 다른 구현예를 도시하고 있는 도면.

도 13: 애노드 챔버를 포함하는 2중벽의 분리막 및 각각의 집전체를 구비한 내부 및 외부 캐소드 챔버를 구비하고 도 5에 비해 확대된 전기화학 배터리의 2중 배터리 배치의 일부를 도시하고 있는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명에 따른 전기화학 나트륨-금속 할로젠화물 배터리의 예시적인 기본 구조는 캐소드측 집전체(1), 나트륨 염 및 또 다른 금속 할로젠화물로 구성된 캐소드(2), 고체 1차 전해질로서 애노드 챔버(41)로부터 캐소드 챔버(21)를 분리하는 분리막(3), 집전체(1)를 구비한 캐소드 챔버(21)를 채우는 2차 전해질(22), 애노드(4) 및 애노드측 집전체를 구성하는 하우징(5)을 포함한다.
- [0037] 도 1은 전기 전도성이 높은 금속($\sigma > 10^6$ S/m)으로 구성된 튜브형 본체(금속 튜브(11))로부터 분리막(3)의 중심축(51)을 따라 캐소드 챔버(21) 내에서 연장되어 있는 하부의 압착 튜브 섹션(12) 및 캐소드 챔버(21) 상부에 캐소드 재료를 위한 충전 튜브(13)를 형성하는 상부의 미압착 튜브 섹션으로 나누어져 있는 캐소드측 집전체(1)의 바람직한 구현예를 도시하고 있다. 또한 초기에 압착되지 않은 금속 튜브(11) 및 나머지 충전 튜브(13)는 단면에 있어 정사각형, 다각형, 파형 등 원형 형태로부터 벗어난 형태로 제조될 수 있다.
- [0038] 완전히 충전된 상태에서 다공성 캐소드(2)의 완전한 습윤화를 위해 필요한 만큼의 2차 전해질(22)이 압착 튜브 섹션(12)에 일시적으로 저장된다. 캐소드(2)는 충전 중에 집전체(1) 내부로부터 액체 2차 전해질(22)을 재충전할 수 있으며, 이때 다공성 캐소드 과립의 부피가 약 20% 감소된다. 양호한 전자 전도 및 이에 따른 Na/금속 할로젠화물 배터리의 내부 저항 감소를 위해, 집전체(1)의 길이는 가급적 분리막(3)의 바닥에 도달해야 한다. 따라서 그 길이는 분리막(3) 길이의 70%보다 훨씬 크게 선택되어야 하며, 튜브형 Na/금속 염화물 배터리는 50 mm 내지 500 mm 길이로 제조하는 것이 유리하다. 충전 용량은 집전체(1)의 외형과 분리막(3)의 내벽 사이에 다공성 캐소드(2)로 채워진 캐소드 챔버(21)에 의해 결정되며, 이에 의해 분리막(3)의 직경을 15 mm 내지 90 mm인 것으로 가정할 때 집전체(1)의 직경은 4 mm 내지 50 mm에서 선택되는 것이 특히 유리하다. 표면을 확대하기 위한 요소가 집전체(1)에 부착되는 경우에, 아래에서 더욱 자세히 설명하는 바와 같이, 상기 가정된 분리막(3)의 직경에서 집전체(1)의 외형에 맞춰 10 mm 내지 80 mm의 직경을 사용할 수도 있다.
- [0039] 니켈 또는 니켈 합금 또는 폴리브덴을 집전체(1)의 재료로서 사용할 수 있다. 집전체(1)를 보다 비용 효율적으로 제조하기 위해 대량 생산, 예를 들어 특히 쉽게 변형(압착, 천공, 굴곡)이 가능한 구리 또는 구리 합금으로부터 상업적으로 이용 가능한 금속 튜브(11)를 저비용으로 사용하며 매우 높은 전기 전도성으로 인해 전기화학 배터리의 저항이 낮아진다.
- [0040] 배터리 화학을 기반으로 집전체(1)는 금속 튜브(11)를 변형하고 슬롯 또는 통공(14)을 편칭에 의해 형성한 후에 니켈 코팅을 통해 화학적 부식으로부터 보호한다. 예를 들어 캐소드(2)를 $ZnCl_2$ 또는 $FeCl_2$ 입자와 함께 사용하는 경우, 배터리 전압이 구리가 2차 전해질(22)을 통해 염과 반응하여 $CuCl$ 또는 $CuCl_2$ 를 형성하는 전압(약 2.6V)보다 더 낮게 선택될 때 집전체(1)는 구리로 제조할 수 있다. 그러나 보호층으로서 니켈 또는 폴리브덴을 사용하는 것은 집전체(1)를 마모로부터 보호하는 신뢰성 있는 방법이므로 알루미늄 튜브 또한 사용할 수 있다. 배터리 화학(예를 들어 $CuCl$, $CoCl_2$, $CrCl_2$ 또는 $ZnCl_2$)에 따라 다른 재료 조합도 선택할 수 있다.
- [0041] 금속 튜브(11)의 형성된 통공(14)(예를 들어 압착 전, 도중 또는 후에 천공에 의해 형성됨)에 예를 들어 니켈 또는 폴리브덴으로 구성된 금속 스트립 또는 금속 와이어 형태의 금속 다발(15)이 추가로 도입되면, 집전체(1)의 표면이 크게 확대되고 특히 편평하게 압착된 튜브 섹션(12)은 외형이 원통형에 가깝게 된다. 금속 와이어 대신 로드(미도시)를 사용할 수도 있다. 니켈 대신 폴리브덴을 사용하면 예를 들어 $FeCl_2$ 로 구성된 캐소드(2)를 사용할 때 최대 충전 전압이 더 높을 수 있고 훨씬 더 좋은 전도도로 인해($Mo: 18.2 \cdot 10^6$ S/m, $Ni: 13.9 \cdot 10^6$

S/m) 배터리의 성능 또한 향상될 수 있다.

- [0042] 금속 다발(15)의 와이어 길이, 그의 직경, 개수 및 정렬을 변경함으로써 분리막(3)에 대한 캐소드 챔버(21) 내 캐소드(2)의 저항이 매우 균일한 감소할 수 있다.
- [0043] 배터리의 성능은 개수와 크기(와이어 길이 및 직경)를 최소로 줄이고 이에 따라 저장 용량 측면에서 Na/NaCl_2 배터리를 최적화하거나 또는 캐소드 챔버(21)에 맞게 조정된 금속 다발(15)의 많은 와이어를 사용한 결과 용량은 감소하지만 성능을 향상시킴으로써 크게 영향을 받을 수 있다. 또한 금속 다발(15)이 분리막(3)에 가까이 도달할 때까지 전자는 더 이상 -통상 종래 기술에서와 같이- 서로 접촉하는 개별 금속 입자를 통한 경로를 취하지 않고 대신에 금속 다발(15)의 와이어를 통해 고체보다 더 빠르게 수송되는데, 이는 충전 상태에서 염소화되지 않은 전기 전도성 금속의 양이 감소하고 충방전 반응이 항상 분리막(3)에 이르는 가장 짧은 거리로 시작되기 때문이다.
- [0044] 실시예로서, 길이가 약 300 mm이고 직경이 5 mm인 금속 튜브(11)를 가정하면, 약 42.6cm^2 의 활성 표면적(캐소드(2)와 접촉 높이는 270 mm임)이 얻어진다. 금속 튜브(11)에 13개의 통공(14)이 제공되고 통공(14)(충전 튜브(13)의 최상부 통공(14) 제외)에는 각각 두께가 0.7 mm이고 길이가 약 32 mm인 13개의 와이어로 이루어진 금속 다발(15)이 제공되어 있어 금속 다발(15)의 표면적은 추가로 110cm^2 에 이르고, 1 mm 두께의 와이어의 경우에는 160cm^2 에 이르는데 이는 빠른 전자 결합 경로(와이어)가 분리막(3)에 도달한다는 추가 이점이 있다. 집전체(1)의 형상에 대한 이러한 실시예에 의하면, 캐소드측 집전체(1)의 표면적이 5배만큼(약 40cm^2 으로부터 200cm^2 까지) 증가할 수 있다. 금속 와이어 대신에, 금속 시트 스트립이 금속 튜브(11) 내부 또는 상부에 부착 또는 접합되거나 금속 튜브와 함께 압착될 수도 있다.
- [0045] 금속 튜브(11)의 재료 단면은 충분한 전류 저항에 대한 요건에 따라 조정된다.
- [0046] 금속 다발(15)의 와이어 또는 금속 시트를 압착 튜브 섹션(12)과 함께 경우에 따라 추가로 코팅하여 압착, 연신 또는 굴곡이 충분하지 않은 경우에는, 미끄러지지 않도록 고정하거나 접촉 저항을 충분히 감소시켜 용접 또는 납땜 공정으로 고정할 수 있다. 구리보다 전도율이 낮은 재료를 금속 다발(15)의 와이어, 로드 또는 금속 시트의 기본 재료로서 사용할 수 있어 배터리 화학과 이에 따라 충전 전압을 조정할 때 압착 튜브 섹션(12)과 함께 상기 금속 다발에는 예를 들어 니켈, 몰리브덴으로 구성된 내화학적 보호층이 제공될 수 있다. 예를 들어 구리 또는 니켈과 같은 기본 재료 또한 그래핀으로 코팅하여 전도도를 더욱 높일 수 있다.
- [0047] 압착된 집전체(1)의 경우에 표면적을 증가시키기 위해 금속 다발(15)(바람직하게는 금속 와이어로 구성됨)을 사용하는 방법은 압착 튜브 섹션(12)의 평평한 형태로부터 얻어지는 반경 방향의 저항 구배의 차이가 최소화되거나 중심축(51)을 중심으로 더욱 균일하게 분포되기 때문에 바람직하게 사용한 원통형 분리막(3) 내 전류 분포가 더욱 균질하게 형성된다는 또 다른 중요한 장점이 있다. 원통형 분리막(3) 내 본 발명에 따른 집전체(1)의 이러한 균질화된 전류 분포는 도 4에 정성적으로 도시되어 있다. 상기 전류 분포의 유사한 거동은 도 9의 도면에 따르면 집전체(1)용 금속 튜브(11)를 별 모양으로 압착함으로써 달성된다. 또한 금속 튜브(11)의 압착 형태는 분리막(3)의 외형에 맞게 조정될 수 있다.
- [0048] 회전 대칭인 분리막(3)에서 생성될 수 있는 캐소드 챔버(21) 내 가장 균일한 전류 밀도 분포는 캐소드 챔버(21)의 중앙에 배치된 미압착 금속 튜브(11) 형태의 원형 집전체(1)에 의해 가능하게 된다. 이때, 금속 튜브(11)는 길이가 수 밀리미터에 불과한 상부의 압착 튜브 섹션(12)에서만 압착될 수 있으므로 캐소드 챔버(21)의 충전을 위한 충전 튜브(13)로서 표시된 영역 및 동시에 압착 튜브 섹션(12) 하부의 2차 전해질(22)을 위한 저장소(24)로서 집전체(1)의 내부 체적은 자유로운 상태에 있게 된다. 이때, 튜브 형태의 집전체(1)는 2차 전해질(22)의 용융염만이 2차 전해질 저장소(24)로 침투할 수 있을 정도로 최하단 영역에서 압착되거나 금속 튜브(11)는 탄소 펠트(23)가 정지부까지 삽입될 수 있고 예를 들어 과립으로서 충전된 캐소드(2)의 침투를 방지하도록 최하단 영역의 상부에서 수 센티미터로 약하게 압착될 수 있다.
- [0049] 또 다른 구현예에서, 탄소 펠트(23)는 집전체(1) 내 영역(A)에서 길이가 수 밀리미터인 압착 튜브 섹션(12)까지 위치되어, 탄소 펠트(23)가 금속 튜브(11)로부터 돌출하거나 금속 튜브에 의해 밀폐된다. 금속 튜브(11)는 본질적으로 폐쇄형 형상을 가질 필요는 없지만 저장소(24)에 2차 전해질(22)이 침투되고 캐소드(2)의 과립은 침투할 수 없어야 한다. 따라서 금속 튜브(11)의 중심축에 대해 종 또는 횡방향으로 슬롯이 또한 허용되지만, 캐소드 밀폐부(61)의 영역 내 충전 튜브(13)에서는 (필요한 배터리 밀봉성으로 인해) 배터리 외부까지 허용되지는 않는다.

다.

- [0050] 또 다른 구현예에서, 금속 튜브(11)는 중공 공간이 상부 튜브 섹션, 즉 충전 튜브(13)에만 남도록 압착 전에 함께 권취된 탄소 펠트(23)로 채워질 수 있다. 이어서, 탄소 펠트(23)가 제공된 집전체(1)는 추후 캐소드(2)와 접촉하게 될 금속 튜브(11)에서 압착 및 홀이 형성되며, 바람직하게는 -도 2의 구현예에 따르면- 금속 와이어의 금속 다발(15)이 제공되는데, 압착 튜브 섹션(12) 및 충전 튜브(13) 사이의 경계 영역에 있는 최상부 통공(14)은 자유로운 상태에 있게 되는데, 즉 통공(14)은 -도 1의 세부(A)를 확대한 도 3에서 알 수 있는 바와 같이- 캐소드(2)의 과립에 의한 충전 및 이어서 2차 전해질(22)의 액체 침투를 위해 제공되기 때문에 금속 다발(15)이 안으로 삽입되지 않는다.
- [0051] 압착 튜브 섹션(12) 또는 미압착 금속 튜브(11)는 캐소드 충전을 위해 제공된 최상부 통공(14) 하부에 금속 다발(15)을 포함하지 않는 적어도 하나의 추가 통공(14)을 가질 수 있으므로, 탄소 펠트(23) 또는 미압착 금속 튜브(11) 내 저장소(24)로부터 2차 전해질(22)이 집전체(1)의 내부로부터 추가로 유출될 수 있고 캐소드(2)의 과립을 균일하게 습윤시킬 수 있다.
- [0052] 집전체(1)의 금속 튜브(11)를 평평하게 압착하는 대신에, 표면적을 증가시키기 위해 금속에 추가 구조(파형, 홈, 채널, 슬롯 등)가 엠보싱될 수도 있다.
- [0053] 이후, 예를 들어 배터리가 추후 충전될 때만 금속 할로겐화물로 전환되는 니켈, 철, 알루미늄 뿐만 아니라 구리, 코발트, 크롬 또는 아연과 같은 과립화된 금속 분말 및 염화나트륨, 요오드화나트륨, 브롬화나트륨 또는 불화나트륨과 같은 할로젠화 나트륨의 혼합물로서 캐소드(2)의 충전 공정을 압착된 과립 형태의 금속- 및 금속 할로겐화물 분말을 붓는 도 3에 단순화하여 도시되어 있는 방식으로 실시할 수 있다. 이때, 캐소드(2)의 과립은 압착 튜브 섹션(12)에 부딪히게 되고 바람직하게는 미압착 최상부 통공(14)의 2개의 개구부를 통해 측방향으로 방향이 바뀐다. 충전 튜브(13) 내 통공(14) 또는 추가 통공(14)의 치수는 주입성을 양호하게 하기 위해 캐소드(2)의 과립 크기에 맞게 조정되어야 한다.
- [0054] 캐소드측 집전체(1)의 표면이 클수록 다공성 금속 네트워크(예를 들어 캐소드 과립 내 비염소화 니켈 또는 철에 의해 형성됨)와 집전체(1) 사이의 접촉 저항이 낮아진다. 위에서 언급한 목적을 위해 집전체(1)를 더 큰 직경의 금속 튜브(11)로서 형성하는 경우에, 금속 튜브(11)의 내부 공동은 2차 전해질(22)의 저장소(24)로 사용 가능하며 집전체의 전기 전도성 표면 또한 증가하지만 금속 튜브(11)의 소정의 내부 체적에 충전 공정을 위해 필요한 것보다 더 많은 2차 전해질(22)이 저장소(24)에 저장되고 캐소드(2)의 과립을 위해 남아 있는 캐소드 챔버(21)가 감소되기 때문에 저장 용량이 불필요하게 감소된다.
- [0055] 따라서 본 발명은 캐소드측 집전체(1)의 유리한 구성으로서 내부 체적의 감소 및 표면적의 증가 뿐만 아니라 공간적으로 허용되는 원통형 분리막(3)에 맞게 조정된 외형의 형태를 제공한다. 바람직한 일 구현예에서, 도 4의 단면도로부터 도 2의 평면(B)에서 볼 수 있는 바와 같이 통공(14)을 갖고 내부에 금속 스트립 또는 금속 와이어의 금속 다발(15)이 삽입된 평면의 압착 튜브 섹션(12)에 의해 구성되어 통공(14) 내 삽입된 금속 스트립 또는 금속 와이어의 압착 다발로서 후속 팬아웃(fanout) 및 스웨이징에 의해 집전체(1)의 원통형 외부 형상에 맞게 조정됨으로써 분리막(3)의 캐소드 챔버(21) 내 균일한 반경 방향 저항 분포가 얻어진다.
- [0056] 금속 튜브(11)의 직경은 캐소드(2)의 과립의 크기 및 주입성 또는 준수해야 할 충전 시간을 위해 필요한 충전 개구부로서 형성된 통공(14)의 직경에 따라 결정된다. 그러나 집전체(1)의 표면 확대를 위해 사용되는 통공(14)은 이로부터 벗어날 수 있다. 와이어 길이, 직경, 그 개수 및 정렬을 변경함으로써 캐소드(2)에서 저항이 매우 균일하고 정확하게 감소할 수 있다.
- [0057] 도 5는 본 발명에 따른 전기화학 배터리의 바람직한 구현예를 배터리의 축방향의 개략적인(실적이 아님) 단면도이다. 상기 도면에서 전기화학 배터리의 필수 구성 요소들은 기본적인 공간 배치로 도시되어 있으며 이들은 특정 배터리 화학의 의미에서 구체적인 실시예에 의해 구현된다.
- [0058] 도 5에 따른 배터리의 구조에서, 캐소드측 집전체(1)는 내화성을 증가시키기 위해 니켈 코팅이 제공되는 구리 튜브로 제조된다. 금속 튜브(11)의 모재로서 구리 또는 알루미늄을 사용하면 벽이 얇은 중공 구조에 의해 전기 전도도가 높아 집전체(1)의 전기저항을 낮출 수 있고 순수 니켈에 비해 고체로 제조된 캐소드(2)는 제조 비용이 감소하고 성형(압착 및 천공)이 가능한바, 이는 더 큰 표면적에도 불구하고 벽 두께가 비-중공체보다 얇기 때문이다. 이와 다른 구현예에서, 집전체(1)는 전체가 니켈로 제조될 수도 있다. 도 5에 도시된 배터리 구조에 대한 대안으로서, 캐소드(2)는 분리막(3)의 외부에도 배치될 수 있다. 이 경우, 캐소드(2)는 분리막(3)의 외부에만 배치, 즉 도 5의 구성과 비교하여 뒤바뀌거나(미도시), -도 13에 도시되어 있는 바와 같이- 밀폐형 애노드 챔버

(41)와 함께 분리막(3)의 2중벽 구조에서 WO 2018/138740 A1에 기본적으로 알려져 있는 바와 같이, 분리막(3)의 이러한 2중벽 구조는 내부 및 외부 모두에 배치될 수 있다.

[0059] 도 5에 따른 니켈 도금 구리 튜브로 제조된 캐소드측 집전체(1)는 도 2에 따른 형태로 제조되고 분리막(3)의 측에 동일선상으로 정렬된다. 분리막(3)은 애노드측 집전체로서 작용하는 하우징(5)의 내부 체적을 본 실시예에서는 충전 상태에서 애노드(4)로서 금속 나트륨으로 충전된 외부 애노드 챔버(41) 및 본 실시예에서는 집전체(1)의 소위 충전 튜브(13)인 상부 튜브 섹션을 통해 부여된 니켈/NaCl(미충전 상태) 또는 니켈/NiCl₂(완전 충전 상태)로 구성된 과립으로 충전된 내부 캐소드 챔버(21)로 분할한다. 캐소드 챔버(21)를 캐소드 과립으로 빠르게 충전하고 낮은 내부 저항을 달성하기 위해서 금속 튜브(11)와 통공(14)의 단면은 캐소드(2)의 체적과 전체 배터리 치수에 맞게 조정해야 한다.

[0060] 도 5의 구현예에서, 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)은 천공에 의해 형성된 통공(14)에 금속 와이어로 이루어진 금속 다발(15)을 구비하고 있다. 표면적을 증가시키기 위해 사용된 금속 다발(15)은 니켈- 또는 몰리브덴 와이어로 구성될 수 있다. 통공(14)은 예를 들어 금속 튜브(11)를 압착하기 전, 도중 또는 후에 천공에 의해 형성되어 이어서 예를 들어 니켈 또는 몰리브덴으로 구성된 금속 다발(15)로 추가로 충전하고 집전체(1)의 표면을 크게 확대시킨다. 집전체(1) 및 그의 금속 다발(15)을 금으로 도금하면 집전체(1)의 저항은 더욱 감소되지만 제조 비용은 증가한다.

[0061] 또한 고체 1차 전해질로서 나트륨-β-알루미늄에이트로 제조된 분리막(3) 내부의 캐소드 챔버(21)는 본 실시예에서 나트륨 테트라클로로알루미늄에이트(NaAlCl₄)로 구성된 액체 2차 전해질(22)로 충전된다. 충전 튜브(13) 하부의 집전체(1) 내부로 2차 전해질(22)만 도달하게 되고 Ni/NaCl 과립은 도달할 수 없도록 금속 튜브(11)는 압착 전 금속 튜브에 삽입되고 압착된 탄소 펠트(23)를 내부에 포함하거나 충전 튜브(13) 및 압착 튜브 섹션(12)의 최하단의 하부에서 압착 튜브 섹션(12)의 간극 치수는 충분히 작게 크기가 조정된다.

[0062] 전기화학 배터리에서 캐소드측 집전체(1)의 조립은 구성에 따라 적절한 오븐에서 서로 다른 분위기 및 온도에서 수행하는 1단계 구성으로 수행하는 것이 유리할 수 있다. 1단계 구성에서, 전기화학 배터리를 긴밀하게 밀봉하기 위해 분리막(3) 및 예를 들어 코런드(Korund)로 구성될 수 있는 세라믹 절연체 접합 링(63) 사이의 세라믹-세라믹 결합, 및 분리막(3) 및 금속 캐소드 밀폐부(61)와 금속 애노드 밀폐부(64) 사이의 금속-세라믹 결합이 구현된다. 이를 위해, 금속 밀폐부(61, 64)는 심가공에 의해 제조되는 것이 유리하다. 캐소드 챔버(21)를 밀폐하는 캐소드 밀폐부(61)에는 중앙 개구부가 제공되며, 상기 개구부에는 예를 들어 금속 다발(15)이 제공된 압착 튜브 섹션(12)을 구비한 본 발명에 따른 구현예 중 하나에 따른 집전체(1)가 도입되고 미압착 튜브 섹션에는 접합 전 충전 튜브(13)가 용접 또는 납땜된다. 또 다른 구현예에서, 충전 튜브(13)는 1단계 접합 과정에서 금속 캐소드 밀폐부(61)와 납땜되거나 접합 공정 후에 용접된다.

[0063] 1단계 접합의 접합 단계 중에 캐소드 챔버(21)를 둘러싸는 분리막(3) 또는 예를 들어 소정의 치수를 가진 하우징(5)은 오븐에서 필요한 개방 공간의 크기를 결정한다. 따라서 분리막(3) 내에 집전체(1)를 위치시키는 것은 필요한 개방 공간을 증가시키지 않으며 단점을 의미하는 것이 아니다.

[0064] 1단계 접합 중에 또한 애노드 밀폐부(64)는 예를 들어 또 다른 금속제 심가공 부품으로서 절연체 접합 링(63)과 적절한 위치에서 연결되며, 하우징(5)(애노드측 집전체로서)은 접합 공정 후에도 금속 애노드 밀폐부(64)와 용접될 수 있고 따라서 긴밀하게 밀봉된 애노드 챔버(41)가 형성된다. 탄소 펠트(23)가 집전체(1)에 도입된 경우, 바람직하게는 1단계 접합 또는 고온 납땜 공정은 산소가 배제된 상태에서만 일어날 수 있는데, 그렇지 않으면 탄소가 산화될 것이기 때문이다. 1단계 접합과 동반되는 용접 공정 이후에 전기화학 배터리는 단 하나의 개구부, 즉 캐소드측 집전체(1)의 충전 튜브(13)의 개방된 튜브 단부, 또는 집전체(1, 1')가 여러 개인 경우에는 복수 개의 개구부를 갖는다. 캐소드(2)의 과립 혼합물은 충전 튜브(13)의 개구부를 통해 전기화학 배터리의 캐소드 챔버(21)로 도입된다. 이어서, 산소와 물을 배제한 상태, 예를 들어 진공 상태에서 또는 불활성 기체에 의해 액체 형태인 2차 전해질(22)은 충전 튜브(13)의 동일한 개구부를 통해 배터리의 캐소드 챔버(21)로 도입된다. 마지막으로, 배터리의 개구부는 -예를 들어 충전 튜브(13)의 튜브 상단을 밀폐하기 위한 심가공 부품 또는 금속 시트 반가공재(62)와- 집전체(1)의 돌출 단부에 용접된다.

[0065] 도 6 및 도 7에 개략적으로 도시되어 있는 최종 배터리 조립체의 또 다른 실시예에서, 집전체(1)의 충전 튜브(13)는 캐소드 밀폐부(61)로부터 바깥쪽으로 크게 돌출되어 충전이 끝난 배터리의 외부에서 스쿼징되고 형성된 좁은 단부면은 직접 용접될 수 있다.

[0066] 도 6 및 도 7은 금속 튜브(11)의 압착 후 탄소 펠트(23)를 금속 튜브(11) 안으로 도입하는 역할을 하는 집전체

(1)의 또 다른 변형예를 도시하고 있다. 이를 위해, 압착 튜브 섹션(12)을 제조한 후, 예를 들어 절단 또는 밀링에 의해 펀치 에지(16)가 개방되어 스트립 형태의 탄소 펠트(23)가 축방향으로 제거된 펀치 에지(17)를 통해 삽입될 수 있다.

[0067] 집전체(1)의 또 다른 구현예가 도 8 및 도 9에 도시되어 있다. 본 구현예에서, 금속 튜브(11)(도 1에서만 표시됨)의 표면적을 증가시키기 위해 집전체(1)의 압착 튜브 섹션(12)은 중심축(51)에 대해 4개의 반경 방향으로 압착되는데, 이때 이들 4개의 방향 중 2개는 동일선상으로 대향된다. 그 결과, 도 9에 도시되어 있는 바와 같이, 압착 튜브 섹션(12)의 단면은 별 모양이 된다.

[0068] 또 다른 대안적인 단면으로서 상기 별 모양은 3개, 5개, 6개 등으로 갈라진 것일 수 있다(미도시). 비록 도 8에는 도시되어 있지 않지만, 도 11에 도시되어 있는 바와 같이 본 실시예에서는 통공(14)에 금속 다발(15)이 또는 슬릿에 금속 시트가 표면을 더 확대하기 위해 도입될 수 있다.

[0069] 도 10에 도시되어 있는 압착 튜브 섹션(12)의 별 모양의 단면을 생성하기 위한 또 다른 가능성은 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이 먼저 금속 튜브(11)를 별 모양으로 제작하고 이어서 충전 튜브(13)로서 미압착 튜브 섹션을 압착 튜브 섹션(12)에 용접한다. 그 결과, 압착 튜브 섹션(12) 및 원통형 충전 튜브(13)의 서로 다른 단면 형상에 의해 캐소드 과립을 충전하기 위한 4개의 통공(14)이 자동으로 생성되고, 이 경우에는 펀칭할 필요가 없다. Ni/NaCl 과립이 압착 튜브 섹션(12) 내부로 도입되는 것을 방지하기 위해서 집전체(1)의 상부 압착 영역과 하부 개구부를 충분히 작은 갭 치수로 제작하거나 밀봉을 위해 탄소 펠트(23)를 삽입할 수 있다.

[0070] 도 11에 도시되어 있는 실시예에 대응하고 캐소드 챔버(21) 내 축방향으로 유리하게 위치한 집전체(1)의 또 다른 구현예에서, 전기 전도성이 높은 금속으로 제조된 튜브형 본체(금속 튜브(11))를 캐소드 챔버(21)의 충전을 위해 하부 압착 튜브 섹션(12)과 상부 미압착 튜브 섹션인 충전 튜브(13)로 분할한다. 압착 튜브 섹션(12)을 통해 캐소드(2)는 금속 튜브(11) 내부에 있는 2차 전해질 저장소(24)로 들어가지 않고 통공(14)을 통해 캐소드 챔버(21)에 충전될 수 있다. 압착 튜브 섹션(12) 하부에서 금속 튜브(11)의 슬릿을 통해, 주조된 금속 시트로 제조되고 금속 튜브(11)와 용접, 압착 또는 납땜되는 핀(18)이 추가로 삽입될 수 있다. 이때 핀(18)은 연속적일 수 있고, 개별적으로 부착되거나 또는 금속 시트가 내부에서 금속 튜브(11)의 형상에 맞게 조정되어 적어도 2개의 핀(18)을 형성하도록 성형에 의해 제조될 수 있다.

[0071] 도 12에 따른 또 다른 구현예에서, 핀(18)은 굴곡형으로 접철된 금속 시트(19)에 의해서만 형성될 수도 있다.

[0072] 도 12에서 볼 수 있는 바와 같이, 2차 전해질 저장소(24)의 별 모양 또는 파형의 단면 형상은 또한 접철형 금속 시트(19)로부터 형성될 수 있으며, 이후 개방된 충전 튜브(13) 및 압착 튜브 섹션(12)으로 분할된 집전체(1)의 금속 튜브(11)와 용접, 납땜 또는 압착된다. 이를 위해 접철형 시트(19)는 먼저 평형 구조로 제조될 수 있고 이어서 내부에서 예를 들어 튜브형으로 제조된 구조로서 굴곡되고 핀(18)에 연결된다. 하나의 접철형 금속 시트(19) 대신에, 여러 개의 접철형 금속 시트(19)가 성형을 위해 사용될 수도 있다. 형성된 핀(18) 사이의 갭 크기는 캐소드(2)가 2차 전해질 저장소(24) 내로 침투할 수 없을 정도로 충분히 작아야 한다. 생성된 별 모양의 단면 형상의 내부 치수가 금속 튜브(11)의 하부 개구부보다 작거나 큰 경우에도 2차 전해질 저장소(24)에는 여전히 캐소드(2)의 과립이 없어야 하고 나머지 개구부는 예를 들어 적어도 금속 튜브(11)의 하단을 더 압착함으로써 충분히 긴밀하게 밀폐하거나 하나 이상의 탄소 펠트(23)를 도입해야 한다.

[0073] 도 13은 반경 방향 2중 배터리로서 구성되어 있는 전기화학 배터리의 전력을 증가시키기 위한 또 다른 형태를 도시하고 있다. 이 경우, 추가 캐소드(2')의 접촉을 위한 추가 집전체(1')가 하우징(5)과 본 실시예에서는 2중 벽 분리막(3)의 외벽 사이의 공간에 제공되어 있으며, 상기 분리막은 원통형 환형 갭에 애노드(4)용 애노드 챔버(41)를 포함한다. 미압착 금속 튜브(11)(도 13에는 미도시)로서 중심축(51)에 위치해 있는 집전체(1) 외에 추가로 사용되는 집전체(1')는 탄소 펠트(23)를 대체할 수 있는데, 이는 집전체(1')와 하우징(5)의 내벽 사이에 전해질 저장소(24')가 형성되기 때문이고, 동시에 하우징 벽에 대한 추가 캐소드(2')의 과립의 직접 접촉이 방지되지만 집전체(1')를 통해 전기 접촉이 일어남으로써 실제 하우징(5)에 대한 전기화학적 부식 요건이 줄어든다. 마찬가지로 추가 집전체(1')를 구성할 때, 그의 표면은 중심축(51)을 향해 정렬된 접철형 금속 시트(19)를 추가로 부착하거나 금속 시트 스트립이 하우징 형상과 유사한 구조를 가지며 중심축(51)을 향해 정렬된 핀(18)을 형성함으로써 더욱 확대될 수 있다. 추가 집전체(1')를 사용할 때, 예를 들어 니켈 또는 배터리 화학에 따라 니켈 도금된 구리로 제조되고 하우징(5)의 내경보다 작은 직경을 가진 금속 튜브(11)로서 추가 2차 전해질 저장소(24')는 동시에 전기화학적 활성 캐소드(2')가 전기적으로 접촉되고 캐소드(2')의 충전 높이 이상에서는 탄소 펠트(23)가 생략될 수 있도록 제공된다. 하우징(5)의 바닥 영역에 위치해 있는 또 다른 탄소 펠트(23')를 통해 캐소드(2)의 과립이 하우징(5)의 벽에 직접 접촉하는 것이 방지된다. 추가 캐소드 챔버(21')의 외부 영역에 위

치해 있는 추가 집전체(1')는 바닥이 굴곡형인 튜브 대신에 하우징(5)의 바닥 영역에서 굴곡형인 금속 시트 스트립에 의해 형성될 수도 있는데, 상기 추가 집전체는 하우징(5)과 별도의 구성 부품이거나 하우징(5)의 심가공에 의해 일체형으로 제조되는 하우징(5)의 바닥과 직접 연결되어 있기 때문이다(예를 들어 스폿 용접, 납땀). 하우징(5)에 대한 추가 집전체(1')의 접촉 저항을 더욱 감소시키기 위해서 추가 집전체(1')의 개별 금속 시트 스트립은 각각 추가로 굴곡된 다음 하우징(5)의 내벽과 추가로 면접촉할 수 있도록 더 큰 길이로 제조될 수 있다(도면에서는 볼 수 없음). 이와 달리, 배터리의 상부 밀폐 영역에서 집전체(1')를 하우징(5) 또는 밀폐 영역의 다른 부분에 용접하는 것이 가능하다. 집전체(1)의 경우에, 앞서 설명한 바와 같이 모든 변형이 가능하다. 그러나 도 11 및 도 12의 구성을 인용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0074] 본 발명에 의하면, 제조 및 조립이 용이한 단 몇 개의 부품으로부터 전기화학 배터리를 특히 비용 효율적으로 조립할 수 있다. 특히 집전체(1)의 새로운 형태는 배터리를 완전히 조립하고 밀봉 용접한 후에 캐소드(2)의 금속 과립 및 2차 전해질(22)로 배터리를 단순하고 효과적으로 충전할 수 있게 한다. 집전체(1)를 일체형으로 제조할 수 있고 하나의 배터리로부터 후속 배터리를 압착 및 용접된 충전 튜브(13)와 직접 접촉할 수 있기 때문에 접합 공정이 더 이상 필요하지 않고 접촉 저항도 더욱 감소될 수 있다. 집전체(1)는 Ni/NaCl-과립을 위한 별도의 내부 체적에 접근할 수 없지만 2차 전해질(22)을 통해 쉽게 침투할 수 있기 때문에 탄소 펠트(23)의 기능은 2차 전해질 저장소(24)로서 대체될 수 있다. 또한 집전체(1)의 특정 형태의 표면 확대에 의해 캐소드 챔버(21)에서 보다 균일한 반경 방향 전류 분포가 달성된다.

부호의 설명

[0075]

1, 1' (캐소드측) 집전체

11 금속 튜브

12 압착 튜브 섹션

13 충전 튜브/미압착 튜브 섹션

14 천공/통공

15 금속 다발(금속 스트립 또는 와이어로 구성)

16 핀치 예지

17 제거된 핀치 예지

18 핀

19 접철형 금속 시트

2, 2' 캐소드

21, 21' 캐소드 챔버

22 2차 전해질

23, 23' (탄소) 펠트

24, 24' (2차 전해질) 저장소

3 분리막(고체 1차 전해질)

4 애노드

41 애노드 챔버

5 하우징

51 중심축

6 배터리 밀폐부

61 (금속) 캐소드 밀폐부

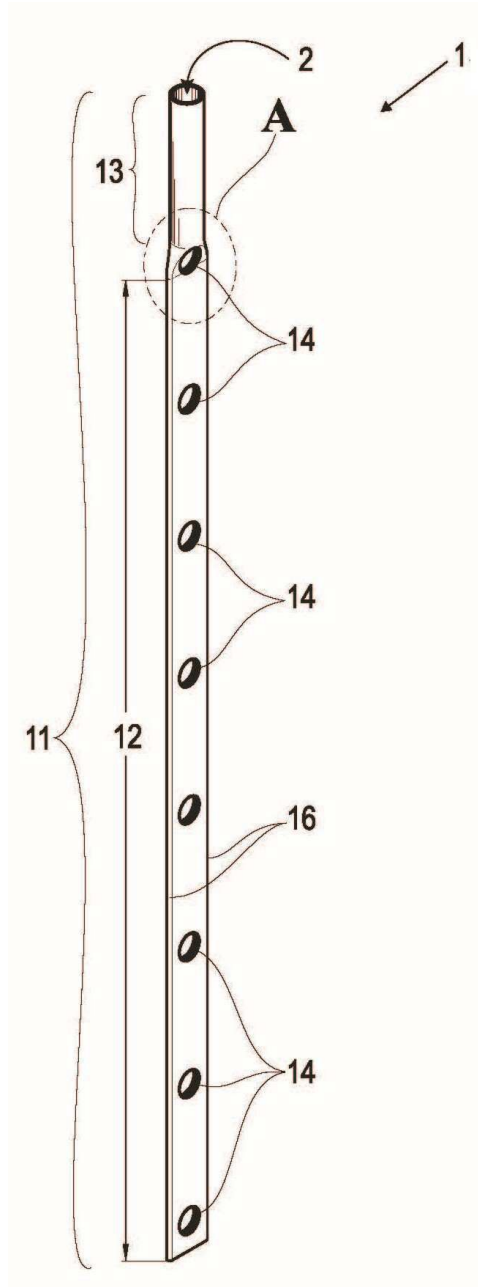
62 금속 시트 반가공재

63 (세라믹) 절연체 집합 링

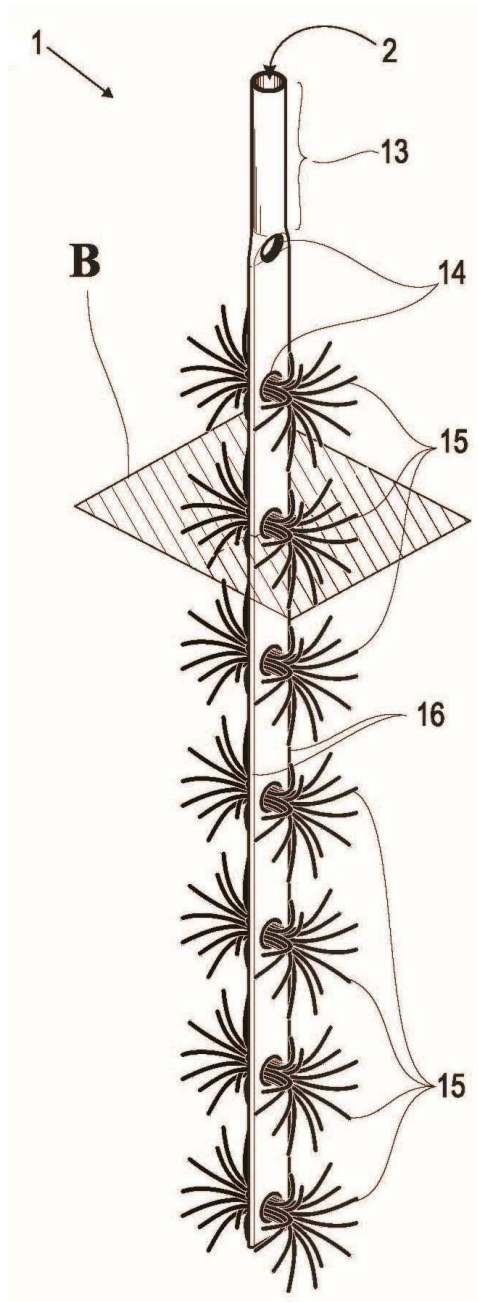
64 애노드 밀폐부

도면

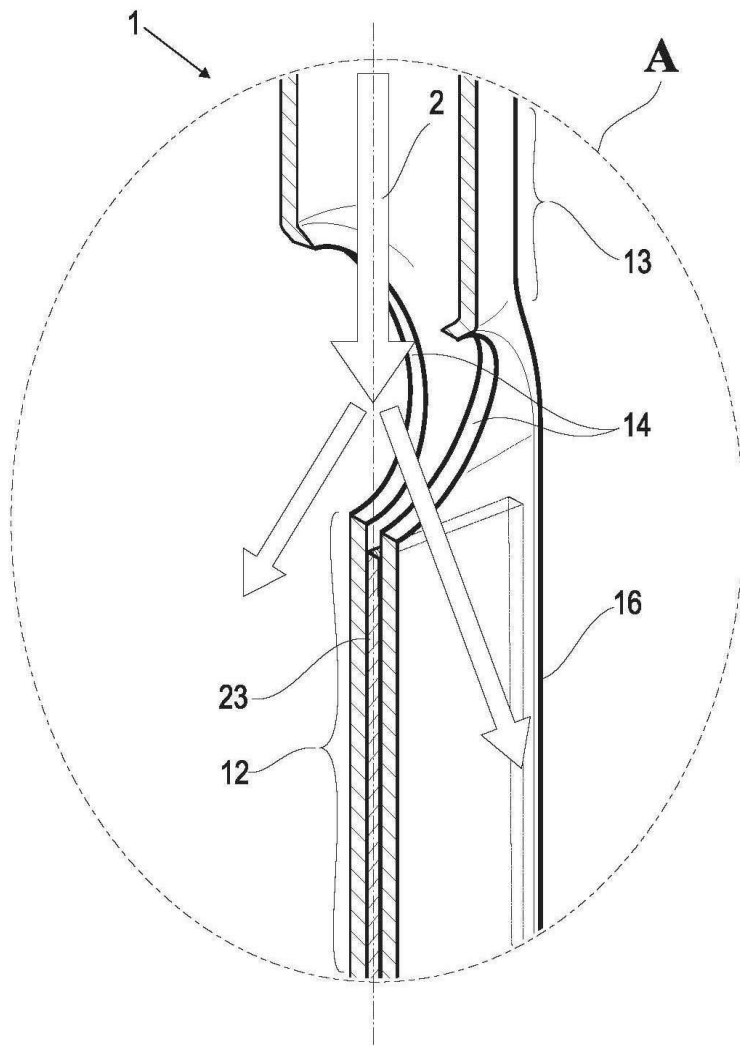
도면1



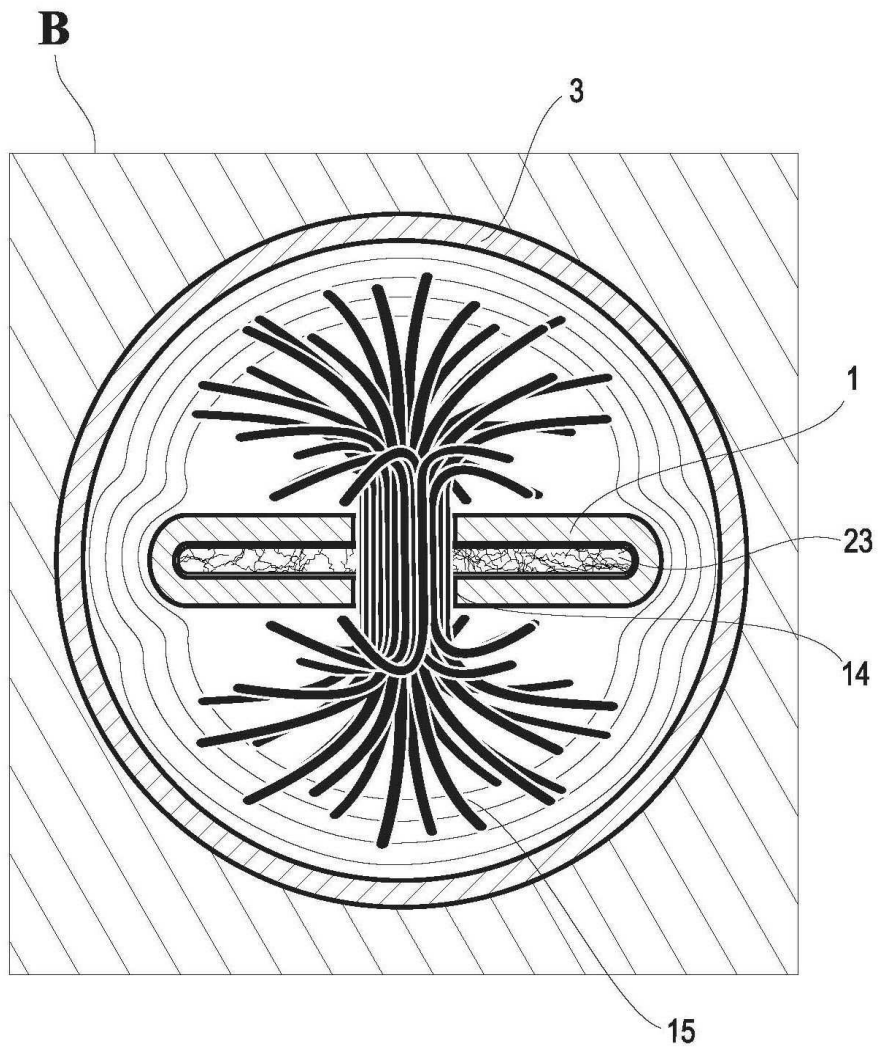
도면2



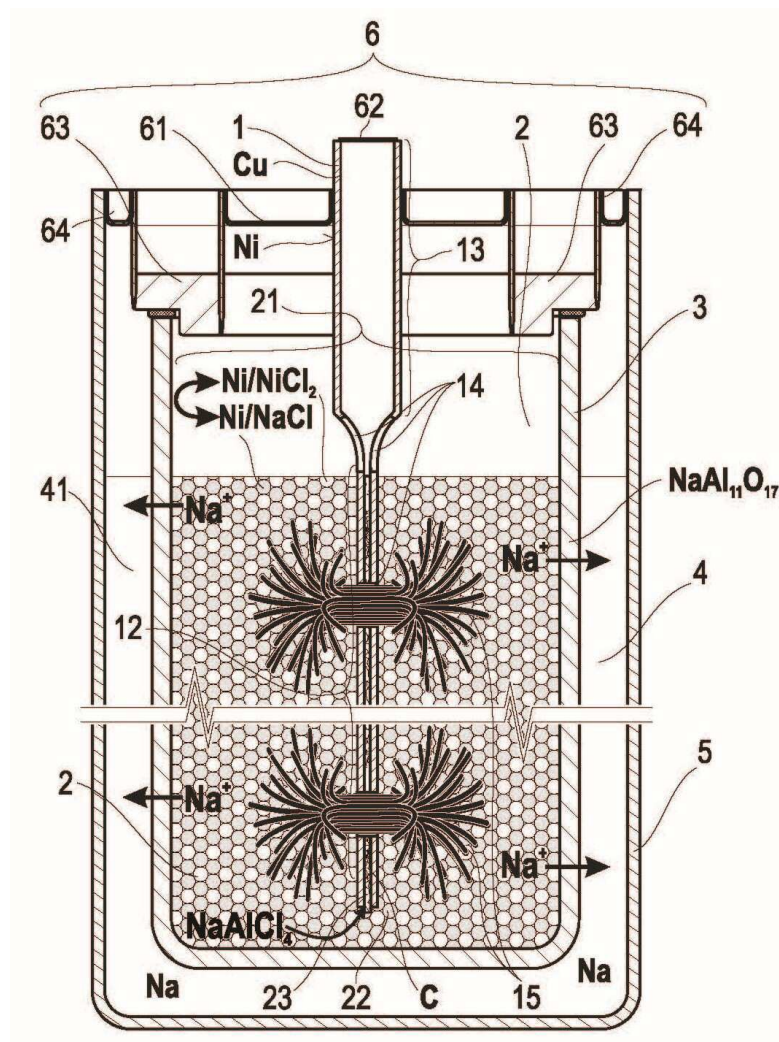
도면3



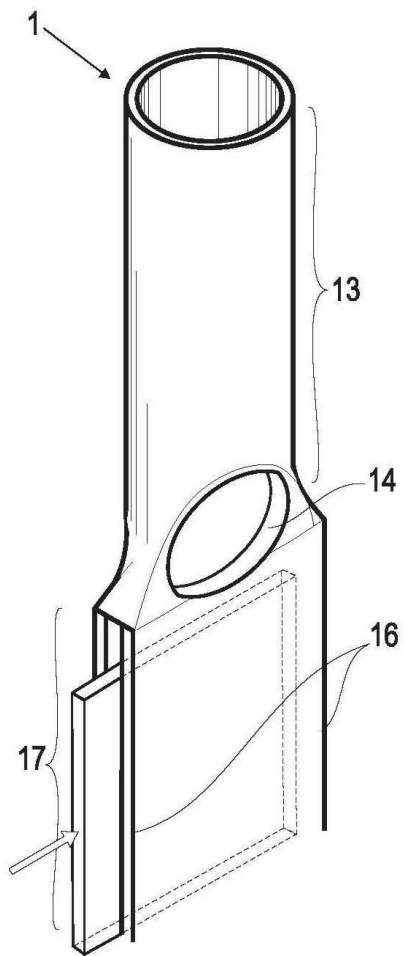
도면4



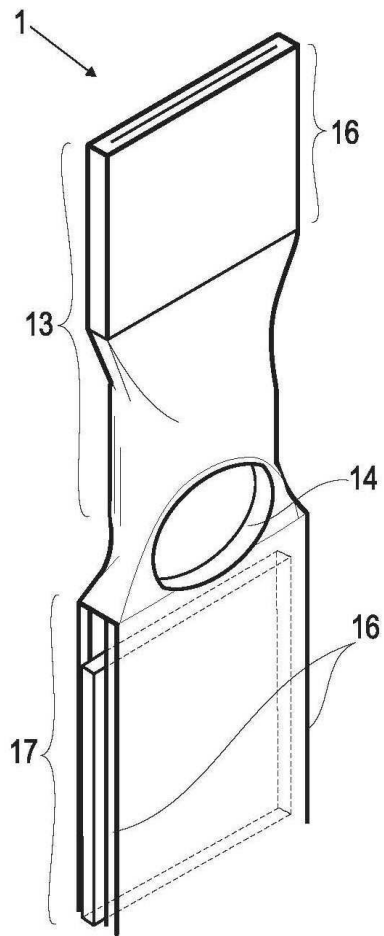
도면5



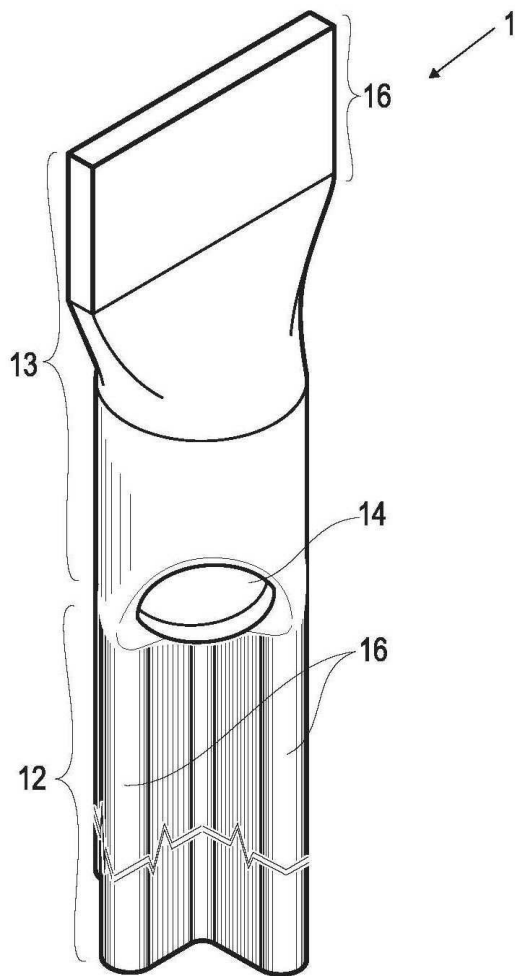
도면6



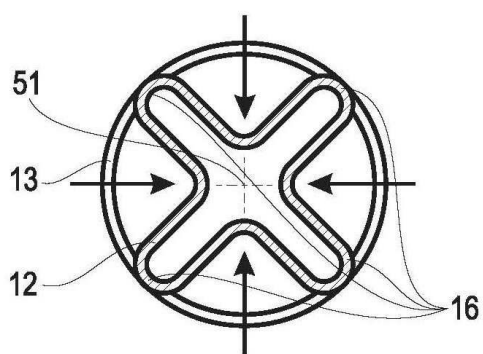
도면7



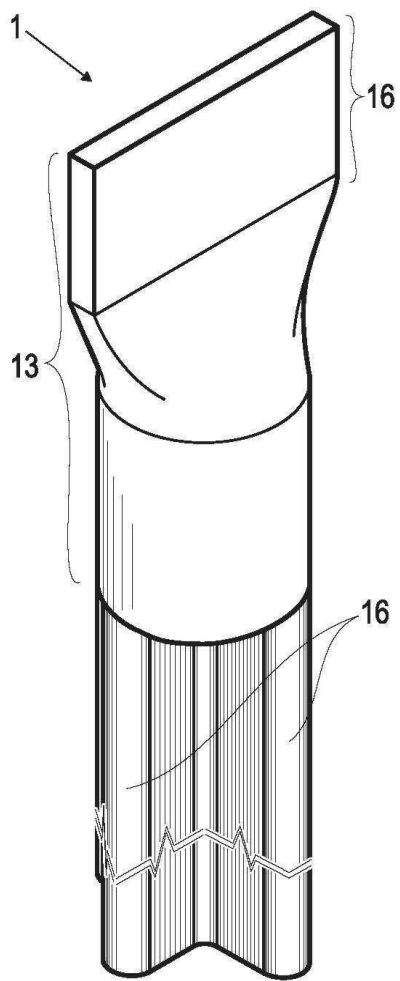
도면8



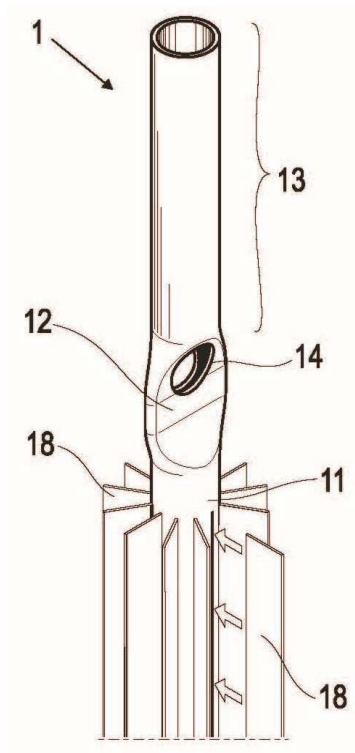
도면9



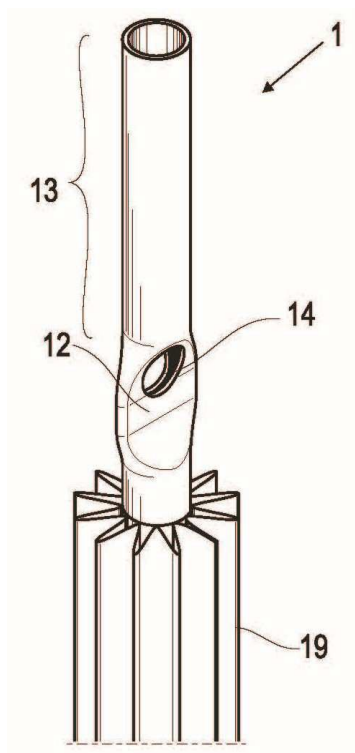
도면10



도면11



도면12



도면 13

