



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0036073
(43) 공개일자 2015년04월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/66</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0585</i> (2010.01) <i>H01M 2/08</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/485</i> (2010.01) <i>H01M 4/58</i> (2015.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/667</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7000962</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년07월03일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년01월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2013/055443</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/013373
 국제공개일자 2014년01월23일</p> <p>(30) 우선권주장
 12 56907 2012년07월17일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인
 폼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너
 지스 엘터네이티브즈
 프랑스, 에프-75015 파리 바띠명 르 뽀낭 데 뒤
 르블랑 25</p> <p>(72) 발명자
 담렌코르트, 장-프랑슈아
 프랑스 에프-38190 라발 마스 데 보졸라
 아우정드레, 엠마뉴엘
 프랑스 에프-38330 몽보노 79 알레 데스 마흐타공
 푸르넬, 프랭크
 프랑스 에프-38190 빌라드-보노 35 알레 데스 오
 르키스 레스 레지덩세 뒤 샤토</p> <p>(74) 대리인
 특허법인필앤은지</p> |
|--|--|

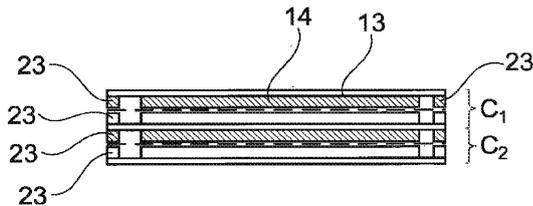
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 밀봉이 개선된 바이폴라 리튬-이온 배터리 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 서로 스택킹되고 각각의 컬렉터(13)가 그 테두리에서 전기 절연 물질로 구성되고 전해질에 함침되는 주변 구역을 형성하는 적어도 하나의 비드(23)를 구비하는 적어도 두 개의 전기화학적 셀들(C1)(C2)을 포함하는 바이폴라 배터리에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 각각의 함침성 벽은 직접 결합, 바이폴라 컬렉터의 비드와 인접 컬렉터의 비드 사이의 양극 결합, 및 바이폴라 컬렉터의 비드에 증착된 금속 또는 공용 금속 합금으로 제조된 층과 인접 컬렉터의 비드에 증착된 금속 또는 공용 금속 합금으로 제조된 층 사이의 공용 결합으로부터 선택된 기법에 의해 얻어진다.

대표도 - 도4h



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 2/08 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/58 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 애노드, 캐소드 및 전해질을 각각 구비하고, 어느 하나가 다른 하나에 스택킹된 적어도 전기 화학적 제1 셀(C1)과 전기화학적 제2 셀(C2);
- 일면은 제1 셀(C)의 리튬 삽입 물질로 제조된 애노드(16)에 의해 덮여지고 반대면은 제2 셀(C2)의 리튬 삽입 물질로 제조된 캐소드(18)에 의해 덮여지고, 각각의 면들의 테두리에서, 제1 셀 또는 제2 셀의 전해질에 대한 함침성 벽의 테두리 구역을 형성하고 셀을 둘러싸는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하는 적어도 하나의 바이폴라 전류 컬렉터(1);
- 바이폴라 전류 컬렉터에 인접하고, 일면은 제1 셀(C1)의 캐소드(18)에 의해 덮여지고, 제1 셀(C1)의 전해질에 대한 함침성 벽의 주변 구역을 테두리에서 형성하는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하는 적어도 하나의 제1 인접 전류 컬렉터(13); 및
- 바이폴라 전류 컬렉터에 인접하고, 일면은 제2 셀(C2)의 애노드(20)에 의해 덮여지고, 제2 셀(C2)의 전해질에 대한 함침성 벽의 주변 구역을 테두리에서 형성하는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하는 적어도 하나의 제2 인접 전류 컬렉터(21)를 구비하고;

각각의 함침성 벽은 분자 결합, 바이폴라 전류 컬렉터의 비드(23)와 인접 전류 컬렉터의 비드(23) 사이의 양극 셀링, 바이폴라 전류 컬렉터의 비드에 증착된 공용점 금속 또는 금속 합금의 층(25)과 인접 전류 컬렉터의 비드에 증착된 공용점 금속 또는 금속 합금의 층(25) 사이의 공용 용융으로부터 선택된 어느 하나의 기법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

각각의 함침성 벽은 바이폴라 분자 결합에 의해 얻어지고, 각각의 비드의 물질은 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 제조되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

각각의 함침성 벽은 양극 셀링에 의해 얻어지고, 각각의 비드의 물질은 붕소로 도핑된 산화알루미늄으로 제조되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

각각의 함침성 벽은 공용 용융에 의해 얻어지고, 각각의 비드의 물질은 산화알루미늄으로 제조되고, 비드에 증착된 층(25)의 물질은 알루미늄으로 제조되고, 인접한 비드에 증착된 층(25)의 물질은 게르마늄으로 제조되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 비드의 두께는 컬렉터의 동일한 면의 전극의 두께와 실질적으로 동일한 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 비드의 두께는 20 내지 70 μ m, 바람직하게, 50 \pm 5 μ m인 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 비드의 폭은 0.1 내지 2cm 사이인 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

n-2개의 바이폴라 전류 컬렉터들, 및 어느 하나는 터미널 전류 컬렉터이고 다른 하나는 다른 터미널 전류 컬렉터인 인접 컬렉터들을 가진 n개의 전기화학적 셀들의 스택을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

애노드들은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 제조되고 캐소드들은 LiFePO_4 로 제조되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 리튬-이온 배터리.

청구항 10

어느 하나가 다른 하나 위에 스택킹되고, 각각 애노드, 캐소드, 및 전해질을 구비하는 전기화학적 제1 셀과 제2 셀의 적어도 어느 하나를 포함하는 바이폴라 배터리의 제조 방법에 있어서,

- a) 제1 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 애노드로 덮여지는 일면과 제2 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 캐소드에 의해 덮여지는 반대면을 가진 바이폴라 전류 컬렉터를 제조하는 단계;
- b) 일면이 제1 셀의 캐소드에 의해 덮여지고 바이폴라 전류 컬렉터에 인접하게 배치될 수 있는 제1 전류 컬렉터를 제조하는 단계;
- c) 일면이 제2 셀의 애노드에 의해 덮여지고 바이폴라 전류 컬렉터에 인접하게 배치될 수 있는 제2 전류 컬렉터를 제조하는 단계;
- d) 캐소드에 의해 또는 애노드에 의해 덮여진 각각의 컬렉터의 각각의 면의 테두리에 전기 절연 물질로 제조된 비드를 증착시키는 단계;
- e) 제1 인접 컬렉터의 캐소드가 바이폴라 전류 컬렉터의 애노드에 면하고 제1 세퍼레이터로부터 분리되어 있고 비드들에 접촉하도록 놓여지고, 제2 인접 컬렉터의 애노드가 바이폴라 전류 컬렉터의 캐소드에 면하고 제2 세퍼레이터로부터 분리되어 있고 비드들에 접촉하도록 놓여지고, 인접하는 2개의 컬렉터들 사이에 세퍼레이터가 개재된 3개의 컬렉터들을 스택킹하는 단계; 및

f) 세퍼레이터들 각각이 전해질에 함침되고, 컬렉터들의 테두리에 접촉된 비드들을 가열시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이폴라 배터리 제조 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

단계 f)의 가열은 컬렉터들의 테두리부들 주위에서 U-모양 가열 용기를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 배터리 제조 방법.

청구항 12

청구항 10 또는 청구항 12에 있어서,

단계 e)의 비드들의 접촉 배치는 주위 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 바이폴라 배터리 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 전극에서 리튬의 삽입(insertion) 또는 분리(disinsertion), 달리 말하면, 인터칼레이션(intercalation)-디인터칼레이션(deintercalation)의 원리에 의해 작동하는 전기화학적 리튬 전지에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 하나의 바이폴라 전류 컬렉터를 구비하는 전기화학적 리튬 전지 또는 바이폴라 배터리에 관한 것이다. 이러한 바이폴라 배터리에 있어서, 바이폴라 컬렉터 또는 바이폴라 전극은 그들의 대향되는 면들의 각각에 지지되고, 2개의 전극 물질들의 어느 하나가 반대 극성을 가지는 구조, 즉, 캐소드(양극)가 그들 면들의 어느 하나에 의해 지지되고, 애노드(양극)가 반대면들의 다른 하나에 의해 지지되는 구조를 가진다.

[0003] 본 발명은 전해질과 관련하여 전기화학적 전지의 씰(seal)이 개선되고, 특히 액체 형태의 전해질과 관련하여 바이폴라 배터리의 씰이 향상되는데 주안점이 있다.

배경 기술

[0004] 종래의 리튬-이온 배터리는 애노드, 캐소드 및 전해질을 구비하는 단일의 전기화학적 셀로 구성되는 단극성(monopolar) 구조이다. 단극성 구조의 배터리는 다음과 같이 다양한 형태가 알려져 있다.

[0005] - 미국 특허 출원 US 2006/0121348에 개시된 원통형 구조.

[0006] - 미국 특허 번호 7,348,098 및 7,338,733에 개시된 프리즘 구조.

[0007] - 미국 특허 출원 US 2008/060189, US 2008/0057392 및 미국 특허 번호 US 7,335,448에 개시된 스택킹 구조.

[0008] 단극성 구조는 와인딩(winding)에 의해 제조된다. 와인딩은 양극 물질(캐소드)이 연속적으로 증착된 전류 컬렉터, 음극 물질(애노드)이 증착된 다른 전류 컬렉터 사이에서 인터칼레이트되는 폴리머 또는 세라믹 재질의 세퍼레이터로 구성된다. 이러한 단극성 구조는 물질의 활성면이 크다는 장점을 가지고 있지만, 사용되는 전극 물질들 사이의 전위차의 단위값으로 전위차가 제한되고, 이것은 스택킹 구조의 경우에도 동일하다.

[0009] 단극성 리튬-이온 배터리의 평균 전위차를 증가시키고 함께 상당한 정도의 에너지 밀도를 유지하기 위하여, 다수의 전기화학적 셀들이 직렬로 구성된 배터리를 제조하는 것이 알려져 있다. 따라서, 이러한 배터리의 구조는 '바이폴라'로 명명된다. 왜냐하면, 그것은 플레이트 형태의 동일한 전류 컬렉터에 지지된 어느 하나의 셀의 캐소드와 인접한 셀의 애노드를 포함하기 때문에, 그 자체가 바이폴라 전극으로 명명된다. 따라서, 바이폴라 배터리의 구조는 단극성 전극 또는 전류 컬렉터를 통해 다수의 단극성 전지의 직렬 연결에 상응하지만, 외부 컨택터

에 의해 직렬로 연결된 단극성 전지와 비교하여 전기 저항이 낮은 장점을 가진다. 그러한 바이폴라 배터리와 관련된 수많은 특허 출원과 특허들은 US 7,279,248, US7,220,516, US 7,320,846, US 7,163,765, WO 03/047,021, WO 2006/061,696, 및 US 7,097,937에 개시되어 있다.

- [0010] 바이폴라 배터리의 다른 장점들은 질량이 작지만 불필요한 공간을 포함하지 않는 것이다.
- [0011] 바이폴라 배터리의 설계의 근본적 어려움은 일반적으로 액체 형태의 전해질이 서로에 대해 완전히 함침할 수 있는 구획(compartment)의 제조이다. 실제로, 밀봉 불량은 이온성 쇼트를 통해 바이폴라 배터리의 오기능을 야기한다.
- [0012] 이것은 하나의 구획으로부터 다른 하나의 구획으로 전해질의 누액을 방지(이온성 단락)하기 위해 바이폴라 리튬-이온 배터리 분야를 취급하는 대부분의 특허 문헌들이 밀봉 또는 실란트에 관심을 갖는다는 사실에 의해 뒷받침된다. 어떤 밀봉 시스템이 사용되더라도, 그것은 다음과 같은 조건을 만족해야 한다.
- [0013] - 예를 들어, 탄산 에틸렌(EC), 디메틸 탄산염(DMC)의 용매 혼합물에서 LiPF₆ 리튬염 용액으로 구성되는 액상 전해질에 화학적 내성을 가져야 한다.
- [0014] - 용이하게 구현되어야 한다. 실제로, 바이폴라 배터리를 형성하는 다양한 요소들의 스택킹 작업 동안, 밀봉의 구현은 실제 생산 라인과 호환성이 있어야만 하고 전극, 세퍼레이터 또는 전해질의 퇴화를 거의 생성시키지 않을 정도의 상대적으로 낮은 온도에서 수행되어야 한다.
- [0015] - 전체적으로 장기적인 밀봉력이 확보되어야 한다.
- [0016] 전술한 특허 출원 또는 특허들 중에서, 미국 특허 번호 US 7,220,516은 바이폴라 컬렉터의 주변에 달라붙은 유연성 접착제 필름(5)(6)을 가진 해결책을 개시하고 있다.
- [0017] 미국 특허 번호 US 7,320,826은 수지(10)에서 컬렉터(4)와 전해질(6)의 코팅에 의한 밀봉 해결책을 개시한다.
- [0018] 미국 특허 번호 US 7,163,765는 바이폴라 컬렉터들 사이에 배치된 혼합 폴리아미드/PP 밀봉층(9)을 가지고, 폴리아미드는 셀로부터 이격된 컬렉터들의 테두리에 직접 용접되는 밀봉 해결책을 개시한다.
- [0019] 미국 특허 번호 US 7,097,027은 불소중합체 내부 배리어(14)(22)가 바이폴라 컬렉터(11)의 테두리에 배치되고, 탄성중합체 외부 프레임(28)(23)이 배리어(14)(22)의 외측에 배치되고, 바이폴라 컬렉터 주변이 컬렉터(11)의 추가적인 탄성중합체 링(15)과 선택적으로 정렬되는 양면 밀봉 해결책을 개시한다.
- [0020] 유럽 특허 출원 EP 2073300은 플레이트의 사이즈가 인접한 서로에 대해 증가되고 간섭 플레이트들 사이에 실링 조인트가 삽입됨으로써 2개의 조인트들이 셀의 스택킹 축들을 따라 서로 반대로 위치된 해결책을 개시한다.
- [0021] 마지막으로, 국제 특허 공개 WO 2011/157751은 폴리머-계열 밀봉 수단이 전류 컬렉터로서 기능하는 금속 그레이트(grate) 또는 슈트와 통합된 해결책을 개시한다.
- [0022] 따라서, 바이폴라 리튬-이온 배터리에서 전해질과 관련한 구획들 사이의 밀봉 개선을 위해 전술한 종래의 해결책들은 다음과 같이 요약될 수 있다.
- [0023] - 바이폴라 전류 컬렉터 또는 플레이트 형태의 바이폴라 전극으로 명명되는 시스템적 실시예,
- [0024] - 플레이트의 테두리에서 다양한 접착제/폴리머 또는 수지의 사용,
- [0025] - 전해질에 대한 추가적인 배리어를 생성하기 위해 바이폴라 전류 컬렉터 플레이트의 형태의 증가,
- [0026] - 폴리머 계열 밀봉 수단과 전류 컬렉터로서 기능하는 금속 그레이트 또는 슈트의 통합.
- [0027] 전술한 모든 밀봉 해결책들은 완전히 만족스러운 것은 아니다. 실제로, 그것들 모두는 바이폴라 배터리의 작동 동안 그리고, 사용 주기 동안 전해질에 대해 낮은 강성을 보여주는 폴리머 또는 수지를 사용한다. 또한, 폴리머를 사용한 해결책의 구현은 특정 온도를 넘어서면 유동하는 경향이 있어서, 배터리 작동 동안 도달하지 않을 것으로 예상되지만 제어가 되지 않을 수 있기 때문에 곤란하다. 결국, 바이폴라 배터리의 제조 과정에서 구획에서 폴리머의 가열 실링은 연속적인 가열 때문에 이미 밀봉된 전기화학적 구획의 밀봉에 열화를 유발시킬 수 있고, 폴리머의 원치않는 유동을 야기할 수도 있다.
- [0028] [참조문헌]

[0029] [1] : 엠. 브루엘, *Electronic Letter*, 31914), P.1201, 1995;

[0030] [2] : 지. 왈리스 및 디. 포메란츠, *Journal of Applied Physics* 40(10) pp 3946-3940.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 본 발명은 진술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 착상된 것으로서, 바이폴라 리튬-이온 배터리, 보다 일반적으로, 전기화학적 리튬 전지에서 전해질 특히, 액체 형태의 전해질과 관련하여 그들 사이의 구획들의 밀봉을 개선하기 위한 것들과는 전혀 다른 해결책을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0032] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면에 따른 리튬-이온 바이폴라 배터리는,

[0033] - 각각 애노드, 캐소드 및 전해질을 구비하고, 어느 하나가 다른 하나에 스택킹된 적어도 전기화학적 제1 및 제2 셀들;

[0034] - 일면은 제1 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 애노드에 의해 덮여지고 반대면은 제2 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 캐소드에 의해 덮여지고, 테두리에서, 각각의 면들에서, 제1 또는 제2 셀들의 전해질에 대한 함침성 벽의 테두리 구역을 형성하는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하고, 동일한 것을 둘러싸는 적어도 하나의 바이폴라 전류 컬렉터;

[0035] - 바이폴라 컬렉터에 인접하고, 일면은 제1 셀의 캐소드에 의해 덮여지고, 그 테두리에서, 제1 셀의 전해질에 대한 함침성 벽의 테두리 구역을 형성하는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하는 적어도 하나의 제1 인접 전류 컬렉터; 및

[0036] - 바이폴라 컬렉터에 인접하고, 일면은 제2 셀의 애노드에 의해 덮여지고, 그 테두리에서, 제2 셀의 전해질에 대한 함침성 벽의 테두리 구역을 형성하는 전기 절연 물질의 적어도 하나의 비드를 구비하는 적어도 하나의 제2 인접 전류 컬렉터를 구비한다.

[0037] 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따르면, 각각의 함침성 벽은 분자 결합, 바이폴라 컬렉터의 비드와 인접 컬렉터의 비드 사이의 양극 실링(anodic sealing), 바이폴라 컬렉터의 비드에 증착된 공용점 금속 또는 금속 합금으로 제조된 층과 인접 컬렉터의 비드에 증착된 공용점 금속 또는 금속 합금으로 제조된 층 사이의 공용 용융으로부터 선택된 기법에 의해 얻어진다.

[0038] 따라서, 본 발명의 제1 대안 실시예에 있어서, 각각의 함침성 벽은 바이폴라 컬렉터의 비드와 인접 컬렉터 사이의 분자 결합에 의해 얻어진다.

[0039] 본 명세서 및 본 발명의 관점에 따른 '분자 결합(molecular bonding)'은 2개의 비드들의 직접 접촉을 통한 분자 접촉, 즉, 접촉력을 얻기 위해 접착제, 또는 저 용점 온도를 가진 폴리머 또는 금속과 같은 특성의 중간 물질을 사용하지 않은 접착을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 마이크로일렉트로닉스 분야에서 이러한 기법의 상세한 내용을 개시하는 참조문헌[1]을 참조할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 측면에 따른 주제는 선행기술에 따른 수지- 또는 폴리머- 계열 밀봉 솔루션의 문제점을 해결한다. 실제로, 우선, 분자 결합은 제어된 방식으로 구현된다. 초기 결합은 바람직하게 주위 온도에서 비드들과 직접 접촉으로 배치된 상태인 반텔발스 형태의 결합을 통해 수행된다. 그 후, 최종 분자 결합은 상대적으로 낮은 온도, 전형적으로 200℃ 이하, 바람직하게 100-200℃ 사이에서 대략 1시간 동안 가열에 의해 강한 공유 결합 형태의 분자 결합을 통해 수행된다. 전기화학적 구획을 위해 이러한 최종 분자 결합이 구현되면, 함침성 벽이 변화될 위험은, 배터리의 다른 구획을 가열하거나 특히 디그레이드 모드(정상 작동 온도 이상의 온도)에서 작동할 수 있을 때 동일한 것을 가열하는 경우에도, 더 이상 존재하지 않는다. 또한, 폴리머와 관계되는 밀봉 솔루션과 달리, 분자 결합은 배터리의 가열에 의해 강화될 것이다.

[0041] 본 발명의 실시예들에 따른 비드들의 전기 절연 물질의 구성요소는, 배터리의 각각의 전기화학적 구획을 위해

두께가 유지될 수 있는 고체이다. 선택된 절연 물질 또는 물질들은 전해질에 대한 높은 내화학적 및 높은 작동 온도에 대한 내성을 보여준다.

[0042] 바람직하게, 본 발명의 제1 대안적 실시예에 따르면, 각각의 비드 물질은 알루미늄으로 알려진 산화알루미늄(Al_2O_3)이다.

[0043] 첫째, 본 발명의 발명자들은 이러한 물질은 본 발명의 실시예들에 따른 바이폴라 배터리에 적용될 수 있는 매우 좋은 전기 절연체라고 믿는다.

[0044] 둘째, 알루미늄이나 바이폴라 배터리의 전류 컬렉터의 구성 금속 물질에 박막 형태로 용이하게 증착될 수 있다. 따라서, 알루미늄 전류 컬렉터의 경우, 물질, 여기서 금속 물질을 향한 고주파수 전기 방전으로 구성되는 코로나 처리는 알루미늄의 박막 표면을 제공한다. 이러한 알루미늄 표면층 그 자체는 증착된 비드를 구성하는 알루미늄 층을 위한 시드(seed) 층으로서 기능한다. 코로나 처리는 자외선 하에서 그리고, 산소 하에서 바람직하게 수행되는 산화처리이다.

[0045] 알루미늄 비드가 증착되면, 비드의 표면에서 Al-OH 결합을 얻기 위해 예컨대, 물, 과산화수소, 희석 알루미늄 혼합물(5:1:1)의 처리에 의해 기능화가 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 2개의 비드들이 Al-OH 결합에 직접 접촉되도록 배치시키면, 바람직하게 주위 온도에서 반델발스 결합의 가장 활성이 강한 결합 중에서 수소 결합에 의해 초기 결합을 생성한다.

[0046] 2개의 비드들 사이의 최종 분자 결합은 고온 바람직하게, 200°C로 가열함에 얻어질 수 있다.

[0047] 본 발명의 제2 대안적 실시예에 있어서, 각각의 함침성 벽은 바이폴라 컬렉터의 비드와 인접 컬렉터 사이의 '양극 실링(anodic sealing)'에 의해 얻어진다. 바람직하게, 이러한 제2 대안적 실시예에 따르면, 각각의 비드 물질은 붕소가 도핑된 금속 산화물 예를 들어, 붕소 또는 ZrO_2 도핑 붕소가 도핑된 알루미늄 또는 이산화 규소(SiO_2)이다.

[0048] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, '양극 실링'은 고온에서 일반적으로 300°C와 400°C 사이에서 2개의 비드들이 접촉되도록 배치시킨 후, 그들 사이에 수백 볼트의 전위차를 인가하는 것을 포함한다. 여기서, 붕소 도판트의 계면까지의 이동은 엄청난 강도의 정전기적 결합을 제공한다. 이러한 기법의 구현의 상세 내용은 참조문헌 [2]로부터 인용된다.

[0049] 본 발명의 제3 대안적 실시예에 있어서, 각각의 비드는 공용점 금속 또는 금속 합금의 층으로 코팅되고, 각각의 함침성 벽은 바이폴라 컬렉터의 비드층과 인접 컬렉터의 비드층 사이의 공용 용융에 의해 얻어진다.

[0050] 본 명세서와 본 발명의 관점에서, '공용 용융(eutectic melting)'은 열압착에 의해 서로에 대해 인가되는 금속 또는 금속 합금의 공용점에서 용융을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0051] 비드들의 거칠기와 평탄도가 분자 결합의 획득을 허용하지 않을 때, 제3 대안적 실시예는 제1 대안적 실시예에 대해 우선적으로 선택된다. 따라서, 예를 들어, 전류 컬렉터가 거칠어서 그 거칠기가 0.5nm이상일 때, 또는 평탄도가 부족할 때, 비드 위에 금속층의 증착이 바람직하다. 제3 대안적 실시예에 따르면, 각각의 비드 물질은 산화알루미늄으로 제조되고 하나의 층의 물질은 알루미늄이고 다른 층 즉, 인접한 비드에 증착되는 층에는 게르마늄이다. 대안적으로, 공용 합금 Si/Au를 형성하기 위해 골드(gold) 층에 면하는 실리콘층이 있을 수 있다. 따라서, 알루미늄 층들의 공용 용융이 그들 사이에 생성되고, 알루미늄은 2개의 인접한 전류 컬렉터들 사이의 전기 절연을 유지시킬 수 있다.

[0052] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, '리튬 삽입 물질로 제조된 전극'은 적어도 하나의 리튬 삽입 물질 및 적어도 하나의 폴리머 바인더를 구비하는 전극을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 선택적으로, 전극은 전자 전도체 예를 들어, 탄소 섬유 또는 카본 블랙을 더 구비할 수 있다.

[0053] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, 특히, 양극의 경우, '리튬 삽입 물질'은 스피넬 구조를 가진 리튬치환된 망간, 라벨라 구조 및 그 혼합물을 가진 리튬치환된 산화물, 여기서 M은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo로부터 선택된 요소를 나타내고, X는 P, Si, Ge, S 및 As로부터 선택된 요소를 나타내며, y, z 및 n은 정수인 $LiMy(XOz)_n$ 화학식의 다중 음이온 프레임워크를 가진 리튬치환된 산화물로부터 선택된 물질을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0054] '리튬 삽입 물질'은 특히, 음극의 경우, 리튬치환되거나 리튬치환되지 않은 티타늄 산화물 예를 들어, $Li_4Ti_5O_{12}$

또는 TiO_2 로부터 선택된 물질을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 보다 구체적으로, 음극 물질은 탄화물, 리튬 치환되지 않은 티타늄 산화물, 그 유도체 및 $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 그 유도체와 같은 리튬치환된 티타늄 산화물 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0055] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, '리튬치환된 유도체'는 x_1 과 y_1 이 각각 0과 0.2 사이이고, M과 N이 각각 Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si 및 Mo로부터 선택되는 화학 요소들인 $Li_{(4-x_1)}M_{x_1}Ti_5O_{12}$ 및 $Li_4Ti_{(5-y_1)}N_{y_1}O_{12}$ 의 화학식의 화합물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0056] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, '리튬치환되지 않은 유도체'는 y_1 이 0 내지 0.2 사이이고, N은 Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si 및 Mo로부터 선택되는 화학요소인 $Ti_{(5-y_1)}N_{y_1}O_{12}$ 를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0057] '바이폴라 전류 컬렉터에 인접한 전류 컬렉터'는 스택에서 바이폴라 전류 컬렉터에 가장 가깝고 다른 바이폴라 전류 컬렉터 또는 스택의 터미널 전류 컬렉터 중 어느 하나일 수 있는 컬렉터를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0058] 바람직하게, 각각의 비드의 두께는 컬렉터의 동일한 면의 전극의 두께와 실질적으로 동일하다.

[0059] 바람직하게, 각각의 비드의 두께는 20 내지 $70\mu m$, 바람직하게 $50\mu m \pm 5\mu m$ 이다.

[0060] 바람직하게, 각각의 비드의 두께는 0.1 내지 2cm이다.

[0061] 일 실시예에 따르면, 바이폴라 배터리는 n개의 전기화학적 셀들의 스택, n-2개의 바이폴라 전류 컬렉터들을 구비하고, 인접한 컬렉터들의 하나는 터미널 전류 컬렉터이고, 인접한 컬렉터들의 다른 하나는 다른 터미널 전류 컬렉터이다.

[0062] 하나의 변형된 실시예에 있어서, 모든 애노드들은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 로 제조되고 캐소드들은 $LiFePO_4$ 로 제조된다.

[0063] 다른 측면에 따른 본 발명의 주제는, 어느 하나가 다른 하나 위에 스택킹되고, 애노드, 캐소드, 및 전해질을 구비하는 적어도 제1 및 제2 전기화학적 셀들을 포함하는 바이폴라 배터리의 제조 방법은,

[0064] a) 일면이 제1 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 애노드로 덮여지고 반대면이 제2 셀의 리튬 삽입 물질로 제조된 캐소드에 의해 덮여지는 바이폴라 전류 컬렉터를 제조하는 단계;

[0065] b) 일면이 제1 셀의 캐소드에 의해 덮여지고 바이폴라 컬렉터에 인접하게 배치될 수 있는 제1 전류 컬렉터를 제조하는 단계;

[0066] c) 일면이 제2 셀의 애노드에 의해 덮여지고 바이폴라 컬렉터에 인접하게 배치될 수 있는 제2 전류 컬렉터를 제조하는 단계;

[0067] d) 캐소드에 의해 또는 애노드에 의해 덮여진 각각의 컬렉터의 각각의 면의 테두리에 전기 절연 물질로 제조된 비드를 증착시키는 단계;

[0068] e) 제1 인접 컬렉터의 캐소드가 바이폴라 컬렉터의 애노드에 면하고, 제1 세퍼레이터로부터 분리되어 있고 그 비드들에 접촉하도록 놓여지고, 제2 인접 컬렉터의 애노드가 바이폴라 컬렉터의 캐소드에 면하고, 제2 세퍼레이터로부터 분리되어 있고, 그 비드들에 접촉하도록 놓여지고, 인접하는 2개의 컬렉터들 사이에 세퍼레이터가 삽입된 3개의 컬렉터들을 스택킹하는 단계; 및

[0069] f) 세퍼레이터들 각각이 전해질에 함침하고, 컬렉터들의 테두리에 접촉하도록 비드들을 가열시키는 단계를 포함한다.

[0070] 본 명세서 및 본 발명의 관점에서, '세퍼레이터'는 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene fluoride:PVDF), 폴리비닐 아세테이트(PVA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌옥사이드(PED), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 또는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 셀룰로스와 같은 폴리올레핀으로부터 선택된 폴리머와 같은 적어도 하나의 폴리머 물질에 의해 형성된 전기 절연체, 이온 전도체를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0071] 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 전해질은 탄산염 및 적어도 하나의 리튬염의 혼합물로 형성된 액체일 수 있다. '리튬염'은 바람직하게 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$ 및 $LiAsF_6$ 로부터 선택된 염을 의미하는 것으로 이해되어

야 한다.

[0072] 대안적으로, 전해질은 하나 또는 그 이상의 리튬-이온-계열 이온성 액체 즉, 주위 온도에서 액체 상태로 되는 성질을 가지고 무기물 또는 유기물 이온들에 배위 착물화된 리튬 양이온들로 구성된 염을 포함할 수 있다. 음이온의 속성에 따르면, 이온성 액체는 친수성 또는 소수성일 수 있다. 이온성 액체의 예들은 트리플루오로메탄술포네이트(CF_3SO_3^-), 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드[(CF_3SO_2) $_2\text{N}$] 및 트리스((트리플루오로메틸)술포닐)메타나이드[(CF_3SO_2) $_3\text{C}$]와 같이, 소수성 이온-계 이온성 액체를 포함한다.

[0073] 단계 f)에 따른 가열은 바람직하게 컬렉터들의 테두리부들 주위에서 U-모양 가열 용기를 사용하여 수행된다.

[0074] 단계 e)에서 비드들을 접촉되게 배치하는 것은 주위 온도에서 수행된다.

도면의 간단한 설명

[0075] 본 발명의 다른 장점과 특징은 첨부된 도면을 참조하여 예시적인 방식으로 기술되는 아래의 상세한 설명을 읽을 때 더 잘 이해될 것이다.

도 1은 선행기술에 따른 바이폴라 리튬 배터리의 개략적 단면도이다.

도 2a는 선행기술에 따른 바이폴라 리튬 배터리에 사용되는 바이폴라 전류 컬렉터의 정면도이다.

도 2b는 선행기술에 따른 바이폴라 리튬 배터리에 사용되는 바이폴라 전류 컬렉터의 단면도이다.

도 3a는 선행기술에 따른 바이폴라 리튬 배터리에 사용되는 다른 바이폴라 전류 컬렉터의 정면도이다.

도 3b는 선행기술에 따른 바이폴라 리튬 배터리에 사용되는 다른 바이폴라 전류 컬렉터의 단면도이다.

도 4a 내지 도 4h는 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 바이폴라 리튬 배터리를 생산하는 여러 가지 단계들을 각각 묘사하는 단면도들이다.

도 5a 및 도 5b는 도 4f 및 도 4h에 개시된 단계들에서 수행되는 분자 결합을 각각 묘사하는 상세도들이다.

도 6a 및 도 6b는 도 5a 및 도 5b에 개시된 밀봉의 다른 대안적 실시예를 나타내는 도면들이다.

명확성을 위하여, 도 1 내지 도 6b를 통해 동일한 참조부호는 선행기술에 따르고, 본 발명에 따른 동일한 바이폴라 배터리 구성요소를 나타내도록 사용되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 특허 출원 WO 03/047021에 개시된 바와 같은 선행기술에 따른 바이폴라 리튬-이온 배터리는 도 1에 도시되어 있다. 이러한 배터리는 상부의 알루미늄 전도성 기재(13)(전류 컬렉터 양극 터미널)과 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 와 같은 양극(positive) 리튬 삽입 물질을 기본으로 하는 활동층(14), 및 하부의 알루미늄 전도성 기재(21)(전류 컬렉터 음극 터미널)과 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 양극(positive) 리튬 삽입 물질을 기본으로 하는 활동층(20)을 구비한다.

[0077] 이러한 배터리 내부에서, 바이폴라 전류 컬렉터로 명명되는 바이폴라 전극(1)은 플레이트 형태의 알루미늄 전도성 기재(10)의 양면에 있는 애노드층(16)과 캐소드층(18)을 구비한다. 하부 전극(20)과 상부 전극(14)은 2개의 세퍼레이터들(15)(19)에 의해 바이폴라 전극(1)으로부터 분리되어 있고, 전해질은 액체 또는 겔 형태로 존재한다. 참조부호 14, 15, 16 및 18, 19, 20에 의해 형성된 2개의 인접한 전기화학적 셀들 사이의 배터리 전해질을 위한 씰(seal)은 모든 전극들과 플레이트(10)의 테두리에 수지 또는 접착제 증착물에 의해 생성되는 조인트(22)에 의해 제공된다.

[0078] 선행기술에 따르고, 전극들을 생산하기 위해 사용되는 리튬 이온 삽입 물질들에 따른 바이폴라 전류 컬렉터(10)는:

[0079] - 어느 하나는 캐소드(11)에 의해 덮여진 일반적으로 알루미늄(10_{Al})으로 제조되고 다른 하나는 애노드(12)로 덮여져서 구리(10_c)로 제조된 두 개의 겹쳐진 플레이트들로 구성되거나(도 2a 및 도 2b),

[0080] - 캐소드(11)에 의해 일면이 덮여지고 애노드(12)에 의해 다른 면이 덮여지고, 알루미늄(10_{Al})으로 일반적으로

제조되는 단일의 플레이트로 구성된다(도 3a 및 도 3b). 선행기술에 따른 바이폴라 배터리의 설계에서 봉착하는 주요한 어려움은 2개의 셀들(C1)(C2) 사이 즉, 도 1의 참조부호 14,15,16 및 18,19,20의 구획들 사이와 같이 서로에 대해 일반적으로 액체 형태의 전해질에 대한 완전한 함침성인 구획들의 제조이다.

[0081] 조인트들(22)의 구현 또는 이것을 얻기 위해 선행기술에 따른 바이폴라 전극의 플레이트들(10)의 증가는 완전히 만족스러운 것은 아니다.

[0082] 결과적으로, 본 발명자들은 작동과 내구성이 강하고 상대적으로 낮은 온도에서 용이하게 구현할 수 있는 전해질, 보다 구체적으로, 액체 전해질에 대한 바이폴라 리튬-이온 배터리의 밀봉을 위한 새로운 해결책을 제공한다.

[0083] 놀랍게도, 본 발명자들은 바이폴라 배터리의 밀봉 조인트를 만들기 위해 분자 결합 기법을 구현하는 것을 생각하였다. 이러한 분자 결합 기법은 마이크로일렉트로닉 분야에서 그 자체가 이미 확실하게 입증되었지만, 그것은 이러한 배터리 분야에서는 2개의 기재 표면들이 직접 접촉시키는 것과 관련된다. 다시 말해, 이러한 분야에서, 그것은 2개의 기재들을 서로 조립하는 것을 의미하고, 전기 절연성 물질로 제조된 비드들을 전도성 물질로 제조된 컬렉터들의 표면에 먼저 부착시킴으로써 조인트를 만들기 위해 이러한 분자 결합 기법을 사용하는 그 어떤 증거도 존재하지 않았다.

[0084] 본 발명의 바람직한 예시적 실시예들에 따른 분자 결합에 의한 실링 수단을 가진 바이폴라 배터리를 제조하는 단계는 도 4a 내지 도 4b를 참조하여 아래에서 상세히 설명한다. 제조되는 배터리는 서로 그 위에 스택킹되고 각각 애노드, 캐소드 및 전해질을 구비하는 2개의 셀들(C1)(C2)을 구비한다. 모든 기재들(10)(13)(21)은 알루미늄으로 제조된다. 모든 애노드들은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 이고 모든 캐소드들은 $LiFePO_4$ 이다. 세퍼레이터들은 모두 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene fluoride:PVDF)과 동일한 물질로 제조된다. 사용된 전해질은 탄산염과 리튬염 $LiPF_6$ 의 혼합물이다.

[0085] 단계 1 내지 단계 6 모두는 주위 온도에서 수행되었다.

[0086] 단계 1 : 일면이 제1 셀(C1)의 캐소드(18)에 의해 덮여지고 반대면이 제2 셀(C2)의 애노드(16)에 의해 덮여진 바이폴라 전류 컬렉터(1)가 제조되었다(도 4a).

[0087] 단계 2 : 일면에 제1 셀(C1)의 애노드(20)에 의해 덮여진 전류 컬렉터(21)가 제조되었다(도 4b).

[0088] 단계 3 : 일면이 제2 셀(C2)의 캐소드(18)에 의해 덮여진 터미널 전류 컬렉터(13)가 제조되었다(도 4c).

[0089] 단계 4 : 캐소드(14 또는 18)에 의해 덮여지거나 애노드(16 또는 20)에 의해 덮여진 각각의 컬렉터의 각각의 면의 테두리에 전기 절연성 물질로 제조된 비드들(23)이 증착되었다. 모든 비드들(23)은 바람직하게 산화알루미늄이고, 50 μ m의 두께(e)를 가진 박층 형태로 증착된 전기 절연 물질로 제조된다. 도 4d에서, 바이폴라 전류 컬렉터(1)는 2개의 면들의 각각 테두리에 알루미늄으로 제조된 비드들(23)을 구비하는 것으로 도시되었다.

[0090] 단계 5 : 제1 세퍼레이터(19)는 제1 터미널 전류 컬렉터(21)의 애노드(20)에 그것을 배치시키는 것에 의해 삽입되었다(도 4e).

[0091] 바이폴라 전류 컬렉터(1)는 비드들(23)을 직접 접촉 배치시켜서 제1 터미널 컬렉터(21)에 스택킹되었다(도 4f). 이러한 직접 접촉 배치는 약한 정전기적 수소 결합을 통해 비드들(23) 사이의 초기 결합을 생성한다.

[0092] 단계 6 : 제2 세퍼레이터(15)는 바이폴라 전류 컬렉터(1)의 애노드에 그것을 배치시키는 것에 의해 삽입되었다(도 4g).

[0093] 제2 터미널 전류 컬렉터(13)는 비드들을 직접 접촉 배치시켜서 바이폴라 컬렉터(1)에 스택킹되었다(도 4h). 이러한 직접 접촉의 배치는 약한 수소 결합을 통해 비드들(23) 사이의 초기 결합을 생성한다.

[0094] 단계 7 : 그 테두리에 2개의 셀들(C1)(C2)을 가진 바이폴라 배터리의 스택을 둘러싸는 U-자형 가열 용기를 사용하여 가열이 수행된다. 이러한 가열은 2개의 비드들(23) 사이에서 만들어진 약한 수소 결합을 공유 결합으로 변환시키는데 사용된다.

[0095] 따라서, 그렇게 해서 모든 비드들(23)에 의해 얻어진 셀(seal)은 전해질에 대해 완벽하다.

[0096] 도 5a 및 도 5b는 제1 터미널 컬렉터(21)와 바이폴라 컬렉터 사이의 분자 결합의 여러 단계들을 도시한다.

[0097] - 알루미늄이나 Al_2O_3 의 비드들이 직접 접촉으로 배치될 때, 약한 수소 결합이 생성된다(도 5a);

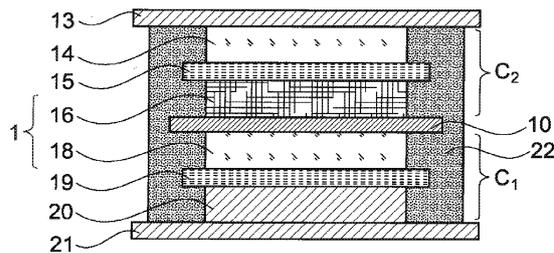
- [0098] - 스택을 둘러싸는 U-자형 용기(24)를 사용하여 가열하는 동안, 앞서 직접 접촉하는 비드들(23) 사이에 강한 공유 결합이 생성된다(도 5b).
- [0099] 본 발명의 다른 대안적 실시예에 따르면, 특히 전류 컬렉터들의 알루미늄 기재들이 거칠거나 미약한 평탄도를 나타낼 때, 게르마늄과 알루미늄의 2개의 층들(25) 사이에는 공유 용융이 가능하고(도 6b), 이러한 층들(25)은 알루미늄이나 Al₂O₃로 제조된 각각의 비드(23)에 먼저 증착되어 있다.
- [0100] 전해질과 관련하여, 전해질은 세퍼레이터에서 폴리머 형태로 또는 함침된 액체 형태로 사용될 수 있다. 세퍼레이터를 활성화시키기 위해, 각각의 세퍼레이터는 조립하는 동안 그것의 통합 전에 함침될 수도 있다. 대안적으로, 조립은 전체 배터리 및 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 셀의 스택킹과 함께 수행된 후, 액체 전해질을 위한 입구 및 2개의 비드들 사이에 배치된 파이프를 통한 연속적인 주입을 위한 입구가 만들어질 수도 있다.
- [0101] 본 발명은 위에서 설명된 예들에만 한정되는 것은 아니며, 예시된 실시예들의 특징들은 특히 설명되지 않은 다양한 변형예들과 결합될 수 있다.
- [0102] 분자 결합에 의한 본 발명의 바람직한 예시적 실시예들에 따른 셀은 2개의 스택킹된 셀을 가진 바이폴라 배터리와 관련하여 설명되었지만, 그것은 n-2개의 바이폴라 컬렉터들과 2개의 터미널 전류 컬렉터들(13)(21)을 구비하여 전술한 단계 1 내지 7을 반복하여 n개의 스택 셀들을 가진 배터리를 생산하는 방식에도 구현될 수 있음은 의심의 여지가 없다.

부호의 설명

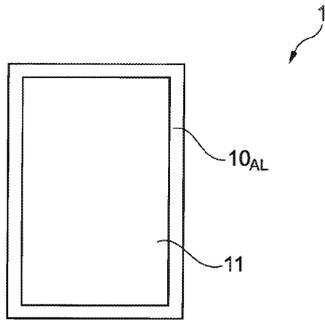
- | | | |
|--------|-----------------|-----------------|
| [0103] | 1...바이폴라 전류 컬렉터 | 13...터미널 전류 컬렉터 |
| | 14,18...캐소드 | 19...제1 세퍼레이터 |
| | 20...애노드 | 21...전류 컬렉터 |
| | 23...비드 | 24...가열 용기 |

도면

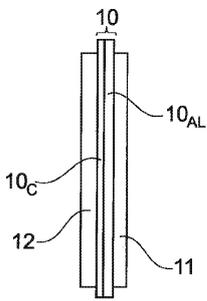
도면1



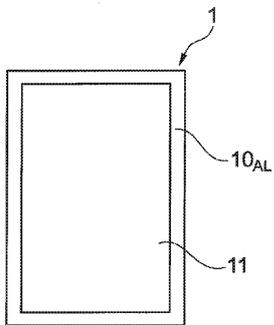
도면2a



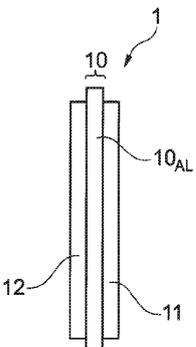
도면2b



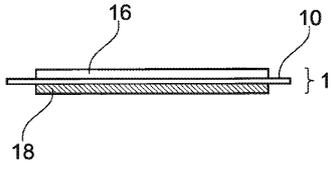
도면3a



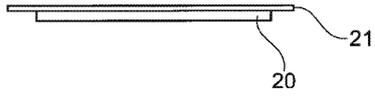
도면3b



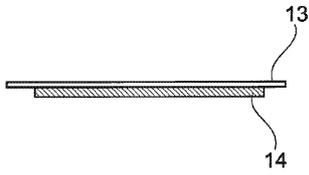
도면4a



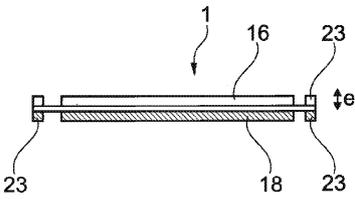
도면4b



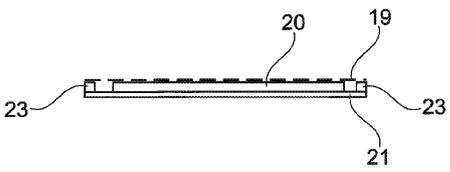
도면4c



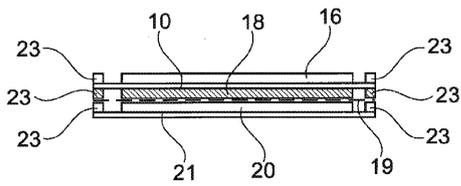
도면4d



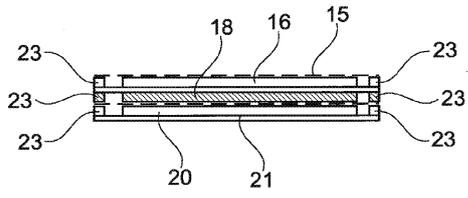
도면4e



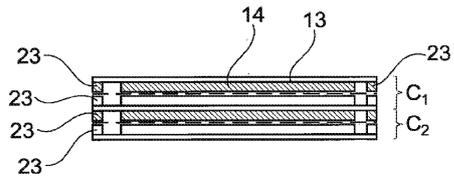
도면4f



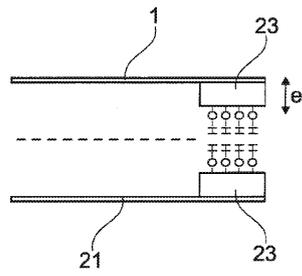
도면4g



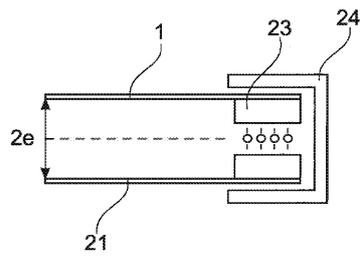
도면4h



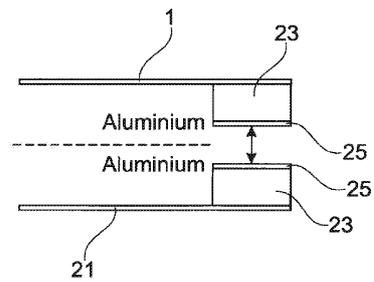
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b

