



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월20일  
(11) 등록번호 10-1889730  
(24) 등록일자 2018년08월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 10/12 (2006.01)  
HO1M 6/14 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7030112
- (22) 출원일자(국제) 2012년04월12일  
심사청구일자 2017년01월10일
- (85) 번역문제출일자 2013년11월13일
- (65) 공개번호 10-2014-0035902
- (43) 공개일자 2014년03월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/DE2012/000383
- (87) 국제공개번호 WO 2012/139553  
국제공개일자 2012년10월18일
- (30) 우선권주장  
10 2011 017 058.8 2011년04월14일 독일(DE)  
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2004207253 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
칼스루헤 인스티투트 뒤어 테호놀로지  
독일 칼스루헤 카이저슈트라쎄 12 (우: 76131)
- (72) 발명자  
플레징, 빌헬름  
독일 76646 브루호잘 암 케르베크 17  
코레르, 로베르트  
독일 76149 카를스루헤 카날베크 93  
프릴, 요하네스  
독일 76185 카를스루헤 글루크슈트라쎄 7
- (74) 대리인  
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 20 항

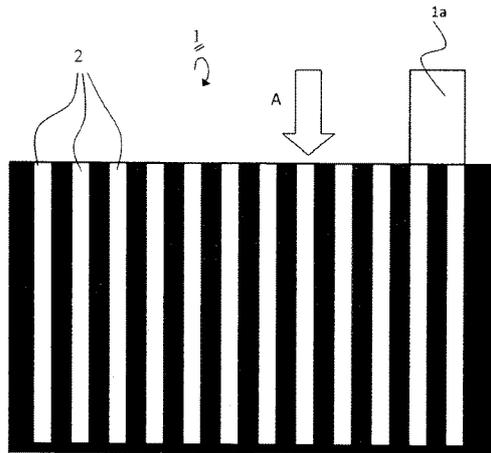
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 전해질 배터리들의 개선

(57) 요약

본 발명은 배터리의 전해질에 인접하고 유체-전도성 채널 구조가 제공된 표면을 갖는 층을 포함하는 전해질 배터리 전극 컴포넌트에 관한 것이다. 이와 관련하여, 유체-전도성 구조가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 범위 및/또는 활성층의 두께의 적어도 50%의 채널 깊이들 갖는 채널들을 포함한다는 것이 관찰된다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

10 2011 018 373.6 2011년04월20일 독일(DE)

10 2011 018 616.6 2011년04월21일 독일(DE)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

활성층을 갖는 전해질 배터리 전극 컴포넌트로서,

상기 활성층은 유체-전도성 채널 구조가 제공되고, 상기 활성층은 상기 배터리 내의 전해질에 인접한 표면을 가지며,

상기 유체-전도성 채널 구조는 30 내지 100 $\mu\text{m}$ 의 채널 폭을 갖고, 상기 활성층의 층 두께의 적어도 70%의 채널 깊이를 갖는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 활성층의 두께는 10 $\mu\text{m}$  보다 큰, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 채널 구조는 적어도 본질적으로 기판까지 연장하는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

다수의 채널들은 서로 나란히 그리고/또는 서로 교차하게 제공되고, 그리고/또는

전해질 유체 유입 위치로부터 분기하는 구조 및/또는 기둥상(column-like) 구조가 형성되어 있고, 상기 전해질 배터리 전극 컴포넌트는 분리막 또는 전극을 구성하는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

다수의 채널들은 서로 나란히 그리고/또는 서로 교차하게 제공되고, 그리고/또는

전해질 유체 유입 위치로부터 분기하는 구조 및/또는 기둥상 구조가 형성되어 있고, 상기 전해질 배터리 전극 컴포넌트는 분리막 또는 전극을 구성하는,

전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 활성층 두께는 10 $\mu\text{m}$  보다 크고, 상기 채널 폭은 적어도 35 $\mu\text{m}$ 인, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 채널 폭은 100  $\mu\text{m}$ 보다 작은, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 채널 폭은 80  $\mu\text{m}$ 보다 작은, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

청구항 9

제 8 항에 있어서,  
상기 채널 폭은 60  $\mu\text{m}$ 보다 작은, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

청구항 10

제 9 항에 있어서,  
상기 전해질 배터리 전극 컴포넌트는 캐소드를 구성하는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

청구항 11

제 6 항에 있어서,  
상기 전해질 배터리 전극 컴포넌트는 박막- 및/또는 분말-기반 전극을 구성하는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

청구항 12

제 11 항에 있어서,  
상기 분말-기반 전극은  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 그래파이트, 및 도핑된 대응 물질들 중 적어도 하나로 구성되는, 전해질 배터리 전극 컴포넌트.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 컴포넌트를 갖는 전해질 배터리.

청구항 14

제 13 항에 있어서,  
무수(anhydrous) 전해질을 갖는, 전해질 배터리.

청구항 15

제 14 항에 있어서,  
상기 무수 전해질은 전도체 염(conductor salt)으로서 리튬 염(lithium salt)을 갖는, 전해질 배터리.

청구항 16

제 15 항에 있어서,  
상기 무수 전해질은,  
상기 전도체 염으로서  $\text{LiPF}_6$ , 및/또는  
에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및/또는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)를 함유하는 용제를 갖는, 전해질 배터리.

청구항 17

제 16 항에 있어서,  
상기 용제는 1:1의 비율로 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트를 함유하는, 전해질 배터리.

청구항 18

제 17 항에 있어서,  
상기 전해질 배터리는 2차 배터리인, 전해질 배터리.

청구항 19

제 6 항 또는 제 12 항에 따른 전해질 배터리 전극 컴포넌트를 갖는 셀.

청구항 20

제 6 항 또는 제 12 항에 따른 전해질 배터리 전극 컴포넌트를 제조하기 위한 방법으로서,

상기 분기하는 구조 및/또는 기동상 구조는 캘린더 롤(calender roll) 및/또는 엠보싱(embossing) 프로세스 및/또는 레이저에 의해 처리되는,

전해질 배터리 전극 컴포넌트를 제조하기 위한 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

*발명의 설명*

*기술 분야*

[0001] 본 발명은 전제부에 청구된 것에 관한 것이고, 이에 따라 에너지 저장 수단의 분야에 관한 것이다.

*배경 기술*

[0002] 모바일 전기 디바이스들, 기계들 및 차량들에 전기 에너지의 양질의 공급을 부여할 수 있도록 하기 위해, 고-성능 에너지 저장 수단들이 요구된다. 이런 에너지 저장 수단에 대한 요구사항들은, 예를 들면, 전기/하이브리드 차량들에 대하여, 새로운 애플리케이션들을 개발할 수 있도록 하기 위한 또는 보다 고성능 장비를 제공할 수 있도록 하기 위한 요망과 함께 증가하고 있다. 에너지 저장 수단들은 전형적으로 재충전 가능한 배터리들이고, 이는 또한 축전지들 또는 2차 셀들로 지칭된다.

[0003] 이론상으로, 배터리들은 2개의 상이한 전극들로 구성되는데, 이들 사이에 전해질이 있다. 리튬 이온 배터리들의 경우, 예를 들면, 하나의 전극, 즉 음 전극은 그래파이트로 형성되는 반면, 양 전극은 리튬 금속 산화물로 형성될 수 있다. 일반적으로, 오랜 기간에 걸쳐 에너지 저장 수단들로부터 큰 전류들을 추출할 수 있는 것이 요망된다. 이를 보장하기 위해, 전극들은 얇게 만들어지고 서로 가까이 배열된다. 전극들 사이에, 특정하게는 특히 낮은 전극 간격(separation)을 갖는 콤팩트한 배터리들의 경우에, 전해질의 이온들에 대한 투과성의 전기 절연 분리막(separator)이 있는데, 이는 내부 단락(short circuit)들을 방지한다.

[0004] 얇은 전극을 형성할 수 있도록 하기 위해, 전극 시작 물질은 분말 형태로 제공될 수 있고, 전극은 필름 캐스팅(film casting)에 의해 이런 시작 물질로부터 생성될 수 있음이 이미 알려져 있다. 필름 캐스팅은 얇고 대면적인 세라믹 필름들의 생산을 위한 주요한 성형 프로세스인데, 여기서 세라믹 분말(여기서는 리튬-함유 세라믹 분말)은 자유-유동성 캐스팅 슬립(free-flowing casting slip)을 부여하기 위해 적합한 물질들(substances) 및 첨가물들의 도움으로 처리된다. 필름 캐스팅 시스템에서, 이런 세라믹 슬립은, 예를 들면, 연속 금속박(metal foil)에 제공(apply)되고, 코팅 바 아래에서 연속적으로 평활화될 수 있다. 이렇게 획득된 슬립 층은

건조되고, 추가로 처리될 수 있다.

- [0005] 이런 전극들의 장점은 고다공성(high porosity)이라는 것인데, 이는 전해질로의 충전 이후에, 전극 물질로부터 전해질로의 전하 캐리어들의 낮은 최대 확산 경로들, 및 이에 따른 배터리의 급속 충전 및 방전을 유도한다.
- [0006] 대응 전극들이 사용되고 있는 배터리의 전기화학 특성들의 개선을 위해, 짧은 UV 레이저 펄스들에 의해, HF 마그네트론 스퍼터링에 의해 생산할 수 있는 바와 같이, 얇은 전극 층들, 예를 들면, 5  $\mu\text{m}$  미만의 두께들을 갖는 층들을 이용하는 제안들이 이미 있었다. 이는 물질 안으로의 추가 원추형 기공들을 도입한다. 이런 콤팩트한 얇은 층들을 통해 전기화학 배터리 특성들에서 달성되는 개선은, 전해질을 향해 물질을 지나는 리튬 이온들의 확산 경로들이 레이저 구조화 때문에 단축된다는 사실에 기인하는데, 이는 배터리 셀의 더 급속한 충전 및 방전을 가능하게 하는 것으로 언급된다.
- [0007] 문헌은 또한, 용어 "3차원 배터리"를 이용한 배터리 특성들의 개선을 위한 박막 전극들의 표면적들의 증가를 설명한다. 이런 맥락에서, 기관의 사전구조화(prestructuring) 및 획득된 기관 구조들 상의 전극들의 차후의 증착의 연구가 이미 있어 왔다. 예를 들면, J. W. LONG 등에 의한 "Three-dimensional Battery Architectures", Chem. Ref. 2004, 104, 4463-4492의 리뷰 논문(review article)에 대한 참조가 이루어질 것이다.
- [0008] 언급된 알려진 기법들에 관하여, R. KOHLER 등에 의한 "Laser annealing of textured thin film cathode material for lithium ion batteries", Laser-based Micro- and Nano-Packaging and Assembly IV, Proceedings of SPIE, Volume 7585, p. 758500-11의 논문에 대한 참조가 먼저 이루어질 것이다. 또한 R. KOHLER 등에 의한 "Laser-assisted structuring and modification of LiCoO<sub>2</sub> thin films", Proceedings of the SPIE (2009), Volume 7202, p. 720207-720207-11의 논문, 및 R. KOHLER 등에 의한 "Patterning and annealing of nano-crystalline LiCoO<sub>2</sub> thin films", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Volume 12, No. 3, March 2010, pages 547-552의 논문에 대한 참조가 이루어질 것이다.
- [0009] 전기화학 컴포넌트들에 대한 필름들 및 이의 생산을 위한 프로세스들에 관하여, 단지 예로서 EP 1 230 708 B1에 대한 참조가 이루어질 것이다.
- [0010] 또한 DE 699 27 556 T2 및 LOIC BAGGETTO 등에 의한 "High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept towards 3D Integration", Advanced Functional Materials 18 (2008), 1057-1066의 논문들, 및 P. G. BRUCE 등에 의한 "Nanomaterials for rechargeable lithium batteries", Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(16), p. 2930-2946의 논문, 및 R. W. HART 등에 의한 "3D Micro Batteries", Electrochemistry Communications 5 (2003), p. 120-123의 논문에 대한 참조가 이루어질 것이다.
- [0011] 고-성능 에너지 저장 수단들의 경우에서의 특정한 문제는 셀의 생산에서 발생한다. 이런 맥락에서, 전해질이 전극들 사이에서 균질하게 분포된다는 것이 보장되어야 한다. 이것이 보장되지 않으면, 이는 전해질이 셀 조립 동안 균질하지 않게 분포됨을 의미하고, 전해질에 의해 젖지 않은 전극의 영역들은 전기 전하의 저장을 위해 이용될 수 없다; 셀은 명시된 용량에 도달하지 않고, 조기에 고장날 수 있다. 셀 생산 동안 균질한 전해질 분포의 달성은 따라서 품질-결정 프로세스 단계이다. 이런 이유 때문에, 종래 기술에 따른 셀의 충전은 셀 패키지와 전극 스택 사이의 공간에서 진공의 교번하는 생성에 의한 다수의 충전 및 몇 시간 동안의 연이은 에이징(aging)을 예상하는 프로세스에서 수행된다. 이런 동작은 유난히(exceptionally) 시간 소모적이며 다양한 수동 동작 단계들과 연관되며 따라서 비용이 많이 든다.
- [0012] 특히, 전해질과 접촉하게 되는 낮은 간극(spacing)을 갖는 대면적 엘리먼트들이 배터리로 도입되는 경우, 배터리의 특성들을 개선할 수 있는 것이 요망된다. 더 특별히, 배타적으로는 아니지만, 분말상(pulverulent) 물질로 형성된, 및/또는 10  $\mu\text{m}$ 보다 큰 활성 물질의 두께를 갖는 전극들의 특성들을 개선하는 것이 요망된다.
- [0013] US 2005/0053833 A1호는 비수성(nonaqueous) 전해질 배터리를 개시하는데, 이 비수성 전해질 배터리의 전극 어레이지먼트(arrangement)는 양 전극 물질이 양 전극 전류 컬렉터의 적어도 하나의 표면에 형성되는 고-밀도 양 전극을 갖고, 이 비수성 전해질 배터리에는, 양 전극과 음 전극 사이에 개재된 분리막이 제공되며, 전극 어레이지먼트가 비수성 전해질로 형성되는 구조가 형성되고, 여기서, 양 전극의 활성 물질층의 활성 물질의 층의 단위 면적당 특정 표면적은 양 전극을 마주하는 음 전극(음 전극과 양 전극 사이에는 분리막이 있음)의 활성 물질층의 단위 면적당 특정 표면적의 0.5 내지 1.0배이다.
- [0014] DE 103 43 535 C5호는 프로파일된 표면을 갖는 리튬-폴리머 배터리들용 분리막을 개시하고, 여기서 분리막은 10

내지 40  $\mu\text{m}$  두께이며, 프로파일된 표면은 3 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 프로파일 깊이를 갖는다.

[0015] DE 10 2006 035 468 A1호는 구조화된 표면을 갖는 전기 에너지 저장 수단을 위해, 더 구체적으로는, 리튬 이온 배터리들을 위해 수정된 전극들의 제공(provision)을 개시한다. 이 경우, 목적은 캐소드 전극을 구조화하는 것이고, 이런 구조화는 라미네이터(laminator)에서의 생산 동안 동시에 달성된다. 캐필러리들(capillaries)이 생산된다. 셀들의 충전 동안, 이런 캐필러리들은 이들 캐필러리 작용의 결과로서, 전해질을 와인딩된(wound) 캐소드 전극들의 중간으로 향해, 즉, 셀의 중간으로 전도하는 것으로 추측된다. 이는 단일 단계에서 리튬 이온 셀들의 충진을 가능하게 한다.

*발명의 내용*

[0016] 본 발명의 목적은 상업용의 신규한 것을 제공하는 것이다. 바람직한 실시예들은 종속 청구항들에서 알 수 있다.

[0017] 이에 따라, 본 발명은 또한, 더 특별하게는, 균질한 그리고 재생할 수 있는 셀 충진을 위한 유체-전도성 구조들의 도입을 통해, 전해질 배터리들의 충전, 조립 및 성능에 대한 유리한 효과를 갖는 생산 프로세스에 관한 것이고, 이런 맥락에서, 다공성 분말상 전극 물질들의 구조화는, 특히 고 충전률 및 방전률로, 전해질 배터리의 순환(cycling) 안정성을 개선하고, 전해질 저장소들의 도입을 통해 셀 수명을 증가시킨다는 것이 논의될 것이다.

본 맥락에서, 우선 설명되는 것은, 배터리의 전해질에 인접하고 표면 구조가 제공되었던 표면을 갖는 전해질 배터리 컴포넌트이다. 이 맥락에서, 셀 충전 동안 전해질 유체 이송을 가속시키기 위해 표면에 유체-전도성 구조가 제공되었다는 것이 예상된다. 따라서, 전극의 전체 영역이 전해질에 의해 적셔지기 때문에, 신뢰성은 추가로 증가한다.

[0018] 삭제

[0019] 더 특별히, 본 발명의 첫 번째 기본 개념에 따라, 배터리의 전해질에 인접하고 유체-전도성 채널 구조가 제공된 표면을 갖는 층을 포함하는 전해질 배터리 전극 컴포넌트가 제안되었는데, 상기 유체-전도성 구조는 상당히 깊었던, 즉 기관 캐리어에 이르기까지(down to) 활성층의 적어도 50%를 초과하는, 보다 바람직하게는 적어도 2/3, 특별히 바람직하게는 적어도 75% 두께의 (즉, 10 내지 200  $\mu\text{m}$  범위의 채널 깊이를 갖는) 채널들로 형성되었다.

[0020] 따라서, 본 발명에 따르면, 유체-전도성 구조는 표면 상에 생성되는데, 이는 액체 전해질에 의한 셀의 충전 동안 처럼 조기에, 전해질을 갖는 분리막과 전극 사이의 공간 또는 전극들의 더 빠르고, 보다 대면적이며, 더 균질한 습윤(wetting)을 초래한다. 장점들은, 전극 및 분리막 중 하나가 유체-전도성 구조들을 따라 그리고 캐필러리 포스(capillary force)들 및 (조절된 표면 에너지를 통한) 습윤 특성들을 통해 전극 물질 또는 분리막의 인접한 구멍들(adjacent porosities)로 가속화되는 액체 이송을 야기하도록 본 발명에 따라 구조화되는 경우, 이미 달성될 수 있다. 본 발명의 구조화는, 배터리 에이징 시간들의 감소를 통해 배터리 생산을 위해 요구되는 처리 시간들의 감소에 기여하는 급속 습윤을 위한 전제조건을 생성하는 것뿐만 아니라, 건조 셀 구역들이 회피되기 때문에 본 발명에 따라 가능하게 되는 더 균질한 습윤을 통해 배터리 성능의 장기(long-term) 개선, 및 그로 인한 수명의 연장을 달성한다. 따라서, 습윤의 균질화를 위해 종래 기술에서 요구되는 몇 시간의 에이징 기간의 단축에도 불구하고, 성능 개선들은 표면 구조를 위한 적합한 기하형상 선택을 통하여 본 발명에 의해 달성된다.

[0021] 실제적인 시험들에서, 최근 사용되는 액체 전해질들과 함께 10 내지 200  $\mu\text{m}$  범위의 채널 폭들 또는 깊이들을 갖는 마이크로채널 구조들이 특히 유리하다는 것이 발견되었다. 전형적으로, 마이크로채널 구조들과 같은 다수의 유체-전도성 구조들은 본 발명에 따른 대면적 전해질 배터리 컴포넌트 상에 제공될 것이다. 이런 채널들 사이의 거리 또는 그밖에 유사한 것은 반드시 정확하게 등거리일 필요가 없다; 그것은 바람직하게는 수 마이크로미터 내지 수 밀리미터의 구역일 것이다. 거리들이 너무 큰 경우, 그렇지 않으면 가능한 본 발명의 이점들은 원하는 그리고 가능한 정도로 생기지 않는다. 거리들이 너무 작은 경우, 하나의 가능한 역효과로는 처리 중에서 기계적 불안정성이 있다. 덧붙여 말하면, 용제로서 1:1의 비율의 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 및 전도성 염(conductive salt)으로서  $\text{LiPF}_6$ 을 사용한 표준 전해질들에 의한 실제 시험들은, 달성 가능한 상승률 이들의 최대치가 액체-전도성 구조들을 통해 50  $\mu\text{m}$ 보다 작거나 같은 전극 물질의 채널 폭에 대하여 달성되는 것을 나타낸다. 그러나, 아마도 분리막들 또는 전극들의 표면 특성들, 및 사용된 전해질들의 특성들에 따라, 상

이한 설계들이 각 경우에 특히 유리하다는 것이 발견될 것이라고 기대될 것이다. 그러나, 특히, 또한 이런 배경과 대조적으로, 100  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만의 채널 폭들이 바람직하다고 여겨지고, 이는 더 바람직하게는 80  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만, 특히 바람직하게는 60  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만이다. 따라서, 주어진 표면-전해질 쌍들에 대한 상승 높이 결정들을 통해 유리한 치수들을 결정할 가능성에 대하여 참조가 이루어질 것이다.

[0022] 본 발명에 따른 깊은 프로파일링은 또한, 종래 기술로부터 이미 알려진 구조들에 비하여 충진을 개선하고, 시간 소모적인 셀들의 열 처리를 특정 정도로 면제(disperse)하는데, 이는 이렇게 하지 않는다면 아마도 전해질 점도들을 낮춤으로써 전극에서의 전해질 습윤의 균질화를 요구한다. 게다가, 활성 물질의 표면-대-체적 비율이 증가하고, 따라서 전해질과 활성 물질 사이의 경계면이 확장되어, 셀들의 전기화학 순환력(cyclability)이 특히 고 충전-방전 전류들에서 개선된다.

[0023] 본 발명의 개선은 또한 아마도, 전기화학 순환 동안, 고체-액체상(고체 전해질 경계면, SEI(solid electrolyte interface))이 형성되며, 이는 전해질 손실들을 초래할 수 있다는 사실에 기인한다. 본 발명의 깊은 유체-전도성 구조들은 활성 물질층의 체적에 의해 비교적 큰 비율에 가까운 전해질 저장소를 제공함으로써 그 결과로서 기인하는 전해질 손실들을 적어도 부분적으로 보상할 수 있고, 아마 동작 중이라도, 물질과 동떨어진 저장소로부터 활성층으로 유동하는 전해질의 더 우수한 분포를 가능하게 한다.

[0024] 게다가, 본 발명의 설계를 통해, 동일한 셀 수명에 대하여 더 높은 충진률 및 방전율을 달성하는 것이 가능하다. 게다가, 또한, 충전 및 방전 중에서 활성 물질의 팽창 및 수축을 각각 초래하는 Li 삽입(intercalation)/탈리(deintercalation) 프로세스들의 결과로 전극 물질들에서 발생하는 기계적 응력들을 감소하는 것이 가능하기 때문에, 셀이 전체로서 고장날 위험이 감소한다. 더 깊은 채널들 때문에 더 낮은 감소된 기계적 응력들은, 층 물질이 출력 전도체로부터 분리될 감소된 확률을 초래하고 그리고 전극 층 내의 균열들의 감소된 형성 및 감소된 확산을 초래하며, 균열들은 전극 층의 활성 입자들 사이의 전기적 전도 경로들을 차단하고 따라서 셀 동작에 대해 매우 적합하지 않기 때문에, 감소된 균열 길이들이 유리하다. 깊은 구조화에 상관없이, 균열들은 종종 활성층의 상부 구역들을 출력 전도체로의 효과적인 전기 연결로부터 분리하기 때문에, 이런 점에서 개선된 특성들이 성립되는 것이 발견되었다. 균열들은 고체 상태와 전해질 사이의 새로운 접촉면들(이는 고체-액체 상의 형성 및 따라서 원하지 않는 전해질 및 활성 물질의 소모를 포함)을 추가적으로 초래하기 때문에, 본 발명의 깊은 유체-전도성 구조들은 균열 형성이 먼저 감소하고, 언급된 바와 같이, 전해질 저장소가 두 번째로 제공된다는 이런 점에서 역효과들에 대한 이중 작용을 갖고, 그래서, 내부 저항의 원하지 않는 점진적인 증가가 발생하지 않거나, 적어도 빠르게 그리고 종래 기술에서 알려진 정도로 발생하지 않으며, 그 결과 셀에서의 증가된 열 응력들은 어느 것도 고려될 필요 없고, 또는 적어도 통상의 정도일 필요도 없고, 열 폭주(thermal runaway)가 해소된다. 따라서, 본 발명의 깊은 구조화는 또한 셀 신뢰성을 개선한다.

[0025] 계층적 구조들의 도입이 아마도 유리할 수 있는데, 이는 특히, 이들이 층 물질로부터의 보다 빠르게 원하는 리튬 삽입 및 탈리 그리고 더 깊은 전극 층들 안팎으로의 리튬의 이송을 개선하기 때문이며, 이는 요구되는 확산 경로 길이들이 단축되어 리튬 확산 단면들이 증가하기 때문에 리튬 확산을 효과적으로 개선한다는 것이 개시될 것이다.

[0026] 특히, 다수의 독립적으로 사용 가능한 전해질 배터리 컴포넌트들을 큰(a large piece of) 구조 물질로부터 획득하기 위해 구조화 다음에 분할이 이어는 경우, 유체-전도성 구조들로서 병렬 채널들을 제공하는 것은 특히 간단하지만, 균질 습윤을 달성하기 위해 매쉬 구조들, 분기 또는 격자 구조들과 같은 기하형상들을 사용하는 것이 또한 가능하다는 것이 언급될 것이다.

[0027] 따라서, 다수의 채널들이 서로에 나란히 제공되거나, 분기 구조 및/또는 기둥-형 구조가 본 발명의 깊은 유체-전도성 구조들에 대해 제공되는 경우 바람직하다. 이는 전해질의 주입이 말하자면, 전형적으로 전-영역 전해질 충전보다 점(point) 또는 모서리(edge)로부터 실시되기 때문에 유리하다. 심지어 사실상 단일 점의 주입의 경우에도, 예를 들면, 잎맥(leaf-vein) 구조 설계에 따른 유체-전도성 구조들의 혈관 같은(vein-like) 분기는 충전 주입에 대하여 수직적으로 그리고 측방으로 양자 모두에서 전극의 전해질 균질화를 개선한다. 또한 이런 구조들이 예를 들면, 엠보싱 롤링(embossing rolling) 또는 레이저 구조화를 통해 직접 도입될 수 있다는 것이 지적될 것이다.

[0028] 그러나, 본 발명은 단순히 유체-전도성 구조들의 잎맥 설계들에 한정되지 않는다는 것이 언급될 것이다. 대신, 임의의 계층적 구조들이 유리하고 바람직할 수 있다.

- [0029] 따라서, 캡필러리 포스 등을 통한 액체 분포의 균질화는 구조 기하형상들의 변형을 통해 제어된 방식으로 확립될 수 있다. 덧붙여 말하면, 전극들 및 분리막 물질의 고유 다공성(intrinsic porosity)이 전체 물질 두께에 걸쳐 표면들을 균질하게 그리고 빠르게 적시는 전해질의 분포를 조장할 수 있다는 것이 언급될 것이다.
- [0030] 전극 물질에서의 채널 구조들; 근접 표면(near-surface) 기둥 구조들; 전극 표면 상의 원뿔 표면 구조들; 전극 표면의 세공(micropore)들의 그룹으로부터의 상이한 구조 기하형상들이 결합되는 경우, 즉, 이 그룹 중에서 적어도 2개의 엘리먼트들이 제어된 구조화를 통해 함께 제공되는 경우가, 특히 바람직하다. 언급된 바와 같이, 채널 구조들은, 이들이 전극들의 빠른 그리고 균질한 습윤을 가능하게 하고, 전해질 저장소로서 기능하며, 진동들에 의해 초래되는 바와 같이, 예컨대 충전-방전 순환 동안, 조립 프로세스를 통해, 이송을 통해, 또는 동작시에 미시적(microscopic) 레벨에서 발생하는 기계적 응력들을 보상하기 때문에 유리하다. 원뿔 표면 구조들은 표면에 더 가까이에서(further near) 전해질 습윤을 개선한다. 기둥 구조들은, 기둥들에 대해 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 바람직한 폭들을 갖는 미시적 치수들 및 통상적으로 1 내지 100의 바람직한 고(high) 종횡비들에 의해, 이들이 충전 또는 방전 중에서 짧은 전류 피크들을 가능하게 하는데 특히 적합하기 때문에, 바람직하다. 미시적 구조들은 추가적으로 균열들의 확산을 특히 효과적으로 방지하고, 심지어 마이크로 스케일(micro scale)에 대한 임계 기계적 응력들을 보상하는데 적합하다. 상술한 그룹 중에서 적어도 2개의 엘리먼트들, 바람직하게는 모든 컴포넌트들의 조합에 의해, 언급된 이점들이 전형적으로 함께 획득될 수 있다. 예를 들면, 기둥들을 도입하기 위해, 적합하다면, 미세다공성(microporosity)을 생성하기 위해, 채널-형상 유체-전도성 구조들을 심지어 혈관들의 방식으로 더 넓은 채널로부터 더 좁은 채널들로 분기하는 유체-전도성 구조로, 표면 가까이에 원뿔 구조들을 제공하는 미세구조들과 함께 중첩하는 것이 또한 가능하다. 미세 기공들(micropores)은 여기서, 추가 전해질이 전극 물질 내에 저장되는 것처럼 기능할 수 있는데, 이는 고체 상태와 전해질 사이의 전기화학 반응 경계면들로의 새로운 전해질의 연속 운반을 보장한다. 500 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 직경들 및 3  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ 의 깊이들을 갖는 미세 기공들이 전형적으로 도입된다. 그것들이 충전 동작 및 습윤을 추가로 개선한다는 것이 언급될 것이다.
- [0031] 본 발명은 특히 저온들에서 사용될 배터리들에 대하여 특히 유리하다. 더 특별히, 본 발명은  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  미만, 바람직하게는  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도들에서 사용되거나 명시되어야 하는 전극 컴포넌트들 또는 전해질 배터리들에 대하여 이용가능하다. 이런 저온들에서, 본 발명은, 점도의 증가에 관하여, 리튬 이온들의 더 불량한 이동도 및 더 불량한 전도도와 같은, 액체 전해질에서의 변화들을 통한 성능 특성들에서의 저하에 효과적으로 대응할 수 있다. 제안된 깊은 구조화는, 특히, 애노드에서 급속 리튬의 증착의 위험이 애노드 결정 구조로부터의 리튬의 불충분하게 급속한 흡수의 결과로서 뚜렷하게 감소하기 때문에, 이를 특히 효율적으로 대응한다. 여기서 특히 효율적인 효과를 갖는 것은, 구조들이 물질 안으로 깊이 들어가는 것 그리고 이 경우이며, 그래서 달성할 수 있는 것은 단지 충전 동작의 습윤의 개선만이 아니며 활성층 안팎으로의 물질 교환이 또한 상당히 조장된다.
- [0032] 특히 바람직한 변형예에서, 본 발명의 깊은 유체-전도성 구조들이 도입되는 활성 전극 물질의 총 두께는 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 일 것이다. 그것은 활성 전극 물질의 총 두께가 40 내지 120  $\mu\text{m}$ 인 경우에 특히 바람직하다. 이런 두께들은 제조 기술에 의해 효과적으로 생산될 수 있고, 통상적으로 요망하는 특성들을 갖는 전해질 배터리들을 생산하기에 적합하다. 유체-전도성 구조들이 이후 이런 두께의 전극 층들로 도입되고, 이들은 전형적으로 전극 층 두께들의 70 내지 100 %이다. 전체 배터리의 생산 중에서 달성할 수 있는 습윤을 위해 사용된 측정치(measure)가 구조화된 전극들에서의 전해질 유체의 최대 상승 높이인 경우, 좁은 채널들의 경우에는, 상승 높이의 개선이 관찰될 수 있고, 이는 물질 제거 깊이에 따라 증가하는 반면, 더 넓은 채널들의 경우에는, 상승 높이는 약 70% 정도까지 선형 방식으로 증가하며, 그 후에 상승 높이의 추가 상승은 물질의 제거 깊이에 의해 평평해지는 것이 발견된다. 상승 높이 특성들의 이런 결정에 의해, 채널 폭들 및 물질 두께들의 주어진 조합들이 최적 채널 깊이들, 즉, 습윤에 대한 최적 깊이들을 결정하는 것이 직접적으로 가능하다. 심지어 상승 높이가 추가의 깊어짐을 통해 임의의 상당한 정도로 거의 상승하지 않더라도, 더 깊은 구조들이 유리할 수 있다는 것이 언급될 것이다. 여기서 하나의 주목할 만한 관찰은 습윤에 관한 추가의 긍정적 영향이 발생한다는 것이다; 또한 동일한 것이 바람직하게는 100  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만, 특히 바람직하게는 80  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만, 훨씬 더 바람직하게는 60  $\mu\text{m}$ 에 이르기까지 또는 그 미만의 채널 폭들에 적용된다. 원하는 효과 또는 원하는 효과 조합에 따라, 상이한 채널 폭들이 선택될 수 있다.
- [0033] 이런 점에서, 총 두께들 > 10  $\mu\text{m}$ 을 사용하는 것이 특히 바람직하다는 것이 언급될 것이다.
- [0034] 본 발명은 또한 안정성 이유들을 위해 엄격하게 준수되어야 하는 (전압) 스위치-오프 상한치를 갖는 전해질 배터리들에 대하여 특히 유리하다. 예를 들면, 자동차 산업에서, 스위치-오프는 (캐소드 물질로서  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 를 갖는

배터리들에 대하여 4.2 볼트와 같은) 특정 부하 전압에서 셀의 과부하를 방지하기 위해, 특정 애플리케이션들에 대해 필요하다. 그러나, 이런 물질은 4.05 볼트 및 4.15 볼트에서 특징적인 충전 전압 플레토들(plateaus)을 갖고, 이에 따라 순환 및 저하의 결과로서, 이러한 전압 플레토에서 더 높은 전압들로 시프트하며, 이는 셀의 서비스 수명을 단축시킨다. 따라서, 심지어 시스템-관련 경계 조건들을 준수와 함께, 본 발명의 구조화는 셀들에 대한 더 많은 수의 순환들을 허용한다. 이는 충전이 상승된 충전률들로 달성될 경우 특히 사실이다. 여기서, 상부 전압 플레토가 4.15 볼트로부터 그것이 4.2 볼트보다 크지 않은 충전의 경우에는 더 이상 사용될 수 없는 그런 정도까지 상향 시프트된다는 것이 종래 기술에서 발생할 수 있다. 따라서, 물질 특성들 및 충전-방전 전압은 단지 더 깊은 구조화를 통해 본 발명에 따라 유사하게 상당히 개선된다.

[0035] 본 발명에 따른 전해질 배터리 컴포넌트는 바람직하게는 분리막 또는 전극, 특히 박막 및/또는 분말-기반 전극, 특히,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 그래파이트, 도핑된 대응 물질들 중 적어도 하나로 구성되는 캐소드일 수 있다는 것이 언급될 것이다.

[0036] 더 특별히, 박막- 및/또는 분말-기반 전극을 구조화하는 것이 본 발명에 따라 가능하다. 현재의, 그러나 비-한정적인 결과들에 따라, 본 발명의 구조화를 위한 분말-기반 전극들의 적합한 전극 물질들은 특히  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 그래파이트, 도핑된 대응 물질들이다.

[0037] 애노드들 및/또는 분리막들이 또한 구조화될 수 있다는 것이 언급될 것이다. 캐소드들 및/또는 애노드들에 대하여 분리막들에 구조화를 제공하는 것이 특히 가능한데, 이 경우에, 애노드들 또는 캐소드들은 본 발명의 깊은 구조화가 제공되는 반면, 분리막들은 유체-전도성 구조들을 갖는 매우 깊은 구조화가 반드시 제공되지 않는다는 것이다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 컴포넌트를 갖는 전해질 배터리에 대한 보호가 청구된다.

[0039] 본 발명의 전해질 배터리는 또한, 보다 특정하게 전도성 염으로서 리튬 염을 갖는 무수(anhydrous) 전해질을 전형적으로 가질 것이고, 그것은 바람직하게는 리튬 이온 배터리이며, 이에 대하여 가능한 전도성 염이 특히  $\text{LiPF}_6$  인 것을 의미한다는 것이 언급될 것이다. 본 발명의 전해질 배터리에 대한 바람직한 용제로서, 특히 1:1 또는 그에 근접한 비율로 에틸렌 카보네이트 및/또는 디메틸 카보네이트를 사용하는 것이 가능하다. 본 발명과 함께 사용하기 위한 실제 시험들에서 적합한 것으로 발견되었던 용제의 사양(specification)은, 단지 이런 물질들로 본 개시물의 제한을 구성하도록 의도되는 것도 또는, 이것이 바람직한 전도성 염, 더 특별히 바람직한 리튬 염의 사양도 아니라는 것이 언급될 것이다. 대신, 본 발명은 종래 기술에서, 특히 교과서들에서 이미 설명된 바와 같이, 다수의 상이한 전도성 염들, 더 특별히 상이한 리튬 염들 및/또는 상이한 용제들 또는 용제 혼합물들과 함께 사용될 수 있다는 것이 지적될 것이다.

[0040] 본 발명의 전해질 배터리 컴포넌트들이 특히 캐스트 필름들을 이용하여 현재 생산되는 바와 같은 대면적 배터리들에서 장점을 제공하는 것은 분명하다. 그러나, 또한 본 발명의 전해질 배터리 컴포넌트들을 포함하는 임의의 다른 전해질 배터리들에 대한 보호가 청구된다. 그것은 전해질 배터리가 분말상의 전극 물질들이 사용되는 리튬 이온 배터리인 경우에 특히 유리하다.

[0041] 이런 분말-기반 전극 물질들이 사용되는 전해질 배터리들의 애플리케이션들로서, 정적 에너지 저장 수단들 및 미래의 자동차용 EV 또는 HEV 에너지 저장 수단에 대한 언급이 이루어질 것이다. 여기서 제안된 구조화는, 특히 큰 전해질 배터리 컴포넌트 면적들이 그 안에서 구조화되어야 하고, 본 발명의 유체-전도성 구조들이 대면적들에 대한 어떤 문제없이 매우 높은 프로세스 속도로 적용될 수 있기 때문에, 이런 배터리들에 대하여 특히 유리하다.

[0042] 본 발명이 구조들을 갖는 표면들을 패시베이션하는데 적합하다는 것이 또한 언급될 것이다. 패시베이션은 구조화와 병렬로 또는 다운스트림 처리 단계에서 달성될 수 있다. 패시베이션을 위하여, ITO, 아연 산화물들 등과 같은 세라믹 산화물들을 사용하는 것이 특히 가능하며, 이를 통해, 활성 물질과 액체 전해질 사이의 경계면을 최적화하는 것이 가능하다; 효과적으로 형성되는 것은 합성 활성 물질-전해질 경계면이다. 본 발명에 의해 가능한 패시베이션은 전해질 배터리의 화학적 저하를 감소시키고, 따라서 이미 언급된 이점들을 더 개선한다. 캘린더링(calendering)에 의해, 엠보싱에 의해 또는 레이저에 의해, 본 발명의 전해질 배터리 컴포넌트를 처리(undertake)하는 것이 바람직하다.

[0043] 전극들 또는 분리막들의 직접 구조화를 위해, 사용된 레이저 빔 소스들은, 예를 들면, Yb:YAG 레이저들 또는 Nd:YAG 레이저들 및/또는 고-주파수 초단파 펄스 레이저들과 같은 고체-상태 레이저들일 수 있다. 이런 점에

대하여, 적합한 전해질 배터리 컴포넌트들을 이용하여, 배터리 시험들에서 우수한 결과들을 재현가능하게 초래했던 시험 셀들 및 파우치 셀(pouch cell)들을 생산하는 것이 가능했다는 것이 언급될 것이다.

[0044] 레이저 구조화의 경우에, 한편으로는 UV 레이저 방사에 의한 구조화가, 그리고 다른 한편으로는 예를 들면, NIR 고체-상태 레이저들에 의한 구조화가 가능하다는 것이 언급될 것이다. UV 레이저 방사에 의해, 박막 물질들 및 분말-기반 물질들 양자 모두가 구조화되는 것이 가능하다는 것이 언급될 것이다.

[0045] 펄스화된 고체-상태 레이저들, 특히 약 1 μm 파장을 갖는 Yb:YAG와 같은 섬유 레이저들의 사용에 의해, 초점 렌즈의 초점을 맞춰, 정의된 물질 제거가 분말상 전극 물질의 처리 동안 달성된다는 것이 더 언급될 것이다. 이런 맥락에서, 레이저 물질 제거 프로세스 동안, 처리된 재료 표면 상에는 임의의 잔해 침전물들이 거의 생기지 않고, 그래서 구조화되지 않은 물질 구역들은 여전히 매우 많이 영향을 받지 않는다는 것이 발견되었다.

[0046] 이 점에서, 심지어 다공성 분말상 전극 물질들의 사용의 경우에도, 예컨대 Yb:YAG 레이저 방사에 의해, 제어된 물질의 제거를 통한, 순환 안정성의 개선은 특히 놀라운 것으로 간주되어야 한다.

[0047] 직접 레이저 구조화는, 레이저 구조화가 전극 물질의 건조를 조장하고, 따라서 그럼에도 불구하고 다운스트림에 후속할 수 있는 종래의 전극 건조 단계들이 감소된 비용들로 수행될 수 있기 때문에, 바람직하게는 전극 물질 층의 형성 직후에 수행된다. 먼저, 레이저 구조화는 물질로 에너지를 도입하며, 에너지 입력은 레이저 펄스 지속기간, 펄스 주파수, 펄스 에너지 밀도 및 파장에 의존한다. 게다가, 확산이 또한 건조 중에서 조장되고, 결과적으로 전체적으로 비용들이 절약되기 때문에, 구조화는 물질로부터 물의 방출(discharge of the water) 및 아마도 전극 물질로부터 용제 잔유물들의 제거를 조장한다.

[0048] 예를 들어, 랜드(land)들의 형태인 표면 구조들이 레이저에 의해 생산되는 경우, 이제 달성할 수 있는 펄스화된 레이저들의 고 펄스율은 물질 표면의 구조화에서 매우 높은 스캔율을 가능하게 하고, 그리고 분말 형태의 물질이 이런 처리 중에서 보존되며, 생산된 채널 구조들의 측면들에서의 구조화는 이온 전도체로서 전해질과 직접 접촉할 수 있는, 기관까지 연장하는 추가 응집물(agglomerate)의 추가 노출을 초래한다는 것이 발견되었기 때문에, 레이저 빔들과 같은 방사 소스들에 의한 직접 구조화가 따라서 가능하고, 높은 프로세스 속도로 수행될 수 있다고 해도, 다른 구조화 프로세스들이 또한 가능하다는 것이 언급될 것이다.

[0049] 예를 들면, 본 발명에 따라, 더 특별히, 넓은 영역에 걸쳐 이미 분산된 전극 물질의 구조화는 캘린더링에 의해 처리될 수 있다. 캘린더링 프로세스 중에서 수행되는(conducted) 물질 채움(compaction)은 이미 대면적 전극들을 위한 생산 프로세스의 일부이다. 특히 유리하게, 이런 프로세스는 예를 들면, 구조화된 캘린더 롤에 의해 이제 본 발명에 따라 달성될 수 있는데, 이 경우, 캘린더 롤 구조는 캘린더링 프로세스에 의해 전극 표면으로 전달되는 선형 구조들을 포함할 수 있다. 따라서, 물질의 채움 및 구조화는 하나의 동일한 프로세스 단계에서 수행될 수 있다.

[0050] 캘린더링 프로세스에서 캘린더 롤에 의한 구조 전달을 위해 필요한 음의(negative) 구조들은 따라서 바람직하게는 캘린더 롤 자체에 제공된다. 예를 들면, 엠보싱 프로세스들이 또한 가능할 것이라고 언급될 것이다. 이들은 다른 구조화 방법들에 더하여 또는 그 대신에 사용될 수 있다.

[0051] 전해질 배터리 컴포넌트들 및 셀들 및 그것들을 사용하는 전해질 배터리들에 대한 보호에 더하여, 따라서 전해질 배터리 컴포넌트들을 생산하기 위한 프로세스에 대한 보호가 또한 청구되는데, 이 프로세스에서 전해질 유체-전도성 구조는 바람직하게는 캘린더 롤에 의해 및/또는 엠보싱 프로세스에 의해 및/또는 레이저에 의해 구조화함으로써 적용된다.

[0052] 본 발명은 종래의 필름 캐스팅에 의해 현재 생산되고 있는 바와 같이, 그것이 대면적 배터리들을 위해 사용되는 경우, 특히 이점들을 제공하고, 특성들의 개선은 본 발명의 구조화, 특히 레이저 구조화를 통해 가능하다는 것이 언급될 것이다. 리튬 이온 배터리들과 같은 배터리들에 대한 전극 물질들에 대한 활용의 개선은 분말상 전극 물질의 직접 구조화의 가능성으로 인해, 채널들을 갖거나 또는 선택적으로는, 적절하게 배열되고 성형된 기둥들을 갖는 표면 구조들에 의해 개선될 수 있다는 것이 또한 언급될 것이다.

[0053] 본 발명은 이하 단지 예로서 도면에 의해 도시된다.

*도면의 간단한 설명*

[0054] 도 1은 구조화된 전극의 개략적 다이어그램이고;

도 2는 좌측에 구조화되지 않은 전극 물질을, 우측에는 상세한 확대를 갖는(아래) 구조화된 전극을 도시하는 전

극 물질이며;

도 3은 좌측의 종래 기술에 따른 구조화되지 않은 전극 상에 그리고 우측의 본 발명에 따라 구조화된 전극 상에 드롭방식(dropwise) 전해질 도포 후 전해질 분포의 개략적 다이어그램이고;

도 4는 도 3의 도식에 따라, 좌측의 종래 기술에 따른 구조화되지 않은 전극 표면 그리고 우측의 구조화된 전극 표면의 표면에 한 방울의 전해질 액체의 도포 직후 전해질 액체의 분포이며;

도 5a는 캐스트 전극 물질로 도입된 구조의 채널 폭의 함수로서 전극 표면상에서 전해질의 상승 높이이고;

도 5b는 100  $\mu\text{m}$ (도 5c) 및 45  $\mu\text{m}$ (도 5d)의 상이한 깊이들 및 채널 폭들로 통합된 채널들에 대한 상승 높이들을 갖는 도 5a의 다이어그램이며;

도 5c 및 도 5d는 상이한 폭의 채널들에 대하여 상이한 물질 제거 깊이들에 대한 상대 상승 높이들이고;

도 6은 다양한 유체-전도성 구조들에 대한 순환의 수의 함수로서 mAh/g 단위의 방전 용량이며;

도 7은 계층적 일맥 채널 어레이먼트에서 점(point) 공급 경우의 전극 분포이다.

*발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0055] 도 1에서, 일반적으로 1로 표시된 전해질 배터리 컴포넌트(1)는, 전해질 배터리를 위해 의도된 전극으로서 그 자체가 알려진 필름 캐스팅 프로세스에 의해 분말상 물질로 형성된다. 전해질 배터리 컴포넌트의 표면(2)에는, 유체-전도성 구조로서, 전해질 배터리 셀이 배터리 생산 동안 액체 전해질로 충전되는 경우, 화살표 A로 표시된, 도면의 상부의 충전 위치로부터의 전해질 유체 이송을 가속화할 수 있는 표면 구조(2)가 제공된다.

[0056] 이 경우에서, 전극(1)은 따라서 분말-기반 전극이고, 사용 가능한 분말은, 예를 들면,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 그래파이트, 및 도핑된 적합한 물질들 중 적어도 하나이다. 층 물질은 그 자체가 알려진 방식으로 출력 전도체(1a)를 갖는 기관 캐리어 상에 배치된다.

[0057] 리튬 이온 배터리에 사용된 액체 전해질은 전도성 염으로서 리튬 염, 특히  $\text{LiPF}_6$ , 및 1:1 비율의 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 기반 용제를 포함하는 전해질일 수 있다. 전극에서의 본 발명의 채널 구조들, 및 전극들 및 또한, 선택적으로, (도시되지 않은) 본 발명에 따라 구조화된 분리막들에서의 선택적으로 대응하는 채널 구조들을 제외하고, 전극(1)이 형성된 배터리는 그렇지 않으면 종래의 것이며, 전극 물질들에 대해서도 전해질에 대해서도 아닌 예로서 명시된 물질들로 한정되지 않는다.

[0058] 도 1에서 단지 개략적으로 나타낸 채널 구조들은, 도 5를 참조하여 앞으로 설명될 바와 같이, 바람직하게는 40 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 폭을 가지며, 정확하게 이들 값들로 제한되는 것은 아니다.

[0059] 도시된 작동 예에서, 그 자체가 관례적으로 생산된 전극들에, 본 발명에 따라 도입되는 본 발명의 유체-전도성 구조들은, 정의된 물질 제거가 고체-상태 광섬유 레이저의 초점 렌즈의 초점을 맞춰 야기되는 전극 표면에 걸친 레이저 빔의 이런 높은 스캔율의 선택으로, 약 1  $\mu\text{m}$ 의 레이저 파장 및 적합한 에너지의 펄스화된 Yb:YAG 고체-상태 섬유 레이저에 의한 조사(irradiation)에 의해 생산된다.

[0060] 도 2는 먼저 본 발명의 유체-전도성 구조들이 제공된 전극 표면의 표면과 비교하여 구조화되지 않은 전극 물질의 전자 현미경 사진을 도시한다. 임의의 잔해 침전물들이 레이저 물질 제거 프로세스 동안 물질 표면 상에 거의 생기지 않고, 그래서 구조화되지 않은 물질 구역들을 실질적으로 영향을 받지 않게 두는 것이 가능하다는 것이 발견된다.

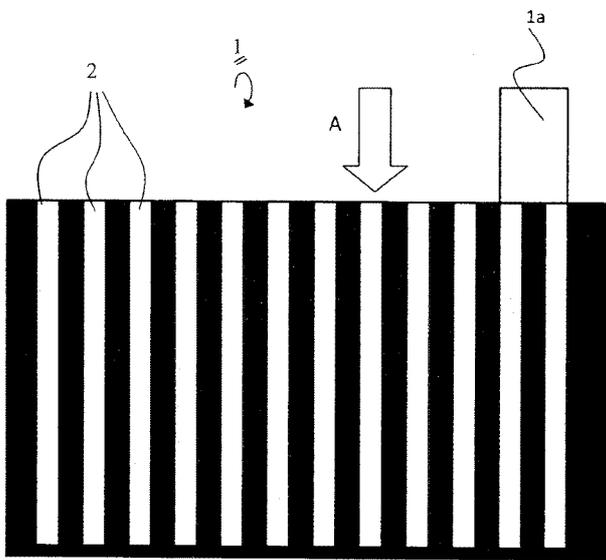
[0061] 설명된 바와 같은 본 발명의 유체-전도성 구조가 도입되는 전극은 이제 본 발명의 유체-전도성 구조가 제공되지 않은 전극과 비교될 것이다. 비교를 위해, 리튬 이온 배터리들에 대하여 사용된 바와 같은 그리고 위에서 명시된 바와 같은 통상의 전해질은 드롭방식으로 전극들에 도포되고, 전극 상의 유체의 분포가 도포 동안 및 그 직후에 관찰된다. 대응하는 결과가 도 3에 개략적으로 도시된다.

[0062] 본 발명의 유체-전도성 구조를 갖는 전극 및 구조화되지 않은 전극으로의 드롭 방식 도포의 비교는, 여기서, 채널 구조들의 형태인 본 발명의 유체-전도성 구조는, 액체 전달이 채널 구조들을 따라 구조화되지 않은 전극 표면상의 분포에 비하여 더 특별히 매우 급속하게 진행되는 전해질 분포에 대한 영향력을 가지며, 액체 전해질에 의해 전극의 급속한 습윤을 먼저 관찰하고, 게다가 두 번째로, 더 균질한 습윤을 관찰하는 것이 가능하다는 것을 나타낸다.

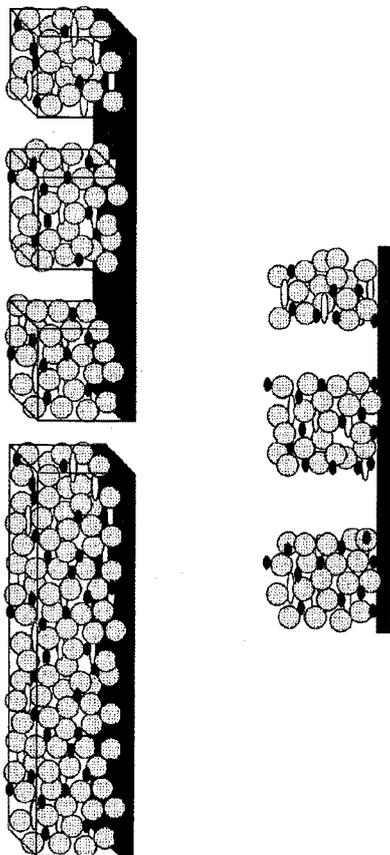
- [0063] 실제로, 개선된 식별성(discernibility)을 위해 도 3에서 단지 개략적으로 도시된 상황에 대하여, 전해질의 특정한 액적(droplet) 체적을 갖는 전극 물질들에 대한 습윤 실험들에서, 액적이 전극들에 접촉한 직후, 예를 들면, 사진들에 의해 검출할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 유체-전도성 구조가 제공된 전극 상에서의 액적 접촉은 구조화되지 않은 전극 상에서보다 상당히 더 균질한 그리고 더 빠른 습윤을 초래한다는 것이 발견된다.
- [0064] 채널 폭들이 특히 유리하다는 것이 발견되는 것을 수량화하기 위해, 이후 상이한 폭들의 채널들이 유체-전도성 구조들로서 전극 물질 샘플들로 도입되었고, 상술한 전해질의 상승 높이가 주어진 제한 시간 내에서 결정되었다. 채널 폭의 함수로서 달성할 수 있는 상승 높이가 도 5에 도시된다. 최대 상승 높이가 약 50  $\mu\text{m}$  채널 폭의 구역에서 달성되는 것, 즉, 특히 유리한 유체-전도성 특성들이 획득된다는 것이 발견된다.
- [0065] 동시에, 활성 전극 층이 적절하게 깊은 구조로, 즉, 실질적으로 또는 완전히 제거되는 경우, 특히 높은 상승 높이들이 달성되었다는 것을 수량화하는 것이 가능하다. 이는 100  $\mu\text{m}$ 의 활성 전극 물질의 층 두께에 대하여 도 5b, 도 5c, 도 5d에 도시된다. 전형적인 전해질 액체들의 경우에 적절한(adequate) 상승 높이 및 연관된 점도들의 얻기 위해, 채널 폭은 바람직하게는 적어도 약 35 내지 40  $\mu\text{m}$ 로, 심각하게 낮지 않아야 한다는 것을 먼저 알 수 있다. 게다가, 높은 상대적인 층 제거, 즉, 더 특별히, 기관에 이르기까지의 제거는 특히 높은 상승 높이들을 초래하는 반면, 단지 낮은 상승 높이들은 상대적으로 낮은 층 제거의 경우에 달성되는 것이 도 5a로부터 분명하고, 도 5a에서 개별 점들은 상이한 깊이의 물질 제거에 대하여 그려진다. 이는 먼저 약 100  $\mu\text{m}$  및 두 번째로 약 45  $\mu\text{m}$ 의 채널 폭의 상이한 채널 폭 범위들에 대하여 도 5c 및 도 5d에서 대응하는 데이터로 도시된다. 약 35 내지 60  $\mu\text{m}$ 의 채널 폭들을 선택하는 것이 유체 분포에 대하여 바람직하지만, 더 큰 채널 폭들은 아마도 상당히 바람직할 수 있다. 이들은 먼저 셀의 동작시 이용 가능한 전해질의 저장소를 증가시키고, 게다가 그들은 계층적 구조화 또는 혈관과 같은 유체-전도성 구조들이 선택되는 경우 유리하다. 이것의 일 예가 도 7에 도시되고, 화살표들은 충전 또는 적하점(dripping point)으로부터 떨어진 유체 분포를 도시한다.
- [0066] 도 5의 컴필레이션(compilation)을 위해 연구되었던 전극 물질의 유체-전도성 구조들은, 비교적 휘발성인 유기 용제들의 제거를 위한 첫 번째 부분적 건조 동작 다음에 캘린더링 및 물을 제거하기 위한 연이은 추가 건조가 이어지는 제조 시퀀스의 선택과 함께, 캘린더링에 의해 생산되었다는 것이 언급될 것이다. 연구된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  물질의 다공성은 약 20%이었다.
- [0067] 그 다음, 실험들이 도 6에 도시된 바와 같이, 상이한 유체-전도성 구조들로 처리되었다. 도 6은 상이한 C 레이 트들로의 순환(전체로 약 250 순환이 도시됨) 후에 달성될 수 있는, 전극 물질에 대한  $\text{mAh/g}$  단위의 방전 용량을 도시한다. 순환의 수가 증가함에 따라, 본 발명의 깊은 유체-전도성 구조들을 통해, 구조화되지 않은 물질의 것보다 큰 방전 용량이 규칙적으로 포함되는 것이 분명하다.
- [0068] 부가적으로, 구조화는 먼저, 통상(regularly) 방전 용량들이 구조화되지 않은 표면에 의해 달성 가능한 방전 용량들을 능가하는(above) 효과를 초래한다는 것이 분명하다. 추가로, 메쉬 구조화와 같은 구조화의 적합한 선택을 통해, 방전 용량들이 훨씬 더 향상될 수 있다는 것이 분명하다.
- [0069] 전형적으로, 일반적으로 다공성 층 물질이 기관에 약 100  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도포된다.
- [0070] 이는 종래 기술에서 요구된 값비싼 셀 저장, 진공 프로세스들, 및 시간 소모적인 셀들의 다운스트림 열 처리(이는 전해질 점도를 낮춤으로써 전극의 전해질 습윤의 균질화를 위해 요구됨)를 면제하는 것이 가능하게 한다. 본 발명의 추가 장점으로는 활성 물질의 표면-대-체적 비의 증가, 및 증가된 전해질-활성 물질 경계면의 생성, 및 특히 높은 충전/방전 전류들에서 결과로 초래된 셀들의 개선된 전기화학 순환력(cyclability)이 있다.

도면

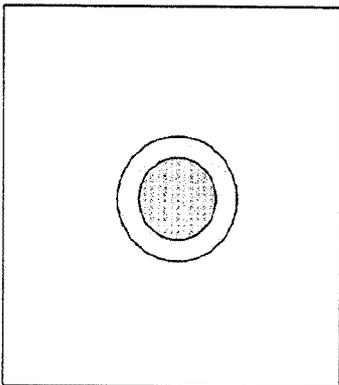
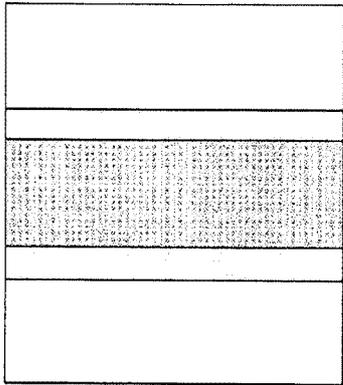
도면1



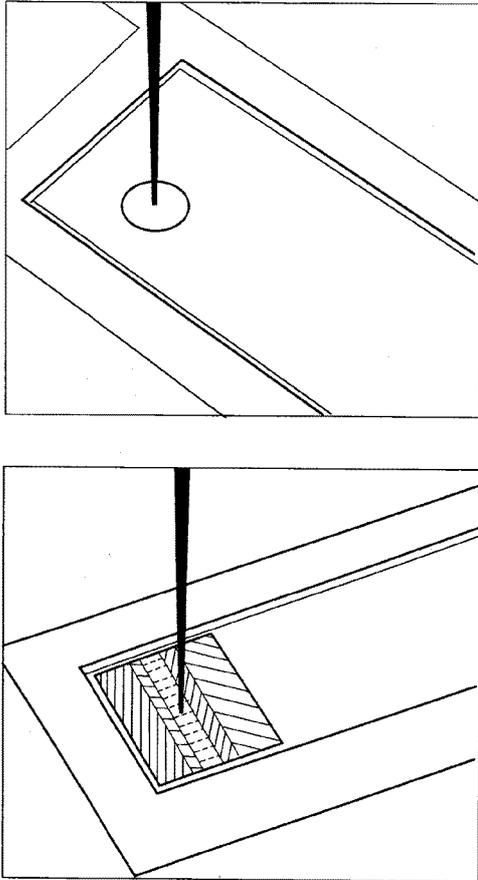
도면2



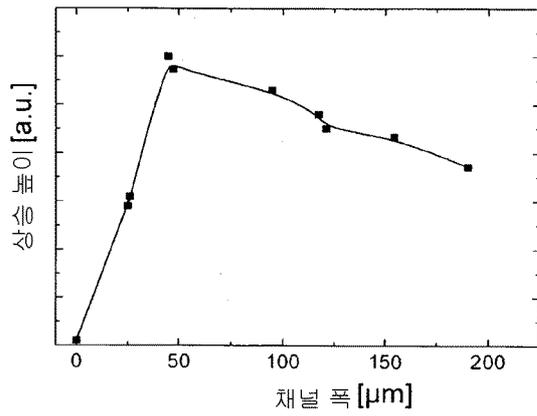
도면3



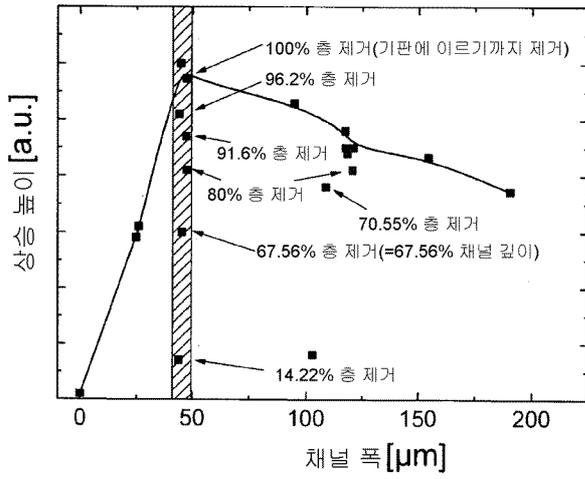
도면4



도면5a

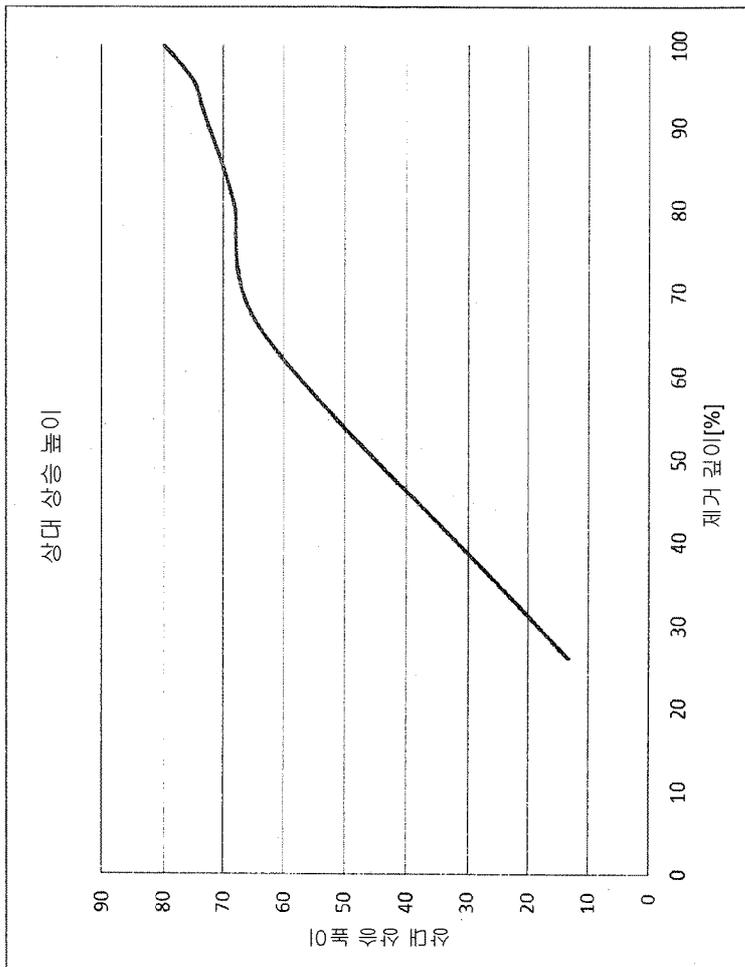


도면5b



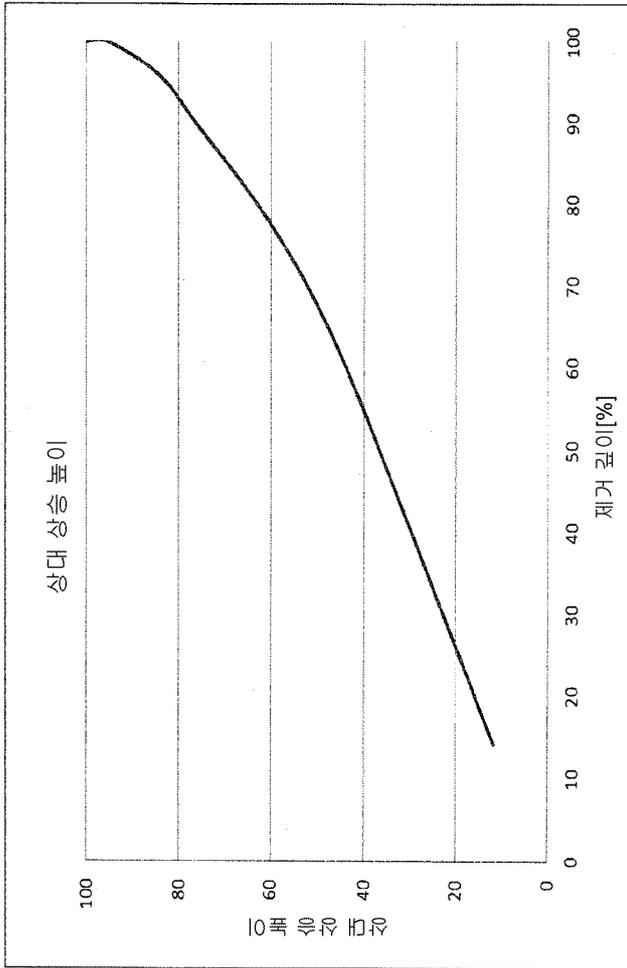
도면5c

채널 폭 100

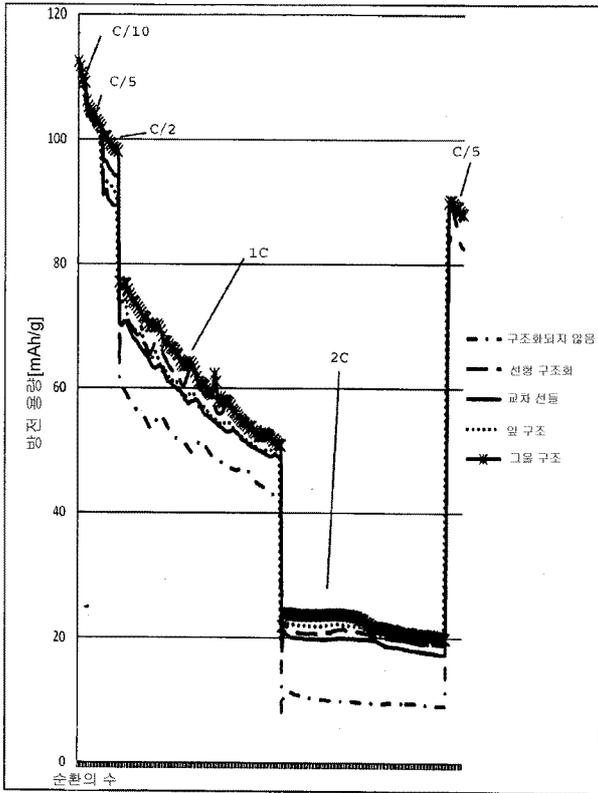


도면5d

채널 폭 45



도면6



도면7

