



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0148043
(43) 공개일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/20 (2006.01) H01M 4/80 (2006.01)
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/44 (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/20 (2013.01)
H01M 4/806 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0055293
(22) 출원일자 2021년04월28일
심사청구일자 2021년04월28일

(71) 출원인
한국엔컴퍼니 주식회사
경기도 성남시 분당구 판교로 286 (삼평동)
(72) 발명자
최석모
대전광역시 중구 유등천동로 428,306동 2306호(태평동, 파라곤아파트)
김종인
대전광역시 대덕구 계족산로 136,517동 604호(송촌동, 선비마을5단지아파트)
박정환
대전광역시 유성구 유성대로935번길 50,353호(죽동)
(74) 대리인
특허법인 케이투비

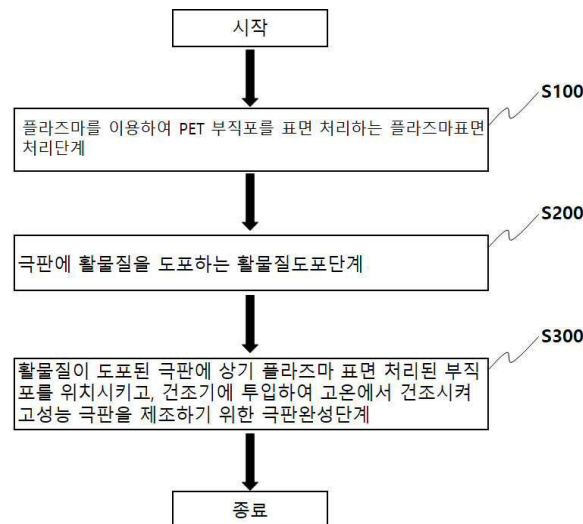
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법

(57) 요약

본 발명은 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/44 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 있어서,

플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 플라즈마표면처리단계(S100);와

극판에 활물질을 도포하는 활물질도포단계(S200);와

상기 활물질이 도포된 극판에 상기 플라즈마 표면 처리된 부직포를 위치시키고, 건조기에 투입하여 고온에서 건조시켜 고성능 극판을 제조하기 위한 극판완성단계(S300);를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시키는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

플라즈마표면처리단계(S100)에서,

질소 플라즈마를 이용하여 표면 처리하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 의해,

제조된 납축전지의 보유 용량이 80Ah ~ 87Ah의 용량일 경우,

수명은 1,920 사이클에서 2,900 ~ 2,920 사이클로 51 ~ 52% 범위 내의 내구성 향상을 제공할 수 있는 것을 특징으로 하는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법.

청구항 5

제 1항의 제조 방법에 의해 제조된,

플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 플라스마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플라스마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 플라스마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 기본적으로 전지 격리판은 전자적으로는 부도체이며 이온적으로는 도체이다.
- [0003] 즉, 격리판은 반대 극성의 전극들 간의 직접적인 전자적 접촉을 방지하는 반면에 상기 전극들 간의 이온 전류를 가능하게 한다. 이러한 두 가지 기능을 만족하기 위해서는, 격리판은 일반적으로 덴드라이트(dendrites) 또는 판(plate) 입자(particles)에 의한 전자적 단락을 방지하기 위하여 가능한 한 작은 공극(pores)을 가지며, 내부의 전지 저항을 최소화하기 위해 가능한 한 높은 공극률(porosity)을 가지는 다공성 (porous) 부도체이다.
- [0004] 납축전지에서 격리판은 또한 적절한 전극 간격을 결정하며, 그것에 의해 셀 반응에 참가하는 전해질의 양을 규정한다.
- [0005] 격리판은 전지의 사용기한 내내 안정하여야 한다.(대한민국공개특허공보 특2001-0042790참조)
- [0006] 잘 알려진 바와 같이 자동차 등에 사용되는 납축전지는 충전과 방전이 가능한 2차 전지로 이는 전해액으로서 묽은 황산(H_2SO_4)을 사용하고 전극의 활물질로서 양(+)극에 이산화납(PbO_2)을 도포하고, 음(-)극에 해면상(海綿狀)납(Pb)을 도포하여 외부 회로에 연결하면 전기가 흐르면서 방전(초기의 양극과 음극의 활물질 조성이 황산납($PbSO_4$)으로 변하는 과정)과 외부에서 전류를 흘려주면 충전(황산납이 방전전의 초기 양극 활물질과 음극 활물질로 변하는 과정)이 되는 원리를 이용한 것이다.
- [0007] 이러한 납축전지의 구조를 도 1에 간략히 제시한다.
- [0008] 활물질이 도포된 양극판(1)과 음극판(2)은 제조 방법에 따라 여러 가지 형식의 것이 있는데, 그중에 한 예로 도 2는 본 발명이 대상으로 하는 페이스트(Paste)식 전극의 구조를 나타낸 것이다.
- [0009] 이는 격자 모양의 기관(5)과 그 위에 도포된 페이스트상의 활물질로 이루어진다.
- [0010] 보통 기관(5)은 기계적 강도 및 내부식성 강화를 위해 안티몬(Sb)과 칼슘(Ca)을 주성분으로한 합금으로 이루어져 있으며, 제조 방법은 주형에 부어 중력식으로 주조하거나 연속 압연 공법으로 주조를 한다.(대한민국공개특허번호 특2000-0031876 참조)
- [0011] 활물질은 납축전지 성능에 중요한 작용을 하는 부분으로서 미세한 분말 상태의 산화납(PbO)을 묽은 황산 수용액과 페이스트상의 것을 도포기에서 그 기관상에 연속적으로 도포하여 숙성과 건조 그리고 전기적으로 산화, 환원시키는 화성 공정을 거쳐 제조된다.
- [0012] 양극 활물질인 이산화납(PbO_2)은 산화된 납의 미립자가 무수히 많이 결합되어 있으며, 다공성이 풍부하여 입자간을 전해액이 자유로이 확산, 침투하도록 되어 있다.
- [0013] 또한 음극판의 활물질인 해면상납(海綿狀鉛) 역시 다공성과 반응성이 풍부하여 전해액이 자유로이 침투하도록 된 것이다.
- [0014] 상기와 같이 제조된 양극판과 음극판은 두 극판의 직접적인 접촉(Short)을 방지하기 위해 다공성의 부도체인 격리판(3)으로 분리되어 제품 전조(제품을 구성하는 용기)에 넣어 조립이 되어진다.
- [0015] 이렇게 만들어진 납축전지는 내부 전해질에 의해 전기적 성능을 발휘하며, 자동차 내에서 충전과 방전이 이루어진다.
- [0016] 자동차에 장착된 납축전지는 자동차의 운행 조건(일평균 주행거리, 운전자 운행 습관, 도로 상태) 및 자동차 전장부(電裝部)의 전기적인 부하 상태에 따라 납축전지의 수명에 영향을 미친다.
- [0017] 그러나, 가혹한 상태에서의 운행 조건 및 과도한 전장부 부하는 다공성이 풍부한 양극판 활물질(PbO_2)의 결합력을 떨어뜨리며, 이러한 활물질 탈락은 양극판과 음극판의 반응성을 떨어뜨려 전기적인 성능 저하를 초래하여 궁

극적으로 납축전지의 수명을 저하시키는 요인이 된다.

- [0018] 상기와 같이 극판의 활물질 탈락 감소를 위해 전극을 주조 또는 익스펜딩된 기관에 전기화학적 활성을 갖는 활물질 도포되고 그 활물질 표면에 열가소성수지가 원료인 부직포를 일정 깊이로 박히도록 압착한 상태에서 극판을 제조하는 방식과 표면에 활물질층을 부착시킨 다수개의 극판으로 구성된 납축전지에 있어서 활물질층의 외면에 얇은 섬유망체를 씌우고 폴리에틸렌계의 고분자 물질로 형성되고 내면에 돌조가 형성된 공지의 격리판을 섬유망체의 외면에 설치하여 활물질 탈락을 감소시키고 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있으며 격리판의 두께를 감소시킬수 있어 납축전지의 크기를 감소시키게 하는 방법이 사용되어지고 있다.
- [0019] 상기 부직포 및 섬유망체의 사용은 전지에서 각각의 특성에 맞게 활용도가 넓게 퍼져있으며, 니켈-아연 2차 전지에 있어 미공성필름과 부직포로 이루어진 세퍼레이터(격리판)의 전지 수명과 방전 성능의 균형에서 최적의 전해액량 규제하기 위해 아연 음극의 이용률을 증대시켜 전지의 수명을 연장시킬 수 있도록 한 것으로 폴리프로필렌부직포로 감싼 Ni 양극과 면부직포 및 폴리프로필렌부직포로 감싼 Zn 음극을 폴리프로필렌 미공성 필름으로 감싸서 세퍼레이터에 합습되는 전해액의 량과 상기 전지내의 전해액 총량 비율을 조정하는 전지, 알칼리 아연 축전지에 있어 Ni 양극과 Zn 음극 사이를 분리하는 폴리프로필렌 부직포가 형성되고, 상기 Ni 양극, Zn 음극 및 폴리프로필렌 부직포의 외부에 복수겹의 미공성막을 가지는 다층분리막이 배치된 알칼리아연 축전지에 있어서, 상기 다층 분리막 의 Zn 음극과 폴리프로필렌 부직포 사이에 면부직포가 형성된 것으로 특징으로 하는 알칼리아연 축전지 및 리튬이온 전지에서의 격리판 제조에 있어 30~80% 범위의 다공성, 002~20마이크론 범위의 평균 공극크기를 가지는 미공성 폴리올레핀 막을 포함하고 폴리올레핀 공중합체와 폴리올레핀 중합체의 올리고머의 블렌드로부터 제조되는 격리판 등 전지에서의 폴리머로 구성된 폴리올레핀계 부직포 및 막이 많이 활용되어 지고 있다.
- [0020] 현재 납축전지에 사용되는 대부분의 격리판은 충전식의 다공성 폴리에틸렌 격리판이며, 주요 목적은 양극판 및 음극판 간의 직접적인 접촉을 방지함으로써, 단락을 방지하는 것이며, 보조적인 목적은 양극판 및 음극판 간의 작은 저항으로 이온 전류 흐름을 가능하게 하여야 하는 것이다.
- [0021] 요약하자면, 통상적으로 납축전지는 Grid에 활물질 도포 후, 티슈 Paper를 활물질 표면에 부착시킨다.
- [0022] 티슈 Paper는 도포 작업시 쉽게 찢어져 작업성이 떨어지며 극판을 고정시키는 힘이 약하여 차량에 장착되어 사용 시, 사용자의 사용 조건, 환경 조건, 운행 조건에 따라 Grid에서의 활물질 탈락이 가속화 되어 배터리의 용량 및 시동력 저하 또는 조기 수명 종지를 초래한다.
- [0023] 또한, 티슈 Paper는 배터리의 전기적 성질을 가지게 하는 화성 공정 후 녹아 전해액의 건더기 형태로 부유물이 되어 떠다니게 된다.
- [0024] 이런 건더기는 저항을 증가시키는 역할을 한다.
- [0025] 이 단점을 보완하고자 티슈 Paper를 대체하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트 재질의 부직포를 활물질 표면에 압착하여 사용하고 있다.
- [0026] 이는 Grid에 도포된 활물질이 Grid에서 탈락되지 않도록 지지하는 역할로 사용되며, 이러한 활물질 지지대(부직포)는 내산성, 내열성, 내산화성이 특징이다.
- [0027] 하지만, 지지대 역할을 하는 부직포는 전해액을 첨가하여 전기를 불어 넣어 주는 화성 공정 후, 양극, 음극 간에 이온 전자 이동을 방해하는 중합체가 됨으로써, 제품 내의 저항을 증가시켜 배터리 성능 하락의 주원인이 되는 단점을 가지고 있었다.
- [0028] 따라서, 본 발명에서는 현재 연구가 활발하게 진행되고 있는 플라즈마 기술을 납축전지용 극판에 사용되는 부직포에 적용하여 배터리 성능을 높일 수 있는 방법을 제안하게 된 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0029] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 특2001-0042790호
(특허문헌 0002) 대한민국공개특허번호 특2000-0031876호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0030] 따라서, 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해소하기 위해 안출된 것으로,
- [0031] 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0032] 본 발명이 해결하고자 하는 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법은,
- [0033] 플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 플라즈마표면처리단계(S100);와
- [0034] 극판에 활물질을 도포하는 활물질도포단계(S200);와
- [0035] 상기 활물질이 도포된 극판에 상기 플라즈마 표면 처리된 부직포를 위치시키고, 건조기에 투입하여 고온에서 건조시켜 고성능 극판을 제조하기 위한 극판완성단계(S300);를 포함함으로써, 납 축전지 내구성과 성능을 향상시키기 위한 과제를 해결하게 되는 것이다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명인 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법을 통해, 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 일반적인 납축전지의 내부 구조를 간략하게 도시한 단면도이다.
- 도 2는 일반적인 납축전지를 구성하는 전극의 일부분을 절개한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법의 공정도이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 의해 제조된 개선품과 일반적 제조 방법을 통해 제조된 종래품을 비교한 그래프로서, 미국 자동차 기술자 협회 규격에 따라 고온 환경에서 수명을 검증한 그래프 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법은,
- [0039] 플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 플라즈마표면처리단계(S100);와
- [0040] 극판에 활물질을 도포하는 활물질도포단계(S200);와
- [0041] 상기 활물질이 도포된 극판에 상기 플라즈마 표면 처리된 부직포를 위치시키고, 건조기에 투입하여 고온에서 건조시켜 고성능 극판을 제조하기 위한 극판완성단계(S300);를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 이때, 상기 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 이때, 상기 플라즈마표면처리단계(S100)에서,
- [0044] 질소 플라즈마를 이용하여 표면 처리하는 것을 특징으로 한다.

- [0045] 이때, 상기 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 의해,
- [0046] 제조된 납축전지의 보유 용량이 80Ah ~ 87Ah의 용량일 경우,
- [0047] 수명은 1,920 사이클에서 2,900 ~ 2,920 사이클로 51 ~ 52% 범위 내의 내구성 향상을 제공할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 이때, 상기 제조 방법에 의해 제조된,
- [0049] 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판을 제공하게 되는 것이다.
- [0050] 이하, 본 발명에 의한 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법의 실시예를 통해 상세히 설명하도록 한다.
- [0051] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법의 공정도이다.
- [0052] 도 3에 도시한 바와 같이, 본 발명인 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법은,
- [0053] 플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 플라즈마표면처리단계(S100);와
- [0054] 극판에 활물질을 도포하는 활물질도포단계(S200);와
- [0055] 상기 활물질이 도포된 극판에 상기 플라즈마 표면 처리된 부직포를 위치시키고, 건조기에 투입하여 고온에서 건조시켜 고성능 극판을 제조하기 위한 극판완성단계(S300);를 포함하게 된다.
- [0056] 본 발명은 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공하게 된다.
- [0057] 구체적으로 다시 설명하면, 현재 다양한 차량 내부의 전자제품 등을 동시에 사용하기 위하여 종래 극판 대비 전해액의 투과성을 높여 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 원활하게 순환될 수 있도록 하여 부분적으로 전해액을 이용함에 따른 납축전지의 성능이 악화되는 문제점을 개선함으로써, 종래의 납축전지 대비 5% 이상의 기초성능을 향상시킬 수 있다는 점을 발견하고, 확인시험을 거쳐 본 발명을 완성하기에 이른 것이다.
- [0058] 다음은 제조단계에 대하여 구체적으로 설명하도록 하겠다.
- [0059] 상기 플라즈마표면처리단계(S100)는 플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 공정이다.
- [0060] 구체적으로, 배터리 화성 및 충, 방전 시 제품 내에서 방출되는 에너지가 감소된다.
- [0061] 왜냐하면, 내부 저항의 감소로 전자 이동간에 손실되는 에너지량이 줄어들기 때문이다.
- [0062] 상기 PE격리판은 예를 들어, 부직포를 이루는 섬유로서는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에스테르(PET)등이 사용된다.
- [0063] 단섬유(Staple Fiber) 부직포는 단일 재질의 합성수지로 제조되기도 하며, 2가지 이상의 재질의 합성수지 단섬유가 혼용되어 사용하기도 한다.
- [0064] 장섬유(Filament) 부직포는 주로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에스테르(PET) 섬유가 각 단일 재료로 사용된다.
- [0065] 부직포를 형성시킴에 있어서, 단섬유 부직포는, 접착제를 이용한 화학적 접착(Chemical Bonding), 열이나 섬유용융 특성을 이용한 서멀본딩(Thermal Bonding), 니들 펀칭(Needle Punching), 멜트 블로운(Melt Blown), 스티치 본딩(Stitch Bonding)법 등이 사용되고 있으며, 장섬유(Filament) 부직포는, 용융 방사된 원사를 컨베이어(Conveyer)상에 균일하게 쌓아 쉬트(Sheet)상으로 만들고 여기에 Heater Embossing Roller를 통과시켜 부직포를 만드는 스펠본드(Spunbond)법이 주로 사용된다.
- [0066] 격리판을 제조하는 공정은 본 출원인이 출원하여 등록된 대한민국등록특허번호 제10-0645970호에 구체적으로 개시하였으며, 상기 등록특허를 간단히 설명하면, 기관에 부직포를 부착하여 격리판을 형성시킴에 있어서는, 등록특허의 도 3에 도시된 바와 같이, 극판에 격리판을 씌우는 설비(Enveloping Machine)에 달려 있는 격리판롤(7)에 판체(6)를 권취하고, 추가로 설치한 부직포롤(8)에 부직포(9)를 권취하여 판체(6)와 부직포(9)를 함께 풀

면서, 관체(6)와 부직포(9)를 접합시키어, 격리판부재를 형성시키는 것이다.

- [0067] 등록특허 도 3 에 도시된 바와 같은 접합장치에 의해서 격리판부재를 제조함에 있어서는, 다수의 돌조(Rib)(62)가 형성된 관체(6)에, 도 4 에 도시된 바와 같이 돌조(62)에 내열성·내화학성 핫멜트(Hot Melt)를 바르고 이에 부직포를 라미네이팅(Laminating)하여 붙이거나, 등록특허 도 5 에 도시된 바와 같이 관체(6)와 부직포(9)를 초음파(Ultrasonic) 용착 작업으로 단위 격리판의 양단에 접합부(10)를 형성시키어 붙일 수 있다.
- [0068] 이때, 본 발명에서는 플라즈마를 이용하여 PET 부직포를 표면 처리하는 플라즈마표면처리단계(S100)를 수행하게 된다.
- [0069] 현재, 극판의 활물질 지지체인 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 부직포 제작 시, 플라즈마 처리를 통해 만들어진 PET를 사용하였다.
- [0070] 따라서, 고온에서의 열 수축(Thermal Shrinkage)과 충격, 외부 힘에 의한 파열, 관통과 같은 기계적 파손에 취약하다.
- [0071] 격리판의 파손이 일어나는 경우, 양극과 음극이 직접 접촉하여 내부 단락이 발생할 수 있고, 이는 납축전지의 수명 저하와 발화를 일으키는 주요 원인으로 여겨진다.
- [0072] 따라서, 납축전지의 격리판은 고온에서 수축이 적어야 하며, 외부 충격을 견딜 수 있는 기계적 강도를 지녀야 한다.
- [0073] 격리판이 용융점 근처의 온도에서 막 형태를 유지하여 내부 단락을 억제하도록 하는 것은 전지의 안전성과 관련된 중요한 이슈이다.
- [0074] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 고내열 특성을 지니는 무기물 또는 유기물을 코팅하는 방법이 있다.
- [0075] 현재 격리판 코팅 방식은 RF Magnetron Sputter를 이용한 코팅 방법과 bar coating을 이용한 코팅 방법과 pin coating 방식 등이 이용되고 있다.
- [0076] 이때, 바람직하게는 스핀 코팅 방식을 이용할 수도 있으며, Spin coating 방식은 매우 쉽고 저렴하게 고효율로 재현 가능한 균일한 박막을 형성할 수 있는 다용도 코팅 기술로서, 용액-공정 유기/무기 전자 소자의 제작에 널리 사용되고 있다.
- [0077] 그러나, 본 발명에서는 상기한 코팅 방식이 아닌, 플라즈마 처리 공법을 이용하여 납축전지의 내부 저항을 감소시켜 충방전 효율을 증대시키는 공정을 채택하였다.
- [0078] 이때, 바람직하게 상기 플라즈마표면처리단계(S100)에서,
- [0079] 질소 플라즈마를 이용하여 표면 처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0080] 즉, surface modification을 위한 것이다.
- [0081] 상기와 같이, 질소 플라즈마를 처리하게 되면, 접촉각이 감소하는 특성을 보이게 되는데, 단섬유인 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 부직포에 대한 물의 접촉각이 작을수록 직물 내에서의 모세관 젖음 속도가 커지게 되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다.
- [0082] 특히, 실험한 결과, 질소를 이용해 처리한 PET 부직포에서는 미처리 시료에 비해 젖음 확산이 현저히 커서 흡수성이 대폭 개선되었음을 확인하였다.
- [0083] 구체적으로 PET 부직포를 이용해 물의 접촉각에 미치는 플라즈마 처리조건의 영향을 sessile drop법으로 조사하였다.
- [0084] 이때, 플라즈마 처리 전의 PET 부직포의 접촉각은 85 도이었으나, 플라즈마 처리 후의 접촉각은 50 도로서 현저하게 감소하였다.
- [0085] 노즐 제트 끝단으로부터 PET 부직포 표면까지의 거리를 변화시키면서 물의 접촉각을 실험한 결과, 거리가 짧아지면 접촉각은 급격히 감소하나, 편차 정도는 거의 일정하였다.
- [0086] 따라서, 가장 최적의 조사거리는 5mm로서, 상기 조사거리 미만일 경우에는 젖음 확산성이 너무 커져서 배터리의 표준 규격화에 어려움이 있었으며, 상기 조사거리를 초과할 경우에는 유의미한 젖음성을 제공할 수 없게 되었다.

- [0087] 한편, 기체 원으로 산소, 질소 및 아르곤을 이용한 플라즈마 처리를 행한 후의 PET 부직포에 대한 물의 접촉각은 질소 50도, 아르곤 60도, 산소 70도로 도출되었다.
- [0088] 모두 동일 조건의 시료로 측정을 4 ~ 6회 반복했을 때의 평균치이다.
- [0089] 미처리에서는 접촉각이 81도였으나, 처리 후는 상당히 감소함을 확인할 수 있었다.
- [0090] 특히, 젖음성 향상이 확연해졌음을 알 수 있는데, 질소가스를 이용한 처리에서 가장 현저하였다.
- [0091] 따라서, 본 발명에서는 플라즈마 처리 방식을 이용하되, 질소를 이용한 처리 방식을 채택하게 된 것이다.
- [0092] 이후, 활물질도포단계(S200)를 통해, 극판에 활물질을 도포하는 공정을 수행하게 된다.
- [0093] 이후, 극판완성단계(S300)는 상기 활물질이 도포된 극판에 상기 플라즈마 표면 처리된 부직포를 위치시키고, 건조기에 투입하여 고온에서 건조시켜 고성능 극판을 제조하기 위한 공정이다.
- [0094] 즉, 본 발명의 극판을 24시간 내외의 자연 건조 공정을 통해 고성능 극판을 제조하는 것이다.
- [0095] 위에서 상술한 바와 같이 본 발명의 효과를 파악하기 위해 일반적인 질소 플라즈마 처리되지 않은 극판을 사용한 납축전지와 본 발명의 질소 플라즈마 처리된 극판을 사용한 납축전지에 대한 기초성능 및 수명시험을 하되, 후속 공정인 조립,化成 등의 공정을 통해 최종적인 80Ah의 용량을 갖는 제품을 제작하였으며, 고온에서의 수명을 검증하기 위해 SAE J240 규격에 따라 수명 시험을 진행하였다.
- [0096] 후술하는 종래품이라 함은, 출원인이 제조하는 플라즈마 처리되지 않은 극판을 사용한 납축전지를 말하며, 개선품은 질소 플라즈마 처리된 극판을 사용한 납축전지를 말한다.
- [0097] 시험결과 보유용량에서 87Ah의 용량과 수명이 2,920사이클에서 중지되었으며, 이는 종래품 대비 보유용량에서 35%, 수명에서는 52% 향상되었다.
- [0098] 이에 대한 실험 자료는 후술하도록 하겠다.
- [0099] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 처리된 폴리에스터 부직포가 포함된 납축전지의 극판 제조방법에 의해 제조된 개선품과 일반적 제조 방법을 통해 제조된 종래품을 비교한 그래프로서, 미국 자동차 기술자 협회 규격에 따라 고온 환경에서 수명을 검증한 그래프 도면이다.
- [0100] 상기 시험 규격은 EFB가 고온(75℃)에서 충전/방전을 반복하여 수명이 중지될 때까지의 사이클을 측정하는 시험 방법이다.
- [0101] (1사이클 : 25A 4분 방전, 14.8V[최대 25A] 정전압 10분 충전)
- [0102] 본 시험은 1주 동안 480회 반복하며, 그 후 56시간 정지 후, 630A 고율로 방전하여 30초 시점에서의 전압을 측정함으로써 납축전지의 상태를 판정한다.
- [0103] 30초 시점의 전압이 7.2V 이상이면 납축전지를 온전한 상태로 판정하여 위의 싸이클을 반복하며, 7.2V 이하이면 납축전지를 수명 중지로 판정하여, 시험을 중단한다.
- [0104] <시험예>
- [0105] 후술하는 종래품이라 함은, 출원인이 제조하는 일반적인 극판을 사용하는 납축전지를 말하며, 개선품은 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함한 극판을 사용한 납축전지를 말한다.

표 1

구분	종래품	개선품
RC	100min	135min
CCA	622A	680A
C20	82Ah	97Ah
내구성(SAE J240)	1,920 Cycle	2,920 Cycle

- [0107] 상기 표 1은 종래의 납축전지와 본 발명의 제조 방법을 이용하여 제조한 납축전지의 성능 시험결과로서, 내구성이 종래품의 경우, 1,920 cycle을 나타냈으며, 개선품의 경우, 2,920 Cycle을 나타내고 있다.(도 4 참조)

- [0108] 따라서, 종래의 종래품보다 내구성이 52% 향상되었음을 실험을 통해 확인할 수 있었다.
- [0109] 1) 보유용량(RC : Reserve Capacity)
- [0110] 보유용량 RC는 만충전 완료 후 1시간 이상 방치한 다음 25℃에서 25A의 방전전류로 방전종지전압 10.5V 도달 시까지의 방전가능지속시간을 측정하는 것으로서, 예를 들면, 이는 차량에 있어서, 시동이 정지된 상태 등에서 부하를 작동시키는데 어느 시간까지 최소한의 기능을 발휘할 수 있는가에 대한 척도가 된다.
- [0111] 시험결과, 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함하여 제조하였을 경우, 보유용량(RC)은 126 ~ 140분으로, 정확하게는 135분으로 기존 종래품에 대비하여 35%의 성능 향상 효과를 보임으로써, 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함한 극판이 포함된 납축전지가 보유용량에 대한 긍정적인 영향을 주었음을 알 수 있었다.
- [0112] 2) 저온시동전류(CCA : Cold Cranking Ampere)
- [0113] 일반적으로 축전지의 급속방전 특성은 -10℃이하에서 급속히 저하되는데, 저온시동전류(CCA)는 저온에서의 자동차 시동능력을 평가하기 위한 고율방전시험으로서, 만충전 완료 후 -18℃에서 630A로 30초 방전시의 전압을 측정한다.
- [0114] 이 시험에 있어서는 30초 때의 전압이 7.2V이상 요구되며, 높을수록 성능이 우수한 것으로 평가된다.
- [0115] 본 발명에서는 (30초 전압÷6-0.2)×630의 보정식을 사용하여 CCA를 계산하였다.
- [0116] 시험결과, 표 1에서 보는 바와 같이, 30초 전압은 7.15V ~ 7.22V, 환산 CCA는 670A ~ 685A로, 정확하게는 680A로서 종래품에 대비하여 약 9%의 성능향상 효과를 보임으로써, 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함한 극판이 저온시동전류에 대한 긍정적인 영향을 주었음을 알 수 있었다.
- [0117] 3) 20 시간율 용량(AH)
- [0118] 이는 저율방전 특성을 알아보기 위한 것으로, 납축전지 용량에 대해 비교적 적은 전류인 3.75A로 연속 방전시켜, 전압이 10.5V에 도달할 때까지의 방전용량(AH)을 측정하는 것이다.
- [0119] 시험 결과, 92AH ~ 99AH로, 정확하게는 97AH로 기존제품에 대비하여 약 18%의 성능향상 효과를 보임으로써, 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함한 극판이 20 시간율 용량(AH)에 대한 긍정적인 영향을 주었음을 알 수 있었다.
- [0120] 4) 수명 검증 시험(SAE J240, Cycle)
- [0121] 미국 자동차 기술자 협회 규격에 따라 75℃ 환경에서 수명을 검증한 그래프(SAE J240)로서, 상기 시험 규격은 납축전지가 고온(75℃)에서 충전/방전을 반복하여 수명이 종지될 때까지의 사이클을 측정하는 시험 방법이다.
- [0122] (1사이클 : 25A 4분 방전, 14.8V[최대 25A] 정전압 10분 충전)
- [0123] 본 시험은 1주 동안 480회 반복하며, 그 후 56시간 정치 후 630A 고율로 방전하여 30초 시점에서의 전압을 측정함으로써 납축전지의 상태를 판정한다.
- [0124] 30초 시점의 전압이 7.2V 이상이면 납축전지를 온전한 상태로 판정하여 위의 사이클을 반복하며, 7.2V 이하이면 납축전지를 수명종지로 판정하여, 시험을 중단한다.
- [0125] 시험 결과, 도 4에서 보는 것과 같이 종래품에 대비하여 수명에서 52% 향상 효과를 보임으로써, 질소 플라즈마 처리된 PET 부직포를 포함한 극판이 수명 증가에 대한 긍정적인 영향을 주었음을 알 수 있었다.
- [0126] 5) 충전수입성 시험(CA: Charge Acceptance test)
- [0127] 만충전된 시료를 상온(25±2℃)에서 5시간을 전류(70Ah 기준 17.5A)로 2.5시간 방전한 후, 0±2℃ 온도에서 12시간이상 방치한다.
- [0128] 이후 정전압 14.4V±0.1V으로 충전하여 충전 10분때 전류를 측정한다.
- [0129] 시험결과, 전기 전도도 및 충전 효율이 높아 개선품이 종래품 대비 10분 정도에 전류가 약 47% 증대되었음을 알 수 있었다.

표 2

[0130]

구분	시간	종래품	개선품
충전수입성	1분	27.25	29.87
	2분	24.21	28.92
	3분	22.14	28.22
	4분	21.25	27.52
	5분	20.11	27.21
	6분	19.35	26.84
	7분	18.74	26.16
	8분	17.68	25.69
	9분	17.04	24.97
	10분	16.43	24.28

[0131]

상기와 같은 제조 방법을 통해, 플라즈마 처리된 PET 부직포를 적용함으로써, 극판 표면의 친수성 증대 및 상호 결합력을 강화시켜 전해액의 투과성을 향상시키며, 동시에 극판 내외부의 전해액이 충전 및 방전 상태에서 순환되게 하여 납축전지의 내구성을 향상시킬 수 있는 효과를 제공하게 된다.

[0132]

상기와 같은 내용의 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시된 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0133]

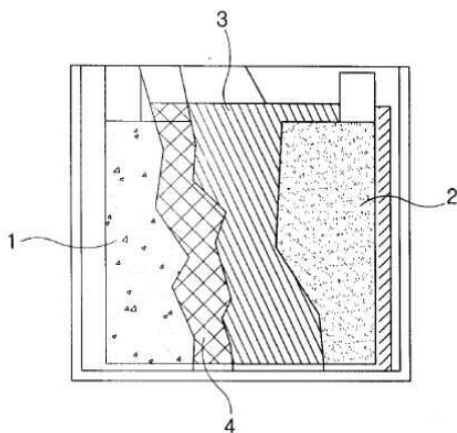
S100 : 플라즈마표면처리단계

S200 : 활물질도포단계

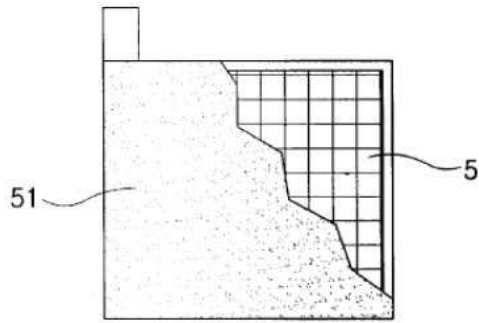
S300 : 극판완성단계

도면

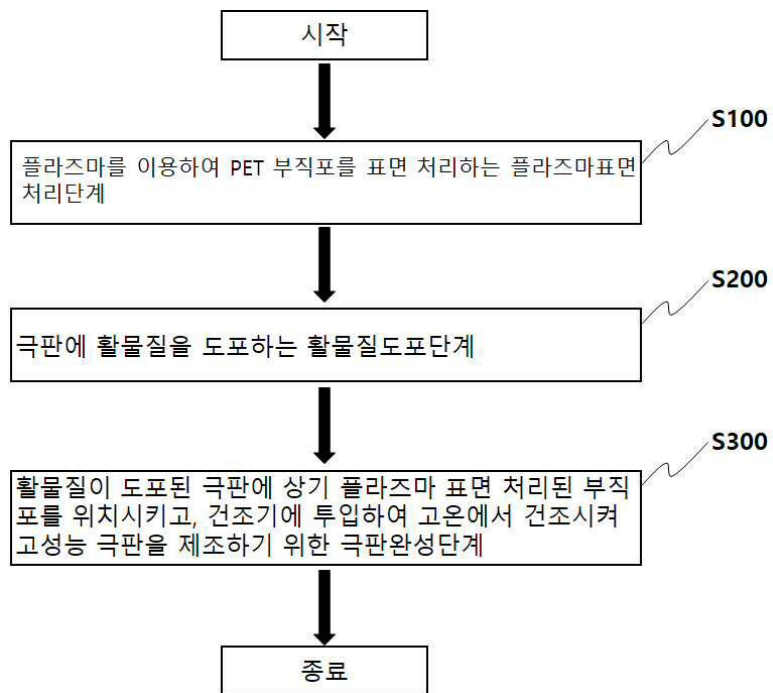
도면1



도면2



도면3



도면4

