



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052001
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/56 (2006.01) H01M 10/06 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/56 (2013.01)
H01M 10/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0153852
(22) 출원일자 2015년11월03일
심사청구일자 2015년11월03일

(71) 출원인
주식회사 아트라스비엑스
대전광역시 대덕구 대전로1331번길 185 (대화동)
(72) 발명자
황민식
대전광역시 동구 계족로 413-14 기영빌라 303호
김광석
대전광역시 유성구 지족북로 60 노은한화꿈에그린
아파트 206동 1103호
최석모
대전광역시 중구 유등천동로 428 파라곤아파트
306동 2306호
(74) 대리인
이종완

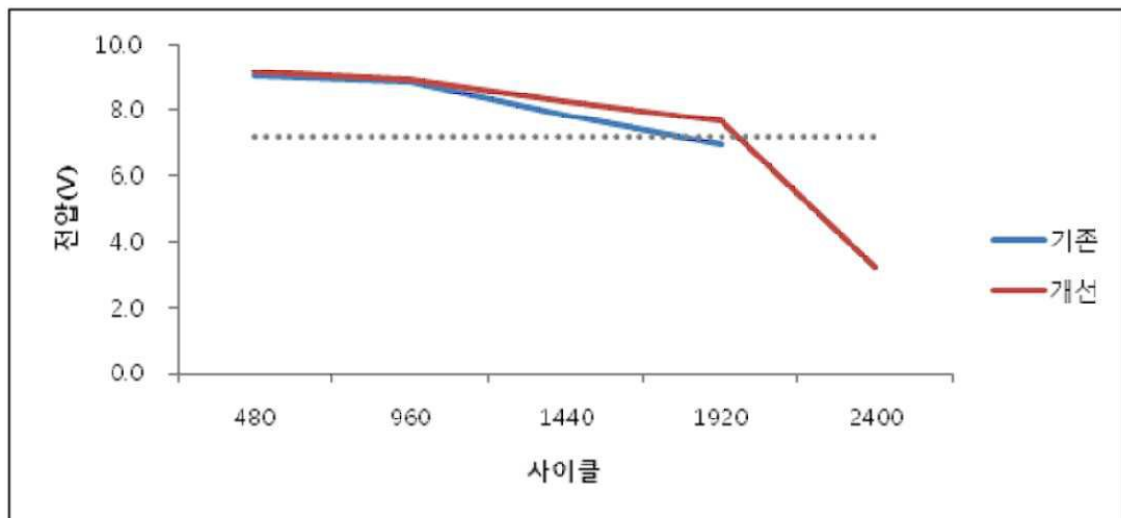
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 납축전지의 활물질 제조방법

(57) 요약

본 발명은 납축전지의 활물질에 이형중공사(異形中空絲)를 첨가함으로써, 극판에서의 활물질 간의 결합력을 증가시켜 잦은 충전 및 방전 상태에서 발생하는 활물질 연화 및 활물질 탈락을 방지하고, 이형 섬유로 인한 황산과의 반응 면적 확대, 중공의 섬유에 의한 활물질내의 황산 침투 확대로 납축전지의 기대수명을 향상시킬 수 있게 하는 것임.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)

Y02E 60/126 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

연분, 황산, 양극이나 음극에 따른 첨가제 및 단섬유를 혼합하고 숙성 건조하여 활물질을 제조함에 있어서, 혼합되는 상기 단섬유가 이형중공사(異形中空絲)인 것을 특징으로 하는 납축전지의 활물질 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 이형중공사는 폴리프로필렌, 폴리에스테르 또는 아크릴 중에서 선택된 물질로 제조된 것으로, 3~5 데니어의 섬도를 갖는 길이 1~10mm의 스테이플 화이버인 것을 특징으로 하는 납축전지의 활물질 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 활물질에서의 이형중공사(異形中空絲)의 함량은 연분 투입량의 0.1~0.5wt.%인 것을 특징으로 하는 납축전지의 활물질 제조 방법.

청구항 4

활물질이 도포된 극판을 포함하는 납축전지에 있어서,

상기 활물질은 제1항 내지 제3항의 방법으로 제조된 것임을 특징으로 하는 납축전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 납축전지의 활물질 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 납축전지는 연-칼슘 기관에 활물질을 도장한 양극판과 음극판을 여러 장으로 층접하여 설치된다. 일반적으로, 납축전지의 극판은 활물질의 기계적 강도의 향상을 위하여 활물질 혼합시 유기합성 단섬유를 0.01 ~ 0.5 wt %를 첨가하고 있다. 이때 첨가되는 유기합성 단섬유는 통상적으로 원형 단면 형태를 가지며, 길이는 2 ~10밀리미터 정도이다. 유기합성 단섬유의 성분은 내산성 및 내산화성이 우수한 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 모드아크릴 계열이 주종을 이루고 있다. 그러나 이와 같이 단섬유를 혼합한 활물질은 활물질의 결합력이 만족스럽지 못한 결점이 있다

[0003] 특허 제10-0603908호 “축전지용 극판 및 그 제조 방법”은 활물질 표면에 섬유필라멘트가 박히도록 섬유강화 종이를 압력을 가해 부착하고 표면의 요철부에 활물질을 충전하여서 되는 극판 제조 방법을 개시한다. 이 발명은 활물질의 탈락 방지에 탁월한 작용을 한다. 그러나, 一 섬유강화 종이는 그 표면의 요철부에 충전한 활물질의 탈락 염려를 증가시키며 섬유로 인한 황산과의 반응 장애 염려를 배제할 수 없다.

[0004] 근래의 납축전지 업계는 충전 및 방전의 심도가 높은 환경의 마이크로-하이브리드(Micro-hybrid) 또는 마일드-하이브리드(Mild-hybrid) 자동차용 전지 개발에 힘쓰고 있으며, 이러한 환경에서 전지의 내구성을 향상시키기 위해서는 보다 높은 강도를 갖는 활물질 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허 제10-0603908호 “충전지용 극판 및 그 제조 방법” 공개일자 2006.05.23

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하려는 과제는 고온 환경에서 잦은 충전 및 방전시 활물질 탈락에 의하여 배터리의 수명이 중지되는 현상을 개선하는 것이다. 보다 자세히 언급하면 배터리의 고장 원인은 사용 중에 부하의 종류와 관리하는 방법에 따라 좌우된다. 주된 고장요인은 양극 활물질 탈락, 음극 활물질 파손, 양극 격자부식, 격리판 파손, 위요인들의 복합적인 요인 등이 있다. 특히 자동차에 장착된 제품의 경우 운행 조건 및 전기 장치의 사용 부하에 따라 활물질 탈락이 가속화 되어 조기 수명 중지 현상이 발생된다. 따라서 전극의 활물질을 지지하게 만드는 일이 중요하며, 납축전지 업계에서는 활물질 지지력을 향상시키는 연구가 활발하게 진행 중이다. 본 발명이 해결하려는 과제는 활물질의 지지력을 향상시켜 상기 고장 요인 중 양극 활물질 탈락, 음극 활물질 파손에 의한 조기 수명중지를 개선하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 양극 활물질 탈락의 원인은 방전 환경에 따라 달라진다. 온도나 충전 전류의 영향은 적은 편이다. 방전 시 반응은 액상 반응이므로 이온이 용해되었다가 다시 황화납($PbSO_4$)으로 변화 시 응결 핵이 부족하여 이온이 부유 중 흡착이 안되고 밑으로 쌓이게 된다. 이를 막기 위하여 활물질을 지지할 수 있는 유리 섬유가 붙은 격리판과 응결 핵제용으로 바륨이나 스트론튬을 활물질에 첨가하기도 한다. 또한 음극 활물질 탈락의 원인은 불용성 황화납(충전시 회복이 되지 않는 황화 납) 생성이 주요인이며, 고온에서 장시간 사용시 발생한다.

[0008] 본 발명은 상기 언급된 활물질 지지력 향상을 위해 비원형 중공 단면으로 된 이형중공사를 활물질 혼합시 첨가하여 활물질 내에 분포한 모세관 현상을 통해 이온전도도를 증가시키고, 활물질 간 결합력을 증가시킨다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은 활물질에 첨가제로 이형중공사를 사용함으로써 활물질의 결합력을 증가시키는 효과가 있다. 또, 이형 모양의 섬유로 황산과의 반응 면적을 확대시키며, 중공 섬유가 종래의 활물질보다 전해액(황산) 흡수력을 높여 활물질내의 황산 침투력 증대로 이어지게 하여 기대 수명 상승에 대한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 기관에 활물질 도포가 완료된 극판에서의 활물질 접착력을 시험한 그래프로서, “기준”은 종래의 활물질을 도포한 극판의 시험이고, “실시 예”는 본 발명의 제조 방법에 따른 활물질을 도포한 극판의 시험결과를 말한다. (시험방법 : 숙성이 완료된 극판을 진동 시험기에 올려 놓고, 진폭 0.075in로 일정하게 4분간 진동시키면 기관에 도포된 활물질이 탈락하게 되며, 시험이 완료 되면 탈락된 활물질의 양을 측정하여 전체 도포된 활물질 양에서 탈락된 활물질 양의 비율을 계산하여 활물질 탈락율 $\left[\frac{((\text{극판의 무게} - \text{진동후극판의 무게})}{(\text{극판의 무게} - \text{기관의 무게})} \times 100 \right]$ 로 정의한다.)

도 2는 미국 자동차 기술자 협회 규격에 따라 75℃ 환경에서 수명을 검증한 그래프 (SAE J240)이다. 상기 시험 규격은 납축전지가 고온(75℃)에서 충전/방전을 반복하여 수명이 중지될 때까지의 사이클을 측정하는 시험 방법이다. (1사이클 : 25A 4분 방전, 14.8V[최대 25A] 정전압 10분 충전)

본 시험은 1주 동안 480회 반복하며 그 후 56시간 정치 후 630A 고율로 방전하여 30초 시점에서의 전압을 측정함으로써 배터리의 상태를 판정한다. 30초 시점의 전압이 7.2V 이상이면 배터리를 온전한 상태로 판정하여 위의 사이클을 반복하며, 7.2V 이하이면 배터리를 수명종지로 판정하여, 시험을 중단한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0012] 연분, 황산, 양극이나 음극에 따른 첨가제 및 단섬유를 혼합하고 숙성 건조하여 활물질을 제조함에 있어서, 본 발명은, 혼합되는 상기 단섬유가 이형중공사(異形中空絲)인 것을 특징으로 하는 납축전지의 극판용 활물질 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 상기 단섬유는 통상 유기합성 단섬유로 전지 활물질의 기계적 강도를 증가시킬 목적으로, 활물질에 첨가하게 된다. 재질은 전해액인 황산수용액에 대한 내산성을 고려하여, 폴리프로필렌이나 폴리에스테르 및 모드아크릴계열이 사용되고 있다. 사용되는 유기합성 단섬유는, 직접방사법으로 제조되는 통상적인 합성 단섬유의 사양인 원형 단면을 지니며, 2~5 데니어(직경은 약 12~20 마이크로미터)의 섬도를 가지며, 길이는 2~10 밀리미터 이다. 혼합 시 투입되는 양은 0.1 ~ 0.5 wt% 로, 이를 통해 최종적인 전극 활물질의 기계적 강도를 향상시켜 진동 및 충방전에 의한 활물질의 수축팽창으로 인해 활물질 구조가 파괴되는 현상을 억제하게 된다.
- [0014] 이형중공사는 실을 방사하는 노즐의 형상을 평편형, 삼각형, 별모양, 십자형 등으로 바꾸거나 노즐의 위치를 변화시킴으로써 단면의 모양이 원형이 아닌 섬유를 방사하여 형성시키는 것이다. 이러한 이형중공사는 표면 형태의 변형 등을 통해 섬유의 공극률을 최대한 높여 모세관현상에 의한 흡수성을 높여 주거나, 화학적 가공에 의해 친수성을 증가시켜 수분의 흡수, 확산, 증발 속도를 높여 준다.
- [0015] 본 발명은, 투입되는 유기합성 단섬유를 위와 같은 이형중공사로 대체함으로써 단섬유의 표면적을 증가시키고, 섬유 간 또는 섬유 내부의 모세관 현상을 이용해 전해액의 확산을 용이하게 하여 이온 전도도를 향상시키고, 활물질의 결합력을 향상시켜 최종적으로 전지의 고온 수명을 향상시키는 것이다.
- [0016] 따라서, 전해액인 황산에 대한 내산성, 주기적인 산화환원반응에 대한 화학적 안정성이 요구되는 재질을 갖는 이형중공사를 선정, 전극 활물질에 첨가하여 활물질의 결합력 및 제품 수명에 대한 영향을 확인하였다. 그리하여, 이형중공사는 폴리프로필렌, 폴리에스테르 또는 아크릴 중에서 선택된 물질로 제조된 것으로, 3~5 데니어의 섬도를 갖는 길이 1~10mm의 스테이플 화이버인 것이 바람직하다..
- [0017] 또한, 비원형중공사는 폴리에스테르 또는 폴리아미드 재질의 단일성분이거나 두 개 이상의 복합성분으로 이루어진 것으로, 복합방사 또는 고분자블렌드 방사법으로 제조된 것으로 길이 1~10mm의 스테이플 화이버인 것이 바람직하다.
- [0018] 비원형중공섬유는 아크릴재질로, 복합방사 또는 고분자블렌드 방사법으로 제조된 것으로 길이 1~10mm의 스테이플 화이버일 수 있다.
- [0019] 위와 같은 비원형중공사는 활물질에 연분 투입량의 0.1~0.5 wt% 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0020] 위에서 상술한 바와 같이 본 발명은 내산성 및 내산화성이 우수한 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 모드아크릴 계열의 이형중공섬유를 전극제조용 활물질에 소량 첨가하여 전극 활물질 간 결합력을향상 및 황산과의 반응 면적 증대 및 침투력 상승을 위한 것이다. 발명의 효과를 파악하기 위해 활물질 혼합 시 기존에 투입되던 유기합성 단섬유를 이형중공섬유로 대체하여 동일 중량비로 첨가하여 극판을 제조하고 숙성 공정을 통해 숙성 시킨 후 극판의 활물질 접착력을 시험하였다. 시험 결과, 첨부된 도면 도1에 도시된 바와 같이, 종래 극판 대비 55% 활물질 접착력이 향상되었다. 또한 후속 공정인 조립, 화성 등의 공정을 통해 최종적인 80Ah의 용량을 갖는 제품을 제작하였으며, 고온에서의 수명을 검증하기 위해 SAE J240 규격에 따라 수명 시험을 진행하였다, 시험 결과, 첨부된 도면 도2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 제조된 활물질을 도포한 극판의 경우(개선) 수명이 2,400사이클에서 중지되었으며, 이는 종래품(기준) 대비 25% 향상되었다.
- [0021] 본 발명을 첨부된 도면과 함께 설명하였으나, 이는 본 발명의 요지를 포함하는 다양한 실시 형태 중의 하나의 실시예에 불과하며, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 하는 데에 그 목적이 있는 것으로, 본 발명은 상기 설명된 실시예에만 국한되는 것이 아님은 명확하다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 하기의 청구범위에 의해 해석되어야 하며, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서의 변경, 치환, 대체 등에

의해 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함될 것이다. 또한, 도면의 일부 구성은 구성을 보다 명확하게 설명하기 위한 것으로 실제보다 과장되거나 축소되어 제공된 것임을 명확히 한다. 또한, 청구항 부호는 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명의 형상과 구조를 첨부된 도면에 한정한다는 뜻이 아니다.

도면

도면1

구 분	종래 예	본 발명
환물질 탈라율	12.3 %	5.6 %

도면2

