



등록특허 10-2392582



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월04일
(11) 등록번호 10-2392582
(24) 등록일자 2022년04월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) *H01G 11/06* (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01) *H01G 11/68* (2013.01)
H01G 11/70 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01G 11/24 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7021509
- (22) 출원일자(국제) 2017년12월19일
 심사청구일자 2019년07월22일
- (85) 번역문제출일자 2019년07월22일
- (65) 공개번호 10-2019-0121755
- (43) 공개일자 2019년10월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2017/058110
- (87) 국제공개번호 WO 2018/116151
 국제공개일자 2018년06월28일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-249763 2016년12월22일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP09143510 A*
 JP2009151960 A*
 JP2014191919 A*
 JP2016189325 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

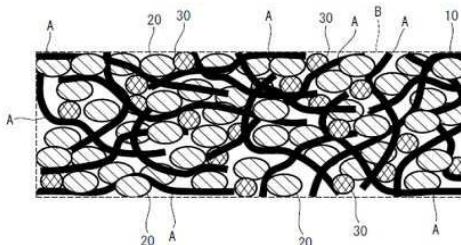
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 축전 장치의 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

축전 장치의 충방전 속도를 향상시킬 수 있는 축전 장치의 전극 및 그 제조 방법을 제공한다. 이 축전 장치(1)는 평균 길이가 20mm 이하인 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)로 구성된 부직포형 집전체(10)와, 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A) 사이에 형성된 틈새로 들어가고 충전 시 전해질 이온이 흡착하는 흡착 물질 분말 또는 충방전

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말(20)을 포함한다. 이로 인하여 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)이 단섬유(A)에 직접 접촉하거나 또는 단섬유(A) 부근에 배치되어 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이에서 전자 교환을 수행할 경우, 그 이동 저항을 줄일 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/68 (2021.01)

H01G 11/70 (2021.01)

H01G 11/86 (2021.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

축전 장치의 전극의 제조 방법으로서,

알루미늄 또는 구리의 단섬유, 충전 시 전해질 이온이 흡착하는 흡착 물질 분말 또는 충반전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말, 바인더를 포함하는 액체상태 또는 겔상태의 슬러리를 제조하는 슬러리 제조 공정;

상기 슬러리를 소정 형상으로 성형하는 성형 공정; 및

소정 형상으로 성형된 슬러리를 건조시켜 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 집전체의 작용을 일으키는 전극을 형성하는 건조 공정을 포함하고,

상기 집전체는 알루미늄 또는 구리의 단섬유로 구성되는 부직포형 집전체이며,

상기 부직포형 집전체가 두 가닥의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 교차되는 방식으로 접촉되는 부분을 적어도 한곳 구비하고 상기 교차 부분에 있어서 상기 두 가닥의 알루미늄 또는 구리의 섬유는 서로 파고들어가는, 축전 장치의 전극의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 슬러리 제조 공정에 있어서, 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유와, 상기 흡착 물질 분말 또는 상기 활성물질 분말과, 상기 바인더와, 평균 굽기가 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 탄소 섬유를 포함하는 상기 슬러리를 제조하는, 축전 장치의 전극의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 알루미늄으로 순도가 99.9% 이상인 알루미늄을 사용하는, 축전 장치의 전극의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 성형 공정 전에, 상기 슬러리를 상기 바인더가 완전히 경화되지 않은 상태로 건조시키는 예비 건조 공정을 포함하는, 축전 장치의 전극의 제조 방법.

청구항 5

축전 장치의 전극용의 소정의 형상으로 성형되는 액체상태 또는 겔상태의 슬러리로서,

알루미늄 또는 구리의 단섬유와, 충전 시 전해질 이온이 흡착하는 흡착 물질 분말 또는 충방전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말과, 바인더를 포함하고,

상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유로 부직포형 집전체가 구성되며,

상기 부직포형 집전체가 두 가닥의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 교차되는 방식으로 접촉되는 부분을 적어도 한곳 구비하고 상기 교차 부분에 있어서 상기 두 가닥의 알루미늄 또는 구리의 섬유는 서로 파고들어가는, 축전 장치의 전극용 슬러리.

청구항 6

축전 장치의 전극으로서,

평균 길이가 25mm 이하인 알루미늄 또는 구리의 단섬유로 구성되는 부직포형 집전체와,

상기 부직포형 집전체의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유 사이에 형성된 틈새에 들어가 있고 충전 시 전해질 이온이 흡착되는 흡착 물질 분말 또는 충방전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말을 포함하되,

청구항 5에 기재된 축전 장치의 전극용 슬러리를 견조시켜 얻으며,

상기 부직포형 집전체가 두 가닥의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 교차되는 방식으로 접촉되는 부분을 적어도 한곳 구비하고 상기 교차 부분에 있어서 상기 두 가닥의 알루미늄 또는 구리의 섬유는 서로 파고들어가는, 축전 장치의 전극.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 부직포형 집전체의 틈새에 들어간 평균 굵기가 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 탄소 섬유를 더 포함하는, 축전 장치의 전극.

청구항 8

청구항 6 또는 7에 있어서,

상기 알루미늄의 순도가 99.9% 이상인, 축전 장치의 전극.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이차전지, 커패시터 등 축전 장치의 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

에너지 절감과 지구 온난화 방지를 목적으로 여러 분야에서 커패시터와 이차전지가 사용되고 있고 특히, 자동차 산업에 있어서는, 전기 에너지를 이용함으로써 이를 이용한 기술의 개발이 가속화되고 있다.

[0003]

전기 이중층 커패시터는 이전에 저 전압이 인가되는 전자회로의 메모리의 백업용으로 사용되었고 이차전지와 비교하여 높은 입출력의 신뢰성을 가진다.

[0004]

따라서, 최근에는 태양광과 풍력 등의 자연 에너지를 이용한 발전과, 건설기계, 순간전압강하용 전원, 전차의 회생용 전원 등에 이용되고 있다. 자동차에의 용도도 검토되고 있지만 특성, 원가가 요구에 부합되지 않아 최근 까지 이 분야에서의 사용을 실현할 수 없었다. 하지만 현재는 전자 제어 브레이크 시스템에 전기 이중층 커패시터가 사용되었고 자동차의 전장품의 백업 전원과 아이들링 스�ップ 시스템의 시동용 에너지 공급, 브레이크 제어, 동력 어시스트 등에의 용도도 검토되고 있다.

[0005]

전기 이중층 커패시터의 구조는 정부의 전극부와, 전해액과, 대향되는 정부의 전극부의 단락을 방지하는 분리기로 구성된다. 전극부는 분극성 전극(현재는 주로 활성탄), 활성탄을 유지하기 위한 바인더, 전도성 첨가제(주로 카본의 미립자)을 혼합한 것을 집전체인 알루미늄박(두께 약 $20\mu\text{m}$) 상에 여러 층 도포하여 형성된다. 이러한 전기 이중층 커패시터는 예를 들어 특허문헌 1에 공개되었다.

[0006]

전기 이중층 커패시터의 충전은 전해질 이온이 용액 내를 이동하고 활성탄의 미세 구멍 표면에 흡착, 이탈함으로써 수행된다. 전기 이중층은 활성탄 분말과 전해액이 접하는 계면에 형성된다.

[0007]

이와 관련하여, 통상의 활성탄의 입경은 예를 들어 약 4 내지 $8\mu\text{m}$ 이고 비표면적은 예를 들어 $1600\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 전해액은 양이온, 음이온, 및 용매를 구비하고, 양이온으로 테트라에틸암모늄염이 이용되고 음이온으로 테트라플루오로보레이트 이온 등이 이용되며 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등이 사용된다.

[0008]

한편, 리튬 이온 이차전지는 주로 정극, 부극, 분리기로 구성된다. 예를 들어 도 8에 도시한 바와 같이, 일반적으로 정극은 집전체인 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 활성물질 분말, 통상적으로는 코발트 산 리튬과, 첨가물인 전도성 첨가제와, 바인더를 섞은 것을 $100\mu\text{m}$ 정도의 두께로 도포하여 얻은 것이고, 부극은 집전체인 구리박에 탄

소재료를 도포하여 얻은 것이며, 이러한 것을 예를 들어 폴리에틸렌 등의 분리기로 분리하여 전해액에 침전시킴으로써 리튬 이온 이차전지가 구성된다. 이러한 리튬 이온 이차전지는 예를 들어 특허문헌 2에 공개되었다.

[0009] 충방전은 리튬 이온이 정극과 부극 사이를 이동함으로써 수행되고 충전 시 리튬 이온이 정극으로부터 부극으로 이동하고 정극의 리튬 이온이 없어지거나 부극에 리튬 이온이 수장될 수 없게 되면 충전이 완료된다. 방전 시 이와 반대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) JP 2005-086113 A

(특허문헌 0002) JP 2007-123156 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 최근 전기자동차, 에너지 발전 등 파워 디바이스용 커패시터의 개발이 추진되고 있다. 대용량의 에너지를 고효율적으로 커패시터로부터 추출하거나 커패시터에 저장하기 위하여, 정전용량을 증가시키고 전극부의 내부저항을 절감시키는 방법이 있을 수 있다. 간단하게 설명하면 활성탄과 집전체인 알루미늄 부품의 거리를 줄이고 활성탄을 가능한 많이 배치하는 방법이다.

[0012] 일반적으로, 전기 이중층 커패시터의 리튬 이온 이차전지를 대표로 하는 이차전지와의 차이점은 화학 반응이 일어나지 않고 자체 방전을 통하여 전하가 시간에 따라 유실되고 축전 시간이 짧고 전류의 방출 시간이 짧은데 있다. 그리고 에너지 밀도의, 리튬 전지는 수백Wh/L이지만 전기 이중층 커패시터는 수십Wh/L이다. 전기 이중층 커패시터가 축전에 이용되지 않고 전장품의 백업용 전원과 아이들링 스탶 시스템의 시동용 에너지, 브레이크 제어, 동력 어시스트 등 방면의 검토 역시 이러한 차이점을 기반으로 한 것이다.

[0013] 리튬 전지를 대표로 하는 이차전지는 에너지 밀도가 높고 장기간 사용할 수 있으므로 휴대식 기기를 대표로 하는 각 분야에서 사용되고 있고 최근에는 자동차와 대형 기계, 에너지 분야 등에 이용되고 있다. 하지만 성능(용량, 충방전 속도, 수명)과 제조 원가 방면에 여전히 여러 가지 문제가 존재하고 이러한 문제가 자동차 등 대형 전지 방면에서 특히 뚜렷하다. 예를 들어, 휴대 전화에 사용되는 전류는 수 mA이지만 하이브리드카에 사용되는 전류는 수백A로 양자의 차이가 10000배 이상이다. 따라서 용량을 증가하기 위한 대형화가 필요로 되지만 대형화에는 용량을 대표로 하는 축전 속도, 신뢰성, 제조 난이도 등 여러 가지 문제가 존재한다.

[0014] 리튬 이온 이차전지의 반응은 가역적인 화학 반응으로 전극의 충방전 시, 활성물질의 체적이 팽창되거나 수축된다. 따라서, 활성물질이 집전체로부터 박리되고 충방전 특성이 악화된다. 즉, 항상 100% 동일한 축전과 방전이 이루어지는 것은 아니고 충방전의 능력이 하강하게 된다. 하이브리드카, 전기자동차에 있어서, 전지가 수년간 사용된 후 상기 악화를 방지하기 위하여 집전체와 활성물질 사이의 박리를 억제하여야 한다.

[0015] 그리고, 리튬 이온 전지의 가장 큰 문제는 내부저항에 있다. 내부저항이란 리튬 이온이 전지내부의 정극과 부극 사이의 전해질에서 이동 시의 저항이라고 말할 수 있는데 이 이동 저항이 용량을 증가시킬 수 없거나 충방전 속도를 향상시킬 수 없는 주요 원인이다.

[0016] 대형화를 위하여 집전체에 많은 활성물질을 도포하면 용량은 증가되지만 이동 저항이 커진다. 따라서 현재 그 두께는 제한되었다. 그리고 그 저항으로 인하여 충방전 속도가 느려졌다. 도포 두께를 줄이면 내부저항이 낮아지고 충방전 속도가 빨라지지만 용량이 작아진다. 따라서 활성물질이 도포된 집전체를 여러층 적층하거나 또는 활성물질이 도포된 집전체의 면적을 증가시켜야 한다.

[0017] 충전, 방전 속도는 리튬 이온의 생산량의 영향도 받는다. 한번에 많은 이온을 생산하고 한번에 이동시킬 수 있으면 충방전 속도, 방전 속도도 빨라지게 된다. 이차전지의 화학 반응이 전해질과의 계면에서 일어나므로 전극과 전해질의 접촉 면적을 증가시킬 수 있으면 충방전 속도도 개선될 수 있다.

[0018] 내부저항을 줄이기 위하여 첨가물의 개량, 전도성 첨가제과 활성물질의 개량, 및 집전체상에 사전에 카본의 미립자를 도포하는 등 여러 가지 노력을 하였다. 그리고 집전체의 모양에 대하여서도 상기한 바와 같이 될수록 박

막으로 설계하는 등 개선 및/또는 박에 미세한 구멍을 형성하는 등을 통하여 표면적을 증가하는 개선이 수행되었다. 그리고 전기 이중층 커패시터에 있어서도 동일하게 활성탄과 첨가제의 개량, 집전체와의 접촉 면적의 증가 등 연구 개발이 수행되었다.

- [0019] 상기한 바와 같이, 축전 장치의 전기 이중층 커패시터와 리튬 이온 이차전지 등의 이차전지에 있어서, 전기자동차, 하이브리드카, 고출력 에너지 기기에 이용하기 위하여 대용량화, 고출력화, 장수명화, 원가 절약을 위하여 노력하고 있다.
- [0020] 본 발명은 이러한 상황에서 제안된 것으로, 축전 장치의 충방전 속도를 향상시킬 수 있는 축전 장치의 전극 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0021] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기와 같은 방안을 이용한다.
- [0022] 본 발명의 제1 측면의 축전 장치의 전극의 제조 방법은 알루미늄 또는 구리의 단섬유, 충전 시 전해질 이온이 흡착하는 흡착 물질 분말 또는 충반전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말, 바인더를 포함하는 액체상태 또는 겔상태의 슬러리를 제조하는 슬러리 제조 공정과, 상기 슬러리를 소정 형상으로 성형하는 성형 공정과, 소정 형상으로 성형된 슬러리를 건조시켜 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 집전체의 작용을 일으키는 전극을 형성하는 건조 공정을 포함한다.
- [0023] 이 측면에 있어서, 소정 형상으로 성형된 슬러리를 건조시킬 때, 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 서로 전기적으로 연결되고 단섬유가 부직포(nonwoven)형 집전체를 형성한다. 그리고, 슬러리내에 있어서 단섬유와 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말 사이가 섞여 있으므로 슬러리를 건조시킬 때, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말이 부직포형 집전체의 단섬유 사이에 형성된 틈새로 들어가게 된다. 따라서 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말이 직접 단섬유에 접촉되거나 또는 단섬유 부근에 배치되고 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 알루미늄 또는 구리의 단섬유 사이에서 전자 교환을 수행할 때 그 이동 저항을 줄일 수 있게 된다.
- [0024] 상기 측면의 슬러리 제조 공정에 있어서, 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유와, 상기 흡착 물질 분말 또는 상기 활성물질 분말과, 상기 바인더와, 평균 굽기가 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 탄소 섬유를 포함하는 상기 슬러리를 제조할 수도 있다.
- [0025] 이 경우, 전극이 될 때, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 직접 접촉하지 않은 상황에서도 그 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 탄소 섬유를 통하여 전기적으로 연결된다. 그리고, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 직접 접촉한 상황에서도 탄소 섬유를 통한 연결이 존재하므로 그 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유 사이의 전기저항을 더 낮출 수 있다.
- [0026] 그리고, 상기 측면에 있어서, 상기 성형 공정 전에, 상기 슬러리를 상기 바인더가 완전히 경화되지 않은 상태로 건조시키는 예비 건조를 수행할 수 있다. 이 경우, 성형 공정 전의 슬러리를 성형시킴으로써 제조되는 전극의 품질을 향상시키고 제조 원가를 낮추는데 유리하다.
- [0027] 본 발명의 제2 측면의 축전 장치의 전극은, 평균 길이가 25mm 이하인 알루미늄 또는 구리의 단섬유로 구성되는 부직포형 집전체와, 그 부직포형 집전체의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유 사이에 형성된 틈새로 들어가고 충전 시 전해질 이온이 흡착되는 흡착 물질 분말 또는 충방전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말을 포함한다.
- [0028] 이 측면에 있어서, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말이 부직포형 집전체의 단섬유 사이에 형성된 틈새로 들어가므로 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말이 직접 단섬유에 접촉하거나 또는 단섬유 부근에 배치되어 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 각 알루미늄 또는 구리의 단섬유 사이에서 전자 교환을 수행할 경우, 그 이동 저항을 줄일 수 있다.
- [0029] 상기 측면에 있어서, 상기 부직포형 집전체의 틈새로 들어가는 평균 굽기가 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 탄소 섬유를 더 포함해도 된다.
- [0030] 이 경우, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 직접 접촉하지 않은 상황에서도 그 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 탄소 섬유를 통하여 전기적으로 연결된다. 그리고, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유가 직접 접촉한 상황에서도 탄소 섬유를 통한 연결이 존재하므로 그 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말과 단섬유 사이의 전기저항이 더 저감된다.
- [0031] 상기 측면에 있어서, 상기 부직포형 집전체가 두 가닥의 상기 알루미늄 또는 구리의 단섬유가 교차되는 방식으

로 접촉되는 부분을 적어도 한곳 구비하고 그 교차 부분에 있어서 상기 두 가닥의 알루미늄 또는 구리의 섬유는 서로 과고들어가 있어도 된다.

[0032] 이 경우, 단섬유 사이의 접촉 부분에서의 전자의 이동 저항을 줄일 수 있고 전자가 입출력 단자로 이동하는 저항을 줄이는데 유리하다.

[0033] 그리고, 상기 측면에 있어서, 순도가 99.9% 이상인 알루미늄을 상기 알루미늄으로 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면, 축전 장치의 충방전 속도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전극의 단면을 나타낸 도이다.

도 2는 본 실시형태의 슬러리의 제조 방법의 개략도이다.

도 3은 본 실시형태의 슬러리를 소정의 형상으로 성형하는 방법의 개략도이다.

도 4는 본 실시형태의 슬러리를 소정의 형상으로 성형하는 다른 한 방법의 개략도이다.

도 5는 본 실시형태의 제1 변형예에 따른 전극의 단면을 나타낸 도이다.

도 6은 본 실시형태의 제2 변형예에 따른 전극의 단면을 나타낸 도이다.

도 7은 본 실시형태의 전극을 이용한 코인형 이차전지의 단면도이다.

도 8은 기존의 코인형 이차전지의 단면도이다.

도 9는 본 실시형태의 전극을 사용한 전기 이중층 커패시터의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 아래 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시형태에 따른 전극을 설명한다.

[0037] 도 1에 도시한 바와 같이, 이 전극은 평균 선 직경이 $100\mu\text{m}$ 이하인 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)로 구성된 부직포형 집전체(10)와, 바인더(B)에 의하여 부직포형 집전체(10)에 유지되어 충방전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말(20)을 구비하고 수요에 따라 바인더(B)에 의하여 부직포형 집전체(10)에 유지되는 전도성 첨가제(30)를 더 구비한다.

[0038] 그리고, 도 1은 본 실시형태의 구성을 명확하게 나타내기 위한 도로, 단섬유(A), 활성물질 분말(20), 전도성 첨가제(30), 탄소 섬유(CF) 등의 크기, 굽기, 길이 등을 실재와 다를 수 있다. 그리고, 도 1에 있어서, 충전 시 전해질 이온이 흡착하는 흡착 물질 분말로 활성물질 분말(20)을 대신하여 부직포형 집전체(10) 상에 유지될 수 있다.

[0039] [집전체가 되는 알루미늄의 단섬유의 성형]

[0040] 일례로, 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)의 평균 길이는 25mm 이고 20mm 이하인 것이 바람직하고, 평균 선 직경은 $30\mu\text{m}$ 이하이고 $25\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)의 경우, 예를 들어 절삭 공구를 단면이 원형인 알루미늄 또는 구리의 기동형 부품에 붙이고 비비리 진동 절삭(ビビリ振動切削)을 통하여 성형한다. 기타 방법으로 상기 선 직경, 길이의 알루미늄 또는 구리의 단섬유를 성형시킬 수도 있다.

[0041] [전극의 성형]

[0042] 우선, 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)와, 충방전 시 화학 반응을 일으키는 활성물질 분말(20)과, 전도성 첨가제(30)와, 바인더(B)를 포함하는 액체상태 또는 젤상태의 슬러리(S)를 제조한다. 이 슬러리(S)는 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A), 활성물질 분말(20), 전도성 첨가제(30) 및 희석 후의 바인더(B)의 혼합물을 섞어서 제조한다. 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)가 길이가 25mm 이하인 단섬유이므로 슬러리(S)중 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A), 활성물질 분말(20)과 전도성 첨가제(30)가 쉽게 섞인다.

[0043] 이어서, 슬러리(S)의 점도를 향상시키기 위한 예비 건조를 수행한다. 예비 건조는 바인더(B)가 완전히 경화되지 않은 상태로 건조시켜 슬러리(S)로 하여금 쉽게 소정의 형상으로 성형되도록 하는 것이다.

- [0044] 이어서, 도 3에 도시한 바와 같이 슬러리(S)를 금형 내에 투입하고 슬러리(S)를 가압한다. 이로 인하여 슬러리(S)를 전극의 사이즈에 대응되는 소정의 두께 등으로 성형시킨다. 그리고, 도 4에 도시한 바와 같이, 슬러리(S)를 한 쌍의 롤러 사이로 통과시켜 슬러리를 가압하여 슬러리(S)를 전극의 사이즈에 대응되는 소정의 두께로 성형할 수도 있다. 금형 또는 롤러에 의하여 슬러리(S)의 두께를 조절한 후, 슬러리(S)를 절삭하여 소정의 형상(사이즈)로 성형시킨다.
- [0045] 이어서, 진공 건조 등을 통하여 성형된 슬러리(S)를 건조 공정을 수행한다. 이로 인하여 슬러리(S) 중의 바인더(B)가 경화되고 바인더(B)를 통하여 슬러리중의 활성물질 분말(20)과 전도성 첨가제(30)를 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A)에 유지한다.
- [0046] 그리고, 건조 공정후의 부직포형 집전체(10)를 가압하는 가압 공정을 더 수행할 수 있다. 가압 공정으로, 부직포형 집전체(10)를 한 쌍의 롤러 사이를 통과시키는 처리, 한 쌍의 평면을 이용하여 부직포형 집전체(10)를 클램프하는 처리, 또는 금형을 이용하여 부직포형 집전체(10)를 가압하는 처리 등을 수행할 수 있다.
- [0047] 알루미늄 또는 구리를 이용함으로써, 특히 바람직하게는 순도가 99.9% 이상이고, 더욱 바람직하게는 순도가 99.99% 이상인 알루미늄을 이용함으로써 도 3, 도 4의 가압, 및/또는 건조 공정 후의 부직포형 집전체(10)의 가압을 수행할 때, 가압력을 조절함으로써 섬유(A)가 서로 교차되는 방식으로 접촉하는 부분에 있어서 교차된 두 가닥의 섬유(A)로 하여금 서로 파고들어가는 방식으로 변형되도록 할 수 있다. 다시 말하면, 상기 접촉된 부분에서 섬유(A)가 편평해지고 이로 인하여 교차된 두 가닥의 섬유(A)가 서로 파고들어간 것처럼 보인다.
- [0048] 이 경우, 전자의 섬유(A) 사이의 접촉부에서의 이동 저항을 줄일 수 있고 전자가 입출력 단자로 이동하는 저항을 줄이는데 유리하다.
- [0049] 그리고, 활성물질 분말(20)을 포함하는 슬러리(S)를 제조하지 않고 활성물질 분말(20) 대신에 충전 시 전해질이온이 흡착하는 흡착 물질 분말을 포함하는 슬러리(S)를 제조할 수도 있다. 이 경우, 흡착 물질 분말 대신에 활성물질 분말(20)이 상기 건조 공정 후의 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A) 상에 유지된다.
- [0050] [활성물질 분말]
- [0051] 활성물질 분말(20)로서 바인더(B) 등을 통하여 부직포형 집전체(10)에 유지될 수 있는 것이면 되고, 사이클 특성이 우수한 활성물질 분말이 바람직하다. 활성물질의 예로 코발트 산 리튬(LiCoO₂), 인산철계의 활성물질, 흑연 등 탄소재료가 있을 수 있다. 그리고, 이차전지의 정극과 부극에 사용되는 공지된 활성물질을 사용할 수도 있다.
- [0052] [흡착 물질 분말]
- [0053] 활성물질 분말(20) 대신에 사용되는 상기 흡착 물질 분말은 바인더(B) 등을 통하여 부직포형 집전체(10)에 유지될 수 있는 것이면 되고, 사이클 특성이 우수한 흡착 물질 분말이 바람직하다. 흡착 물질 분말의 예로 폴리아센(PAS), 폴리아닐린(PAN), 활성탄, 카본 블랙, 흑연, 탄소나노튜브 등이 있을 수 있다. 그리고 전기 이중층 커패시터의 정극과 부극에 사용되는 공지된 물질을 사용할 수도 있다.
- [0054] 활성물질 분말(20) 및/또는 흡착 물질 분말을 유발, 볼밀, 진동 볼밀 등을 이용하여 분쇄하고 그 평균 입경을 소정값 이하로 하는 것이 바람직하다. 소정값으로 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A)의 평균 선 직경에 10μm를 더한 값 등등일 수 있다. 예를 들어, 단섬유(A)의 평균 선 직경이 20μm인 경우, 활성물질 분말(20) 및/또는 흡착 물질 분말의 평균 입경을 30μm 이하로 설정하는 것이 바람직하다. 이로 인하여 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A)와 활성물질 분말(20) 또는 흡착 물질 분말 사이의 접촉 면적이 증가되고 충방전 속도의 향상에 공헌할 수 있다.
- [0055] [바인더]
- [0056] 바인더(B)로서는 열가소성 수지와 다당류 고분자 재료 등을 사용할 수 있다. 바인더의 재질의 예로서는 폴리아크릴산계 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리플루오린화비닐리덴(PVdF), 폴루오린화비닐리덴(VdF)과 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체 등일 수 있다. 그리고 이차전지와 전기 이중층 커패시터의 전극에 사용되는 공지된 바인더를 사용할 수도 있다.
- [0057] [전도성 첨가제]
- [0058] 전도성 첨가제(30)로서는 전도성을 구비하는 재질이면 되고 전해질, 용매에 의하여 화학 변화를 일으키지 않는

재질인 것이 바람직하다. 전도성 첨가제(30)의 예로서는 흑연 및/또는 카본 블랙일 수 있다. 그리고 이차전지와 전기 이중층 커패시터의 전극에 사용되는 공지된 전도성 첨가제를 사용할 수 있다.

[0059] 상기와 같이 제조된 전극은 전기 이중층 커패시터, 이차전지, 리튬 이온 커패시터를 포함한 혼합 커패시터 등 축전 장치의 전극으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 전기 이중층 커패시터의 정극과 부극으로 이용될 수 있고 이차전지의 예인 리튬 이온 이차전지의 정극과 부극에 이용될 수도 있으며 리튬 이온 커패시터의 정극과 부극에 이용될 수도 있다. 그 응용예를 아래에서 설명한다.

[0060] 그리고, 상기 슬러리(S)로서, 활성물질 분말(20)과, 전도성 첨가제(30)와, 바인더(B)를 포함하는 외에, 평균 굽기가 $0.5\mu\text{m}$ 이하이고 바람직하게는 $0.3\mu\text{m}$ 이하인 탄소 섬유(CF)의 분말을 포함하는 슬러리를 이용할 수도 있다. 이 경우, 도 5에 도시한 바와 같이, 탄소 섬유(CF)는 부직포형 집전체(10) 내에 형성된 틈새에 배치된다.

[0061] 탄소 섬유(CF)는 단섬유(A) 및/또는 활성물질 분말(20) 및/또는 전도성 첨가제(30) 및/또는 기타 탄소 섬유(CF)에 접촉한다. 본 실시형태에 있어서, 평균 굽기가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.2\mu\text{m}$ 이고 길이가 $20\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 정도인 탄소 섬유(CF)를 사용한다. 그리고 카본계 전도성 첨가제(30)의 저항율은 $0.1\Omega \cdot \text{cm} \sim 0.3\Omega \cdot \text{cm}$ 이고 탄소 섬유(CF)의 저항율은 예를 들어 $5 \times 10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

[0062] 예를 들어, 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 직접 접촉하지 않은 상황에서도 그 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 탄소 섬유(CF)를 통하여 전기적으로 연결된다. 그리고, 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 직접 접촉한 상황에서도 탄소 섬유(CF)를 통한 연결이 존재하므로 그 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이의 저항이 더 저감된다.

[0063] 이와 같이, 전도성이 우수한 탄소 섬유(CF)를 이용하여 전자의 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이의 이동 저항을 줄일 수 있고, 전자가 입출력 단자로 이동하는 저항을 줄이는데 유리하다.

[0064] 그리고, 전도성 첨가제(30)를 포함하지 않고 탄소 섬유(CF)를 포함하는 슬러리를 이용해서 전극을 제조할 수도 있다. 이때, 도 6에 도시한 바와 같이, 탄소 섬유(CF)는 부직포형 집전체(10) 내에 형성된 틈새에 배치되고 이 구성에 의하면 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이의 저항을 줄이는데 유리하다. 그리고 도 5와 도 6은 본 실시형태의 구성을 명확하게 나타내기 위한 도면으로, 단섬유(A), 활성물질 분말(20), 전도성 첨가제(30), 탄소 섬유(CF) 등의 크기, 굽기, 길이는 실재와 다를 수 있다.

[0065] 그리고, 저항을 유효하게 저하시키기 위하여, 탄소 섬유(CF)의 평균 길이가 활성물질 분말(20) 및/또는 흡착 물질 분말의 평균 입경의 절반 이상인 것이 바람직하고, 그 평균 입경의 2/3 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[코인형 이차전지중의 응용]

[0067] 도 7에 본 실시형태의 전극을 사용한 코인형 이차전지의 일례를 나타내었다. 이 코인형 이차전지는 케이스 본체(102)와 덮개(101)를 구비하는 케이스(100, 외장 캔)과, 케이스(100)중에 수용되는 축전부를 포함한다. 축전부는 정극(110)으로 본 실시형태의 알루미늄으로 제조된 단섬유(A)를 이용한 전극을 사용한다. 또한 정극(110)에 대향되는 부극(120)과, 정극(110)과 부극(120) 사이에 배치된 분리기(130)를 구비한다. 정극(110)과 케이스 본체(102)는 면접촉되고 부극(120)과 덮개(101)는 면접촉되며 이로 인하여 덮개(101)와 케이스 본체(102)가 정극(110)과 부극(120)의 입출력 단자의 작용을 일으킨다.

[0068] 이때, 정극(110)에 이용되는 부직포형 집전체(10) 상에 정극용 활성물질 분말(20)이 유지된다. 그리고, 부극(120)은 공지된 이차전지의 부극의 구조 및 재질을 가지면 되고, 리튬 이온 이차전지인 경우, 예를 들어 활성물질로서 흑연 등 탄소재료를 사용하고 집전체로서 구리박을 사용한다. 분리기(130)는 정극(110)과 부극(120)을 전기적으로 절연시키고, 이온 투과성을 구비하고 정극(110) 및 부극(120)과의 접촉면이 산화와 환원에 대한 내성을 구비하는 것이면 된다. 예를 들어, 다공질 폴리머 및/또는 무기 재료, 유기 및 무기의 혼합 재료, 유리 섬유 등을 사용할 수 있다. 그리고 이차전지에 사용되는 공지된 분리기를 사용할 수도 있다.

[0069] 상기 축전부를 수용한 케이스(100) 내에는 전해액이 가득 채워진다. 전해액의 전해질로서 리튬염, 칼리암염, 나트륨염, 마그네슘염 등을 사용할 수 있고, 리튬 이온 이차전지인 경우에는 리튬염이 사용된다. 전해질을 용해시키는 용매로서는 비수제 용매가 사용되고, 비수제 용매로서는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 카보네이트 등일 수 있다. 그리고 이차전지에 사용되는 공지된 전해질 및 용매를 사용할 수도 있다. 충방전이 행해질 때에, 정극(110)의 활성물질 분말(20)로부터 리튬 이온 등의 이온이 전해액 중에 방출되는 화학반응이나, 활성물질 분말(20)에 리튬이온 등의 이온이 취입되는 화학 반응이 일어난다.

[0070] 이러한 구성의 코인형 이차전지에 있어서, 정극(110)에 이용되는 부직포형 집전체(10)의 두께 방향의 한쪽 면이 케이스 본체(102)에 접촉된다. 그리고, 정극(110)에 이용되는 부직포형 집전체(10)에 그 두께 방향의 한쪽 면으로부터 다른쪽 면까지의 전체 범위에 활성물질 분말(20)이 충전되어 있고, 많은 활성물질 분말(20)이 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A)에 접촉하고 있다. 따라서, 입출력 단자로 전자를 운송하는 단섬유(A)와 활성물질 분말(20)의 거리가 짧아져, 충방전 속도의 향상의 점에서 유리하다.

[0071] 그리고, 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 직접 접촉하고, 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 가깝게 배치되는 동시에 전도성 첨가제(30) 등을 통하여 연통되어 있다. 따라서 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이에서 전자 교환을 수행할 경우, 그 전자가 부직포형 집전체(10)의 단부 등에 배치된 입출력 단자로 이동하는 저항을 줄일 수 있다.

[0072] 그리고 도 8에 기준의 코인형 이차전지의 일례를 나타내었다. 이 코인형 이차전지는 알루미늄박의 집전체(141)와 집전체(141)의 두께 방향의 한 면에 도포된 전극층(142)을 구비하는 정극(140)을 포함한다. 전극층(142)에는 활성물질 분말, 전도성 첨가제, 바인더 등이 포함된다. 코인형 이차전지의 공간이 제한되었으므로 기존의 코인형 이차전지에 있어서, 활성물질 분말의 양은 집전체(141)의 두께의 제한을 받았다. 그리고, 분리기(130)측에 배치된 활성물질 분말의 전자가 분리기(130)와 집전체(141) 사이에 배치된 활성물질 분말, 전도성 첨가제를 통하여 집전체(141)로 이동하므로 충방전 속도를 향상시키는 측면에서 바람직하지 못하다.

[0073] 그리고, 상기 코인형 이차전지에 있어서, 부극(120)에 본 실시형태의 전극의 구조를 적용할 수도 있고, 특히 동으로 구성된 단섬유(A)를 사용한 전극을 적용할 수 있다. 이 경우, 이 전극의 집전체는 부직포형 집전체(10)이고 활성물질 분말(20)로는 탄소재료를 사용하고 전지의 유형에 따라 티탄산 리튬, 티탄 산화물, 텉스텐 산화물, 주석 산화물 등을 사용할 수도 있다.

[적층형 이차전지중의 응용]

[0075] 정극, 부극 및 분리기로 구성된 축전부를 여러층 적층한 이차전지인 경우, 상기 코인형 이차전지와 동일하게 본 실시형태의 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)를 사용한 전극 구보를 정극에만, 부극에만, 정극과 부극 양측에 이용할 수 있다.

[전기 이중층 커패시터중의 응용]

[0077] 도 9에 본 실시형태의 전극을 사용한 전기 이중층 커패시터의 일례를 나타내었다. 이 전기 이중층 커패시터는 예를 들어 용기(200)와, 용기(200)내에 수용된 축전부를 구비한다. 축전부는 정극(210)으로서 본 실시형태의 알루미늄의 단섬유(A)를 사용한다. 또한, 정극(210)에 대향되는 부극(220)과, 정극(210)과 부극(220) 사이에 배치된 분리기(230)를 구비한다. 정극(210)에는 정극 입출력 단자(210a)가 연결되고 부극(220)에도 동일하게 부극 입출력 단자(220a)가 연결되며 각 입출력 단자는 용기(200)외로 연장된다.

[0078] 이 경우, 정극(210)에 이용되는 부직포형 집전체(10) 상에 흡착 물질 분말이 유지된다. 그리고, 부극(220)은 공지된 전기 이중층 커패시터의 부극의 구조 및 재질을 구비하면 되고, 예를 들어 알루미늄박으로 구성된 집전체(221)와 집전체의 두께 방향의 한 면에 도포된 전극층(222)을 구비한다. 전극층(222)에는 흡착 물질 분말, 전도성 첨가제, 바인더 등이 포함된다.

[0079] 분리기(230)는 정극(210)과 부극(220)을 전기적으로 절연시키고, 이온 투과성을 구비하고 정극(210) 및 부극(220)과의 접촉면이 산화와 환원에 대한 내성을 구비하는 것이면 된다. 예를 들어, 다공질 폴리머 및/또는 무기 재료, 유기 및 무기의 혼합 재료, 유리 섬유 등을 사용할 수 있다. 그리고 전기 이중층 커패시터에 사용되는 공지된 분리기를 사용할 수도 있다.

[0080] 상기 축전부를 수용한 용기(200)내에 전해액이 가득 채워진다. 전해액은 비수계 용매 및 전해질을 포함한다. 전해질, 비수계 용매로는 전기 이중층 커패시터에 사용되는 공지된 재질이면 된다. 전해질로는 예를 들어 암모늄 염, 포스포늄염 등을 사용할 수 있고, 비수계 용매로는 예를 들어 환형 카보네이트, 체인형 카보네이트, 환형 에스터, 체인형 에스터, 환형 에터, 체인형 에터, 나이트릴계, 황 함유 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0081] 이 전기 이중층 커패시터에 있어서, 정극(210)에 사용되는 부직포형 집전체(10)의 일단은 정극 입출력 단자(210a)에 전기적으로 연결된다. 그리고, 정극(210)에 사용되는 부직포형 집전체(10)에 그 두께 방향의 한 면으로부터 다른 한 면까지의 전체 범위내에 흡착 물질 분말이 채워지고 많은 흡착 물질 분말이 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A)에 접촉한다. 따라서 정극 입출력 단자(210a)로 전자를 운송하는 단섬유(A)와 흡착 물질 분말의 거리가 짧아지고 충방전 속도의 향상에 유리하다. 기존의 정극의 구조가 부극(220)과 동일하므로 부극(220)

와 비교해보면 상기 장점을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0082] 그리고, 상기 전기 이중층 커패시터에 있어서, 부극(220)에 본 실시형태의 알루미늄의 단섬유(A)를 사용한 전극의 구조를 적용할 수 있다. 그리고, 정극(210)과 부극(220)에 본 실시형태의 구리의 단섬유(A)를 사용한 전극의 구조를 적용할 수도 있다.

[0083] 본 실시형태에 의하면, 상기와 같은 고순도의 알루미늄의 단섬유(A) 및/또는 구리의 단섬유(A) 부근에 활성물질 분말(20) 및/또는 흡착 물질 분말을 배치한 축전 장치의 전극을 얻을 수 있다. 이로 인하여 용량이 더욱 높고 변형 저항이 작으며 충방전성이 우수한 축전 장치를 제조할 수 있다.

[0084] 그리고, 예를 들어, 통상의 커패시터와 이차전지 등에 사용되는 알루미늄박의 제조는 슬라브로 불리는 아주 큰 사각형 기둥 모양의 알루미늄 주괴를 만들고 절단, 가열하여 여러 차례 압연하고 또한 표면 처리 등을 수행하여 제조된다. 따라서 아주 많은 에너지와 원가가 필요로 된다. 한편, 본 실시형태에서 사용되는 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)는 비비리 진동 절삭 등을 통하여 제조될 수 있다. 그리고, 흡착 물질 분말, 활성물질 분말(20), 전도성 첨가제(30) 등을 유지한 부직포형 집전체(10)를 압연하여 박을 형성할 때, 압연 압력을 절감시킬 수 있다. 따라서 대형 기기가 필요없이 집전체 박 및/또는 정극 박을 쉽게 저가로 제조할 수 있다.

[0085] 이와 같이 본 실시형태에 따르면, 소정 형상으로 성형된 슬러리를 건조시킬 때, 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)가 서로 전기적으로 연결되고 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)로 부직포형 집전체(10)를 형성한다. 그리고, 슬러리(S)내에서 알루미늄 또는 구리의 단섬유(A)와 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)이 서로 혼합됨으로 슬러리(S)를 건조시킬 때, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)이 부직포형 집전체(10)의 단섬유(A) 사이에 형성된 틈새로 들어간다. 따라서 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)이 직접 단섬유(A)에 접촉하거나 또는 단섬유(A) 부근에 배치되어 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이에서 전자 교환을 수행할 경우, 그 이동 저항을 줄일 수 있다.

[0086] 그리고, 슬러리(S)에 탄소 섬유(CF)가 혼합되었으므로 전극이 되었을 경우, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 직접 접촉하지 않은 상황에서도 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 탄소 섬유(CF)를 통하여 전기적으로 연결된다. 그리고, 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A)가 직접 접촉된 상황에서 탄소 섬유를 통한 연결이 존재하므로 흡착 물질 분말 또는 활성물질 분말(20)과 단섬유(A) 사이의 저항을 더 한층 줄일 수 있다.

부호의 설명

10: 부직포형 집전체

20: 활성물질 분말

30: 전도성 첨가제

A: 알루미늄 또는 구리의 단섬유

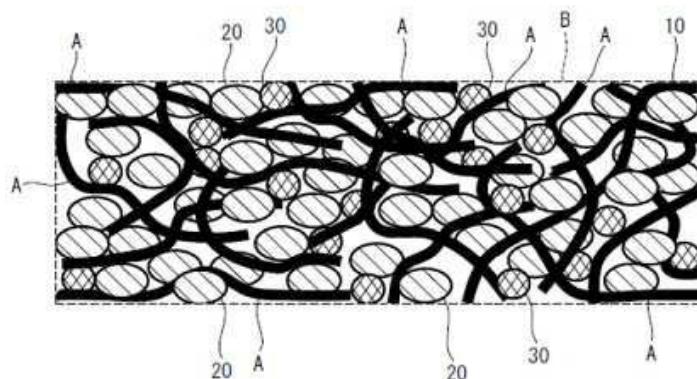
B: 바인더

S: 슬러리

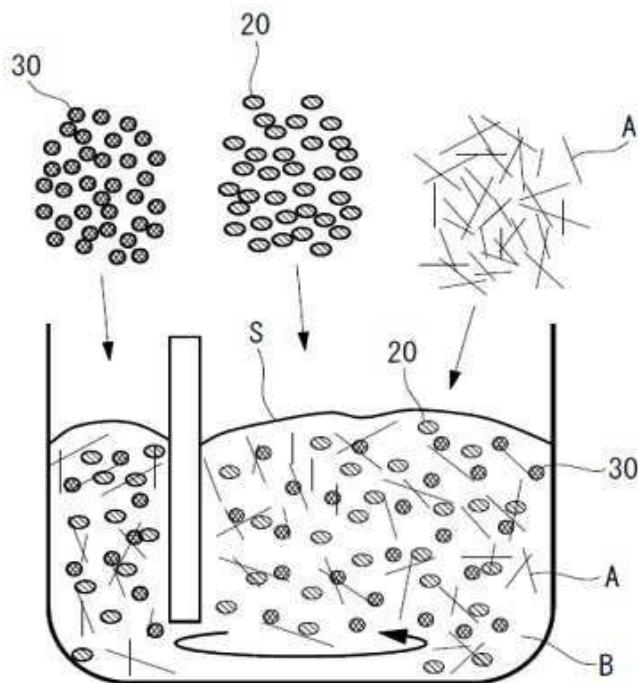
CF: 탄소 섬유

도면

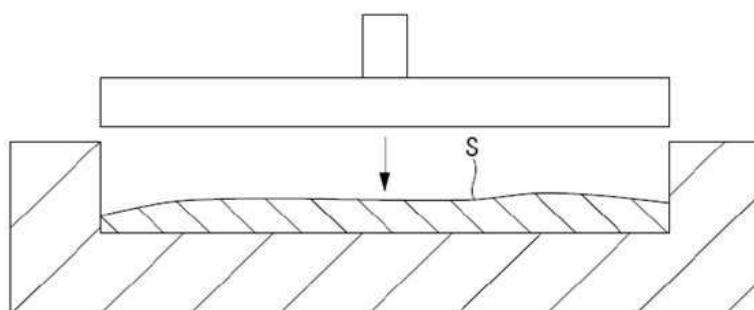
도면1



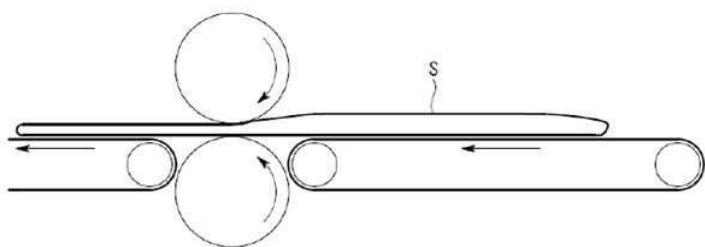
도면2



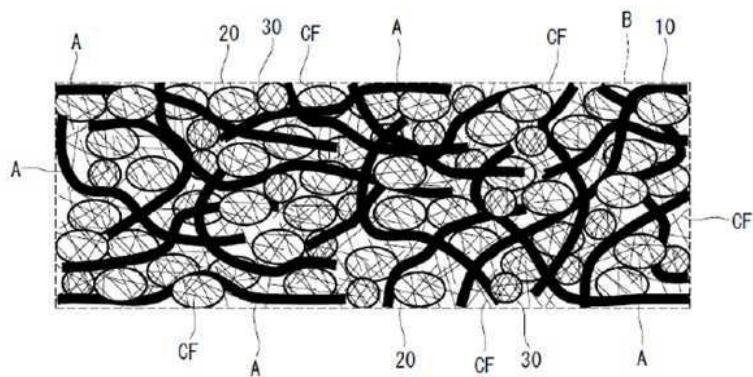
도면3



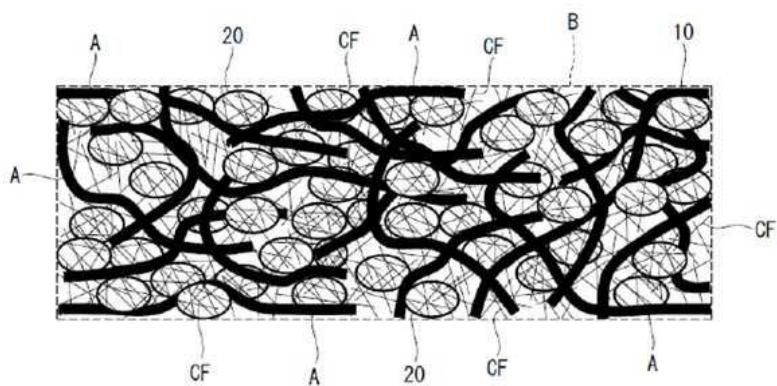
도면4



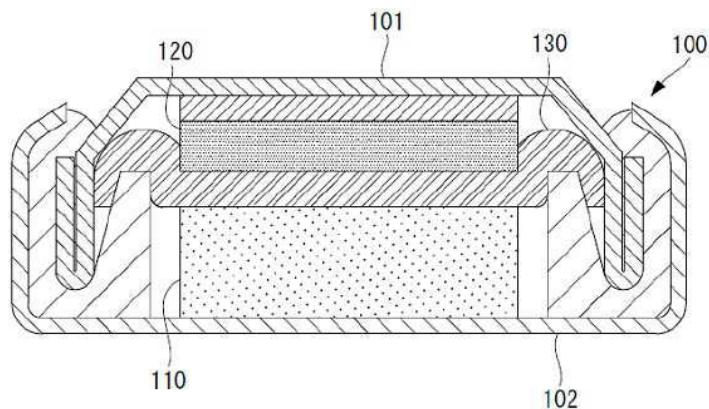
도면5



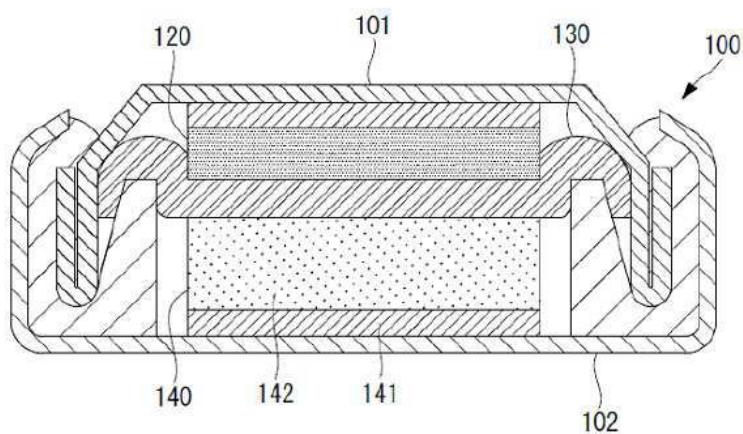
도면6



도면7



도면8



도면9

