



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월23일

(11) 등록번호 10-1485974

(24) 등록일자 2015년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) **H01M 4/74** (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2008-7031458

(22) 출원일자(국제) 2007년05월18일

심사청구일자 2012년05월15일

(85) 번역문제출일자 2008년12월24일

(65) 공개번호 10-2009-0014304

(43) 공개일자 2009년02월09일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2007/051299

(87) 국제공개번호 WO 2007/135331

국제공개일자 2007년11월29일

(30) 우선권주장

06/04, 693 2006년05월24일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP09045334 A*

WO2005114766 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

엘렉트리씨트 드 프랑스

프랑스 파리 에프-75008 22-30 아베뉴 드 베그램

(72) 발명자

비달 엘로디에

프랑스 에프-77690 몬티그니 수르 로잉 54 루에
오르지아찌

라스카우드 스텔판

프랑스 에프-77300 폰타이네블레우 1 루에 베란제
르

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 직물 전극 및 이 전극을 함유하는 축전지

(57) 요 약

본 발명은 (a) 주기율표의 IV족 내지 X II족으로부터의 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 전자 수집기와, (b) 상기 전자 수집기 중에 존재하는 전이 금속 또는 전이 금속들로 이루어진 1종 이상의 화합물을 포함하고, 평균 직경이 1 내지 1,000 nm, 종기로는 10 내지 300 nm인 나노 입자 또는 이 나노 입자의 응집체를 포함하는 나노 구조로 된 변환층의 형태로 상기 전자 수집기의 표면에 존재하는 전기 화학적 활성 물질을 포함하고, 금속 와이어 및 /또는 섬유로부터 형성되는 직물인 것을 특징으로 하는 전극에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 직물 전극을 함유하는 반축전지 및 축전지에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 주기율표의 IV족 내지 XII족으로부터의 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 전자 수집기와,
- (b) 나노 입자 또는 이 나노 입자로 이루어진 클러스터를 포함하는 나노 구조인 변환층의 형태로 상기 전자 수집기의 표면에 존재하는 전기 화학적 활성 물질을 포함하고,
- 상기 나노 입자는 평균 직경이 1 내지 1,000 nm이며,
- 상기 전기 화학적 활성 물질은 상기 전자 수집기 내에 존재하는 전이 금속(들) 중 적어도 1종의 화합물을 포함하는 전극으로서,
- 상기 전극은 금속 와이어로부터 형성되는 직물이고,
- 상기 전극은 단위 면적 질량이 1000 g/m²의 기하학적 표면 미만이며,
- 상기 전극은 단위 표면당으로 표시되는 비표면이 2 내지 100 m²/m²의 전극의 기하학적 표면이고,
- 상기 전극은 전극의 단위 질량당 전면(展面)이 10⁻³ 내지 5 m²/g의 전극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 와이어로 형성되는 상기 직물은 직조물, 부직물 또는 편직물인 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 활성 물질로 이루어진 변환층으로 폐복된 상기 직물 전극의 와이어의 단면의 등가 직경은 5 μm 내지 1 mm인 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전자 수집기의 전이 금속(들)은 니켈, 코발트, 망간, 구리, 크롬 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전이 금속 화합물(들)은 칼코겐화물 및 할로겐화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전이 금속 화합물(들)은 산화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이 금속 (M) 화합물(들)은 화학식이 M_xO_y 인 것들이고,

상기 식 M_xO_y 중에서 $1 \leq x \leq 3$ 이고, $1 \leq y \leq 5$ 임을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전이 금속 화합물은 화학식이 $Fe_xCr_yMn_zO_4$ 및 Cr_2O_3 인 것들로부터 선택되고,

상기 식 $Fe_xCr_yMn_zO_4$ 중에서 $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$ 및 $x'+y'+z'=3$ 임을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전기 화학적 활성 물질은 상기 전자 수집기의 표면을 두께가 30 nm 내지 15,000 nm인 변환층의 형태로 완전히 회복하는 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 있어서, 상기 전자 수집기는 스테인리스강으로 제조되는 것을 특징으로 하는 것인 전극.

청구항 14

전체 표면이 격리막으로 회복되어 있는 제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 기재된 직물 전극을 포함하고, 상기 격리막의 두께는, 상기 직물 전극의 적어도 일부의 개공이 상기 격리막에 의하여 폐쇄되지 않도록 충분히 얇은 것인 전기 화학적 반축전지.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 격리막은 양이온성 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 것인 전기 화학적 반축전지.

청구항 16

(i) 제14항에 기재된 반축전지와,

(ii) 상기 반축전지의 격리막을 침지시키는 액체 전해질과,

(iii) 극성이 상기 반축전지의 극성과 반대이고, 상기 전해질에 의하여 침지된 격리막의 표면을 완전히 회복하는 전극

을 포함하는 전기 화학적 축전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

(i) 상기 반축전지의 격리막을 침지시키는 리튬염 함유 액체 전해질과,

(ii) 캐소드로서, 리튬 이온 삽입재, 중합체 결합제 및 제2 전자 전도체를 포함하고, 상기 전해질에 의하여 침지된 격리막의 표면을 회복하는 혼합물과,

(iii) 상기 캐소드로부터의 전류의 수집기

를 포함하고,

상기 반축전지는 격리막이 있는 애노드를 포함하며,

상기 전기 화학적 축전지는 리튬 이온 축전지인 것인 전기 화학적 축전지.

청구항 18

(i) (a) 주기율표의 IV족 내지 XII족으로부터의 1종 이상의 전이 금속을 함유하고, 평균 직경이 1 내지 1,000 nm인 나노 입자와 상기 전이 금속(들) 중 1종 이상의 화합물을 포함하는 나노 구조인 변환층을 가지며, 전체 표

면이 격리막에 의하여 피복되어 있는, 음극 기능의 금속 와이어와,

(b) 양극용 전자 수집기로서의 금속 와이어

의 양자를 모두 포함하는 직물 구조체와,

(ii) 반축전지의 격리막을 침지시키는 리튬염 함유 액체 전해질과,

(iii) 캐소드로서, 리튬 이온 삽입재, 중합체 결합제 및 2차 전자 전도체를 포함하며, 상기 전해질 (ii)에 의하여 침지된 격리막을 포함하는 상기 직물 구조체 (i)의 표면 전체를 피복하는 혼합물

을 포함하는 리튬 이온 축전지.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 기재된 전극을 포함하는 초고용량 캐ǣ시터.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 리튬 이온 축전지는 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 휴대용 장치 및 정치 산업용 배터리로 사용되는 것인, 전기 화학적 축전지.

청구항 21

제9항에 있어서, 상기 전이 금속 (M) 화합물(들)은,

화학식 AB_2O_4 로 나타내는 스피넬 구조체 및 세스퀴옥시드 $M'_{2}O_3$ 로부터 선택되고,

상기 식 AB_2O_4 중에서, A는 Fe, Mn, Cr, Ni, Co 및 Cu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속이고, B는 Fe, Cr 및 Mn로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속이며,

상기 식 $M'_{2}O_3$ 중에서, M'은 Fe, Mn, Cr, Ni, Co 및 Cu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속인 것을 특징으로 하는 것인 전극.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면이 나노 구조로 된 금속 섬유 및/또는 와이어로 이루어진 직물을 기초로 하는 신규한 전극과, 이 전극을 함유하는 반축전지 및 축전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자 기기 시장이 현저하게 비약함에 따라서 충전식 전지 또는 축전지 분야에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다. 눈부신 성장이 이루어져 있는 휴대용 전화와 더불어, 매년 20%씩 성장하는 휴대용 컴퓨터의 판매는 이들의 전원 공급 장치의 성능에 대한 새로운 요구를 발생시킨다. 또한, 이는 캠코더, 디지털 사진 기기, CD 플레이어, 무선 기기 및 충전식 전지를 점점 더 일반적으로 요하는 여러 가지 장난감의 시장으로도 역시 확대되고 있다. 마지막으로, 21세기에는 열기관으로부터의 오염 물질 배출 및 온실 효과에 관한 국제적인 법규가 점점 더 엄격해짐에 따라 전기 자동차, 하이브리드 자동차 및 전력 공급망 (power grid)에서 충전 가능한 하이브리드 자동차의 상당한 발전이 있을 것으로 예상된다.

[0003] 새로운 전자 장치들의 탄생으로 인하여 물체의 소형화에 호환성이 있는, 자율성이 증대되고 박형(箔型)의 플렉시블한 축전지의 개발이 필요하게 된다. 전기 자동차, 하이브리드 자동차 및 전력 공급망에서 충전 가능한 하이브리드 자동차 시장에 있어서, 동시에 가볍고 소형이며 안전하고 기존의 동력화 해법에 경쟁할 수 있도록 가격 면에서 매우 경쟁력 있는 축전지를 얻는 것이 중요하다.

[0004] "리튬 금속" (또는 Li 금속)이라는 용어는 일반적으로 애노드 또는 음극이 금속을 포함하고, 전해질이 리튬 이온을 포함하며, 캐소드 또는 양극이 상기 리튬과 가역적 방식으로 전기 화학 반응을 하는 1종 이상의 물질을 포함하는 것인 기술을 정의한다. 상기 리튬과 가역적 방식으로 전기 화학 반응을 하는 물질로서는, 예컨대 리튬을 함유하거나 함유하지 않는 삽입재 (insertion material)가 있다. 상기 전해질은 이것이 액체인지 또는 리튬염이

적재된 중합체인지에 관계없이 (후자의 경우, 일반적으로 건식 중합체라고 불린다), 리튬 이온을 포함한다.

[0005] "리튬 이온" (또는 Li 이온)이라는 용어는 일반적으로 캐소드가 리튬을 포함하고 있는 삽입재를 포함하고, 애노드가 상기 리튬과 가역적 방식으로 전기 화학 반응을 하는 1종 이상의 물질을 포함하며, 전해질이 리튬 이온을 포함하는 것인 기술을 정의한다. 상기 리튬과 가역적 방식으로 전기 화학 반응을 하는 물질로서는, 예컨대 리튬 또는 탄소를 함유하거나 함유하지 않는 삽입재가 있다. 상기 전해질은 이것이 액체인지 또는 액체에 침지된 중합체의 형태인지에 관계없이 (후자의 경우, 일반적으로 가소성 전해질이라고 불린다), 리튬 이온을 포함한다.

[0006] 리튬 금속 및 리튬 이온 기술은 전기 자동차, 하이브리드 자동차 및 전력 공급망에서 충전 가능한 하이브리드 자동차의 필요를 충족시킬 수 있으나, 사용되는 물질의 성질을 고려하여 보면 여전히 비용이 높고 안전 수준이 불충분하다.

[0007] Wh/kg의 축전지로 표시되는 축전지의 비(比)에너지 (specific energy) 밀도는 전기적 운송 수단, 예컨대 전기 자동차, 전기적 자율성 (재충전식 또는 기타)이 있는 하이브리드 자동차 또는 전기 버스에 적용하기 위한 배터리의 중요한 한계로 남아있다. 리튬 이온 종류 중에서 현재 가장 양호한 배터리는 비에너지 밀도가 100 내지 120 Wh/kg 범위인데, 대규모용으로는 비용이 훨씬 더 높다.

[0008] 본 출원의 출원인 명의의 프랑스 특허 출원 FR 2 870 639에는 전자 수집기 (electron collector)를 형성하는 금 속 또는 금속들의 화합물, 예컨대 산화물로 구성된 나노 입자를 함유하는 "나노 구조로 된" 전기 화학적 활성 물질로 이루어진 층이 상기 전자 수집기의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 또는 리튬 금속 축전지용 전극이 설명되어 있다. 상기 전기 화학적 활성 물질의 특정 구조는 전력 및 비에너지 밀도의 관점에서 성능의 향상을 가능하게 한다.

[0009] 그러나, 이들 배터리의 상기 비에너지 밀도는, 여러 가지 것들 중에서, 전극의 한정된 비용량(比容量) 때문에 항상 제한된다.

발명의 상세한 설명

[0010] Wh/kg의 배터리로 표시되는 이들 배터리의 비에너지 밀도는 Ah/kg의 전극으로 나타내는 양극 또는 음극의 비용량의 함수로서 증가한다. 다시 말하면, 음극의 비용량의 증가는 상기 배터리의 비에너지 밀도의 증가를 일으키게 된다. 상기 음극의 비용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

[0011] [수학식 1]

$$C_m = C_s \frac{S_{geo}}{m_-}$$

[0012] 상기 식 중에서,

[0013] C_m 은 음극의 비용량 (Ah/kg)이고,

[0014] C_s 는 음극의 표면 용량 (Ah/m²)이며,

[0015] S_{geo} 는 음극의 기하학적 표면 (m²)이고,

[0016] m_- 은 음극의 질량 (kg)이다.

[0017] [0018] 직물 전극을 설명하기 위하여 본 명세서에서 사용되는 "기하학적 표면"이라는 용어는 금속 섬유의 거대 규모에서의 치수 (dimension)를 말한다. 이 기하학적 표면은 직물의 구조, 즉 직물을 구성하는 와이어의 수, 모양 및 크기, 또는 섬유 조직 (fabric weave)의 크기에 무관하다. 그러므로, 상기 기하학적 표면은 상기 축전지 내부의 직물의 부피 (bulk)만을 반영한다.

[0019] 상기 음극의 비용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

[0020] [수학식 2]

$$C_s = \frac{C_-}{S_{geo}} \cdot \frac{S_{dev}}{S_{geo}}$$

- [0022] 상기 식 중에서,
- [0023] C_- 는 음극의 용량 (Ah)이고,
- [0024] S_{dev} 는 음극의 전면 (展面; developed surface) (m^2)이며,
- [0025] S_{geo} 는 음극의 기하학적 표면 (m^2)이다.
- [0026] 본 명세서에서 상기 "전면"이라는 용어는 미세 규모에서의 금속 섬유의 표면, 즉 금속 와이어 (전자 수집기)와 주변의 환경 (변환층의 형성 전) 사이의 실제 경계면 또는 상기 금속 와이어의 표면에 형성된 변환층과 환경 사이의 경계면을 나타낸다. 이 표면은 m^2 로 표시된다.
- [0027] 상기 금속 직물은, BET법에 의하여 측정되고, m^2/m 로 표시되는 "전면"과 "기하학적 표면"간의 비율에 대응하는 그의 "비표면(比表面)"에 역시 특색이 있다.
- [0028] 상기 식 (1)과 (2)를 결합하면 다음과 같은 식을 얻는다.
- [0029] [수학식 3]
- $$C_m = \frac{C_-}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$
- [0030] 비율 C_-/S_{dev} 의 값은 전극에 존재하는 전기 화학적 활성 물질의 화학적 성질 및 두께와 관련이 있다. 사실상, 상기 비율은 활성 물질의 단위 질량당 용량 (C_-/m_{ma}) 및 단위 전면당 활성 물질의 질량 (m_{ma}/S_{dev})의 곱으로서 표시될 수 있다.
- $$C_{m-} = \frac{C}{m_{ma}} \cdot \frac{m_{ma}}{S_{dev}} \cdot \frac{S_{dev}}{m_-}$$
- [0032] 그러므로:
- [0033] 활성 물질의 단위 질량당 용량 (C_-/m_{ma})은 상기 전극에서 일어나는 전기 화학 반응에 대한 반응식에 관련되어 있는 전자들의 수에 비례한다. 이는 상기 전기 화학적 활성 물질의 화학적 성질에 의하여 정해진다.
- [0034] 단위 전면당 활성 물질의 질량 (m_{ma}/S_{dev})은 전기 화학적 활성 물질로 이루어진 층의 두께와 상기 활성 물질의 밀도의 곱에 대응한다. 따라서, 활성 물질의 밀도는 상기 활성 물질의 화학적 성질과 상기 층의 두께를 결정하는 활성 물질의 제조 방법에 의하여 정해진다.
- [0035] 본 발명의 출원인은 상기 리튬 이온 또는 리튬 금속 종류의 축전지의 전극 중의 1개를 상기 특허 출원 FR 2 870 639에 기재되어 있는 것과 같은 나노 구조로 된 전기 화학적 활성의 물질로 이루어진 층을 포함하는 금속 섬유 및/또는 와이어 (전자 수집기)를 기초로 하는 직물의 형태로 구성함으로써 상기 축전지용 전극의 비용량을 증가시키고, 그 결과 이들 축전지의 에너지 밀도를 증가시키는 방법을 발견하였다.
- [0036] 상기 리튬 이온 또는 리튬 금속 축전지의 전극 중의 1개를 위하여 직물형 구조를 선택하면, 사실상 활성 물질로 이루어진 층의 화학적 성질 및 소정의 두께로 인하여, 전극의 단위 질량당 전자 수집기 및 전기 화학적 활성 물질 사이의 경계면의 면적 (S_{dev}/m_-)이 상당히 증가하게 된다.
- [0037] 그러므로, 본 발명의 주체는,
- [0038] (a) 주기율표의 IV족 내지 X II족으로부터의 1종 이상의 전이 금속을 포함하는 전자 수집기와,
- [0039] (b) 나노 입자 또는 이 나노 입자의 클러스터를 포함하는 나노 구조로 된 변환층의 형태로 상기 전자 수집기의 표면에 존재하는 전기 화학적 활성 물질
- [0040] 을 포함하는 리튬 이온 또는 리튬 금속 축전지용 전극이다. 상기 나노 입자는 평균 직경이 1 내지 1,000 nm, 종기로는 10 내지 300 nm이고, 상기 전기 화학적 활성 물질은 상기 전자 수집기 중에 존재하는 전이 금속 또는 전이 금속들로 이루어진 1종 이상의 화합물을 포함하며, 상기 전극은 금속 섬유 및/또는 와이어로부터 형성되는 직물인 것을 특징으로 한다.
- [0041] 상기 특허 출원 FR 2 870 639에 설명되어 있는 바와 같이, 본 발명은 미세 구조이고, 상기 전자 수집기 중에 존

재하는 전이 금속의 1종 이상의 화합물의 나노 입자를 포함하는 나노 구조로 된 층은 변환층, 즉 상기 기판 금속의 표면의 화학적 또는 전기 화학적 변형을 통하여 얻은 층이다. 이러한 변환층의 알려져 있는 이점으로서는, 특히 형성된 표면층의 상기 기판에 대한 양호한 접착력과 그러한 층이 초기 금속의 단순한 가공 처리에 의하여 제조될 수 있는 탁월한 용이성을 들 수 있다. 상기 금속 표면 가공 처리 기술은 알려져 있는 이들 이점 이외에도, 본 발명의 전극의 미세 직물 구조와 관련되어 있는 특정의 이점이 있다. 이 이점은 상기 전기 화학적 활성 물질의 형성 도중, 상기 전극의 직물 구조를 보존하는 것, 즉 상기 섬유의 개공 또는 조직 (weave)이 폐쇄됨으로써 사라지도록 유발하지 않는 것이 필요 불가결한 것에 기인한다. 피막을 상기 직물 구조체의 표면에 피착시킴으로써 전기 화학적 활성 피막을 형성시키는 방법은 상기 직물 중의 개공 (조직)의 폐쇄의 심각한 위험성을 일으켜서 그러한 직물 구조의 고유의 이점을 상쇄시키게 된다. 상기 직물 개공 폐쇄의 위험성은 상기 개공이 작을수록 명백하게 증가한다. 변환층을 형성시킴으로써 상기 활성 물질을 제조하면 어떠한 금속 또는 어떠한 기타의 재료도 외부로부터 도입되지 않기 때문에 상기 직물 개공이 폐쇄되는 위험성이 제한되어서, 상기 전극 (전자 수집기 + 활성 물질)의 미세 치수들 (와이어의 직경 및 공간)은 초기에 사용된 직물의 그것들과 대략 동일하게 된다.

[0042] 본 발명에 따른 전극을 형성하는 데 사용되는 금속 와이어로 이루어진 직물은 직조물, 부직물 또는 편직물일 수 있다. 직조물인 것이 좋다.

[0043] 본 발명의 전극을 형성하는 데 사용되는 금속 직물은 서로 간에 비교적 적게 분리되어 있는 매우 얇은 와이어로부터 형성되는 것이 좋다. 사실상, 상기 와이어가 더 얇고 단위 표면당 와이어의 수가 더 많을수록, 전술한 BET 비표면 (기하학적 표면의 m^2 당 전면)은 더 높다. 그러나, 상기 와이어의 얇기는 와이어 드로잉에 사용되는 금속 또는 금속 합금의 능력에 의하여 제한될 수 있다. 구리, 알루미늄, 청동, 황동과, 크롬 및 니켈과 합금된 일부 강철 등의 일부 금속 및 합금은 와이어 드로잉에 매우 적당하므로, 매우 얇은 와이어의 형태로 얻을 수 있고, 일반적인 강철 등의 기타 금속 또는 합금은 와이어 드로잉이 더 어렵고 등가 직경의 크기가 수백 마이크로미터인 상대적으로 두꺼운 와이어의 형태로만 얻을 수 있다.

[0044] 일반적으로 말하자면, 초기의 직물을 형성하는 금속 섬유 또는 와이어, 또는 활성 물질로 이루어진 변환층으로 피복된 직물 전극의 와이어의 단면의 등가 직경은 $5 \mu\text{m}$ 내지 1mm , 좋기로는 $10 \mu\text{m}$ 내지 $100 \mu\text{m}$, 특히 $15 \mu\text{m}$ 내지 $50 \mu\text{m}$ 이다. 상기 "등가 직경"이라는 용어는 면적이 그 와이어의 단면적과 동일한 원의 직경을 의미하는 것으로 이해된다.

[0045] 본 발명의 전극을 형성하는 와이어의 작은 등가 직경은 상기 와이어로 하여금 축전지 중의 그들의 사용의 관점에서 상기 전극의 질량을 유리하게 제한하게 한다. 따라서, 변환층에 의하여 피복된 전자 수집기로 구성되는 본 발명에 따른 전극은 단위 면적 질량이 1000 g/m^2 의 기하학적 표면 미만인 것이 유리하고, 좋기로는 10 내지 500 g/m^2 의 기하학적 표면이다.

[0046] 서두에 설명되어 있는 바와 같이, 본 발명의 주목적은 최소 전자 수집기 질량에 대한 최대 활성 표면 (금속 원료와 관련된 비용 절감)과 최소 부피 (축전지의 소형화)를 갖는 리튬 이온 또는 리튬 금속 축전지용 전극을 제안하려는 것이다. 전술한 바와 같은 금속 직물을 사용함으로써, 본 출원인은 상기 전극의 기하학적 표면의 비표면 (단위 표면당으로 표시됨)이 2 내지 $100 \text{ m}^2/\text{m}^2$, 좋기로는 20 내지 $80 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 이고, 전극의 단위 질량당 전면은 10^{-3} 내지 $5 \text{ m}^2/\text{g}$, 좋기로는 10^{-2} 내지 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 전극인 전극을 제조하는 데 성공하였다.

[0047] 본 발명에 따른 전극은 주로 이것이 직물 구조라는 점에서, 전술한 특허 출원 FR 2 870 639에서 본 출원인에 의하여 개시 및 청구된 것들과 구별된다. 전자 수집기와 변환층의 화학적 조성에 관하여, 본 발명의 전극의 기술적 특성은 본 출원서에 개시되어 있으며 적절한 와이어 드로잉 및 직조능을 나타내는 금속 및 금속 합금으로부터 선택될 필요성이 있다는 점을 제외하고는, FR 2 870 639에 개시되어 있는 것들과 유사하다.

[0048] 본 발명의 양호한 실시 상태에 있어서, 상기 전자 수집기의 전이 금속(들)은 니켈, 코발트, 망간, 구리, 크롬 및 철로 이루어진 군으로부터, 좋기로는 철 및 크롬으로부터 선택된다.

[0049] 본 발명에 따른 전극의 활성 물질을 형성하는 변환층의 형성 도중에, 이들 금속은 이하에 더 상세하게 설명되어 있는 적절한 방법에 의하여 상기 전이 금속(들)의 화합물을 변환된다. 이 화합물은 무기 화합물인 것이 좋고, 칼코겐화물 및 할로겐화물, 좋기로는 칼코겐화물 (산소, 황, 셀레늄, 텔루르)로부터 선택되는 것이 유리하며, 상기 변환층에 존재하는 금속 화합물은 금속 산화물인 것이 특히 좋다.

[0050] 본 발명의 특히 양호한 실시 상태에 있어서, 상기 전이 금속 화합물은 다음의 화학식으로 나타내는 화합물이다.

[0051] [화학식]

M_xO_y

상기 식 중에서, $1 \leq x \leq 3$ 이고, $1 \leq y \leq 5$, 좋기로는 $1 \leq y \leq 4$ 이며, M은 1종 이상의 전이 금속이다. 이 화합물은, 좋기로는 스피넬 구조체 (spinelle structure) AB_2O_4 에 의하여 형성되는 군 (식 중에서, A는 Fe, Mn, Cr, Ni, Co 및 Cu에 의하여 형성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속이고, B는 Fe, Cr 및 Mn에 의하여 형성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속이다), 및/또는 세스퀴옥시드 (sesquioxide) M'₂O₃ (식 중에서, M'은 Fe, Mn, Cr, Ni, Co 및 Cu에 의하여 형성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이 금속이다)에 의하여 형성되는 군으로부터 선택된다.

[0054] 상기 전이 금속 화합물은, 특히 Cr₂O₃ 또는 다음의 화학식에 대응하는 화합물이다.

[0055] [화학식]

Fe_x·Cr_y·Mn_z·O₄

[0057] 상기 식 중에서, $0 \leq x' \leq 1$, $0 \leq z' \leq 1$ 및 $x' + y' + z' = 3$ 이다.

[0058] M의 원자가는, 좋기로는 2 또는 3, 특히 3이다. 상기 화학식 Fe_x·Cr_y·Mn_z·O₄로 나타내는 화합물은, 예컨대 다음의 화학식 Fe_x·Cr_{1-x}·Cr₂O₄ (여기서, x'은 전술한 값이다)로 나타내는 화합물을 포함한다.

[0059] 전술한 바와 같이, 본 발명의 직물 전극의 변환층은 평균 직경이 1 내지 1,000 nm, 좋기로는 10 내지 300 nm인 나노 입자를 포함하는 "나노 구조로 된" 층이다. 그러한 나노 구조로 된 층은 거칠고 다공성인 구조에 의하여 구별되고, 나노 입자를 50 중량% 이상, 좋기로는 70 중량% 이상 포함한다.

[0060] 상기 직물 전극의 변환층에 있어서, 상기 나노 입자는 재배치되어 서로 클러스터를 형성하는 것이 좋은데, 상기 클러스터의 평균 크기는 1 내지 10,000 nm, 특히 10 내지 3,000 nm인 것이 좋다. 상기 나노 입자 클러스터를 기초로 하는 다공성 구조는, 예컨대 주사 전자 현미경에 의하여 확인될 수 있다.

[0061] 상기 변환층 (전기 화학적 활성 물질)은 상기 전자 수집기의 표면을 완전히 피복하는 것이 좋고, 두께는 30 nm 내지 15,000 nm, 특히 30 nm 내지 12,000 nm인 것이 좋다.

[0062] 특히 유리한 한 가지 실시 상태에 따르면, 상기 전자 수집기는 크롬 함유 합금, 예컨대 철과 크롬으로 이루어진 합금으로부터 형성되는 섬유이다. 상기 전자 수집기는 스테인리스강으로 제조되는 것이 좋다.

[0063] 전술한 바와 같은 나노 구조로 된 변환층의 형성 후, 리튬 이온 또는 리튬 금속 축전지의 전극으로서 사용될 수 있는 전이 금속계 금속 섬유는 선행 기술 중에 알려져 있고, 예컨대 다음의 상품명, 즉 플레인 스웨어 위브 (plain square weave), 트윌 스웨어 위브 (twill square weave), 플레인 웨프트 립 (plain weft rib), 트윌 웨프트 립 (twill weft rib), 플레인 랩 립 (plain wrap rib), 트윌 랩 립 (twill wrap rib)으로 시판되고 있다.

[0064] 상기 나노 구조로 된 변환층의 형성법은 출원 FR 2 870 639에 설명되어 있다. 이 문헌 중에서 사용되는 처리법은 전술한 금속 직물에 대하여 추가의 사전 조치 또는 개질을 하는 일이 없이 사용될 수 있다. 상기 변환 처리는, 예컨대 환원, 중성, 산화 분위기 중에서의 고온 열처리이다. 이를 처리법은 이 기술 분야의 숙련자에게 알려져 있으며 일반적으로 사용되고 있다.

[0065] 예를 들면, 상기 처리는 500 내지 1,000°C 범위, 좋기로는 600 내지 800°C 범위의 온도, 예컨대 약 700°C의 온도에서 1 시간 내지 16 시간 동안의 수소 중에서의 처리일 수 있다.

[0066] 또한, 상기 처리는 600 내지 1,200°C 범위, 좋기로는 800 내지 1,150°C 범위의 온도, 예컨대 약 1000°C의 온도에서 1 분 내지 16 시간 동안의 공기 중에서의 처리일 수 있다.

[0067] 산화 또는 환원 열처리의 마지막에 형성되는 변환층은, 일반적으로 본 발명의 직물 전극을 위하여 추구되는 명확한 나노 구조로 된 구조체는 아니다. 전극의 최종적인 나노 구조화, 즉 나노 입자의 형성은 축전지의 제1 방전 도중에만 일어난다. 상기 직물 전극을 리튬 축전지에 함유시키기 전에, 직물 전극에 상기 방전을 수행하는 것도 물론 가능하다. 이 제1 방전은, 예컨대 상기 직물 전극을 저전류 밀도 (0.05 내지 5 mA/cm²)의 전극의 기하학적 표면)에서, 리튬염을 함유하는 유기 전해질 중의 리튬 전극에 대하여 상기 리튬에 대하여 20 mV의 전위까지 환원시킨 다음, 상기 직물 전극을 저전류 밀도 (0.05 내지 0.5 mA/cm²)의 전극의 기하학적 표면)에서, 상기 리

톱에 대하여 3000 mV의 전위까지 산화시킴으로써 수행할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 주제는 전술한 바와 같은 직물 전극을 함유하는 전기 화학적 반축전지 및 전기 화학적 축전지이다.

[0069] 본 발명에 따른 전기 화학적 반축전지는 전술한 바와 같은 나노 구조로 된 변환층이 있는 직물 전극을 함유하는 데, 상기 직물 전극은 그 전체 표면이 상기 배터리 전극을 분리시키도록 작용하는 것을 보장하는 피막으로 피복되어 있다. 이 피막은 축전지의 2개의 전극을 전기적으로 분리시키도록 고안된다. 나아가, 이 격리막은 1종 이상의 리튬염을 포함하는 액체 전해질 중에 침지될 수 있어야 하므로, 상기 전해질에 의하여 팽윤될 수 있는 다공성 구조 또는 중합체 구조인 것이 좋다. 본 발명의 전극의 직물 구조로부터 직접 발생하는 이점, 즉 큰 비용량 및 에너지 밀도로 이어지는 높은 비표면을 보존하기 위하여, 상기 격리막의 중착을 반축전지 중에 이 직물 구조가 항상 나타나도록 하는 방식으로 수행하는 것이 필수적이다. 다시 말하면, 상기 격리막의 중착으로 인하여 상기 전극을 형성하는 금속 직물의 개공 또는 조작이 폐쇄되지 않아야 하고, 초기 금속 직물 중의 개공의 50% 이상, 특히 70% 이상, 이상적으로는 모두를 보존하는 것이 좋다. 이들 개공의 폐쇄 또는 보존은 그 중에서도 특히, 중착된 격리막의 두께에 의존한다. 상기 격리막의 두께는 직물 전극의 개공 중의 적어도 일부가 상기 격리막에 의하여 폐쇄되지 않도록 충분히 작아야 한다.

[0070] 그러한 격리막의 중착은 침지법, 분무법 또는 화학적 증기 중착법 등의 여러 가지 적절한 방법에 의하여 수행될 수 있지만, 이 피막의 중착은 전기 화학적 수단에 의하여, 특히 전기 이동법 (cataphoresis)이라는 명칭으로 알려져 있는 기술에 따라 수행되는 것이 좋다. 피복시키고자 하는 금속 구조체 또는 와이어를, 캐소드로서, 중착시키고자 하는 피막의 주성분을 함유하는 수용액에 도입시키는 기술은, 심지어 표면 형상이 매우 복잡한 구조체의 표면 전체를 피복하는, 매우 얇고 고르며 연속적인 중착을 가능하게 한다. 캐소드, 즉 피복시키고자 하는 구조체 또는 와이어를 향하여 이동할 수 있도록 하기 위하여, 중착시키고자 하는 상기 성분은 양전하이어야 한다. 예를 들면, 양이온성 단량체를 사용하여, 상기 캐소드 표면에 중착 및 중합체화 후, 불용성 중합체 피막을 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0071] 본 발명의 반축전지의 양호한 실시 상태에 있어서, 상기 격리막은 전기 이동에 의하여 상기 양이온성 단량체, 좋기로는 4급 아민 작용기를 포함하는 양이온성 단량체를 함유하는 수용액으로부터 중착된다.

[0072] 본 발명의 반축전지의 양호한 실시 상태에 있어서, 상기 격리막은 전기 이동법에 의하여 상기 수용액으로부터 전술한 바와 같은 나노 구조로 된 변환층이 있는 직물 전극 표면에 중착된다. 그러나, 상기 격리막은, 예컨대 직물 구조를 생성하기 위한 직조 또는 편직 기술에 의하여 상기 금속 섬유 또는 와이어가 조립되기 전에, 전기 이동법에 의하여 상기 수용액으로부터 전술한 바와 같은 나노 구조로 된 변환층이 있는 금속 섬유 또는 와이어 표면에 중착되는 실시 상태도 역시 생각해 볼 수 있다.

[0073] 격리막에 의하여 피복된 직물 전극에 의하여 형성되는 전술한 반축전지는 이 반축전지 외에, 상기 반축전지의 격리막을 침지시키는 액체 전해질과, 상기 반축전지의 극성과 극성이 반대이고, 좋기로는 상기 전해질에 의하여 침지된 격리막의 표면을 완전히 덮는 전극을 포함하는 본 발명의 목적인 전기 화학적 축전지 내에 함유시킬 수 있다.

[0074] 본 발명의 양호한 실시 상태에 있어서, 상기 축전지는

[0075] (i) 격리막이 있는 애노드를 포함하는 전술한 반축전지와,

[0076] (ii) 상기 반축전지의 격리막을 침지시키는 리튬염 함유 액체 전해질과,

[0077] (iii) 캐소드로서, 리튬 이온 삽입재, 중합체 결합제 및 2차 전자 전도체를 포함하고, 전해질에 의하여 침지된 상기 격리막의 표면을 피복하고 있는 혼합물과,

[0078] (iv) 예를 들면, 알루미늄으로 만들어진, 상기 캐소드로부터의 전류의 수집기

[0079] 를 포함하는 리튬 이온 축전지이다.

[0080] 리튬 이온 축전지에 사용되는 리튬염을 포함하는 액체 전해질은 이 기술 분야의 숙련자에게 알려져 있다. 리튬 염의 예로서는, LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 및 LiBF_4 를 들 수 있다. 상기 염은 LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiPF_6 및 LiBF_4 에 의하여 형성되는 군으로부터 선택되는 것이 좋다.

[0081] 일반적으로, 상기 염은 탄산프로필렌, 탄산디메틸 및 탄산에틸렌이 다양한 비율로 혼합된 혼합물로 일반적으로

구성되는 무수 유기 용매 중에 용해된다. 따라서, 상기 전해질은 일반적으로, 이 기술 분야의 숙련자에게 알려져 있는 바와 같이, 1종 이상의 환식 또는 비환식 탄산염, 좋기로는 환식 탄산염을 포함한다. 예를 들면, 상기 전해질은 EC (탄산에틸렌), DMC (탄산디메틸) 및 LiPF₆염을 포함하는 머크사 (Merck)로부터 시판되는 화합물인 LP30으로 이루어지는데, 상기 용액은 염이 1 몰이고, 용매 중에 50 중량%/50 중량%이다.

[0082] 상기 리튬 이온 축전지의 캐소드는, 예컨대 알려져 있는 방식으로, LiCoO₂, LiFePO₄, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 또는 LiMn₂O₄ 등의 1종 이상의 리튬 이온 삽입재, 또는 LiMX₂ (여기서, M은 전이 금속이고, X는 할로겐 원자를 나타낸다) 종류의 화합물을 포함한다.

[0083] 이상에 설명되어 있는 것과는 대조적으로, 상기 격리막을 상기 직물 전극 표면에 증착시키기 위하여, 상기 전극의 직물 구조는 반대 전하의 전극, 특히 리튬 이온 축전지의 캐소드를 형성하는 물질의 증착 후에 항상 식별될 수 있는 것은 필수적이지 않다. 즉, 극성이 상기 직물 전극의 것과 반대인 전극을 형성하는 물질은, 좋기로는 상기 반축전지의 개공 또는 조직의 적어도 일부를 채우고, 이어서 상기 축전지는 연속 시트형 또는 시트의 조립체형 (각 시트는 전술한 직물 구조체를 포함한다)으로 나타난다.

[0084] 본 발명의 축전지의 한 가지 특정의 실시 상태에 있어서, 상기 축전지는 전극 및 격리막 기능, 즉 상기 반축전지 기능뿐만 아니라, 상기 반대 극성 전극을 위한 집전(集電) 장치의 기능을 제공하는 직물 구조체를 포함한다. 이어서, 상기 반축전지 기능은, 예컨대 상기 직물 구조체의 날실 (warp) 와이어에 의하여 제공되고, 반대 극성의 전극용 집전 장치의 기능은 씨실 (weft) 와이어에 의하여 제공되는데, 또는 그 반대도 역시 같다. 이 경우에 있어서, 상기 날실 와이어는 나노 구조로 된 변환층이 있고 전술한 바와 같이 격리막 피복제에 의하여 도포된 주기율표의 IV족 내지 X II족으로부터의 1종 이상의 전이 금속으로 구성되는 금속 와이어이다. 상기 씨실 와이어는, 예컨대 알루미늄으로 만들어진, 양극용 집전 장치로서 역할을 할 수 있는 금속 와이어이다.

[0085] 그러므로, 본 발명의 주제는,

[0086] (i) (a) 주기율표의 IV족 내지 X II족으로부터의 1종 이상의 전이 금속을 포함하고, 평균 직경이 1 내지 1,000 nm인 나노 입자와 상기 전이 금속(들)의 1종 이상의 화합물을 포함하는 나노 구조로 된 변환층이 있고, 전체 표면이 격리막에 의하여 피복되어 있는, 음극 기능의 금속 와이어와,

[0087] (b) 양극용 집전 장치로서 적절한 금속 와이어

[0088] 의 양자를 모두 포함하는 직물 구조체와,

[0089] (ii) 상기 반축전지의 격리막을 침지시키는 리튬염 함유 액체 전해질과,

[0090] (iii) 캐소드로서, 리튬 이온 삽입재, 중합체 결합제 및 2차 전자 전도체를 포함하며, 상기 전해질 (ii)에 의하여 침지된 격리막을 포함하는 상기 직물 구조체 (i)의 표면 전체를 피복하는 혼합물

[0091] 을 포함하는 리튬 이온 축전지이다.

[0092] 그 밖에, 본 발명의 주제는 전술한 축전지의 하이브리드 자동차 (재충전식 또는 기타), 전기 자동차, 휴대용 장치 및 정치 산업 (stationary application)용 배터리로서의 용도이다.

[0093] 마지막으로, 본 발명의 용도는 본 발명에 따른 직물 전극을 포함하는 초고용량 캐퍼시터 (Supercapacitor)이다.

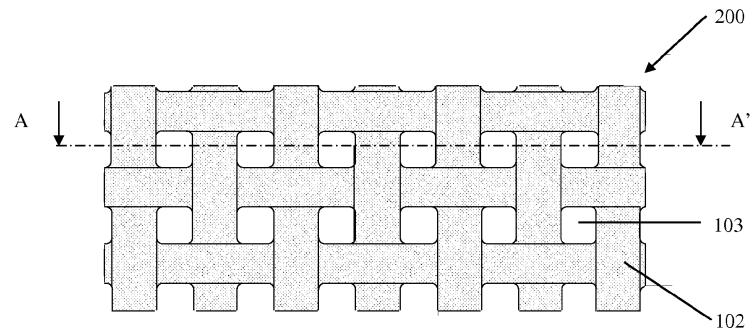
도면의 간단한 설명

[0094] 도 1은 본 발명에 따른 반축전지의 상면도 (도 1A)와, 도 1A의 일점쇄선 AA'에 의한 단면도 (도 1B)를 나타내고 있다. 그러한 반축전지 200은 전자 수집기 100을, 일반적으로 도 1A에 그 일부가 나타나 있는 섬유형으로 포함하는데, 상기 전자 수집기의 표면에는 활성 물질로 이루어진 층 101이 마련되어 있다. 상기 활성 물질로 이루어진 층은, 예컨대 고온의 공기 중에서 상기 수집기 100의 열처리에 의하여 마련되어 있다. 상기 수집기 100은 일반적으로 스테인리스강으로 제조된다. 상기 수집기 100의 구성 성분인 크롬 (Cr), 철 (Fe) 및 망간 (Mn) 공기 중의 산소 (O₂)와 반응하여 주로 나노 입자형의 크롬계 산화물을 형성한다. 카본 블랙과 같은 2차 전자 전도체, 결합제 또는 또 다른 금속 등의 어떠한 외부 재료도 첨가되어 있지 않다. 수집기 100 및 이의 나노 구조로 된 변환층 101의 표면의 격리막 필름 102는, 일반적으로 전기 이동 공정에 의하여, 변환층이 있는 금속 섬유의 와이어의 표면을 완전히 덮는 박막의 형태로 증착되어 있다. 이 피막 102는 섬유의 개공 103을 폐쇄하지 않도록 증착되어 있는데, 이는 도 1A에 잘 나타나 있다. 이 격리막은 리튬 이온 배터리용 액체 전해질로 침지시킬 수

있다는 특징이 있다.

도면

도면1A



도면1B

