



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월18일

(11) 등록번호 10-2267342

(24) 등록일자 2021년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/04 (2015.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0035979

(22) 출원일자 2014년03월27일

심사청구일자 2019년03월26일

(65) 공개번호 10-2014-0118899

(43) 공개일자 2014년10월08일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-068003 2013년03월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006210031 A

JP2012099468 A

KR1020130010832 A

JP2009277598 A

(73) 특허권자

가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼

일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자

난바 겐료

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

유키와 미키오

일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내

(74) 대리인

양영준, 박충범

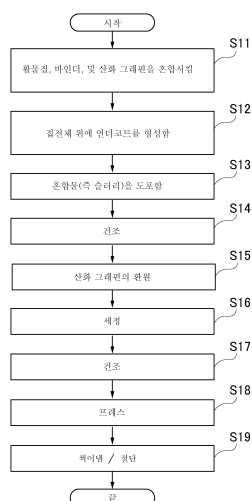
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **충전지용 전극의 제작 방법****(57) 요약**

본 발명은, 소량의 도전조제에 의하여, 충전량이 높고 고밀도화된 활물질층을 포함한 충전지용 전극을 제공한다. 또한, 상기 충전지용 전극을 사용함으로써, 전극 체적당 용량이 큰 충전지를 제공한다.

활물질 및 산화 그래핀을 포함한 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 슬러리를 건조시켜 상기 집전체 위에 활물질층을 형성하고, 집전체 위의 활물질층을 스페이서와 함께 롤상으로 감고, 롤상으로 감긴 전극 및 스페이서를 환원액에 담그어 산화 그래핀을 환원시킨다.

대표도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

전극을 제조하는 방법으로서,

활물질층과 집전체의 적층을 형성하는 단계와;

상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 형성한 후에, 다공성 지지체와 함께 상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 몰상(狀)으로 감아서 상기 다공성 지지체를 포함하는 몰상으로 감긴 적층을 형성하는 단계와;

상기 몰상으로 감긴 적층을 형성한 후에, 환원제를 포함한 용액에 상기 몰상으로 감긴 적층을 담그는 단계와;

상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층으로부터 상기 다공성 지지체를 박리하는 단계를 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 활물질층은 산화 그래핀을 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 5

전극을 제조하는 방법으로서,

활물질과 산화 그래핀을 포함하는 슬러리를 집전체에 도포하는 단계와;

상기 슬러리를 건조하여 활물질층과 상기 집전체의 적층을 형성하는 단계와;

상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 형성한 후에, 다공성 지지체와 함께 상기 활물질층과 상기 집전체의 적층을 몰상으로 감아서 상기 다공성 지지체를 포함하는 몰상으로 감긴 적층을 형성하는 단계와;

상기 몰상으로 감긴 적층을 형성한 후에, 환원제를 포함하는 용액에 상기 몰상으로 감긴 적층을 담그는 단계와;

상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층으로부터 상기 다공성 지지체를 박리하는 단계를 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 6

전극을 제조하는 방법으로서,

활물질과 산화 그래핀을 포함하는 슬러리를 집전체에 도포하는 단계와;

상기 슬러리를 건조하여 활물질층과 상기 집전체의 적층을 형성하는 단계와;

상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 형성한 후에, 상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 몰상으로 감아서 몰상으로 감긴 적층을 형성하는 단계와;

상기 몰상으로 감긴 적층을 형성한 후에, 상기 몰상으로 감긴 적층을 환원제를 포함하는 용액에 담가서 산화 그래핀을 환원하는 단계와;

상기 몰상으로 감긴 적층을 담근 후에, 상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 세정하는 단계와;

상기 세정한 후에, 상기 활물질층과 상기 집전체의 상기 적층을 건조하는 단계를 포함하며,
상기 용액은 물과, 물보다 비점이 높은 용매를 더 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 7

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용액은 물을 더 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용액은 pH 조정제를 더 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 10

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 롤상으로 감긴 적층을 담근 후에, 상기 활물질층을 세정하는 단계와;
상기 세정한 후에, 상기 활물질층을 건조하는 단계를 더 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 11

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 환원제는 아스코르빈산, 하이드라진, 다이메틸하이드라진, 하이드로퀴논, 수소화 붕소 나트륨, 테트라부틸 암모늄브로마이드, LiAlH_4 , N,N-다이에틸하이드록실아민, 및 이들의 유도체로부터 선택된 재료 중 어느 하나인,
전극의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 환원제는 아스코르빈산인, 전극의 제조 방법.

청구항 13

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 활물질층은 양극 활물질을 포함하는, 전극의 제조 방법.

청구항 14

제4항 또는 제5항에 있어서,
상기 담그는 단계에 의해 상기 산화 그래핀을 환원하여 그래핀을 형성하는, 전극의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 축전지용 전극, 및 그 제작 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년에 들어 휴대 전화, 스마트폰, 전자 서적(전자 북), 휴대형 게임기 등의 휴대형 전자 기기가 현저히 보급되고 있는 것에 따라, 이들의 구동 전원인 이차 전지의 소형화 및 대용량화에 대한 요구가 높아지고 있다. 휴대형 전자 기기에 사용되는 이차 전지로서, 높은 에너지 밀도, 대용량 등의 이점을 갖는 리튬 이온 이차 전지로 대표되는 축전지가 폭넓게 이용되고 있다.

[0003] 축전지 중에서도 에너지 밀도가 높으므로 넓게 보급되고 있는 리튬 이온 이차 전지는 코발트산 리튬(LiCoO₂)이나 인산 철 리튬(LiFePO₄) 등의 활물질을 포함한 양극(positive electrode)과, 리튬의 흡장 및 방출이 가능한 흑연 등의 탄소 재료로 이루어지는 음극(negative electrode)과, 에틸렌 카보네이트(EC)나 디에틸 카보네이트(DEC) 등의 유기 용매에 LiBF₄나 LiPF₆ 등의 리튬 염으로 이루어지는 전해질을 용해시킨 비수(非水) 전해액 등으로 구성된다. 리튬 이온 이차 전지에서는, 이차 전지 중의 리튬 이온이 비수 전해액을 통하여 양극과 음극 사이를 이동하고, 양극 및 음극의 활물질에 리튬 이온이 삽입되거나 활물질로부터 리튬 이온이 이탈됨으로써 충방전이 수행된다.

[0004] 양극 또는 음극에는 활물질끼리 또는 활물질과 집전체를 결합시키기 위하여 결합제(바인더라고도 함)가 혼입된다. 바인더로서는 절연성의 폴리 불화 비닐리덴(PVDF) 등의 고분자 유기 화합물이 일반적으로 사용되기 때문에 전자 전도성이 매우 낮다. 따라서, 활물질의 양에 대하여 바인더를 혼입시키는 양의 비율을 증가시키면, 전극 중의 활물질의 양이 상대적으로 저하되고, 결과적으로 이차 전지의 방전 용량이 저하된다.

[0005] 그래서, 아세틸렌 블랙(AB)이나 그래파이트(흑연) 입자 등의 도전조제를 혼합시킴으로써, 활물질들 사이 또는 활물질과 집전체 사이의 전기 전도성을 향상시킨다. 이로써, 전자 전도성이 높은 양극 활물질의 제공을 가능하게 한다(특허 문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 특개 2002-110162호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그런데, 도전조제로서 사용되는 아세틸렌 블랙은 평균 입경이 수십nm 내지 수백nm인 부피가 큰 입자이기 때문에

활물질과의 면접촉이 어려워 점접촉이 되기 쉽다. 그러므로, 활물질과 도전조제의 접촉 저항이 높게 된다. 한편, 활물질과 도전조제의 접촉점을 늘리기 위해서 도전조제의 양을 증가시키면, 전극 중의 활물질의 양의 비율이 저하되어 전지의 방전 용량이 저하된다.

[0008] 또한, 도전조제로서 그래파이트 입자를 사용하는 경우에는 비용의 문제가 있기 때문에 자연의 그래파이트를 사용하는 것이 일반적이지만, 이 경우, 그래파이트 입자 중에 불순물로서 함유된 철, 납, 구리 등이 활물질이나 집전체와 반응하여, 전지의 전위 저하나 용량 저하를 일으킨다.

[0009] 또한, 활물질은 미립자화에 따라 입자 사이의 응집력이 강해짐으로써, 바인더나 도전조제에 균일하게 분산되도록 혼합시키는 것이 어렵게 된다. 그러므로, 활물질 입자가 응집된 밀도가 높은 부분과 활물질 입자가 응집되지 않은 밀도가 낮은 부분이 국소적으로 생기고, 도전조제가 혼입되지 않은 활물질 입자의 응집 부분에서는, 결과적으로 활물질 입자가 전지의 방전 용량 형성에 기여하지 않는다.

[0010] 그래서, 상술한 과제를 감안하여 본 발명의 일 형태는, 소량의 도전조제에 의하여, 충전량(充填量)이 높고 고밀도화된 활물질층을 포함한 축전지용 전극을 제공하는 것을 목적 중 하나로 한다. 또한, 상기 축전지용 전극을 사용함으로써, 전극 체적당 용량이 큰 축전지를 제공하는 것을 목적 중 하나로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 형태에서는 전극에 포함되는 도전조제로서 그래핀을 사용한다. 특히, 분산성이 양호한 산화 그래핀을 원재료로서 사용하고, 활물질 등과 합쳐서 혼련(混練)하여 얻어진 혼합물을 집전체 위에 제공한 후에 환원 처리함으로써, 도전조제로서 그래핀을 포함한 전극을 제작한다.

[0012] 그래핀은 탄소가 형성하는 육각형 골격을 평면 형상으로 확장시킨 결정 구조를 갖는 탄소 재료이다. 그래핀은 그래파이트 결정의 1원자면에 상당한 것이며, 전기적, 기계적, 또는 화학적인 성질에서 놀라운 특징을 가지므로, 그래핀이 이용된 고이동도의 전계 효과 트랜지스터, 고감도의 센서, 고효율의 태양 전지, 차세대를 위한 투명 도전막 등 다양한 분야에서의 응용이 기대되어 주목을 받고 있다.

[0013] 본 명세서에서, 그래핀은 단층의 그래핀, 또는 2층 이상 100층 이하의 다층 그래핀을 포함하는 것이다. 단층 그래핀이란, π 결합을 갖는 1원자층의 탄소 분자의 시트를 말한다. 또한, 산화 그래핀이란, 상기 그래핀이 산화된 화합물을 말한다. 또한, 산화 그래핀을 환원시켜 그래핀을 형성하는 경우, 산화 그래핀에 포함되는 산소는 완전히 이탈되지 않고, 일부의 산소는 그래핀에 잔존한다. 그래핀에 산소가 포함되는 경우, 산소의 비율은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 측정하였을 때 그래핀 전체의 2atomic% 이상 20atomic% 이하, 바람직하게는 3atomic% 이상 15atomic% 이하이다.

[0014] 여기서, 그래핀이 다층 그래핀인 경우에는, 산화 그래핀을 환원시킨 그래핀을 가짐으로써 그래핀의 층간 거리는 0.34nm 이상 0.5nm 이하, 바람직하게는 0.38nm 이상 0.42nm 이하, 더 바람직하게는 0.39nm 이상 0.41nm 이하이다. 보통 그래파이트에서 단층 그래핀의 층간 거리는 0.34nm이고, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치에 사용되는 그래핀의 층간 거리가 더 기므로, 다층 그래핀의 층간을 캐리어 이온이 이동하기 쉽다.

[0015] 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극에서는 상기 그래핀을 전극의 도전조제로서 사용한다.

[0016] 본 발명의 일 형태는, 활물질 및 산화 그래핀을 포함한 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 슬러리를 건조시켜 집전체 위에 활물질층을 형성하고, 집전체 위의 활물질층을 막상(膜狀)의 스페이서와 함께 롤상(狀)으로 감고, 롤상으로 감긴 전극 및 스페이서를 환원액에 담그어 산화 그래핀을 환원시키는 것을 특징으로 하는 축전지용 전극의 제작 방법이다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 집전체 위에 활물질층을 형성하고, 막상의 스페이서와 함께 집전체 위의 활물질층을 롤상으로 감고, 롤상으로 감긴 전극 및 스페이서를 환원액에 담그는 것을 특징으로 하는 축전지용 전극의 제작 방법이다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 활물질 및 산화 그래핀을 포함한 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 슬러리를 건조시켜 집전체 위에 활물질층을 형성하고, 집전체 위의 활물질층을 막상의 스페이서와 함께 롤상으로 감고, 롤상으로 감긴 전극 및 스페이서를 환원액에 담그어 산화 그래핀을 환원시키고, 스페이서를 박리한 후에 활물질층을 환원 분위기에서 건조시키는 것을 특징으로 하는 축전지용 전극의 제작 방법이다.

[0019] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 활물질 및 산화 그래핀을 포함한 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 슬러리를 건조시켜 집전체 위에 활물질층을 형성하고, 집전체 위의 활물질층을 롤상으로 감고, 롤상으로 감긴 전극을 환

원액에 담그어 산화 그래핀을 환원시키고, 활물질층을 환원 분위기에서 건조시키는 것을 특징으로 하는 축전지용 전극의 제작 방법이다.

[0020] 또한, 상기 축전지용 전극의 각 제작 방법에서, 스페이서로서 여지(濾紙), 부직포, 또는 다공성 지지체를 사용한다.

[0021] 또한, 상기 축전지용 전극의 각 제작 방법에서, 환원액은 적어도 환원제로서 아스코르빈산(ascorbic acid)을 포함하고 용매로서 물을 포함한다. 또한, 환원액의 pH는 4 이상 11 이하로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 형태에 따르면, 소량의 도전조제에 의하여, 충전량이 높고 고밀도화된 활물질층을 포함한 축전지용 전극을 제공할 수 있다. 또한, 상기 축전지용 전극을 사용함으로써, 전극 체적당 용량이 큰 축전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 전극의 제작 방법을 설명하는 흐름도.
 도 2는 축전지용 전극을 제작하는 공정에 대하여 설명하는 도면.
 도 3은 축전지용 전극을 제작하는 공정에 대하여 설명하는 도면.
 도 4는 축전지용 전극을 제작하는 공정에 대하여 설명하는 도면.
 도 5는 축전지용 전극을 제작하는 공정에 대하여 설명하는 도면.
 도 6은 양극을 설명하는 도면.
 도 7은 음극을 설명하는 도면.
 도 8은 이차 전지를 설명하는 도면.
 도 9는 전기 기기를 설명하는 도면.
 도 10은 전자 기기를 설명하는 도면.
 도 11의 (A)는 전지 A1 및 전지 A2의 방전 특성을 나타내는 도면이고, 도 11의 (B)는 전지 A2, 전지 B1, 전지 B2, 및 전지 B3의 방전 특성을 나타내는 도면.
 도 12는 전지 C1, 전지 D1, 전지 E1, 전지 F1, 전지 G1, 및 전지 H1의 방전 특성을 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 도면을 참조하면서 실시형태에 대하여 설명한다. 다만, 실시형태는 많은 다른 형태로 실시할 수 있고, 취지 및 그 범위에서 벗어남이 없이 그 형태 및 자세한 사항을 다양하게 변경할 수 있는 것은 당업자라면 쉽게 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시형태의 기재 내용에 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0025] (실시형태 1)

[0026] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극의 제작 방법에 대하여 도 1을 참조하여 설명한다.

[0027] 우선, 축전지용 전극에 포함되는 그래핀으로서, 산화 그래핀을 환원시켜 형성된 그래핀을 사용하는 의의에 대하여 설명하고, 그 후에 산화 그래핀을 사용한 축전지용 전극의 제작 방법에 대하여 설명한다.

[0028] 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극에서는 그래핀을 도전조제로서 포함한다. 그런데, 그래핀, 또는 산화 그래핀을 미리 환원시켜 형성된 그래핀(Reduced Graphene Oxide의 약기로서 RGO라고 부름)을 활물질이나 바인더와 혼련하여 축전지용 전극을 제작하는 경우, 그래핀 또는 RGO는 분산성이 떨어지기 때문에 전극 중에서 응집되어, 충분한 전지 특성을 얻기 어렵다.

[0029] 한편, 전극의 도전조제의 원재료로서 산화 그래핀을 사용하고, 활물질이나 바인더를 극성 용매(분산매라고도 함) 중에서 혼련하여 얻어진 혼합물(슬러리라고도 함)을 집전체 위에 도포한 후, 건조시키고 나서 환원 처리에 의하여 산화 그래핀을 환원시켜 그래핀을 형성할 수 있다. 이 방법으로 전극을 제작한 경우, 활물질이나 바인더를 포함한 활물질층 중에, 전기 전도를 위한 그래핀 네트워크가 형성된다. 그 결과, 그래핀에 의하여 활물질

들이 전기적으로 접촉되며 전기 전도율이 높은 활물질층을 갖는 축전지용 전극을 형성할 수 있다.

- [0030] 이것은 그래핀의 원재료로서 사용되는 산화 그래핀이 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기 등의 관능기를 갖는 극성 물질인 것에서 유래한다. 극성 용매 중에 있어서, 산화 그래핀은 관능기 중의 산소가 음으로 대전(帶電)되기 때문에 상이한 산화 그래핀끼리는 응집되기 어려운 한편, 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 극성 용매와의 상호 작용이 크다. 따라서, 산화 그래핀이 갖는 에폭시기 등의 관능기와 극성 용매의 상호 작용에 의하여 산화 그래핀끼리가 응집되는 것이 저해되고, 결과적으로 극성 용매 중에 산화 그래핀이 균일하게 분산된다고 생각할 수 있다.
- [0031] 상술한 바와 같이 도전조제의 원재료로서 산화 그래핀을 사용하는 경우, 산화 그래핀은 극성 용매에 대하여 분산성이 양호하지만, 전기 전도율이 매우 낮기 때문에 산화 그래핀 그대로는 도전조제로서 기능하지 않는다. 따라서, 축전지용 전극을 제작할 때, 적어도 활물질 등과 산화 그래핀을 혼련한 후에 산화 그래핀을 환원시켜 전기 전도율이 높은 그래핀을 형성할 필요가 있다.
- [0032] 여기서, 산화 그래핀의 환원 방법으로는, 가열에 의한 환원(이하, 열 환원이라고 함), 전해액 중에서 산화 그래핀이 환원되는 전위를 전극에 인가하는 전기 화학적인 환원(이하, 전기 화학 환원이라고 함), 환원제를 사용한 화학 반응에 의한 환원(이하, 화학 환원이라고 함) 등을 들 수 있다.
- [0033] 산화 그래핀의 전기 전도율을 높이기 위하여 열 환원을 수행하는 경우, 아르곤 등의 불활성 분위기 중에서 1000℃ 이상으로 가열 처리하는 것이 바람직하다. 그런데, 상술한 바와 같이 활물질이나 PVDF 등의 바인더와 혼련한 후에는 바인더의 내열 온도 이상의 온도로 가열 처리하기가 어렵다. 따라서, 바인더의 내열 온도 미만의 온도로 십수 시간 동안 가열 처리하지 않으면, 산화 그래핀을 충분히 환원시키기는 어렵다. 또한, 열 환원으로는 시간이 많이 걸려 전지를 제작하는 데 큰 문제가 된다.
- [0034] 또한, 장시간 동안 가열 처리하여 산화 그래핀을 환원시키는 경우에는 산화 그래핀이 갖는 관능기가 CO₂로서 이탈될 수 있고, 이탈된 탄소로 인하여 그래핀에 결함이 생기는 경우가 있다. 그래핀에 결함이 생기면 전극의 전기 전도율이 저하된다.
- [0035] 또한, 전기 화학 환원을 수행하는 경우에는, 전해액이 축전지용 전극을 구성하는 재료를 용해시키지 않는 조건에서 전극에 전압을 충분히 균일하게 인가할 필요가 있다. 또한, 전기 화학 환원을 수행하는 경우에는, 산화 그래핀을 포함한 활물질층이 형성된 집전체와 대극 전극 사이의 거리를 일정하게 유지하면서 전해액 중에서 처리할 필요가 있다. 그런데, 집전체와 대극 전극 사이의 거리가 일정하지 않으면 산화 그래핀도 균일하게 환원되지 않는다. 이에 의하여, 전극 특성에도 편차가 생긴다.
- [0036] 그래서, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극의 제작 방법에서는, 산화 그래핀의 환원 처리로서 화학 환원을 수행하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0037] 산화 그래핀의 화학 환원에 의하여 축전지용 전극을 제작하는 방법에 대하여 도 1을 참조하여 이하에서 설명한다.
- [0038] 도 1은 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극의 제작 방법을 도시한 흐름도이다. 먼저, 활물질, 산화 그래핀, 및 바인더를 준비한다. 또한, 도 1에 도시된 흐름도에서 활물질로서 LiFePO₄를 사용하고 바인더로서 PVDF를 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0039] 산화 그래핀은 나중에 도전조제로서 기능하는 그래핀의 원재료이다. 산화 그래핀은 Hummers법, Modified Hummers법, 또는 흑연류의 산화 등 다양한 합성법을 사용하여 제작할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극의 제작 방법은 산화 그래핀의 박리의 정도에 의하여 한정되지 않는다.
- [0040] 예를 들어, Hummers법은 인편(鱗片)상의 그래파이트 등의 그래파이트를 산화시켜 산화 그래파이트를 형성하는 방법이다. 형성된 산화 그래파이트는 그래파이트가 군데군데 산화됨으로써 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기 등의 관능기가 결합한 것이고, 그래파이트의 결정성이 손상되고 층간의 거리가 커진다. 그러므로 초음파 처리 등에 의하여 층간을 분리하여 산화 그래핀을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0041] 또한, 산화 그래핀의 한 변의 길이(플레이크(flake) 사이즈라고도 함)는 50nm 이상 100μm 이하, 바람직하게는 800nm 이상 20μm 이하이다. 플레이크 사이즈가 입상(粒狀)의 활물질의 평균 입경보다 작은 경우에는, 복수의 활물질과의 면접촉이 어려워짐과 함께, 그래핀끼리 접촉이 어려워지기 때문에, 활물질층의 전기 전도율을 향상시키기 어려워진다.

- [0042] 스텝(S11)에 나타난 바와 같이 1-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 다이메틸포아마이드 등의 극성 용매에 산화 그래핀, 활물질, 및 바인더를 첨가하고, 혼련하여 페이스트상의 혼합물(슬러리라고도 함)을 조제한다. 또한, 산화 그래핀과의 상호 작용이 강한 재료를 활물질로서 선택한 경우, 활물질 중에 산화 그래핀을 더 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0043] 여기서, 슬러리의 조제에 대하여 자세히 설명한다. 먼저, NMP 등의 극성 용매 중에 산화 그래핀을 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0044] 활물질, 산화 그래핀, 및 바인더의 총량에 대한 산화 그래핀의 배합비가 0.1wt% 이하이면, 활물질층이 형성된 경우에 전극의 전기 전도율이 저하된다. 또한, 산화 그래핀의 배합비가 10wt%를 넘으면 전극의 전기 전도율은 증가되지만, 활물질의 입경에 따라서는 슬러리의 점도가 높게 된다. 또한, 슬러리를 집전체에 도포한 후에 수행되는 건조 공정 시에 가열로 인하여 양극 페이스트 중에서 대류가 생긴다. 대류에 의하여 가볍고 얇은 산화 그래핀이 이동 및 응집됨으로써, 활물질층을 건조시킬 때에 활물질층이 갈라지거나 집전체로부터 박리될 우려가 있다. 즉, 전극 강도가 저하될 경향이 있다. 따라서, 활물질, 산화 그래핀, 및 바인더의 총량에 대한 산화 그래핀의 배합비를 0.2wt% 이상 10wt% 이하, 바람직하게는 0.3wt% 이상 0.8wt% 이하로 하면 좋다.
- [0045] 다음에, 극성 용매에 분산된 산화 그래핀에 활물질을 첨가하고 이 혼합물을 반죽함으로써, 산화 그래핀 및 활물질의 응집을 줄일 수 있다. 또한, 산화 그래핀은 관능기를 갖기 때문에, 극성 용매 중에 있어서 관능기 중의 산소가 음으로 대전되므로 상이한 산화 그래핀끼리는 응집되기 어렵다. 또한, 활물질과의 상호 작용에 의하여 산화 그래핀을 더 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0046] 다음에, 이 혼합물에 바인더를 첨가한다. 산화 그래핀이 복수의 활물질 입자와 접촉하도록 균일하게 분산된 상태에서 바인더를 첨가함으로써, 분산 상태를 유지한 채로 활물질과 산화 그래핀을 결합시킬 수 있다. 또한, 활물질과 산화 그래핀의 배합비에 따라서는 바인더를 첨가하지 않아도 좋지만, 바인더를 첨가하면 전극 강도를 더 향상시킬 수 있다.
- [0047] 이어서, 소정의 점도가 될 때까지 이 혼합물에 극성 용매를 첨가하고 혼련함으로써 슬러리를 조제할 수 있다. 이 공정에서 혼련 및 극성 용매의 첨가를 복수 횟수 반복하여도 좋다.
- [0048] 상술한 공정을 거쳐, 활물질, 산화 그래핀, 및 바인더의 분산 상태가 균일한 슬러리를 제작할 수 있다.
- [0049] 축전지용 전극으로서 양극을 제작하는 경우, 슬러리를 조제할 때의 활물질, 산화 그래핀, 및 바인더의 배합비는, 예를 들어 활물질:산화 그래핀:바인더=91:4:5~94.8:0.2:5로 하면 좋다. 본 실시형태에서는 활물질:산화 그래핀:바인더=94.4:0.6:5로 하고 설명한다.
- [0050] 스텝(S12)에 나타난 바와 같이 집전체 위에 언더코트를 형성한다. 또한, 언더코트란 접촉 저항의 저감이나 계면의 밀착성을 향상시키기 위한 피복층을 가리킨다. 언더코트로서는 예를 들어 탄소층, 금속층, 탄소와 고분자를 포함한 층, 및 금속과 고분자를 포함한 층을 사용할 수 있다. 집전체 위에 언더코트를 형성함으로써, 나중에 형성되는 활물질층과 집전체의 계면 저항을 저감할 수 있다. 또한, 활물질층과 집전체의 밀착성을 높일 수 있다. 언더코트로서는, 산화 그래핀의 환원 공정에서 환원액에 의하여 용해되지 않는 것이 바람직하다. 언더코트로서는, 예를 들어 흑연이나 아세틸렌 블랙 등의 분산 수용액, 또는 상기 수용액에 고분자를 혼합시킨 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 흑연과 폴리아크릴산 나트륨(PAA)의 혼합물, AB와 PVDF의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 흑연과 PAA의 배합비는 흑연:PAA=95:5~50:50으로 하고, AB와 PVDF의 배합비는 AB:PVDF=70:30~50:50으로 하면 좋다.
- [0051] 또한, 활물질층과 집전체의 밀착성이나, 전극 강도, 접촉 저항에 문제가 없으면, 집전체에 언더코트를 반드시 형성할 필요는 없다.
- [0052] 다음에, 스텝(S13)에 나타난 바와 같이, 예를 들어 닥터 블레이드법 등의 도포법 등에 의하여 집전체의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 슬러리를 제공한다.
- [0053] 이어서, 스텝(S14)에 나타난 바와 같이, 집전체 위에 제공된 슬러리를 통풍 건조 또는 감압(진공) 건조 등의 방법으로 건조시킴으로써 활물질층을 형성한다. 이 건조는 예를 들어 50℃ 이상 180℃ 이하의 열풍을 사용하여 수행하면 좋다. 이 스텝에 의하여, 활물질층 중에 포함되는 극성 용매를 증발시킨다. 또한, 분위기는 특별히 한정되지 않는다.
- [0054] 여기서, 이 활물질층을, 롤 프레스법이나 평판 프레스법 등의 압축 방법에 의하여 프레스하여 압밀화(壓密化)하여도 좋다. 또한, 프레스를 수행할 때에 90℃ 이상 180℃ 이하, 바람직하게는 120℃ 이하로 가열하여, 언더코

트나 활물질층에 포함되는 바인더(예를 들어 PVDF)를 전극의 특성이 변화되지 않을 정도로 연화(軟化)시킴으로써, 집전체와 활물질층의 밀착성을 더 높일 수 있다.

- [0055] 다음에, 스텝(S15)에 나타난 바와 같이 산화 그래핀의 환원 처리를 수행한다. 본 발명의 일 형태에서는 산화 그래핀의 환원에 화학 환원을 이용한다. 화학 환원은 환원액을 사용하여 수행한다.
- [0056] 스텝(S15)에서 산화 그래핀을 환원액으로 반응시킴으로써, 활물질층에 포함되는 산화 그래핀이 환원되어 그래핀이 형성된다. 또한, 산화 그래핀에 포함되는 산소는 완전히 이탈되지 않고, 일부의 산소가 그래핀에 잔존하고 있어도 좋다. 그래핀에 산소가 포함되는 경우, 산소의 비율은 XPS로 측정하였을 때에 그래핀 전체의 2atomic% 이상 20atomic% 이하, 바람직하게는 3atomic% 이상 15atomic% 이하이다. 이 환원 처리는, 실온 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 실온 이상 80℃ 이하의 온도로 수행한다. 또한, 산화 그래핀의 환원 시간은 3분 이상 10시간 이하로 할 수 있다.
- [0057] 환원액에 포함되는 환원제로서는 아스코르빈산, 하이드라진, 다이메틸하이드라진, 하이드로퀴논, 수소화 붕소 나트륨(NaBH_4), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB), 수소화 알루미늄 리튬(LiAlH_4), N,N-다이메틸하이드록실아민 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 아스코르빈산 및 하이드로퀴논은 하이드라진이나 수소화 붕소 나트륨에 비하여 환원력이 약하기 때문에 안전성이 높고, 공업적으로 이용하기 쉽다는 점에서 바람직하다.
- [0058] 환원액에 포함되는 용매에는 극성 용매를 사용할 수 있다. 환원제를 용해시킬 수 있는 것이면 재료에 대한 한정은 없다. 예를 들어, 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸폼아마이드(DMF), 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 다이메틸설폭시드(DMSO), 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세린 중 어느 하나 또는 2종류 이상의 혼합액을 사용할 수 있다.
- [0059] 또한, 환원액은 예를 들어 pH가 4 미만이면 활물질이 용해될 수 있고, pH가 11 이상이면, 바인더로서 PVDF를 사용한 경우에 바인더가 겔화될 수 있다. 따라서, 환원액의 pH는 4 이상 11 미만, 바람직하게는 5 이상 7 이하로 한다. pH 조정제로서는, 각종 알칼리 용액, 알칼리 염을 사용할 수 있으며, 예를 들어 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 수산화 리튬, 수산화 암모늄, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 칼슘, 탄산 리튬 등을 사용할 수 있다.
- [0060] 환원액으로서는, 에탄올 및 아스코르빈산의 혼합액, 또는 물, 아스코르빈산, 및 수산화 리튬의 혼합액을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 아스코르빈산, 물, 및 수산화 리튬을 포함한 환원액을 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0061] 집전체 위에 형성된 활물질층을 환원액에 담그면, 아스코르빈산에 의하여 산화 그래핀에 프로톤이 부가된다. 그 후, H_2O 가 이탈됨으로써 산화 그래핀이 환원되어 그래핀이 형성된다고 생각된다. 산화 그래핀을 환원액으로 환원시키면, 열 환원에 비하여 그래핀으로부터 탄소가 이탈되는 것을 억제할 수 있다.
- [0062] 그 후, 스텝(S16)에 나타난 바와 같이 활물질층이 형성된 집전체를 세정하고, 스텝(S17)에 나타난 바와 같이 활물질층이 형성된 집전체를 건조시킨다. 활물질층이 형성된 집전체의 세정은 예를 들어 환원액에 포함되는 용매로서 든 용액을 사용하여 수행하면 좋다. 또한, 환원액에 포함되는 용매와 동일한 용액을 사용하여도 좋고, 다른 용액을 사용하여도 좋다. 또한, 건조는 감압(진공)하 또는 환원 분위기하에서 수행하면 좋다. 이 건조 공정은 예를 들어 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도로 1시간 이상 48시간 이하 동안 수행하면 좋다. 이 건조에 의하여, 활물질층에 존재하는 극성 용매나 수분을 충분히 증발 또는 제거시킨다. 상기 건조 공정에서도 산화 그래핀의 환원을 촉진시킬 수 있다.
- [0063] 다음에, 스텝(S18)에 나타난 바와 같이, 활물질층이 형성된 집전체에 프레스를 수행한다. 이로써, 활물질층과 집전체의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 활물질층의 압밀화를 도모할 수 있다. 또한, 프레스를 수행할 때에 90℃ 이상 180℃ 이하, 바람직하게는 120℃ 이하로 가열하여, 언더코트나 활물질층에 포함되는 바인더(예를 들어 PVDF)를 전극의 특성이 변화되지 않을 정도로 연화시킴으로써, 집전체와 활물질층의 밀착성을 더 높일 수 있다.
- [0064] 마지막으로, 스텝(S19)에 나타난 바와 같이 소정의 크기로 집전체 및 활물질층을 절단함으로써, 축전지용 전극이 제작된다.
- [0065] 또한, 상술한 축전지용 전극의 제작 공정에서는, 활물질층의 프레스를 스텝(S18)에서 수행하였지만, 스텝(S16)의 세정 공정 후나 스텝(S14)의 건조 공정 후에 수행하여도 좋다. 즉, 활물질층의 프레스 공정은 스텝(S14)의 건조 공정 후, 스텝(S16)의 세정 공정 후, 및 스텝(S17)의 건조 공정 후 중 어느 단계에서도 수행할 수 있고,

적절히 생략할 수도 있다. 다만, 활물질층에 포함되는 산화 그래핀의 환원을 촉진하기 위해서는, 환원액이 활물질층에 균일하게 침윤(浸潤)되는 것이 바람직하다. 따라서, 환원 공정 시에 있어서 활물질층은 저밀도인 것이 바람직하고, 활물질층의 프레스 공정은 환원 공정 후에 수행하는 것이 바람직하다.

- [0066] 상술한 공정을 거쳐, 활물질에 그래핀이 균일하게 분산된 활물질층을 포함한 축전지용 전극을 제작할 수 있다.
- [0067] 또한, 극성 용매 중에 분산된 산화 그래핀에 활물질을 첨가하고 혼련함으로써, 산화 그래핀을 더 균일하게 분산시킬 수 있다. 그리고, 바인더를 첨가한 후, 산화 그래핀이 균일하게 분산된 슬러리를 집전체에 도포하고 산화 그래핀을 환원함으로써, 그래핀이 균일하게 분산된 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0068] 산화 그래핀을 가열 처리에 의하여 환원시키는 경우에는 산화 그래핀이 갖는 관능기가 CO₂로서 이탈될 수 있기 때문에, 이탈된 C로 인하여 그래핀에 결합이 생기는 경우가 있다. 그래핀에 결합이 생기면 전극의 전기 전도율은 저하된다.
- [0069] 한편, 본 실시형태에서 설명한 바와 같이, 화학 환원에 의하여 산화 그래핀을 환원시키는 경우에는 산화 그래핀이 갖는 관능기만을 이탈시킬 수 있기 때문에, 그래핀에 결합이 생기는 것을 방지할 수 있다.
- [0070] 또한, 화학 환원에 의하여 산화 그래핀을 환원시킴으로써 산화 그래핀의 환원 온도를 실온 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 실온 이상 80℃ 이하로 할 수 있다. 또한, 산화 그래핀의 환원 시간을 3분 이상 10시간 이하로 할 수 있다. 이로써, 산화 그래핀의 환원 온도를 낮추고 함께, 환원에 필요한 시간을 단축할 수 있다.
- [0071] 또한, 화학 환원을 사용하면, 환원액이 활물질층 내에 균일하게 침윤되기 때문에, 열 환원에 비하여 짧은 시간으로 또한 저온도로 산화 그래핀을 충분히 환원시킬 수 있다. 이로써, 슬러리에 포함되는 산화 그래핀의 배합비를 0.2wt% 이상 10wt% 이하, 바람직하게는 0.3wt% 이상 0.8wt% 이하로 할 수 있다. 따라서, 활물질층에 포함되는 도전조제의 양을 1wt% 미만으로 할 수 있어, 활물질의 충전량을 늘릴 수 있다.
- [0072] 상술한 바와 같이 하여 형성된 그래핀은 활물질의 표면의 일부에 접한다. 또한, 복수의 그래핀은 복수의 입상의 활물질을 싸거나 덮도록, 또는 복수의 입상의 활물질의 표면 위에 부착되도록 형성되기 때문에, 서로 면접촉한다. 또한, 그래핀끼리도 서로 면접촉함으로써, 복수의 그래핀에 의하여 3차원적인 전기 전도의 네트워크가 형성된다. 이에 의하여, 복수의 활물질 사이, 또는 활물질과 집전체 사이의 전기 전도율을 높일 수 있다. 축전지에 이와 같은 전극을 사용함으로써, 사이클 특성이나 방전 레이트를 향상시킬 수 있다.
- [0073] 또한, 도전조제로서 그래핀을 사용함으로써, 소량의 도전조제에 의하여, 충전량이 높고 고밀도화된 활물질층을 포함한 축전지용 전극을 제작할 수 있다. 또한, 상기 축전지용 전극을 사용함으로써, 전극 체적당 용량이 큰 축전지를 제작할 수 있다.
- [0074] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 수행할 수 있다.
- [0075] (실시형태 2)
- [0076] 본 실시형태에서는 실시형태 1에 나타난 축전지용 전극의 제작 방법을 양산에 적용한 경우에 대하여 도 2 및 도 3을 참조하여 설명한다.
- [0077] 실시형태 1에 나타난 축전지용 전극의 제작 방법에 있어서, 기판에 대한 슬러리의 도포부터 축전지용 전극 완성까지의 공정은 롤 투 롤(roll-to-roll) 등의 제조 장치에 의하여 연속적으로 수행하는 것이 바람직하다. 그런데, 이들 처리를 롤 투 롤 등의 제조 장치에 의하여 연속적으로 수행하는 경우, 산화 그래핀의 환원 공정에서 시간 경과에 따라 환원액의 농도가 변화되면, 산화 그래핀이 환원되는 양이 각 축전지용 전극에서 다르게 되고, 축전지용 전극의 특성이 균일하게 되지 않을 우려가 있다.
- [0078] 환원액의 농도 변화를 방지하기 위해서는, 축전지용 전극의 제조 장치에서 환원액의 농도를 일정하게 유지하는 제어 기구가 필요하게 된다. 또한, 환원액의 농도에 따라 환원 시간을 조절하는 경우에는, 축전지용 전극의 제조 장치에 제어 기구를 설치할 필요가 있다. 또한, 환원 시간을 조절하면 환원 공정 후의 세정 공정이나 건조 공정의 시간도 조절할 필요가 생겨 제어 기구가 추가적으로 필요하게 되므로 제작 비용이 증가된다.
- [0079] 또한, 산화 그래핀의 환원 공정을 일괄 처리(batch treatment)에 의하여 수행할 때, 그 전극 형상은 롤상으로 감은 형상이 된다. 환원액에 따라서는, 롤 내부나, 전극 단부로부터 먼 중심부에서 환원액이 침투되기 어려운 경우가 있다.
- [0080] 산화 그래핀의 환원 공정은 축전지용 전극의 품질을 좌우한다. 따라서, 산화 그래핀의 환원 공정에 있어서, 환

원 처리의 조건에 차이가 있으면 품질을 균일하게 유지하기 어려워진다. 이와 같이, 산화 그래핀을 포함한 축전지용 전극을 균일한 품질로 양산함에 있어서는 제작 비용이 증대된다는 문제가 있다.

- [0081] 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치의 제작 방법에 대하여 도 2 및 도 3을 참조하여 이하에서 설명한다.
- [0082] 도 2 및 도 3에 도시된 축전지용 전극의 제작 공정에서는, 집전체(421) 위에 슬러리를 도포하는 공정(310)과, 슬러리를 건조시켜 활물질층(423)을 형성하는 공정(320)과, 활물질층(423) 위에 스페이서(427)를 중첩시키는 공정(330)과, 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 스페이서(427)와 함께 롤상으로 감는 공정(340)과, 산화 그래핀을 환원시키는 환원 공정(350)과, 롤상으로 감긴 집전체(421)를 세정하는 세정 공정(360)과, 스페이서(427)를 집전체(421)로부터 박리하는 공정(370)과, 집전체(421)를 건조시키는 공정(380)과, 완성된 축전지용 전극을 롤상으로 감는 공정(390)을 갖는다. 도 2에 도시된 바와 같이, 집전체(421) 위에 슬러리를 도포하는 공정(310)부터 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 스페이서(427)와 함께 롤상으로 감는 공정(340)까지는 연속적으로 수행할 수 있다. 또한, 스페이서(427)를 집전체(421)로부터 박리하는 공정(370)부터 완성된 축전지용 전극을 롤상으로 감는 공정(390)까지는 연속적으로 수행할 수 있다. 또한, 도 2 및 도 3에서, 실시형태 1에서 기재한 집전체(421) 위에 언더코트를 형성하는 공정이나 프레스를 수행하는 공정은 생략하였다. 또한, 언더코트가 미리 형성된 집전체(421)를 사용하여도 좋다.
- [0083] 도 2에서는, 집전체(421) 위에 슬러리를 도포하는 공정(310)부터 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 스페이서(427)와 함께 롤상으로 감는 공정(340)까지의 공정에 대하여 설명한다.
- [0084] 도 2의 공정(310)에서는, 집전체(421)가 감긴 제 1 보빈(311)을 보내기 기구(312)(unwinder라고도 함)에 설치하고, 롤러(313)의 회전을 이용하여 제 1 슬러리 부착 수단(314a)에 의하여 집전체(421)의 한쪽 면 위에 슬러리를 도포한다. 또한, 제 2 슬러리 부착 수단(314b)에 의하여 집전체(421)의 다른 쪽 면 위에 슬러리를 도포한다. 또한, 집전체(421)의 한쪽 면에만 슬러리를 도포하여도 좋다. 슬러리 부착 수단으로서, 예를 들어 슬롯 다이코터(slot die coater), 립 코터, 블레이드 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터 등을 사용할 수 있다. 또한, 사용하는 코터의 종류에 따라 집전체(421)를 반전시키기 위한 롤러를 추가하여도 좋다. 또한, 딥법이나 스프레이법 등의 방법을 사용할 수도 있다.
- [0085] 공정(320)에 있어서는, 흡기구(322), 배기구(323), 및 건조 수단(324)을 구비하는 제 1 실(321)에서, 집전체(421) 위에 도포된 슬러리를 건조시킨다. 슬러리를 건조시킴으로써 집전체(421) 위에 활물질층(423)을 형성할 수 있다. 슬러리의 건조 수단(324)으로서는 온풍 가열, 램프 가열, 유도 가열, 송풍 등 중 하나 또는 이들을 2개 이상 조합한 방법을 사용할 수 있다.
- [0086] 공정(330)에서는, 활물질층(423) 위에 스페이서(427)를 중첩시키고, 롤러(325) 및 롤러(326)에 의하여 활물질층(423)과 스페이서(427)를 접합할 수 있다. 스페이서(427)는, 나중에 수행되는 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 감는 공정에 있어서, 활물질층(423)과 활물질층(423)이 접합되지 않게 하기 위하거나, 활물질층(423)이 손상되는 것을 방지하기 위하여 제공된다. 따라서, 스페이서(427)는 적어도 활물질층(423)과 활물질층(423)이 일정 간격을 유지하기 위한 기능을 가지면 좋다.
- [0087] 스페이서(427)로서는 예를 들어 여지나 부직포를 사용할 수 있다. 스페이서(427)로서 여지나 부직포를 사용함으로써, 여지나 부직포에 환원액을 침투시킬 수 있다. 또한, 스페이서(427)로서 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 또는 나일론 등의 플라스틱 네트 등의 다공성 지지체를 사용할 수 있다. 이와 같이, 스페이서(427)를 사용함으로써, 나중에 수행되는 환원 공정(350)에서 활물질층(423)에 환원액을 침투시킬 수 있고, 또한 환원 공정(350)이나 세정 공정(360) 후에 스페이서(427)에 환원액이나 세정액이 잔존하기 어려워진다.
- [0088] 공정(340)에서는, 감기 기구(327)(winder라고도 함)에 설치된 제 2 보빈(328)에, 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 스페이서(427)와 함께 감는다. 집전체(421) 및 스페이서(427)를 제 2 보빈(328)에 소정의 횟수 감은 후, 커터 등의 절단 수단(329)에 의하여 집전체(421) 및 스페이서(427)를 절단한다.
- [0089] 다음에, 도 3의 (A)의 환원 공정(350)에서, 활물질층(423)에 포함되는 산화 그래핀을 환원시킨다. 제 1 수조(水槽)(341)에 수용된 환원액(342)에, 제 2 보빈(328)으로 감긴 집전체(421)를 담근다. 또한, 환원액(342)의 pH는 4 이상 11 미만, 바람직하게는 5 이상 7 이하로 한다. 이 환원 처리의 온도는 환원액에 포함되는 용매의 비점에 따라 결정되고, 실온 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 실온 이상 90℃ 이하의 온도로 수행하는 것이 바람직하다. 또한, 산화 그래핀의 환원 시간은 3분 이상 10시간 이하로 할 수 있다. 환원액의 온도를 높임으로써, 산화 그래핀의 환원을 촉진시킬 수 있다. 또한, 환원 공정(350)에서, 환원액을 교반함으로써 산화 그래핀의 환원을 더 촉진시킬 수 있다.

- [0090] 환원액의 온도를 높이면, 환원액에 포함되는 용매의 비점에 따라서는 용매가 증발하여 기포가 발생할 수 있다. 발생한 기포가 활물질층에 잔존하면 산화 그래핀의 환원을 방해하기 때문에, 산화 그래핀이 균일하게 환원되지 않을 우려가 있다.
- [0091] 그렇지만, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 활물질층이 형성된 집전체를 스페이서와 함께 물상으로 감음으로써, 기포가 발생한 경우에도 스페이서를 통하여 기포를 활물질층 외부에 보낼 수 있기 때문에, 활물질층 내에 기포가 잔존하는 것을 억제할 수 있다. 이로써, 활물질층에서 산화 그래핀이 균일하게 환원되지 않을 일을 방지할 수 있다.
- [0092] 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)는 스페이서(427)와 함께 물상으로 감겨 있기 때문에, 물 내부나, 전극 단부로부터 먼 중심부까지 환원액이 침투됨으로써, 활물질층(423)에 포함되는 산화 그래핀을 환원시킬 수 있다. 또한, 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 세정하는 경우에도, 세정액이 물 내부나, 전극 단부로부터 먼 중심부까지 침투됨으로써, 환원액이 활물질층(423) 등에 잔존하는 것을 방지할 수 있다.
- [0093] 다음에, 도 3의 (B)에 도시된 바와 같이, 세정 공정(360)에서는 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 세정한다. 제 2 수조(343)에 수용된 세정액(344)에, 환원 공정이 종료된 집전체(421)를 담근다. 또한, 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)의 세정은 예를 들어 환원액에 포함되는 용매로서 든 용액을 사용하여 수행하면 좋다. 또한, 환원액에 포함되는 용매와 동일한 용액을 사용하여도 좋고, 다른 용액을 사용하여도 좋다. 세정 공정(360)에서도 세정액을 교반함으로써 활물질층을 세정하기 쉽게 할 수 있다.
- [0094] 다음에, 도 3 (C)에 도시된 바와 같이, 공정(370)에서는 보내기 기구(345)에 제 2 보빈(328)을 설치하고, 롤러(346)의 회전을 이용하여 집전체(421)로부터 스페이서(427)를 박리한다. 스페이서(427)로서 여지, 부직포, 또는 플라스틱 네트를 사용하기 때문에 세정액이 잔존하는 것을 방지할 수 있다.
- [0095] 공정(380)에서는 흡기구(347), 배기구(348), 및 건조 수단(349)을 구비하는 제 2 실(356)에서, 집전체(421) 위에 형성된 활물질층(423)을 건조시킨다. 건조 수단(349)으로서는 온풍 가열, 램프 가열, 유도 가열, 송풍 등 중 하나 또는 이들을 2개 이상 조합한 방법을 사용할 수 있다. 공정(380)의 건조는 감압(진공)하 또는 환원 분위기하에서 수행하면 좋다. 또한, 이 건조 공정은 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도로 1시간 이상 48시간 이하 동안 수행하면 좋다. 이 건조에 의하여, 활물질층(423)에 존재하는 극성 용매나 수분을 증발 또는 제거할 수 있다. 또한, 상기 건조 공정에서도 산화 그래핀의 환원을 촉진시킬 수 있다.
- [0096] 상술한 공정을 거쳐 전극(420)을 제작할 수 있다.
- [0097] 마지막으로, 공정(390)에서, 감기 기구(352)에 설치된 제 3 보빈(353)에 전극(420)을 감으면 좋다.
- [0098] 본 발명의 일 형태에서는, 활물질층(423) 위에 스페이서(427)를 접합시킨 후에 집전체(421)를 감는다. 이로써, 환원 공정(350) 시에 물 구석구석까지 환원액이 침투되게 되어, 물 중심부에서도 산화 그래핀을 환원시킬 수 있다. 또한, 환원 공정(350) 후의 세정 공정(360)에서, 물 중심부에서도 환원액이 잔존하지 않게 세정할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극의 제작 방법은 다양한 형태로 수행할 수 있다.
- [0100] 도 2에 도시된 제작 공정과는 일부가 다른 제작 공정을 도 4에 도시하였다.
- [0101] 도 4에 도시된 바와 같이, 활물질층(423) 위에 스페이서를 중첩시키는 공정(330) 후에, 집전체(421) 위에 형성된 활물질층(423) 및 스페이서(427)를 환원액에 담그는 환원 공정(351)을 추가하여도 좋다.
- [0102] 도 4에 도시된 바와 같이, 환원 공정(351)에서, 제 3 수조(354)에 수용된 환원액(355)에, 집전체(421) 위에 형성된 활물질층(423) 및 스페이서(427)를 담근다. 그 후, 공정(340)에서, 감기 기구(327)에 설치된 제 2 보빈(328)에, 활물질층(423)이 형성된 집전체(421)를 스페이서(427)와 함께 감는다.
- [0103] 또한, 환원 공정(351)에서는 활물질층을 환원액에 담글 뿐만 아니라, 라인 샤워(집전체의 반송 방향에 대략 수직인 방향으로 복수의 환원액의 분출구가 제공된 장치)에 의하여 환원액을 분사하여도 좋다.
- [0104] 환원액을 활물질층(423) 및 스페이서(427)에 미리 함침(含浸)시키고 나서 제 2 보빈(328)에 집전체(421)와 스페이서(427)를 감음으로써, 활물질층에 환원액을 더 침윤시킬 수 있다. 제 2 보빈(328)에 집전체(421) 및 스페이서(427)를 소정 횟수 감은 후에, 절단 수단(329)에 의하여 집전체(421) 및 스페이서(427)를 절단한다. 그리고, 도 3에 도시된 환원 공정(350)에서, 제 1 수조(341)에 수용된 환원액(342)에, 제 2 보빈으로 감긴 집전체(421)

를 담금으로써 산화 그래핀을 환원시킨다.

- [0105] 환원 공정(351)에서 활물질층(423)을 스페이서(427)와 함께 환원액에 담그고, 그 후에 환원 공정(350)을 수행함으로써, 롤 내부의 활물질층(423) 및 스페이서(427)에 환원액을 침윤시킬 수 있기 때문에, 산화 그래핀을 균일하게 환원시킬 수 있다.
- [0106] 도 3에 도시된 제작 공정과는 일부가 다른 제작 공정을 도 5에 도시하였다.
- [0107] 도 5의 (A)에 도시된 바와 같이, 먼저 산화 그래핀의 환원 공정(350)을 수행한다. 다음에, 도 5의 (B)의 공정(370)에서, 보내기 기구(345)에 제 2 보빈(328)을 설치하고, 롤러(346)의 회전을 이용하여 스페이서(427)를 집전체(421)로부터 박리하고 나서, 세정 공정(361)에서 활물질층을 세정하여도 좋다. 이 때, 활물질층은, 집전체와 함께 세정액에 담글 뿐만 아니라, 라인 샤워에 의하여 세정액을 분사하여 세정하여도 좋다.
- [0108] 다음에, 도 5의 (B)에 도시된 바와 같이, 세정 공정(361)에서, 제 4 수조(362)에 수용된 세정액(363)에, 집전체(421) 위에 형성된 활물질층을 담근다. 그 후, 공정(380)에서 건조 공정을 수행함으로써, 전극을 제작하여도 좋다.
- [0109] 본 실시형태에 나타난 바와 같이, 축전지용 전극의 제작 방법은 다양한 형태를 채용할 수 있다. 도 2에 도시된 공정(310) 내지 공정(340)을 수행한 후에 도 3에 도시된 환원 공정(350) 내지 공정(390) 또는 도 5에 도시된 환원 공정(350) 내지 공정(390)을 수행하여도 좋고, 도 4에 도시된 공정(310) 내지 공정(340)을 수행한 후에 도 3에 도시된 환원 공정(350) 내지 공정(390) 또는 도 5에 도시된 환원 공정(350) 내지 공정(390)을 수행하여도 좋다. 이와 같이, 본 발명의 일 형태는 도 2 내지 도 5에 도시된 각 공정을 적절히 조합하여 수행할 수 있다.
- [0110] 본 실시형태에서는 활물질층에 프레스를 수행하는 공정에 대해서는 설명하지 않았지만, 도 2 내지 도 5에 도시된 공정에서 적어도 한 번 수행하여도 좋다. 다만, 활물질층에 환원액을 더 침윤시키기 위해서는 환원 공정 후에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 본 실시형태에서는, 환원 공정을 수행할 때 스페이서에도 환원액을 침윤시킨 경우에 대하여 설명하였지만, 본 발명의 일 형태는 이에 한정되지 않는다. 환원액에 포함되는 용매의 비점이 높은 경우, 환원 공정의 환원액의 온도에 따라서는 활물질층에 기포가 잔존하는 것을 억제할 수 있다. 이로써, 스페이서를 사용하지 않아도 활물질층에 기포가 잔존하는 것을 저감할 수 있기 때문에, 롤 내부까지 환원액을 침투시킬 수 있다.
- [0112] 이와 같이, 본 발명의 일 형태에 따르면, 도전조제로서 그래핀을 사용함으로써, 소량의 도전조제에 의하여, 충전량이 높고 고밀도화된 활물질층을 포함한 축전지용 전극을 제작할 수 있다. 또한, 상기 축전지용 전극을 사용함으로써, 전극 제작당 용량이 큰 축전지를 제작할 수 있다.
- [0113] 또한, 본 실시형태에 나타난 축전지용 전극의 제작 방법은 축전지용 전극의 양산성에 뛰어난 제작 방법이다.
- [0114] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.
- [0115] (실시형태 3)
- [0116] 본 실시형태에서는 전지 셀 및 그 제작 방법에 대하여 도 6 내지 도 8을 참조하여 설명한다.
- [0117] 우선, 전지 셀의 구성에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극은 양극 및 음극 중 한쪽 또는 양쪽로서 사용할 수 있다.
- [0118] 먼저, 전지 셀에 사용할 수 있는 양극에 대하여 도 6을 참조하여 설명한다.
- [0119] 도 6의 (A)는 양극(400)의 사시도이고, 도 6의 (B)는 양극(400)의 단면도이다. 양극(400)은 양극 집전체(401)와, 양극 집전체(401) 위에 도포법, CVD법, 또는 스퍼터링법 등에 의하여 형성된 양극 활물질층(402) 등으로 구성된다. 또한, 양극 집전체(401)와 양극 활물질층(402) 사이에는 언더코트(403)를 갖는다. 도 6의 (A)는 시트형상(또는 띠 형상)의 양극 집전체(401)의 한쪽 면에 양극 활물질층(402)을 제공한 예를 도시한 것이지만, 이에 한정되지 않고, 양극 활물질층(402)은 양극 집전체(401)의 양쪽 면에 제공하여도 좋다. 또한, 도 6의 (A)에서는, 양극 활물질층(402)은 양극 집전체(401) 위의 전역에 제공되어 있지만, 이에 한정되지 않고, 양극 집전체(401) 위의 일부에 제공하여도 좋다. 예를 들어, 양극 집전체(401)와 양극 탭이 접속되는 부분에는, 양극 활물질층(402)을 제공하지 않는 구성으로 하면 좋다.
- [0120] 양극 집전체(401)에는 스테인리스, 금, 백금, 아연, 철, 구리, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 및 이들의 합금

등, 전기 전도율이 높고, 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 실리콘, 티타늄, 네오디뮴, 스칸듐, 몰리브덴 등 내열성을 향상시키는 원소가 첨가된 알루미늄 합금을 사용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 양극 집전체(401)는 박(箔) 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈(punching-metal) 형상, 강망(expanded-metal) 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 양극 집전체(401)는 두께가 10 μm 이상 30 μm 이하인 것을 사용하면 좋다.

[0121] 또한, 언더코트로서는 예를 들어 흑연과 폴리아크릴산 나트륨(PAA)의 혼합물, 아세틸렌 블랙(AB)와 PVDF의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 또한, 흑연과 PAA의 배합비는 흑연:PAA=95:5~50:50으로 하고, AB와 PVDF의 배합비는 AB:PVDF=70:30~50:50으로 하면 좋다.

[0122] 도 6의 (C)는 양극 활물질층(402)의 종단면을 도시한 모식도이다. 양극 활물질층(402)은 입상의 양극 활물질(404)과, 도전조제로서 사용되는 그래핀(405)과, 바인더(406)를 포함한다.

[0123] 도전조제로서는 아세틸렌 블랙(AB), 케첸 블랙(ketjen black), 그래파이트(흑연) 입자, 카본 나노 튜브 등을 사용할 수 있지만, 여기서는 그래핀(405)을 사용한 양극 활물질층(402)에 대하여 설명한다.

[0124] 양극 활물질(404)은 원료 화합물을 소정의 비율로 혼합하고 소성한 소성물을 적당한 수단에 의하여 분쇄, 조립 및 분급한, 평균 입경이나 입경 분포를 갖는 이차 입자로 이루어지는 입상의 양극 활물질이다. 따라서, 도 6의 (C)에서는 양극 활물질(404)을 모식적으로 구(球)로 나타내었지만, 이 형상에 한정되는 것은 아니다.

[0125] 양극 활물질(404)로서는 리튬 이온의 삽입 및 이탈이 가능한 재료를 사용할 수 있고, 예를 들어 올리빈(olivine)형 결정 구조, 층상 암염(rock-salt)형 결정 구조, 또는 스피넬(spinel)형 결정 구조를 갖는 재료 등을 들 수 있다.

[0126] 올리빈형 결정 구조를 갖는 재료로서는 예를 들어 일반식 LiMPO_4 (M은, Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다. 일반식 LiMPO_4 의 대표적인 예로서는, LiFePO_4 , LiNiPO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ ($a+b$ 는 1 이하, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$), $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ ($c+d+e$ 는 1 이하, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < e < 1$), $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{Co}_h\text{Mn}_i\text{PO}_4$ ($f+g+h+i$ 는 1 이하, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$) 등을 들 수 있다.

[0127] 특히 LiFePO_4 는 안전성, 안정성, 고용량 밀도, 고전위, 초기 산화(충전) 시에 뽑아낼 수 있는 리튬 이온의 존재 등, 양극 활물질에 요구되는 사항을 밸런스 좋게 만족시켜 바람직하다.

[0128] 층상 암염형 결정 구조를 갖는 재료로서는, 예를 들어 코발트산 리튬(LiCoO_2), LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 등의 NiCo계(일반식은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 등의 NiMn계(일반식은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 등의 NiMnCo계(NMC라고도 하고, 일반식은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0$, $y > 0$, $x+y < 1$))를 들 수 있다. 또한, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, Li_2MnO_3 - LiMO_2 (M=Co, Ni, Mn) 등도 들 수 있다.

[0129] LiCoO_2 는 용량이 크고, LiNiO_2 보다 대기 중에서 안정적이고, LiNiO_2 보다 열적으로 안정적인 등의 이점이 있어 특히 바람직하다.

[0130] 스피넬형 결정 구조를 갖는 재료로서는, 예를 들어, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{MnAl})\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 등을 들 수 있다.

[0131] LiMn_2O_4 등 망간을 포함한 스피넬형 결정 구조를 갖는 재료에 소량의 니켈산 리튬(LiNiO_2 나 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Al 등))을 혼합하면 망간의 용출을 억제하거나, 전해액의 분해를 억제하는 등의 이점이 있어 바람직하다.

[0132] 또한, 양극 활물질로서는, 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ (M은 Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) 중 하나 이상, $0 \leq j \leq 2$)로 나타내어지는 화합물을 사용할 수 있다. 일반식 $\text{Li}_{(2-j)}\text{MSiO}_4$ 의 대표적인 예로서는, $\text{Li}_{(2-j)}\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{NiSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{CoSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Ni}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Co}_l\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_k\text{Mn}_l\text{SiO}_4$ ($k+l$ 은 1 이하, $0 < k < 1$, $0 < l < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Co}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_m\text{Ni}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$, $\text{Li}_{(2-j)}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_q\text{SiO}_4$ ($m+n$

$+q$ 는 1 이하, $0 < m < 1$, $0 < n < 1$, $0 < q < 1$), $\text{Li}_{(2-j)}\text{Fe}_r\text{Ni}_s\text{Co}_t\text{Mn}_u\text{SiO}_4$ ($r+s+t+u$ 는 1 이하, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $0 < t < 1$, $0 < u < 1$) 등을 들 수 있다.

- [0133] 또한, 양극 활물질로서, $\text{A}_x\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Al}, \text{X}=\text{S}, \text{P}, \text{Mo}, \text{W}, \text{As}, \text{Si}$)의 일반식으로 나타내어지는 NASICON형 화합물을 사용할 수 있다. NASICON형 화합물로서는 $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등을 들 수 있다. 또한, 양극 활물질로서 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, Li_5MO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$)의 일반식으로 나타내어지는 화합물, NaF_3 , FeF_3 등의 페로브스카이트(perovskite)형 불화물, TiS_2 , MoS_2 등의 금속 칼코게나이드(chalcogenide)(황화물, 셀렌화물, 텔루르화물), LiMVO_4 등의 역스피넬형 결정 구조를 갖는 재료, 바나듐 산화물(V_2O_5 , V_6O_{13} , LiV_3O_8 등), 망간 산화물, 유기 황 화합물 등의 재료를 사용할 수 있다.
- [0134] 또한, 캐리어 이온이 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온이나, 알칼리 토금속 이온인 경우, 양극 활물질(404)로서 상기 화합물이나 산화물에서, 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨, 또는 마그네슘 등)을 사용하여도 좋다.
- [0135] 또한, 도시되지 않았지만, 양극 활물질(404)의 표면에 탄소층을 제공하여도 좋다. 탄소층을 제공함으로써 전극의 전기 전도율을 향상시킬 수 있다. 양극 활물질(404)로의 탄소층의 피복은, 양극 활물질의 조성 시에 글루코스 등의 탄수화물을 혼합함으로써 형성할 수 있다.
- [0136] 또한, 도전조제로서 양극 활물질층(402)에 첨가하는 그래핀(405)은, 실시형태 1에서 설명한 바와 같이, 산화 그래핀을 환원시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0137] 산화 그래핀은 예를 들어 Hummers법이라고 불리는 산화법을 사용하여 제작할 수 있다.
- [0138] Hummers법은 그래파이트 분말에 과망간산 칼륨의 황산 용액, 과산화 수소수 등을 첨가하여 산화 반응시켜 산화 그래파이트를 포함한 분산액을 제작한다. 산화 그래파이트에서는 그래파이트의 탄소의 산화에 의하여 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기 등의 관능기가 결합한다. 그러므로, 복수의 그래핀의 층간 거리가 그래파이트보다 길어지고 층간의 분리에 의한 박편화가 용이해진다. 다음에, 산화 그래파이트를 포함한 혼합액에 초음파 진동을 가함으로써 층간 거리가 긴 산화 그래파이트를 벽개(劈開)하고, 산화 그래핀을 분리함과 함께 산화 그래핀을 포함한 분산액을 제작할 수 있다. 그리고, 산화 그래핀을 포함한 분산액으로부터 용매를 제거함으로써, 분말상의 산화 그래핀을 얻을 수 있다.
- [0139] 또한, 산화 그래핀의 제작은 과망간산 칼륨의 황산 용액을 사용한 Hummers법에 한정되지 않고, 예를 들어 질산, 염소산 칼륨, 질산 나트륨, 과망간산 칼륨 등을 사용하는 Hummers법, 또는 Hummers법 이외의 산화 그래핀의 제작 방법을 적절히 사용하여도 좋다.
- [0140] 또한, 산화 그래파이트의 박편화는 초음파 진동의 부가 외에, 마이크로파나 라디오파, 또는 열 플라즈마의 조사나, 물리적 응력의 부가에 의하여 수행하여도 좋다.
- [0141] 제작한 산화 그래핀은 에폭시기, 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기 등을 갖는다. 산화 그래핀은 NMP로 대표되는 극성 용매 중에 있어서 관능기 중의 산소가 음으로 대전되므로, NMP와는 상호 작용하는 한편 산화 그래핀끼리는 반발하여 응집되기 어렵다. 그러므로 극성 용매 중에서는 산화 그래핀이 균일하게 분산되기 쉽다.
- [0142] 또한 산화 그래핀의 한 변의 길이(플레이크 사이즈라고도 함)는 50nm 이상 100 μm 이하, 바람직하게는 800nm 이상 20 μm 이하로 하면 좋다.
- [0143] 도 6의 (C)에 도시된 양극 활물질층(402)의 단면도를 보면 알다시피, 복수의 입상의 양극 활물질(404)은 복수의 그래핀(405)에 의하여 피복된다. 한 장의 시트 형상의 그래핀(405)은 복수의 입상의 양극 활물질(404)에 접촉된다. 특히, 그래핀(405)이 시트 형상이기 때문에, 입상의 양극 활물질(404)의 표면의 일부를 덮도록 면접촉할 수 있다. 양극 활물질과 점접촉하는 아세틸렌 블랙 등의 입상의 도전조제와 달리, 그래핀(405)은 접촉 저항이 낮은 면접촉을 가능하게 하는 것이므로, 도전조제의 양을 증가시키지 않고, 입상의 양극 활물질(404)과 그래핀(405)의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0144] 또한, 복수의 그래핀(405)끼리도 면접촉한다. 이것은 그래핀(405)의 형성에, 극성 용매 중에서의 분산성이 매우 높은 산화 그래핀을 사용하기 때문이다. 균일하게 분산된 산화 그래핀을 함유한 극성 용매로부터 용매를 증발 및 제거하고, 산화 그래핀을 환원하여 그래핀으로 하기 때문에, 양극 활물질층(402)에 잔류하는 그래핀(405)은 부분적으로 서로 중첩하고, 서로 면접촉할 정도로 분산되기 때문에 전자 전도의 경로를 형성한다.

- [0145] 또한, 그래핀(405)의 일부는 복수의 양극 활물질(404) 사이에 제공된다. 또한, 그래핀(405)은 탄소 분자의 단층 또는 이들의 적층으로 구성되는 매우 얇은 막(시트)이므로, 입상의 양극 활물질(404) 각각의 표면을 따르도록 그 표면의 일부를 덮어서 접촉하고, 양극 활물질(404)과 접촉하지 않은 부분은 복수의 입상의 양극 활물질(404) 사이에서 휘고, 주름이 지고, 또는 잡아당겨져서 팽팽해진 상태를 나타낸다.
- [0146] 따라서, 복수의 그래핀(405)에 의하여 양극(400) 중에 전기 전도의 네트워크를 형성한다. 그러므로 양극 활물질(404)끼리의 전기 전도의 경로가 유지된다. 이상으로부터, 산화 그래핀을 원료로 하고, 전극 형성 후에 환원함으로써, 그래핀이 도전조제로서 생성된다. 즉, 높은 전기 전도성을 갖는 양극 활물질층(402)을 형성할 수 있다.
- [0147] 또한, 양극 활물질(404)과 그래핀(405)의 접촉점을 늘리기 위하여 도전조제의 첨가량을 증가시키지 않아도 좋으므로, 양극 활물질층(402)에서의 양극 활물질(404)의 비율을 증가시킬 수 있다. 이로써, 전지 셀의 방전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0148] 입상의 양극 활물질(404)의 일차 입자는 평균 입경이 500nm 이하, 바람직하게는 50nm 이상 500nm 이하인 것을 사용하면 좋다. 이 입상의 복수의 양극 활물질(404)과 면접촉하기 위하여, 그래핀(405)은 한 번의 길이가 50nm 이상 100 μm 이하, 바람직하게는 800nm 이상 20 μm 이하이면 바람직하다.
- [0149] 또한, 양극 활물질층(402)에 포함되는 바인더(406)에는, 대표적인 폴리 불화 비닐리덴(PVDF) 외에, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 에틸렌프로필렌다이엔 폴리머, 스타이렌-부타다이엔 고무, 아크릴로나이트릴-부타다이엔 고무, 불소 고무, 폴리아세탄산 비닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 나이트로셀룰로스 등을 사용할 수 있다.
- [0150] 상술한 양극 활물질층(402)은, 양극 활물질층(402)의 총량에 대하여 양극 활물질(404)을 90wt% 이상 94wt% 이하, 도전조제로서의 그래핀(405)을 1wt% 이상 5wt% 이하, 및 바인더를 1wt% 이상 5wt% 이하의 비율로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0151] 다음에, 전지 셀에 사용할 수 있는 음극에 대하여 도 7을 참조하여 설명한다.
- [0152] 도 7의 (A)는 음극(410)의 사시도이고, 도 7의 (B)는 음극(410)의 단면도이다. 음극(410)은 음극 집전체(411)와, 도포법, CVD법, 또는 스퍼터링법 등에 의하여 음극 집전체(411) 위에 형성된 음극 활물질층(412) 등으로 구성된다. 또한, 음극 집전체(411)와 음극 활물질층(412) 사이에는 언더코트(413)를 갖는다. 도 7의 (A)는 시트 형상(또는 띠 형상)의 음극 집전체(411)의 한쪽 면에 음극 활물질층(412)을 제공한 예를 도시한 것이지만, 이에 한정되지 않고, 음극 활물질층(412)은 음극 집전체(411)의 양쪽 면에 제공하여도 좋다. 또한, 도 7의 (A)에서는, 음극 활물질층(412)은 음극 집전체(411) 위의 전역에 제공되어 있지만, 이에 한정되지 않고, 음극 집전체(411) 위의 일부에 제공하여도 좋다. 예를 들어, 음극 집전체(411)와 음극 탭이 접촉되는 부분에는, 음극 활물질층(412)을 제공하지 않는 구성으로 하면 좋다.
- [0153] 음극 집전체(411)에는 스테인리스, 금, 백금, 아연, 철, 구리, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 및 이들의 합금 등, 전기 전도율이 높고, 리튬 등의 캐리어 이온과 합금화되지 않는 재료를 사용할 수 있다. 또한, 실리콘과 반응하여 실리콘사이드를 형성하는 금속 원소로 형성하여도 좋다. 실리콘과 반응하여 실리콘사이드를 형성하는 금속 원소로서는, 지르코늄, 티타늄, hafnium, 바나듐, 니오븀, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 니켈 등이 있다. 음극 집전체(411)는 박 형상, 판 형상(시트 형상), 그물 형상, 펀칭 메탈 형상, 강망 형상 등의 형상을 적절히 사용할 수 있다. 음극 집전체(411)는 두께가 10 μm 이상 30 μm 이하인 것을 사용하면 좋다.
- [0154] 도 7의 (B)는 음극 활물질층(412)의 일부의 단면을 모식적으로 도시한 도면이다. 여기서, 음극 활물질층(412)은 음극 활물질(414)과 바인더(416)를 갖는 예를 제시하였으나, 이에 한정되지 않고 적어도 음극 활물질(414)을 가지면 좋다.
- [0155] 음극 활물질(414)로서는, 리튬의 용해 및 석출, 또는 리튬 이온의 삽입 및 이탈이 가능한 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들어, 리튬 금속, 탄소계 재료, 합금계 재료 등을 들 수 있다.
- [0156] 리튬 금속은 산화 환원 전위가 낮고(표준 수소 전극에 대하여 -3.045V), 중량 및 체적당 비용량이 커(각각 3860mAh/g, 2062mAh/cm³) 바람직하다.
- [0157] 탄소계 재료로서는, 흑연, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 나노 튜브, 그래핀, 카본 블랙 등을 들 수 있다.

- [0158] 흑연으로서는, 메소카본 마이크로 비즈(MCMB), 코크스계 인조 흑연, 피치계 인조 흑연 등의 인조 흑연이나, 구형화(spherical) 천연 흑연 등의 천연 흑연을 들 수 있다.
- [0159] 흑연은 리튬 이온이 흑연에 삽입되었을 때(리튬-흑연 중간 화합물의 생성 시)에 리튬 금속과 같은 정도로 낮은 전위를 나타낸다($0.1 \sim 0.3V$ vs. Li/Li^+). 이로써, 리튬 이온 전지는 높은 작동 전압을 나타낼 수 있다. 또한, 흑연은, 단위 체적당 용량이 비교적 높고, 체적 팽창이 작고, 저렴하고, 리튬 금속보다 안전성이 높다는 등 이 점을 가지므로 바람직하다.
- [0160] 음극 활물질(414)로서, 리튬과의 합금화 및 탈합금화 반응에 의하여 충방전 반응 가능한 합금계 재료를 사용할 수도 있다. 캐리어 이온이 리튬 이온인 경우, 예를 들어 Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ag, Zn, Cd, In, Ga 등 중 적어도 하나를 포함한 재료를 들 수 있다. 이런 원소는 탄소에 대하여 용량이 크고 특히 실리콘은 이론 용량이 4200mAh/g로 비약적 높다. 그러므로, 음극 활물질(414)에 실리콘을 사용하는 것이 바람직하다. 이런 원소를 사용한 합금계 재료로서는 예를 들어 SiO , Mg_2Si , Mg_2Ge , SnO , SnO_2 , Mg_2Sn , SnS_2 , V_2Sn_3 , $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , Ag_3Sb , Ni_2MnSb , $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, $InSb$, $SbSn$ 등을 들 수 있다.
- [0161] 또한, 음극 활물질(414)로서는 이산화 티타늄(TiO_2), 리튬 티타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$), 리튬-흑연 중간 화합물(Li_xC_6), 오산화 니오븀(Nb_2O_5), 산화 텅스텐(WO_2), 산화 몰리브덴(MoO_2) 등의 산화물을 사용할 수 있다.
- [0162] 또한, 음극 활물질(414)로서 리튬과 전이(轉移) 금속의 질화물인 Li_3N 형 구조를 갖는 $Li_{3-x}M_xN$ ($M=Co, Ni, Cu$)을 사용할 수 있다. 예를 들어 $Li_{2.6}Co_{0.4}N_3$ 은 충방전 용량이 커($900mAh/g$, $1890mAh/cm^3$) 바람직하다.
- [0163] 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용하면 음극 활물질(414) 내에 리튬 이온을 포함하기 때문에 양극 활물질로서 리튬 이온을 포함하지 않은 V_2O_5 , Cr_3O_8 등의 재료와 조합할 수 있어 바람직하다. 양극 활물질에 리튬 이온을 포함한 재료를 사용하는 경우에도, 양극 활물질에 포함되는 리튬 이온을 미리 이탈시킴으로써 음극 활물질로서 리튬과 전이 금속의 질화물을 사용할 수 있다.
- [0164] 컨버전 반응이 생기는 재료를 음극 활물질(414)로서 사용할 수도 있다. 예를 들어, 산화 코발트(CoO), 산화 니켈(NiO), 산화 철(FeO) 등 리튬과 합금화 반응하지 않는 전이 금속 산화물을 음극 활물질로서 사용하여도 좋다. 컨버전 반응이 생기는 재료로서는, Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , RuO_2 , Cr_2O_3 등의 산화물, $CoS_{0.89}$, NiS , CuS 등의 황화물, Zn_3N_2 , Cu_3N , Ge_3N_4 등의 질화물, NiP_2 , FeP_2 , CoP_3 등의 인화물, FeF_3 , BiF_3 등의 불화물 등을 더 들 수 있다. 또한, 상술한 불화물은 전위가 높기 때문에 양극 활물질(404)로서 사용하여도 좋다.
- [0165] 도 7의 (B)에서는 음극 활물질(414)을 입상의 물질로서 도시하였지만, 이에 한정되지 않고, 음극 활물질(414)은 예를 들어 판 형상, 막대기 형상, 원기둥 형상, 분말상, 인편 형상 등 임의의 형상으로 할 수 있다. 또한, 판 형상의 표면에 요철 형상을 갖는 것이나, 표면에 미세한 요철 형상을 갖는 것, 다공질 형상을 갖는 것 등 입체 형상을 갖는 것이어도 좋다.
- [0166] 도포법을 사용하여 음극 활물질층(412)을 형성하는 경우는 음극 활물질(414)에, 도전조제(도시되지 않았음)나 바인더를 첨가하여 음극 페이스트를 제작하고, 음극 집전체(411) 위에 도포하고 건조시키면 좋다.
- [0167] 또한, 음극 활물질층(412)에 리튬을 프리도핑하여도 좋다. 프리도핑이란, 캐리어 이온을 포함하지 않은 화합물에 캐리어 이온을 미리 담지시키는 방법을 말한다. 프리도핑 방법으로서, 스퍼터링법에 의하여 음극 활물질층(412)의 표면에 리튬층을 형성하여도 좋다. 또한, 음극 활물질층(412)의 표면에 리튬박을 제공함으로써, 음극 활물질층(412)에 리튬을 프리도핑할 수도 있다.
- [0168] 또한, 음극 활물질(414)의 표면에 그래핀(도시되지 않았음)을 형성하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 음극 활물질(414)을 실리콘으로 한 경우, 충방전 사이클에서의 캐리어 이온의 흡장 및 방출에 따른 체적의 변화가 크기 때문에, 음극 집전체(411)와 음극 활물질층(412)의 밀착성이 저하되고, 충방전에 의하여 전지 특성이 열화된다. 그래서, 실리콘을 포함한 음극 활물질(414)의 표면에 그래핀을 형성하면, 충방전 사이클에서 실리콘의 체적이 변화하더라도, 음극 집전체(411)와 음극 활물질층(412)의 밀착성의 저하를 억제할 수 있어, 전지 특성의 열화가 저감되기 때문에 바람직하다.
- [0169] 음극 활물질(414)의 표면에 형성하는 그래핀은, 양극의 제작 방법과 마찬가지로 실시형태 1에서 설명한 바와 같이 산화 그래핀을 환원시킴으로써 형성할 수 있다. 이 산화 그래핀은 상술한 산화 그래핀을 사용할 수 있다.

- [0170] 또한, 음극 활물질(414)의 표면에 산화물 등의 피막(417)을 형성하여도 좋다. 충전 시에 있어서 전해액의 분해 등에 의하여 형성되는 피막은, 그 형성 시에 소비된 전하량을 방출할 수 없고, 불가역 용량을 형성한다. 이에 대하여, 산화물 등의 피막을 음극 활물질(414)의 미리 표면에 제공함으로써 불가역 용량의 발생을 억제 또는 방지할 수 있다.
- [0171] 이러한 음극 활물질(414)을 피복하는 피막(417)에는, 니오븀, 티타늄, 바나듐, 탄탈, 텅스텐, 지르코늄, 몰리브덴, 하프늄, 크롬, 알루미늄 및 실리콘 중 어느 하나의 산화막, 또는 이들 원소 중 어느 하나와 리튬을 포함한 산화막을 사용할 수 있다. 이러한 피막(417)은 종래의 전해액의 분해 생성물에 의하여 음극 표면에 형성되는 피막에 비하여 충분히 치밀한 막이다.
- [0172] 25℃에서의 피막(417)의 전기 저항률과 막 두께의 곱은 $20\Omega\cdot\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $200\Omega\cdot\text{m}$ 이상이다. 25℃에서의 피막(417)의 전기 저항률과 막 두께의 곱을 $20\Omega\cdot\text{m}$ 이상으로 함으로써 음극 활물질과 전해액 사이의 분해 반응을 저감시킬 수 있고, 또한 $200\Omega\cdot\text{m}$ 이상으로 함으로써 음극 활물질과 전해액 사이의 분해 반응을 더 억제시킬 수 있다.
- [0173] 음극 활물질(414)을 피복하는 피막(417)의 형성에는, 예를 들어 졸-겔법(sol-gel method)을 사용할 수 있다. 졸-겔법이란, 금속 알콕사이드나 금속 염 등으로 이루어지는 용액(처리액이라고도 함)을 가수분해 반응·중축합 반응에 의하여 유동성을 손실한 겔로 하고, 이 겔을 소성하여 박막을 형성하는 방법을 말한다. 졸-겔법은 액상(液相)으로부터 박막을 형성하는 방법이기 때문에, 원료를 분자 레벨로 균등하게 혼합할 수 있다. 그러므로, 금속 산화막의 원료에, 흑연 등의 음극 활물질을 첨가함으로써, 용이하게 겔 중에 활물질을 분산시킬 수 있다. 이와 같이 하여, 음극 활물질(414)의 표면에 피막(417)을 형성할 수 있다.
- [0174] 또는, 음극 활물질(414)에 도전조제나 결합제를 첨가하여 음극 페이스트를 제작하고, 음극 집전체(411) 위에 도포하고 건조시켜 도포 전극을 제작한 후에, 도포 전극을 처리액에 담근다. 그 후, 가수분해 반응 및 중축합 반응에 의하여, 음극 활물질을 덮는 피막을 형성할 수도 있다. 이 방법에 따르면, 복수의 입상의 음극 활물질이 서로 접촉하고, 복수의 입상의 음극 활물질이 서로 접촉하는 영역 이외의 표면의 일부 또는 전부를 피막으로 덮을 수 있다. 이로써, 전해액의 환원 분해를 억제할 수 있기 때문에, 전해액의 환원 분해로 인하여 음극 활물질에 전해액의 분해 생성물이 형성되는 것을 억제할 수 있다.
- [0175] 상기 피막(417)을 사용함으로써, 충전 장치의 용량의 저하를 방지할 수 있다.
- [0176] 전지 셀에서 사용되는 세퍼레이터로서는, 셀룰로스가, 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리부텐, 나일론, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리 불화 비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌 등의 다공성 절연체를 사용할 수 있다. 또한, 유리 섬유 등의 부직포나 유리 섬유와 고분자 섬유를 복합한 격막을 사용하여도 좋다.
- [0177] 또한, 전지 셀에서 사용되는 전해액은 전해질과 전해질 용매를 포함한다.
- [0178] 전해액의 용매로서는 비프로톤성 유기 용매가 바람직하고 예를 들어, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 다이메틸 카보네이트(DMC), 다이에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 폼산메틸, 아세트산메틸, 부티르산메틸, 1,3-다이옥산, 1,4-다이옥산, 다이메톡시에탄(DME), 다이메틸술폰시드, 다이에틸에테르, 메틸다이글라임, 아세토나이트릴, 벤조나이트릴, 테트라하이드로퓨란, 술포란, 술포톤 등의 1 종류, 또는 이들 중 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.
- [0179] 또한, 전해액의 용매로서 겔화되는 고분자 재료를 첨가함으로써, 누액성 등에 대한 안전성이 높아진다. 또한, 전지 셀의 박형화 및 경량화가 가능하다. 겔화되는 고분자 재료의 대표적인 예로서는, 실리콘(silicone) 겔, 아크릴 겔, 아크릴로나이트릴 겔, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 불소계 폴리머 등이 있다.
- [0180] 또한, 전해액의 용매로서, 난연성 및 난휘발성 이온 액체(상온 용융염이라고도 함)를 하나 또는 복수 사용함으로써, 전지 셀의 내부 단락되거나 과충전 등으로 인하여 내부 온도가 상승되더라도 전지 셀의 과열이나 발화 등을 방지할 수 있다. 이로써, 전지 셀의 안전성을 높일 수 있다. 또한, 이온 액체를 전해액의 용매로서 사용함으로써, 유기 용매를 전해액의 용매로서 사용한 경우에 비하여, 저온 영역(영하의 온도 영역)에서도 전지 셀을 양호하게 동작시킬 수 있다.
- [0181] 또한, 상술한 용매에 용해시키는 전해질로서는 예를 들어, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiSCN ,

LiBr, LiI, Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, 등의 리튬 염을 1종류, 또는 이들 중 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 사용할 수 있다.

[0182] 또한, 상기 전해질에서는 캐리어 이온이 리튬 이온인 경우에 대하여 설명하였지만, 리튬 이온 이외의 캐리어 이온도 사용할 수 있다. 리튬 이온 이외의 캐리어 이온으로서는, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온인 경우에는, 전해질로서 상기 리튬 염에서 리튬 대신에 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨이나 칼륨 등), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 베릴륨, 또는 마그네슘 등)을 사용하여도 좋다.

[0183] 또한, 전해액 대신에 황화물계나 산화물계 등의 무기물 재료를 갖는 고체 전해질이나, PEO(폴리에틸렌옥사이드)계 등의 고분자 재료를 갖는 고체 전해질을 사용할 수 있다. 고체 전해질을 사용하는 경우에는, 세퍼레이터를 설치할 필요가 없게 된다. 또한, 전지 전체를 고체화시킬 수 있기 때문에, 누액이 발생할 우려가 없어 안전성이 향상된다.

[0184] 다음에, 축전 장치에 적용할 수 있는 전지 셀의 구조에 대하여 도 8을 참조하여 설명한다.

[0185] 도 8의 (A)는, 코인형(단층 편평형) 리튬 이온 전지 셀의 외관도이며, 그 단면 구조를 부분적으로 합쳐서 도시한 것이다.

[0186] 코인형 전지 셀(550)은 양극 단자를 겸한 양극 캔(551)과 음극 단자를 겸한 음극 캔(552)이, 폴리프로필렌 등으로 형성된 개스킷(553)으로 절연되어, 밀봉되어 있다. 양극(554)은 양극 집전체(555)와, 양극 집전체(555)와 접하도록 제공된 양극 활물질층(556)에 의하여 형성된다. 한편, 음극(557)은 음극 집전체(558)와, 음극 집전체(558)에 접하도록 제공된 음극 활물질층(559)에 의하여 형성된다. 양극 활물질층(556)과 음극 활물질층(559) 사이에는 세퍼레이터(560)와 전해액(도시되지 않았음)을 갖는다.

[0187] 음극(557)은 음극 집전체(558) 위에 음극 활물질층(559)을 갖고, 양극(554)은 양극 집전체(555) 위에 양극 활물질층(556)을 갖는다.

[0188] 양극(554), 음극(557), 세퍼레이터(560), 전해액에는 각각 상술한 부재를 사용할 수 있다.

[0189] 양극 캔(551), 음극 캔(552)에는 전해액에 대하여 내부식성(耐腐食性)이 있는 니켈, 알루미늄, 티타늄 등의 금속, 또는 이들의 합금이나 이들과 다른 금속의 합금(예를 들어, 스테인리스 강 등)을 사용할 수 있다. 또한, 전해액으로 인한 부식을 막기 위해, 니켈이나 알루미늄 등을 피복하는 것이 바람직하다. 양극 캔(551)은 양극(554)에 전기적으로 접속되고, 음극 캔(552)은 음극(557)에 전기적으로 접속된다.

[0190] 상술한 음극(557), 양극(554), 및 세퍼레이터(560)를 전해액에 담그고, 도 8의 (A)에 도시된 바와 같이 양극 캔(551)을 아래로 하고 양극(554), 세퍼레이터(560), 음극(557), 음극 캔(552)을 이 차례로 적층시키고 양극 캔(551)과 음극 캔(552)을 개스킷(553)을 개재(介在)하여 압착하여 코인형 전지 셀(550)을 제작한다.

[0191] 또한, 전지 셀(550)의 음극(557)으로서 예를 들어 그래파이트 전극(흑연 전극)을 사용하고, 양극(554)의 활물질로서는 예를 들어 인산 철 리튬(LiFePO_4)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0192] 다음에, 라미네이트형 전지 셀의 일례에 대하여 도 8의 (B)를 참조하여 설명한다. 도 8의 (B)에서는 설명의 편의상 부분적으로 그 내부 구조를 노출시켜 도시하였다.

[0193] 도 8의 (B)에 도시된 라미네이트형 전지 셀(570)은 양극 집전체(571) 및 양극 활물질층(572)을 갖는 양극(573)과, 음극 집전체(574) 및 음극 활물질층(575)을 갖는 음극(576)과, 세퍼레이터(577)와, 전해액(도시되지 않았음)과, 외장체(578)를 갖는다. 외장체(578) 내에 제공된 양극(573)과 음극(576) 사이에 세퍼레이터(577)가 제공된다. 또한, 외장체(578) 내는 전해액으로 채워져 있다. 또한, 도 8의 (B)에서는 양극(573), 음극(576), 세퍼레이터(577)가 각각 한 장씩 사용되어 있지만 이들을 교대로 적층한 적층형 전지 셀로 하여도 좋다.

[0194] 양극, 음극, 세퍼레이터, 전해액(전해질 및 용매)에는 각각 상술한 부재를 사용할 수 있다.

[0195] 도 8의 (B)에 도시된 라미네이트형 전지 셀(570)에서, 양극 집전체(571) 및 음극 집전체(574)는 외부와의 전기적 접촉을 얻기 위한 단자(탭)의 역할도 겸한다. 따라서, 양극 집전체(571) 및 음극 집전체(574)의 일부는 외장체(578)로부터 외측으로 노출되도록 배치된다.

[0196] 라미네이트형 전지 셀(570)에서 외장체(578)에는 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 이오노머, 폴리아마이드 등의 재료로 이루어지는 막 위에 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈 등 가요성이 뛰어난 금

속 박막을 제공하고 상기 금속 박막 위에 외장체의 외면으로서 폴리아마이드계 수지, 폴리에스테르계 수지 등의 절연성 합성 수지막을 제공한 3층 구조의 라미네이트 필름을 사용할 수 있다. 이와 같은 3층 구조로 함으로써, 전해액이나 기체의 투과를 차단함과 함께 절연성과 내(耐)전해액성을 얻는다.

[0197] 다음에, 각형 전지 셀의 일례에 대하여 도 8의 (C)를 참조하여 설명한다. 도 8의 (C)에 도시된 권회체(580)는 음극(581), 양극(582), 및 세퍼레이터(583)를 갖는다. 권회체(580)는 세퍼레이터(583)를 사이에 끼우고 음극(581)과 양극(582)이 서로 중첩하여 적층되고, 이 적층 시트를 권회한 것이다. 이 권회체(580)를 각형의 밀봉 캔 등으로 덮음으로써 각형 전지 셀이 형성된다. 또한, 음극(581), 양극(582), 및 세퍼레이터(583)로 이루어지는 적층의 층 수는 필요한 용량과 소자 체적에 따라 적절히 설계하면 좋다.

[0198] 원통형 전지 셀과 마찬가지로, 음극(581)은 단자(584) 및 단자(585) 중 한쪽을 통하여 음극 탭(도시되지 않았음)에 접속되고, 양극(582)은 단자(584) 및 단자(585) 중 다른 한쪽을 통하여 양극 탭(도시되지 않았음)에 접속된다.

[0199] 상술한 바와 같이 전지 셀로서 코인형, 라미네이트형, 및 각형의 전지 셀을 제시하였지만, 이들 외에도 다양한 형상의 전지 셀을 사용할 수 있다. 또한, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 복수 적층된 구조나, 양극, 음극, 및 세퍼레이터가 권회된 구조이어도 좋다.

[0200] 본 발명의 일 형태에 따른 축전지용 전극을, 전지 셀의 양극 및 음극 중 한쪽 또는 양쪽에 사용함으로써, 전지 셀의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0201] 본 발명의 일 형태에 따른 전지 셀을 복수 사용하여 축전 장치를 제작할 수 있다.

[0202] 또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 자유로이 조합할 수 있다.

[0203] (실시형태 4)

[0204] 본 발명의 일 형태에 따른 전지 셀, 및 복수의 전지 셀을 갖는 축전 장치는 전력으로 구동되는 다양한 전기 기기의 전원으로서 사용할 수 있다.

[0205] 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용한 전기 기기의 구체적인 예로서, 텔레비전이나 모니터 등의 표시 장치, 조명 장치, 데스크톱형 또는 노트북형의 퍼스널 컴퓨터, 워드 프로세서, DVD(Digital Versatile Disc) 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동영상의 재생하는 화상 재생 장치, 휴대형 CD 플레이어, 라디오, 테이프 리코더, 헤드폰 스테레오, 스테레오, 탁상 시계, 벽걸이 시계, 무선 전화 핸드셋, 트랜시버, 휴대 전화, 자동차 전화, 휴대형 게임기, 계산기, 휴대 정보 단말, 전자 수첩, 전자 서적, 전자 번역기, 음성 입력 기기, 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라, 장난감, 전기 면도기, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥, 전기 세탁기, 전기 청소기, 온도기, 선풍기, 헤어드라이어, 에어컨디셔너, 가습기, 제습기 등의 공기 조절 설비, 식기 세척기, 식기 건조기, 의류 건조기, 이불 건조기, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 회중 전등, 체인 톱 등의 전동 도구, 연기 감지기, 투석 장치 등의 의료 기기 등을 들 수 있다. 또한, 유도등, 신호기, 벨트 컨베이어, 엘리베이터, 에스컬레이터, 산업용 로봇, 전력 저장 시스템, 전력의 평준화나 스마트 그리드를 위한 축전 장치 등의 산업 기기를 들 수 있다. 또한, 축전 장치로부터의 전력을 사용하여 전동기에 의하여 추진하는 이동체 등도, 전기 기기의 범주에 포함되는 것으로 한다. 상기 이동체로서 예를 들어, 전기 자동차(EV), 내연 기관과 전동기를 겸비한 하이브리드 자동차(HEV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV), 이들의 타이어 차륜이 무한 궤도로 대체된 궤도 차량(tracked vehicle), 전동 어시스트 자전거를 포함한 원동기 부착 자전거, 자동 이륜차, 전동 휠체어, 골프용 카트, 소형 또는 대형 선박, 잠수함, 헬리콥터, 항공기, 로켓, 인공 위성, 우주 탐사기나 혹성 탐사기, 우주선 등을 들 수 있다.

[0206] 또한, 상술한 전기 기기에는 소비 전력의 거의 모든 전력을 제공하기 위한 주전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다. 또는, 상술한 전기 기기에는, 상기 주전원이나 상용 전원으로부터의 전력 공급이 정지된 경우에, 전기 기기에 전력을 공급할 수 있는 무정전 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다. 또는, 상술한 전기 기기에는 상기 주전원이나 상용 전원으로부터 전기 기기에 대한 전력의 공급과 병행하여 전기 기기에 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다.

[0207] 도 9에 상술한 전기 기기의 구체적인 구성을 도시하였다. 도 9에 도시된 표시 장치(600)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(604)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(600)는 TV 방송 수신용의 표시 장치에 상당하고, 하우징(601), 표시부(602), 스피커부(603), 축전 장치(604) 등을 갖는다. 본 발명의 일

형태에 따른 축전 장치(604)는 하우징(601) 내부에 제공되어 있다. 표시 장치(600)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(604)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(604)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 표시 장치(600)를 이용할 수 있게 된다.

[0208] 표시부(602)에는 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 각 화소에 구비한 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, DMD(Digital Micromirror Device), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0209] 또한, 표시 장치에는, TV 방송 수신용 이외에, 퍼스널 컴퓨터용, 광고 표시용 등, 모든 정보 표시용 표시 장치가 포함된다.

[0210] 도 9에 도시된 설치형의 조명 장치(610)는, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(613)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 조명 장치(610)는 하우징(611), 광원(612), 축전 장치(613) 등을 갖는다. 도 9에서는, 하우징(611) 및 광원(612)이 설치된 천장(614)의 내부에 축전 장치(613)가 제공된 경우를 예시하였지만, 축전 장치(613)를 하우징(611)의 내부에 제공하여도 좋다. 조명 장치(610)는, 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(613)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(613)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 조명 장치(610)를 이용할 수 있게 된다.

[0211] 또한, 도 9에서는 천장(614)에 제공된 설치형의 조명 장치(610)를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치는, 천장(614) 외에, 예를 들어 측벽(615), 마루(616), 창(617) 등에 제공된 설치형의 조명 장치에 사용할 수도 있고, 탁상형의 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.

[0212] 또한, 광원(612)에는, 전력을 이용하여 인공적으로 광을 얻는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구, 형광등 등의 방전 램프, LED나 유기 EL 소자 등의 발광 소자를 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.

[0213] 도 9에 도시된, 실내기(620) 및 실외기(624)를 갖는 에어컨디셔너는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(623)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(620)는 하우징(621), 송풍구(622), 축전 장치(623) 등을 갖는다. 도 9에서는 실내기(620)에 축전 장치(623)가 제공된 경우를 예시하였지만, 축전 장치(623)는 실외기(624)에 제공되어도 좋다. 또는, 실내기(620)와 실외기(624) 양쪽 모두에 축전 장치(623)가 제공되어도 좋다. 에어컨디셔너는, 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(623)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(620)와 실외기(624) 양쪽 모두에 축전 장치(623)가 제공된 경우, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(623)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 에어컨디셔너를 이용할 수 있게 된다.

[0214] 또한, 도 9에서는, 실내기와 실외기로 구성되는 세퍼레이트형 에어컨디셔너를 예시하였지만, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 실내기의 기능과 실외기의 기능을 한 하우징에 갖는 일체형 에어컨디셔너에 사용할 수도 있다.

[0215] 도 9에 도시된 전기 냉동 냉장고(630)는 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(634)를 사용한 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 전기 냉동 냉장고(630)는 하우징(631), 냉장실용 도어(632), 냉동실용 도어(633), 축전 장치(634) 등을 갖는다. 도 9에서는, 하우징(631)의 내부에 축전 장치(634)가 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(630)는, 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있고, 축전 장치(634)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등으로 인하여 상용 전원으로부터 전력의 공급을 받을 수 없을 때도, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치(634)를 무정전 전원으로서 사용함으로써, 전기 냉동 냉장고(630)를 이용할 수 있게 된다.

[0216] 또한, 상술한 전기 기기 중, 전자 레인지 등의 고주파 가열 장치, 전기 밥솥 등의 전기 기기는, 단시간에 높은 전력을 필요로 한다. 따라서, 상용 전원에서는 모두 다 제공할 수 없는 전력을 보조하기 위한 보조 전원으로서, 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용함으로써, 전기 기기의 사용시에 상용 전원의 차단기(breaker)가 차단되는 것을 방지할 수 있다.

[0217] 또한, 전기 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히, 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총전력량 중, 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 한다)이 낮은 시간대에 있어서, 축전 장치에 전력을 축적해 둬으로써, 상기 시간대 이외에 있어서 전력 사용률이 높아짐을 억제할 수 있다. 예를 들어, 전기 냉동 냉장고(630)의 경우, 기온이 낮고, 냉장실용 도어(632), 냉동실용 도어(633)의 개폐가 행해지지 않는 야간에 있어서, 축전 장치

(634)에 전력을 축적한다. 그리고, 기온이 높아지고, 냉장실용 도어(632), 냉동실용 도어(633)의 개폐가 행해지는 낮에 축전 장치(634)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력 사용량을 낮게 억제할 수 있다.

[0218] 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하여 실시할 수 있다.

[0219] (실시형태 5)

[0220] 다음에, 전기 기기의 일례인 휴대 정보 단말에 대하여 도 10을 사용하여 설명한다.

[0221] 도 10의 (A) 및 (B)는 폴더형 태블릿 단말(650)을 도시한 것이다. 도 10의 (A)는 펼친 상태의 태블릿 단말(650)이며, 하우징(651), 표시부(652a), 표시부(652b), 표시 모드 전환 스위치(653), 전원 스위치(654), 전력 절약 모드 전환 스위치(655), 조작 스위치(656)를 갖는다.

[0222] 표시부(652a)는 일부를 터치 패널의 영역(657a)으로 할 수 있고, 표시된 조작 키(658)를 터치함으로써 데이터를 입력할 수 있다. 또한, 일례로서 표시부(652a)에서는 영역의 절반이 표시만 하는 기능을 갖는 구성이고 영역의 나머지 반이 터치 패널 기능을 갖는 구성을 도시하였지만, 이 구성에 한정되지 않는다. 표시부(652a)의 모든 영역이 터치 패널의 기능을 갖는 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어, 표시부(652a)의 전체 면에 키보드 버튼을 표시시켜 터치 패널로 하고 표시부(652b)를 표시 화면으로서 사용할 수 있다.

[0223] 또한, 표시부(652b)에서도 표시부(652a)와 마찬가지로, 표시부(652b)의 일부를 터치 패널의 영역(657b)으로 할 수 있다. 또한, 터치 패널의 키보드 표시 전환 버튼(659)이 표시되어 있는 위치를 손가락이나 스타일러스 등으로 터치함으로써 표시부(652b)에 키보드 버튼을 표시할 수 있다.

[0224] 또한, 터치 패널의 영역(657a)과 터치 패널의 영역(657b)에 동시에 터치 입력을 수행할 수도 있다.

[0225] 또한, 표시 모드 전환 스위치(653)는 세로 표시 또는 가로 표시 등 표시 방향을 전환하며, 흑백 표시나 컬러 표시의 전환 등을 선택할 수 있다. 전력 절약 모드 전환 스위치(655)는 태블릿 단말에 내장된 광 센서로 검출되는 사용시의 외광의 광량에 따라 표시의 휘도를 최적인 것으로 할 수 있다. 태블릿 단말은 광 센서뿐만 아니라 자이로나 가속도 센서 등 기울기를 검출하는 센서 등의 다른 검출 장치를 내장하여도 좋다.

[0226] 또한, 도 10의 (A)에서는 표시부(652b)와 표시부(652a)의 표시 면적이 같은 예를 도시하였지만 특별히 한정되지 않으며, 한쪽의 사이즈와 다른 한쪽의 사이즈가 상이하여도 좋고, 표시의 품질도 상이하여도 좋다. 예를 들어 한쪽 표시부가 다른 쪽 표시부보다 고정세(高精細)한 표시를 할 수 있는 표시 패널로 하여도 좋다.

[0227] 도 10의 (B)는 닫힌 상태의 태블릿 단말(650)이며, 하우징(651), 태양 전지(660), 충방전 제어 회로(670), 배터리(671), DCDC 컨버터(672)를 갖는다. 또한, 도 10의 (B)는 충방전 제어 회로(670)의 일례로서 배터리(671), DCDC 컨버터(672)를 갖는 구성을 도시한 도면이며, 배터리(671)는 상술한 실시형태에서 설명한 축전 장치를 갖는다.

[0228] 또한, 태블릿 단말(650)은 반으로 접을 수 있기 때문에, 사용하지 않을 때는 하우징(651)을 닫은 상태로 할 수 있다. 따라서, 표시부(652a) 및 표시부(652b)를 보호할 수 있기 때문에 내구성이 뛰어나며 장기 사용의 관점에서 보아도 신뢰성이 뛰어난 태블릿 단말(650)을 제공할 수 있다.

[0229] 또한, 이 외에도 도 10의 (A) 및 도 10의 (B)에 도시한 태블릿 단말은, 여러 가지 정보(정지 화상, 동화상, 텍스트 화상 등)를 표시하는 기능, 달력, 일자 또는 시각 등을 표시부에 표시하는 기능, 표시부에 표시한 정보를 터치 입력 조작 또는 편집하는 터치 입력 기능, 여러 가지 소프트웨어(프로그램)에 의하여 처리를 제어하는 기능 등을 가질 수 있다.

[0230] 태블릿 단말의 표면에 장착된 태양 전지(660)에 의하여, 전력을 터치 패널, 표시부, 또는 영상 신호 처리부 등에 공급할 수 있다. 또한, 태양 전지(660)를 하우징(651)의 한쪽 면 또는 양쪽 면에 제공할 수 있어, 배터리(671)를 효율적으로 충전할 수 있는 구성으로 할 수 있다. 또한 배터리(671)로서 본 발명의 일 형태에 따른 축전 장치를 사용하면, 소형화를 도모할 수 있는 등의 이점이 있다.

[0231] 또한, 도 10의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(670)의 구성 및 동작에 대하여 도 10의 (C)에 도시된 블록도를 사용하여 설명한다. 도 10의 (C)에는, 태양 전지(660), 배터리(671), DCDC 컨버터(672), 컨버터(673), 스위치(SW1 내지 SW3), 표시부(652)에 대하여 도시하였고, 배터리(671), DCDC 컨버터(672), 컨버터(673), 스위치(SW1 내지 SW3)가, 도 10의 (B)에 도시된 충방전 제어 회로(670)에 대응한다.

[0232] 우선, 외광에 의하여 태양 전지(660)로 발전되는 경우의 동작의 예에 대하여 설명한다. 태양 전지(660)로 발전

된 전력은 배터리(671)를 충전하기 위한 전압이 되도록 DCDC 컨버터(672)에 의하여 승압 또는 강압된다. 그리고, 표시부(652)의 동작에 태양 전지(660)로부터의 전력이 사용될 때에는 스위치(SW1)를 온 상태로 하고, 컨버터(673)로 표시부(652)에 필요한 전압에 승압 또는 강압된다. 또한, 표시부(652)에서 표시를 수행하지 않을 때에는 스위치(SW1)를 오프 상태로 하고 스위치(SW2)를 온 상태로 하여 배터리(671)를 충전하는 구성으로 하면 좋다.

[0233] 또한, 태양 전지(660)에 대해서는 발전 수단의 일례로서 도시하였지만, 특별히 한정되지 않고 압전 소자(피에조 소자)나 열전 변환 소자(펄티어 소자) 등의 다른 발전 수단에 의한 배터리(671)를 충전하는 구성이어도 좋다. 예를 들어 무선(비접촉)으로 전력을 송수신하여 충전하는 무접점 전력 전송 모듈로 충전하거나 다른 충전 수단을 조합하여 충전하는 구성으로 하여도 좋다.

[0234] 또한, 상술한 실시형태에서 설명한 충전 장치를 구비하면, 도 10에 도시된 전자 기기에 특별히 한정되지 않는 것은 말할 나위 없다.

[0235] (실시예 1)

[0236] 이하에서 본 발명에 대하여 실시예를 사용하여 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0237] 우선, 본 실시예에서 제작한 전극에 대하여 설명한다.

[0238] 먼저, 고상법으로 제작되며 탄소 피복되지 않은 LiFePO_4 에 산화 그래핀을 첨가한 것에, 극성 용매로서 NMP를 첨가하고 차진 반죽을 수행하였다. 여기서, 차진 반죽이란, 고점도로 반죽하는 것을 가리키며, 산화 그래핀 및 활물질의 응집을 줄이는 방법의 하나이다. 다음에, 산화 그래핀과 LiFePO_4 의 혼합물에 바인더로서 PVDF(KUREHA CORPORATION제 #1100)의 NMP 용액을 첨가한 후에 극성 용매로서 NMP를 더 첨가하고 혼련함으로써 슬러리를 제작하였다. 이 방법으로 제작한 슬러리를 언더코트로 하여, 막 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 카본 블랙이 약 $1\mu\text{m}$ 코팅된 집전체 위에 도포하고, 대기 분위기에서 80°C 로 40분 동안 건조시킴으로써, 집전체 위에 활물질층이 형성된 전극을 복수로 제작하였다.

[0239] 다음에, 환원 처리에 사용하는 환원액을 2종류 제작하였다.

[0240] 환원액 A는 77mM의 아스코르빈산을 에탄올에 용해시킨 것을 사용하였다. 또한, 환원액 B는 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 에틸렌 글리콜 수용액(에틸렌 글리콜 80vol%)에 용해시킨 것을 사용하였다.

[0241] 환원액 A를 넣은 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 4.5시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 A1이라고 부른다.

[0242] $\phi 40\text{mm}$ 의 병(bottle)에 전극(폭 $2\text{cm} \times$ 길이 5cm 정도)을 빈틈없이 접착하고, 그 위에 스페이서로서 알루미늄박(두께 $20\mu\text{m}$, 폭 10cm)을 힘이 생기지 않게 팽팽한 상태로 3주(周) 정도 감았다. 전극은 알루미늄박 폭의 중앙 부근에 위치되도록 배치하였다. 전극이 접착된 병을 환원액 A에 담근 후에 온수욕에서 60°C 로 4.5시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 A2라고 부른다.

[0243] 환원액 B를 넣은 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 4.5시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 B1이라고 부른다.

[0244] $\phi 40\text{mm}$ 의 병에 전극(폭 $2\text{cm} \times$ 길이 5cm 정도)을 빈틈없이 접착하고, 그 위에 스페이서로서 알루미늄박(두께 $20\mu\text{m}$, 폭 10cm)을 힘이 생기지 않게 팽팽한 상태로 3주 정도 감았다. 전극은 알루미늄박 폭의 중앙 부근에 위치되도록 배치하였다. 전극이 접착된 병을 환원액 B에 2시간 동안 담근 후에 온수욕에서 60°C 로 4.5시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 B2라고 부른다.

[0245] $\phi 40\text{mm}$ 의 병에 전극(폭 $2\text{cm} \times$ 길이 5cm 정도)을 빈틈없이 접착하고, 그 위에 스페이서로서 셀룰로스 세퍼레이터 "TF40"(NIPPON KODOSHI CORPORATION제, 두께 $50\mu\text{m}$, 폭 10cm)을 힘이 생기지 않게 팽팽한 상태로 1주 정도 감았다. 그 위에 알루미늄박(두께 $20\mu\text{m}$, 폭 10cm)을 힘이 생기지 않게 팽팽한 상태로 3주 정도 감았다. 전극은 알루미늄박 폭의 중앙 부근에 위치되도록 배치하였다. 그 후, 전극이 접착된 병을 환원액 A에 2시간 동안 담그고 나서 온수욕에서 60°C 로 4.5시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 B3이라고 부른다.

[0246] 그리고, 에탄올에 전극 A1을 여러 번 담그어 세정한 후, 진공 중에서 70°C 로 10시간 동안 건조시키고, 120°C 로 프레스하여 전극 밀도가 약 $2.0\text{g}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조제하였다. 그 후, 직경 12mm 의 원반상으로 찍어내었다. 이것

을 양극으로서 사용하여 2032형 코인 전지로 한 것을 전지 A1로 한다.

[0247] 전지 A1에는 세퍼레이터로서 폴리프로필렌(PP)을 사용하고, 음극으로서는 리튬 금속을 사용하고, 전해액으로서는 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이에틸 카보네이트(DEC)를 1:1의 체적 비율로 혼합한 혼합 용액 중에 6불화 인산 리튬(LiPF₆)을 1M의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다. 또한, 양극에서의 활물질의 담지량은 9mg/cm²이었다.

[0248] 또한, 전극 A2, 전극 B1, 전극 B2, 및 전극 B3에 대해서도 전극 A1과 마찬가지로 하여 코인 전지를 제작하였다. 전극 A2를 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 A2로 하고, 전극 B1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 B1로 하고, 전극 B2를 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 B2로 하고, 전극 B3을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 B3으로 한다.

[0249] 또한, 각 전극을 세정한 후에 전극을 관찰하였다. 이 때, 전극 A1 및 전극 B1에서는 세정 후에 석출물 등은 관찰되지 않았고, 전극에 이상(異常)도 없었다. 한편, 전극 A2에서는 많은 백색 석출물이 관찰되었고, 전극에는 눈으로 보아 색 불균일이 관찰되었다. 이 결과를 보면, 환원액이 증발되어 기포가 생성되었다고 생각된다. 전극 B2에서는 소량의 백색 석출물이 관찰되었다. 또한, 전극 A2에 비하여 백색 석출물이 적은 것을 보면, 전극 B2에서는 환원액의 증발은 억제되어 있지만 충분하지 않다고 생각된다. 그리고, 전극 B3에서는 석출물은 관찰되지 않았다.

[0250] 전극 A2에 대해서는, 환원액에 포함되는 에탄올의 비점이 78℃인 것을 보면, 60℃의 온수욕에서 에탄올이 증발됨으로써 활물질층에 기포가 생성되었다고 생각된다. 전극 A2에 대해서는, 병에 전극 A2를 감고 알루미늄박을 더 감기 때문에, 생성된 기포가 활물질층에 부착된 채로 되었다. 이로 인하여, 활물질층에 포함되는 산화 그래핀의 환원이 저해되었다고 생각된다.

[0251] 다음에, 전지 A1, 전지 A2, 전지 B1, 전지 B2, 및 전지 B3의 전지 특성을 정전류에 의하여 측정된 정전류 방전 특성의 결과를 도 11에 도시하였다. 또한, 충방전 레이트C란, 전지를 충방전할 때의 속도를 나타내고, 전류(A)÷용량(Ah)으로 나타내어진다. 예를 들어, 용량 1Ah의 전지를 1A로 충방전하는 경우의 충방전 레이트는 1C가 되고, 10A로 충방전하는 경우의 충방전 레이트는 10C가 된다. 측정은 방전 레이트를 0.2C(5시간의 방전)로 하여 수행하였다.

[0252] 도 11의 (A)는 전지 A1 및 전지 A2의 방전 특성을 나타낸 것이고, 가로축은 방전 용량[mAh/g]을 나타내고 세로축은 전압[V]을 나타낸다. 도 11의 (B)는 전지 A2, 전지 B1, 전지 B2, 및 전지 B3의 방전 특성을 나타낸 것이고, 가로축은 방전 용량[mAh/g]을 나타내고 세로축은 전압[V]을 나타낸다.

[0253] 도 11의 (A)에 나타낸 바와 같이, 전지 A2에 대해서는, 전지 측정하였을 때 전극 A2에 포함되는 산화 그래핀이 환원되어 최종적으로는 용량이 생겼지만, 첫 번째 사이클에서는 충분한 용량이 생기지 않은 결과를 보면, 전지 A1에 포함되는 전극 A1에 비하여 산화 그래핀의 환원이 충분히 진행되지 않은 것을 알 수 있다.

[0254] 또한, 전지 A2와 전지 B2를 비교하면, 도 11의 (B)에 나타낸 바와 같이 전지 B2의 용량이 더 높았다. 이것은, 환원액 A 및 환원액 B에 포함되는 용매의 비점의 차에 의한 것이라고 생각된다. 환원액 A에 포함되는 에탄올의 비점은 78℃이기 때문에, 전극 A2의 온수욕의 온도가 60℃인 경우에도 에탄올이 증발되기 쉬워 기포가 발생하기 쉬웠다. 한편, 환원액 B에 포함되는 에틸렌 글리콜의 비점은 197℃이고 물의 비점은 100℃이다. 따라서, 전극 B2의 온수욕의 온도가 60℃인 경우 기포의 발생이 억제되므로, 산화 그래핀의 환원이 촉진되었다고 생각된다.

[0255] 또한, 도 11의 (B)에 나타낸 바와 같이, 전지 B2에 대해서는 처음부터 용량이 생긴 것을 고려하면 전극 B2에 포함되는 산화 그래핀의 환원이 상당히 진행되었지만, 전극 B2에 석출물이 관찰된 결과를 보면, 전지 B1에 포함되는 전극 B1에 비하여 산화 그래핀의 환원이 충분히 진행되지 않았다고 생각된다.

[0256] 전지 B3은 다른 4개의 전지보다 높은 용량이 얻어졌다. 이것은, 전극 B3을 병에 접촉한 후에 세퍼레이터를 감은 것으로, 환원액이 증발되어 기포가 생성되더라도 기포를 밖으로 보낼 수 있었기 때문이라고 생각된다. 이로써, 활물질층에 기포가 잔존하는 것을 억제하고 산화 그래핀의 환원을 촉진시킬 수 있었다고 생각된다. 따라서, 전극 B3은, 병에 감는 작업을 하지 않고 환원 처리를 수행한 전극 A1과 같은 정도로, 또는 그 전극 A1 이상으로 산화 그래핀을 환원시킬 수 있었다고 추찰된다.

[0257] 상술한 결과를 보면, 본 발명에 따른 축전지용 전극의 제작 방법에 의하여 제작된 축전지용 전극을 사용한 축전지는 매우 양호한 전지 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0258] (실시예 2)

- [0259] 본 실시예에서는, 서로 상이한 환원액을 사용하여 복수의 전극을 제작하고, 각 전극을 사용한 전지의 특성을 비교한 결과에 대하여 설명한다.
- [0260] 우선, 본 실시예에서 제작한 전극에 대하여 설명한다.
- [0261] 먼저, 고상법으로 제작되며 탄소 피복되지 않은 LiFePO_4 에 산화 그래핀을 첨가한 것에, 극성 용매로서 NMP를 첨가하고 차진 반죽을 수행하였다. 다음에, 산화 그래핀과 LiFePO_4 의 혼합물에 바인더로서 PVDF(KUREHA CORPORATION제 #1100)의 NMP 용액을 첨가한 후에 극성 용매로서 NMP를 더 첨가하고 혼련함으로써 슬러리를 제작하였다. 이 방법으로 제작한 슬러리를 언더코트로 하여, 막 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 카본 블랙이 약 $1\mu\text{m}$ 코팅된 집전체 위에 도포하고, 대기 분위기에서 80°C 로 40분 동안 건조시킴으로써, 집전체 위에 활물질층이 형성된 전극을 제작하였다.
- [0262] 다음에, 환원 처리에 사용하는 환원액을 복수 제작하였다.
- [0263] 먼저, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 다이에틸렌 글리콜 수용액(다이에틸렌 글리콜 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 C라고 부른다.
- [0264] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 트라이에틸렌 글리콜 수용액(트라이에틸렌 글리콜 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 D라고 부른다.
- [0265] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 프로필렌 글리콜 수용액(프로필렌 글리콜 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 E라고 부른다.
- [0266] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 1-메틸-2-피롤리돈 수용액(1-메틸-2-피롤리돈 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 F라고 부른다.
- [0267] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 다이메틸설폭시드 수용액(다이메틸설폭시드 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 G라고 부른다.
- [0268] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 2-에톡시에탄올 수용액(2-에톡시에탄올 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 H라고 부른다.
- [0269] 다음에, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 수용액(다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 80vol%)을 조제하였다. 이것을 환원액 I라고 부른다.
- [0270] 또한, 77mM의 아스코르빈산 및 75mM의 수산화 리튬을 포함한 수용액의 pH는 6~7이었다.
- [0271] 본 실시예에서, 에틸렌 글리콜 및 다이에틸렌 글리콜은 KISHIDA CHEMICAL CO., Ltd.제를, 프로필렌 글리콜, 1-메틸-2-피롤리돈, 다이메틸설폭시드, 및 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르는 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제를, 2-에톡시에탄올은 KANTO CHEMICAL CO., INC.제를 사용하였다. 또한, L-아스코르빈산(순도 99.6%)은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.제를 사용하였다.
- [0272] 다음에, 환원액 C를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 30분 동안 반응시켰다. 이것을 전극 C라고 부른다.
- [0273] 환원액 D를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 1시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 D라고 부른다.
- [0274] 환원액 E를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 1시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 E라고 부른다.
- [0275] 환원액 F를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 1시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 F라고 부른다.
- [0276] 환원액 G를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 1시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 G라고 부른다.
- [0277] 환원액 H를 넣은 충분한 크기의 비커에 전극을 넣고, 온수욕에서 60°C 로 1시간 동안 반응시켰다. 이것을 전극 H라고 부른다.
- [0278] 또한, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르를 사용한 환원액 I에서는, 집전체의 알루미늄과 반응하여 기포가 생

졌기 때문에 파기하였다.

[0279] 그리고, 에탄올에 전극 C를 여러 번 담그어 세정한 후, 진공 중에서 70℃로 10시간 동안 건조시키고, 120℃로 프레스하여 전극 밀도가 약 $2.0\text{g}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조제하였다. 그 후, 직경 12mm의 원반상으로 찍어내었다. 이것을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 C1로 한다.

[0280] 전지 C1에는 세퍼레이터로서 폴리프로필렌(PP)을 사용하고, 음극으로서는 리튬 금속을 사용하고, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이에틸 카보네이트(DEC)를 1:1의 체적 비율로 혼합한 혼합 용액에 6불화 인산 리튬(LiPF_6)을 1M의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다.

[0281] 또한, 전극 D, 전극 E, 전극 F, 전극 G 및 전극 H에 대해서도 전극 C와 마찬가지로 하여 코인 전지를 제작하였다. 전극 D1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 D1로 하고, 전극 E1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 E1로 하고, 전극 F1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 F1로 하고, 전극 G1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 G1로 하고, 전극 H1을 양극으로서 사용하여 코인 전지로 한 것을 전지 H1로 한다.

[0282] 여기서, 전극 C1에서 활물질의 담지량은 $9.0\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $47\mu\text{m}$ 이었다. 전극 D1에서 활물질의 담지량은 $9.0\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $49\mu\text{m}$ 이었다. 전극 E1에서 활물질의 담지량은 $9.3\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $50\mu\text{m}$ 이었다. 전극 F1에서 활물질의 담지량은 $9.0\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $51\mu\text{m}$ 이었다. 전극 G1에서 활물질의 담지량은 $9.4\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $50\mu\text{m}$ 이었다. 전극 H1에서 활물질의 담지량은 $8.9\text{mg}/\text{cm}^2$, 활물질층의 막 두께는 $50\mu\text{m}$ 이었다.

[0283] 다음에, 전지 D1, 전지 E1, 전지 F1, 전지 G1, 및 전지 H1의 전지 특성을 정전류에 의하여 측정한 정전류 방전 특성의 결과를 도 12에 도시하였다.

[0284] 도 12는 전지 D1, 전지 E1, 전지 F1, 전지 G1, 및 전지 H1의 첫 번째 충방전 특성을 나타낸 것이고, 가로축은 방전 용량[mAh/g]을 나타내고 세로축은 전압[V]을 나타낸다.

[0285] 여기서, 조건을 각 조건에서 사용한 용매의 단체로의 비점, 및 20℃에서의 점도를 표 1에 나타내었다.

표 1

	비점 [°C]	점도 [mPa · s]
NMP	202	1.0
DMSO	189	2.0
EtOEtOH	136	1.8
다이에틸렌 글리콜	244	36
트라이에틸렌 글리콜	276	48
프로필렌 글리콜	187	56

[0286]

[0287] 도 12에 나타낸 바와 같이, 실온에서의 점도가 $40\text{mPa} \cdot \text{s}$ 를 넘는 트라이에틸렌 글리콜이나 프로필렌 글리콜을 사용한 환원액으로는 침윤되기 어려웠다고 생각된다. 한편, 다이에틸렌 글리콜을 사용한 환원액도 점도가 낮은 에탄올이나 NMP를 사용한 환원액과 차이는 거의 없었기 때문에, 어느 정도의 점도까지는 반응 속도는 침윤성에 의존되지 않는다고 추측된다. 이 실험은 환원액이 전극 표면으로부터 침윤할 수 있는 상태로 실시하였다. 또한, 실시예 1의 결과에 나타내어진 바와 같이, 스페이서와 함께 롤상으로 감은 전극도 마찬가지로 전극 표면으로부터 침윤되기 때문에, 마찬가지로의 경향을 나타낸다고 생각된다. 또한, 스페이서가 포함되지 않고 롤상으로

감긴 전극은 침윤이 전극 옆으로부터 일어나기 때문에 침윤되기 어려워, 일정한 점도 이상에서는 점도와 상관 관계를 갖고, 그 점도 이하에서는 점도와 상관 관계를 그다지 갖지 않은 것으로 예상된다.

[0288] 또한, 이번에 사용한 용매 중, 에틸렌 글리콜을 사용한 환원액 이외는 환원 시간에 큰 차이는 없었다. 공용매 (cosolvent)로서 사용된 H_2O 에 의하여 반응 속도의 대부분이 지배된다고 시사되었다. 에틸렌 글리콜을 사용한 환원액에서는 환원 반응 속도가 특이적으로 느렸지만, 이것은 에틸렌 글리콜의 공기 산화에 의한 것이라고 강하게 추측되고, 그 부반응은 혐기 분위기로 함으로써 억제할 수 있다고 생각된다.

부호의 설명

[0289] 310: 공정
311: 보빈
312: 기구
313: 롤러
314a: 슬러리 부착 수단
314b: 슬러리 부착 수단
320: 공정
321: 실
322: 흡기구
323: 배기구
324: 건조 수단
325: 롤러
326: 롤러
327: 감기 기구
328: 보빈
329: 절단 수단
330: 공정
340: 공정
341: 수조
342: 환원액
343: 수조
344: 세정액
345: 기구
346: 롤러
347: 흡기구
348: 배기구
349: 건조 수단
350: 환원 공정
351: 환원 공정

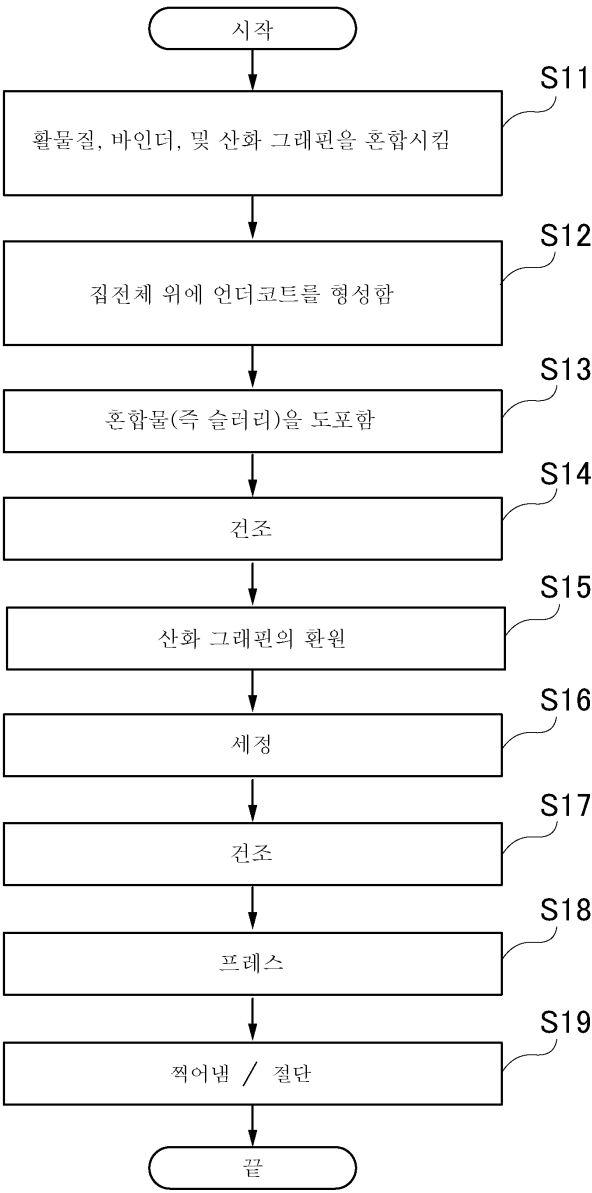
352: 감기 기구
353: 보빈
354: 수조
355: 환원액
356: 실
360: 세정 공정
361: 세정 공정
362: 제 4 수조
363: 세정액
370: 공정
380: 공정
390: 공정
400: 양극
401: 양극 집전체
402: 양극 활물질층
403: 언더코트
404: 양극 활물질
405: 그래핀
406: 바인더
410: 음극
411: 음극 집전체
412: 음극 활물질층
413: 언더코트
414: 음극 활물질
416: 바인더
417: 피막
420: 전극
421: 집전체
423: 활물질층
427: 스페이서
550: 전지 셀
551: 양극 캔
552: 음극 캔
553: 개스킷
554: 양극
555: 양극 집전체

556: 양극 활물질층
557: 음극
558: 음극 집전체
559: 음극 활물질층
560: 세퍼레이터
570: 전지 셀
571: 양극 집전체
572: 양극 활물질층
573: 양극
574: 음극 집전체
575: 음극 활물질층
576: 음극
577: 세퍼레이터
578: 외장체
580: 권회체
581: 음극
582: 양극
583: 세퍼레이터
584: 단자
585: 단자
600: 표시 장치
601: 하우징
602: 표시부
603: 스피커부
604: 축전 장치
610: 조명 장치
611: 하우징
612: 광원
613: 축전 장치
614: 천장
615: 측벽
616: 마루
617: 창
620: 실내기
621: 하우징
622: 송풍구

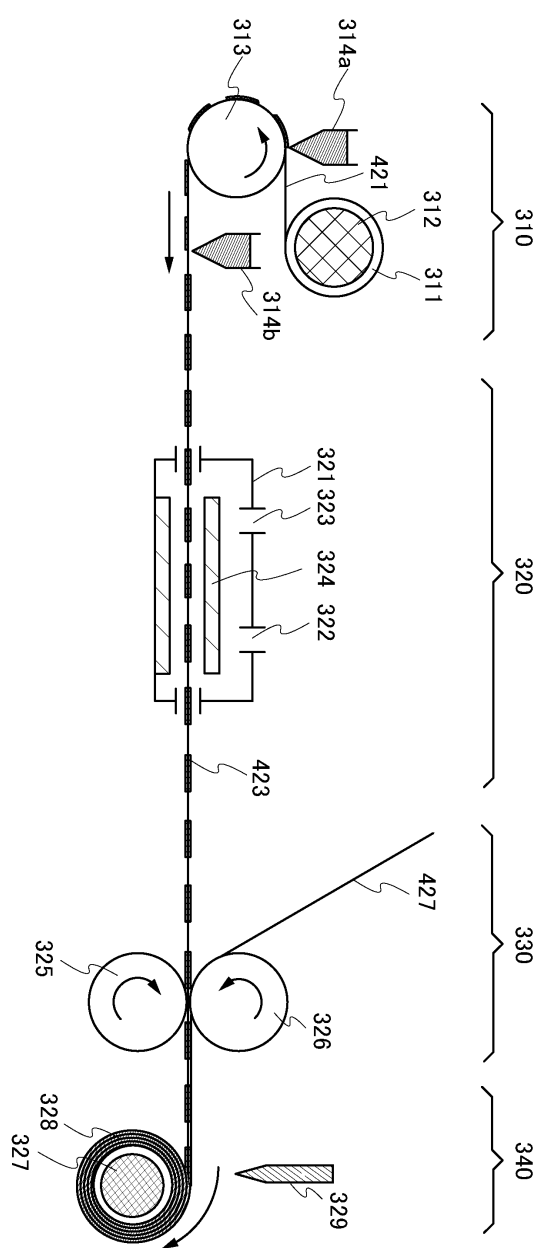
623: 축전 장치
624: 실외기
630: 전기 냉동 냉장고
631: 하우징
632: 냉장실용 도어
633: 냉동실용 도어
634: 축전 장치
650: 태블릿 단말
651: 하우징
652: 표시부
652a: 표시부
652b: 표시부
653: 스위치
654: 전원 스위치
655: 스위치
656: 조작 스위치
657a: 영역
657b: 영역
658: 조작 키
659: 버튼
660: 태양 전지
670: 충방전 제어 회로
671: 배터리
672: DCDC 컨버터
673: 컨버터

도면

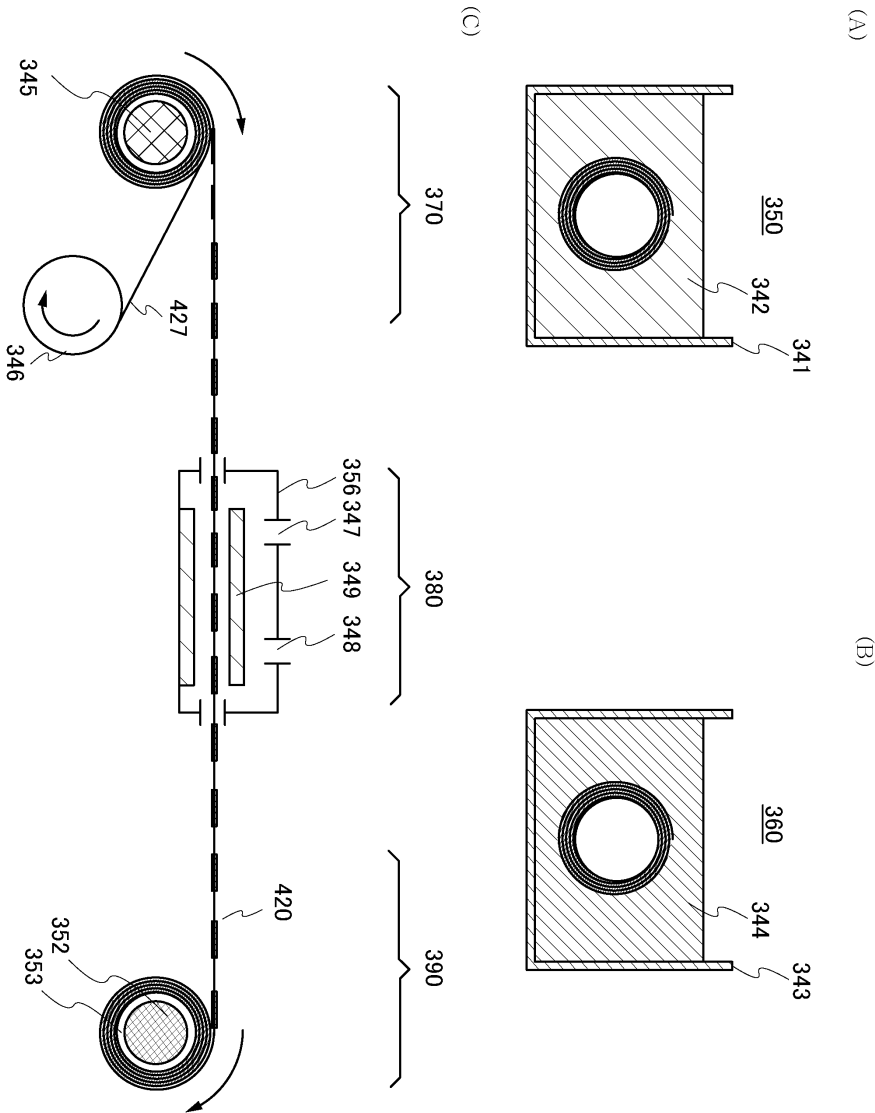
도면1



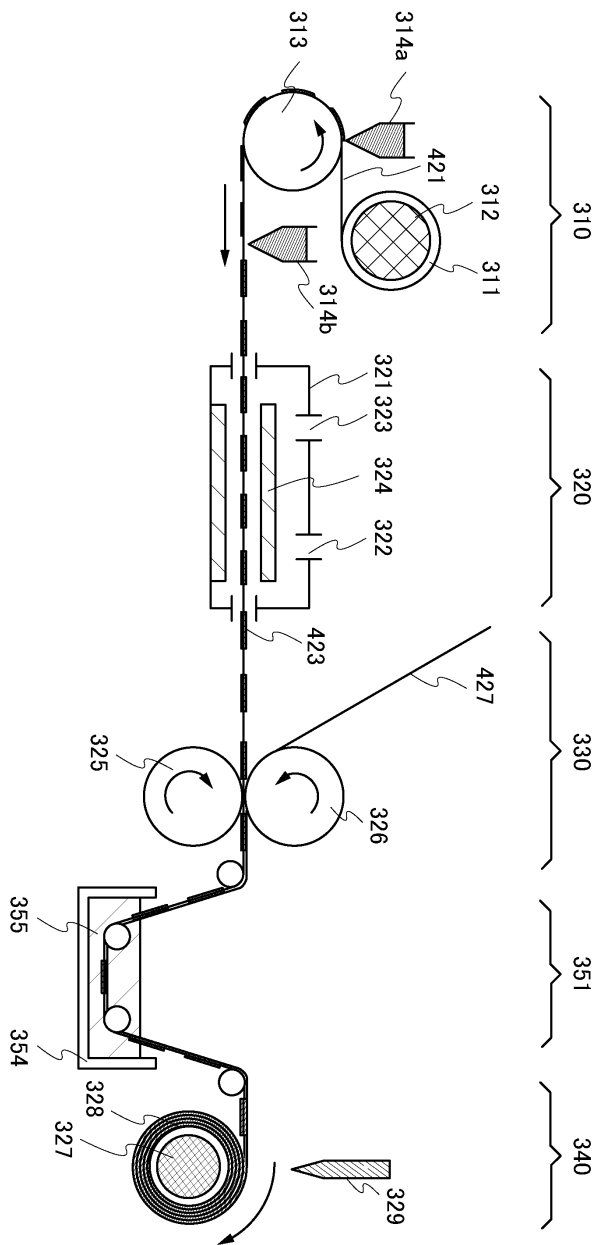
도면2



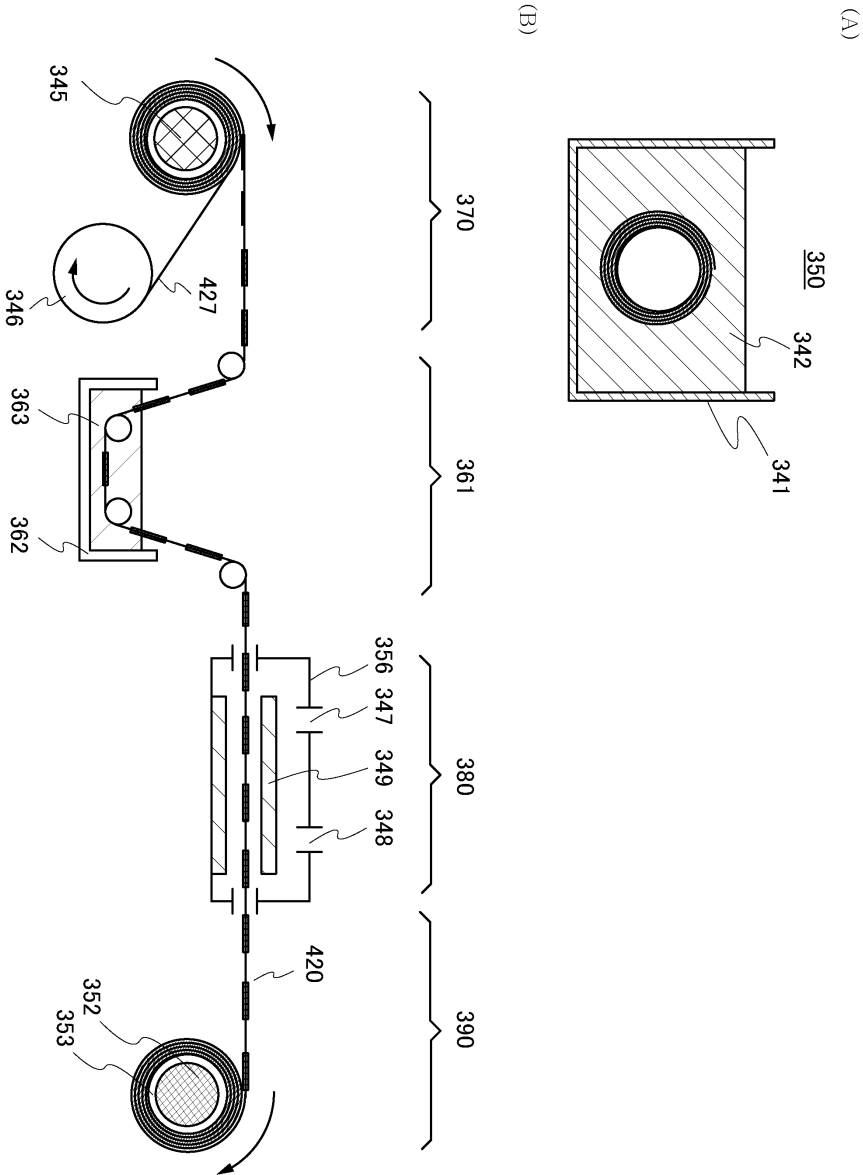
도면3



도면4

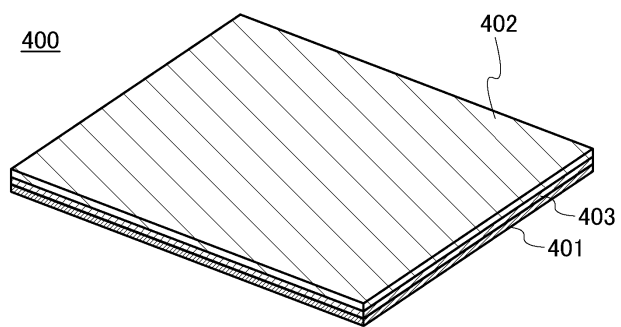


도면5

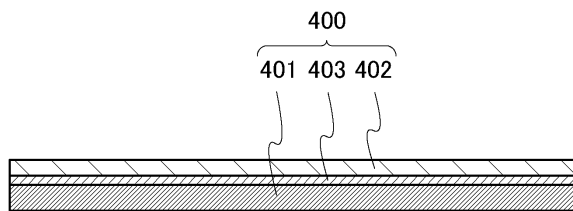


도면6

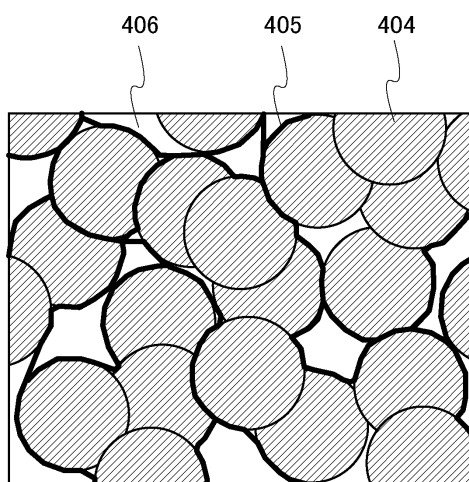
(A)



(B)

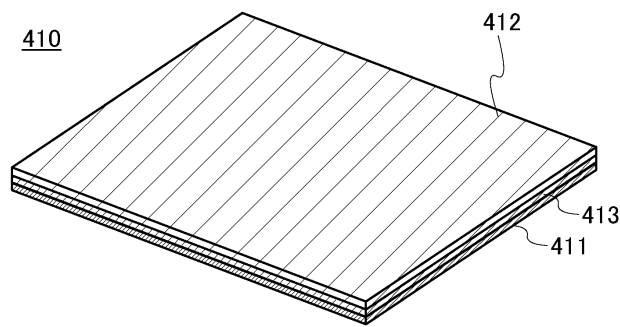


(C)

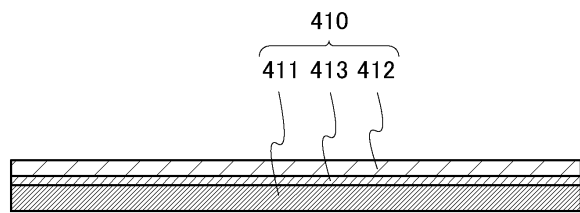


도면7

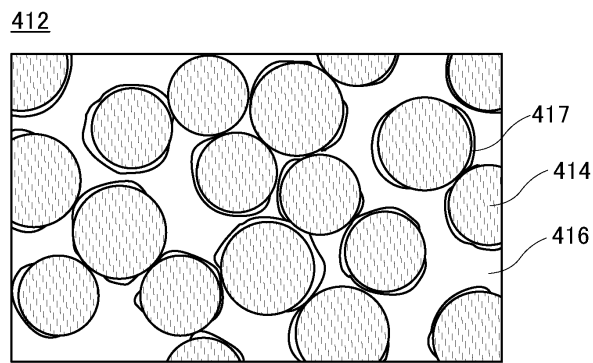
(A)



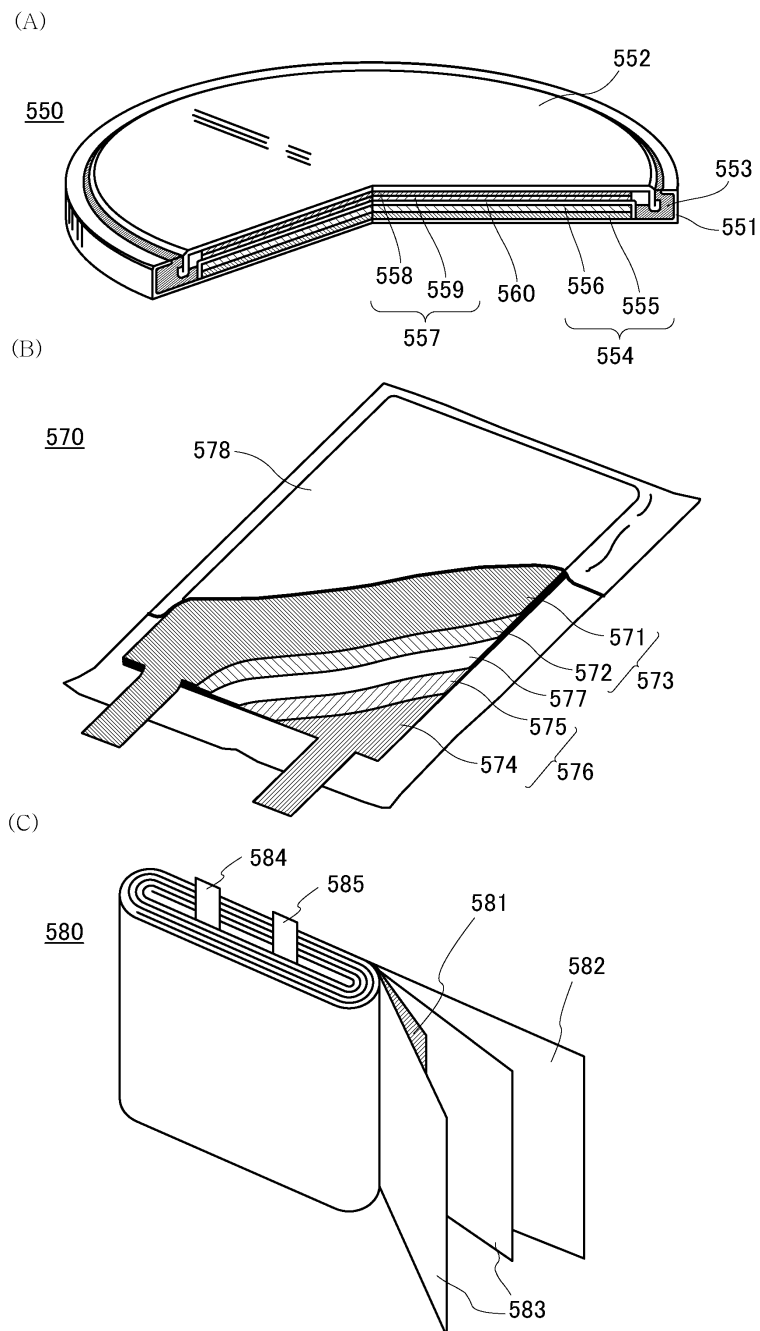
(B)



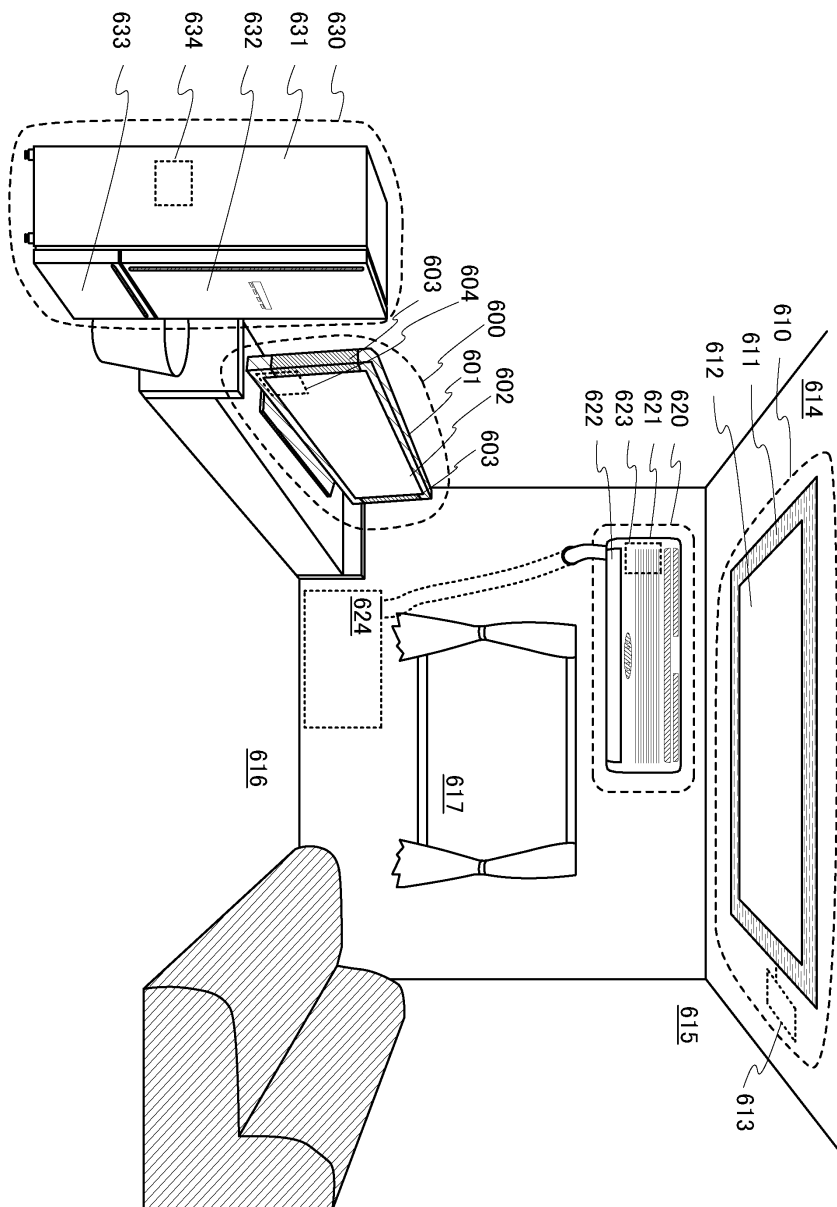
(C)



도면8

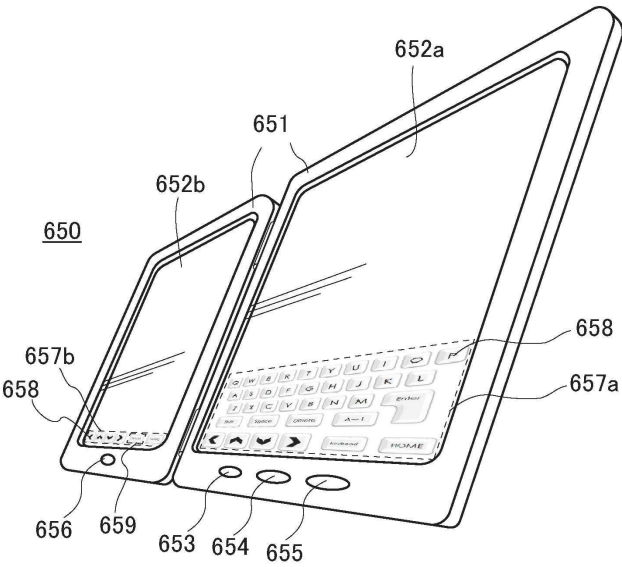


도면9

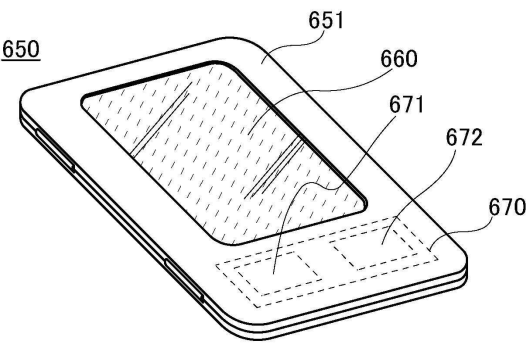


도면10

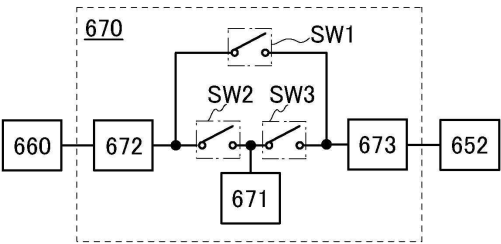
(A)



(B)

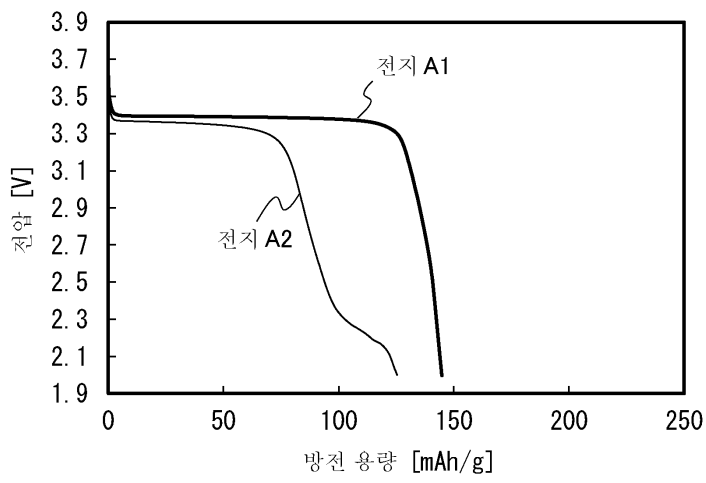


(C)

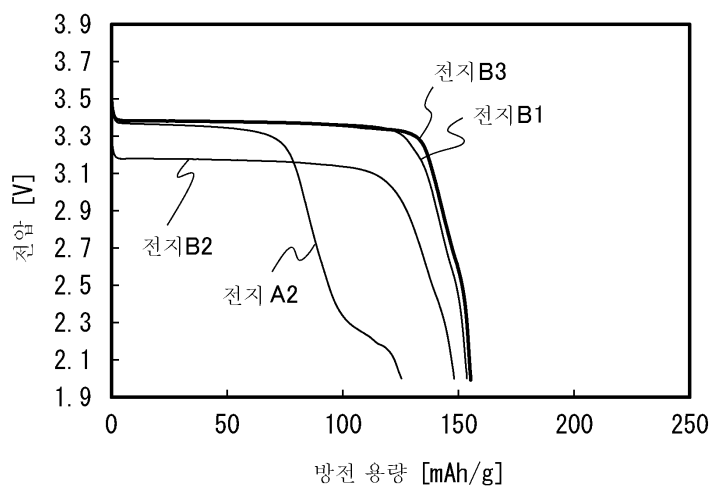


도면11

(A)



(B)



도면12

