

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6053751号
(P6053751)

(45) 発行日 平成28年12月27日 (2016. 12. 27)

(24) 登録日 平成28年12月9日 (2016. 12. 9)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/13 (2010. 01) HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/62 (2006. 01) HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/139 (2010. 01) HO 1 M 4/139

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2014-503593 (P2014-503593)	(73) 特許権者	513003301 ジェナックス インコーポレイテッド 大韓民国 614-865 プサン プサン ジン-グ ドンソン-ロ 109 (ジョン ポードン)
(86) (22) 出願日	平成24年4月4日 (2012. 4. 4)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(65) 公表番号	特表2014-510386 (P2014-510386A)	(72) 発明者	キム チャンヒョン 大韓民国 314-923 チュンチョン ナム-ド コンジューシ バンポー-ミョン ボンゴク-リ 494-23
(43) 公表日	平成26年4月24日 (2014. 4. 24)	(72) 発明者	シン イヒョン 大韓民国 614-865 プサン プサン ジン-グ ジョンボ 2-ドン 192 -4
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/002517		
(87) 国際公開番号	W02012/138115		
(87) 国際公開日	平成24年10月11日 (2012. 10. 11)		
審査請求日	平成25年10月4日 (2013. 10. 4)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0031917		
(32) 優先日	平成23年4月6日 (2011. 4. 6)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属繊維を含む電極構造体を有する電池、及び前記電極構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一つ以上の金属繊維により形成された導電性ネットワークと、
 前記導電性ネットワークに束縛された、粒子状の第 1 電氣的活物質および前記金属繊維の一部または全部の表面上にプリコーティングされた第 2 電氣的活物質、並びに第 1 の結着粒子を含む粒子組成物と、を含み、
 前記第 1 の結着粒子は、前記一つ以上の金属繊維と前記第 1 電氣的活物質との間、及び複数の前記第 1 電氣的活物質の間に、点結着の形態で提供され、
 前記第 2 電氣的活物質は、前記第 1 電氣的活物質と同一であるか、または化学的親和度を有する他の種類の活物質であり、第 2 の結着粒子を用いてプリコーティングされていることを特徴とする電極構造体を有する電池。

【請求項 2】

前記金属繊維は、ランダムに互いに物理的にのみ接触して、互いに結合され、前記導電性ネットワークは、不織布構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電極構造体を有する電池。

【請求項 3】

前記粒子組成物は、導電材及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つまたは全てをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電極構造体を有する電池。

【請求項 4】

前記金属繊維は、2 μm ないし 20 μm の範囲内の直径を有することを特徴とする請求項

1 に記載の電極構造体を有する電池。

【請求項 5】

前記金属繊維は、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン及び銅、またはそれらの合金のうちいずれか一つまたはそれらの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電極構造体を有する電池。

【請求項 6】

前記金属繊維の平均直径 d に対する前記粒子状の電気的活物質の平均サイズ s の比 s/d は、 0.01 ないし 10 であることを特徴とする請求項 1 に記載の電極構造体を有する電池。

【請求項 7】

導電性ネットワークを形成する一つ以上の金属繊維をランダムに配列して、互いにもつれさせて互いに物理的に接触させて、不織布構造を有する繊維層を提供するステップと、前記金属繊維の一部または全部の表面上に、第 2 電気的活物質をプリコーティングするステップと、

粒子状の第 1 電気的活物質および第 1 の結着粒子を含む粒子組成物を提供するステップと、

前記繊維層の、前記第 2 電気的活物質がプリコーティングされた前記金属繊維と、前記粒子組成物とを混合するステップと、

混合された前記繊維層の前記金属繊維と、前記粒子組成物とを圧着するステップと、を含み、

前記金属繊維の一部または全部の表面上に、前記第 2 電気的活物質をプリコーティングするステップは、前記金属繊維の表面上に、第 2 の結着粒子を用いて、前記第 2 電気的活物質がプリコーティングされるステップを含み、

前記粒子組成物は、粒子状の前記第 1 電気的活物質および前記第 1 の結着粒子を用いる乾式ミキシング工程を通じて、前記繊維層上に、無溶媒の乾式粉体状に提供され、

前記圧着するステップと同時に、前記粒子組成物に加熱または紫外線を適用することにより、前記第 1 の結着粒子は、溶解されて、前記一つ以上の金属繊維と前記第 1 電気的活物質との間に点結着の形態で提供され、

前記第 2 電気的活物質は、前記第 1 電気的活物質と同一であるか、または化学的親和度を有する他の種類の活物質であることを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 8】

前記混合するステップは、前記繊維層内に、前記粒子組成物を振り掛けることによって、前記繊維層の前記金属繊維と前記粒子組成物とを混合することを特徴とする請求項 7 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の結着粒子と前記第 1 電気的活物質とは、乾式ミキシング工程を通じて混合されることを特徴とする請求項 7 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 10】

前記粒子組成物は、前記粒子状の第 1 電気的活物質と共に混合される導電材粒子、及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、またはそれらの組み合わせから選択された外添剤をさらに含み、

前記外添剤と前記第 1 電気的活物質とは、乾式ミキシング工程を通じて混合されることを特徴とする請求項 7 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 11】

前記加熱は、 50 ないし 400 で行われることを特徴とする請求項 7 に記載の電極構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の技術に係り、より詳しくは、金属繊維を用いた電極構造体を有する電

10

20

30

40

50

池、及び前記電極構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体製造技術及び通信技術の発達による携帯用電子装置に関する産業が成長しており、環境保存及び資源の枯渇による代替エネルギーの開発要求が先鋭化するにつれて、電池に関する技術が活発に研究されている。電池は、一定の寿命の間、一回のみ使用が可能な一次電池と、再充電を通じて繰り返し使用が可能な二次電池とに分けられる。電池の原料として、リチウムは、自然界に知られた金属のうち最も軽く、標準還元電位が最も低いので、電池の製造時にエネルギー密度が高いだけでなく、高電圧が得られるというメリットがある。これによって、前記リチウムを用いた一次電池及び二次電池に関する研究は、大きく注目されている。

10

【0003】

リチウム一次電池は、携帯用電子装置の主電源やバックアップ用電源に主に使われており、リチウム二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、移動型ディスプレイのような小型装置用電池から、電気自動車及びハイブリッド自動車に適用される中大型電池に達するまで、その適用分野が次第に拡大している。

【0004】

これらの電池は、基本的に重量と体積が小さく、エネルギー密度が高く、かつ優秀な充放電速度、充放電効率及びサイクル特性を有する必要がある、高い安定性及び経済性を備えなければならない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、エネルギー密度が高いだけでなく、充放電効率、充放電速度及びサイクル特性に優れており、さらに、形状の変化と容量の調節が容易な電極構造体を有する電池を提供することである。

【0006】

本発明が解決しようとする他の課題は、前述したメリットを有する電池を容易に製造することが可能な製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

前記課題を解決するための本発明の一実施形態による電池は、一つ以上の金属繊維により形成された導電性ネットワークと、前記導電性ネットワークに束縛された粒子状の電気的活物質を含む粒子組成物と、を含む電極構造体を有する。

【0008】

一部の実施形態において、前記金属繊維は、ランダムに互いに物理的にのみ接触して、互いに結合され、前記導電性ネットワークは、不織布構造を有する。前記粒子組成物は、導電材、結着材及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、または全てをさらに含む。前記結着材は、前記金属繊維と前記第1電気的活物質との間、及び前記第1電気的活物質の間に点結着の形態で提供される。

40

【0009】

前記金属繊維は、 $1\ \mu\text{m}$ ないし $200\ \mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有する。望ましくは、前記金属繊維は、 $2\ \mu\text{m}$ ないし $20\ \mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有する。前記金属繊維は、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン及び銅、またはそれらの合金のうちいずれか一つまたはそれらの組み合わせを含む。また、一部の実施形態において、前記金属繊維の平均厚さ d に対する前記粒子状の電気的活物質の平均サイズ s の比 s/d は、 0.01 ないし 10 となるように、電気的活物質のサイズが決定される。

【0010】

前記他の課題を解決するための本発明の一実施形態による電極構造体の製造方法は、導電性ネットワークを形成する一つ以上の金属繊維を提供するステップと、粒子状の電気的

50

活物質を含む粒子組成物を提供するステップと、前記金属繊維と、前記粒子組成物とを混合するステップと、混合された前記金属繊維と、前記粒子組成物とを圧着するステップと、を含む。

【0011】

一部の実施形態において、前記金属繊維は、ランダムに配列されて、不織布構造を有する繊維層状に提供される。また、前記混合するステップにおいて、前記粒子組成物は、前記金属繊維に、無溶媒の乾式粉体状に提供される。また、前記混合するステップは、前記導電性ネットワーク内に、前記粒子組成物を振り掛けることによって行われる。

【0012】

前記粒子組成物は、前記粒子状の電気的活物質と共に混合される結着材粒子、導電材粒子及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、またはそれらの組み合わせから選択された外添剤を含み、前記外添剤と前記電気的活物質の前記混合は、乾式ミキシング工程を通じて行われる。

10

【0013】

他の実施形態において、前記一つ以上の金属繊維を提供するステップは、前記金属繊維の表面上に、結着材をプリコーティングするステップを含む。この場合、前記粒子組成物は、前記粒子状の電気的活物質と共に混合される導電材粒子及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、またはそれらの組み合わせから選択された外添剤を含み、前記外添剤と前記電気的活物質の前記混合は、乾式ミキシング工程を通じて行われる。

【0014】

20

さらに他の実施形態において、前記粒子組成物は、前記粒子状の電気的活物質と共に混合される導電材粒子及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、またはそれらの組み合わせから選択された外添剤を含み、前記導電材粒子及び前記多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つ、または全ての表面上には、結着材がプリコーティングされ、前記外添剤と前記電気的活物質の前記混合は、乾式ミキシング工程を通じて行われる。

【0015】

前記電極構造体の製造方法は、前記圧着するステップと同時に、加熱または紫外線照射を行うステップをさらに含む。

【発明の効果】

【0016】

30

本発明によれば、金属の優秀な電気的、機械的及び熱的特性を有し、かつ繊維の柔軟性及び組織性を兼備する金属繊維を使用することで、集電構造と電気的活物質との間の接触抵抗の減少及び接触面積の増大という効果によって、電池のエネルギー密度が向上するだけでなく、充放電速度、充放電効率及び電池のサイクル特性が改善される。また、前記金属繊維によって提供される導電性ネットワークは、充放電による電気的活物質の体積変化を緩衝できるので、電気的活物質として、次世代の高効率Liインターカレーション物質を使用できる。また、本発明によれば、既存のホイル状の集電体の代わりに、不織布のような繊維構造の集電体を使用することで、電極をスタックして、電池を製造する時に要求される分離膜の使用量を減らすことができる。その結果、同一電池の体積内で電極を厚く製造できるので、単位体積当たりエネルギー密度が高い電池を製造することができる。

40

【0017】

また、前述したメリットを有する電極構造体の製造方法は、結着材のプリコーティング過程を除いては、水または有機溶媒のような溶媒が、粒子組成物の形成工程及び混合工程で使われていないので、環境への負荷が少ない。また、導電性ネットワーク内に、粒子組成物を浸湿した後、スラリー内の溶媒を除去するための別途の乾燥工程が不要であるという点で、工程の単純化、生産性の向上及び設備の単純化を図ることができ、スラリーに適用される結着材用溶媒が、電気的活物質に残留する場合、電気的活物質が劣化することを考慮すれば、無溶媒の乾式粉体を用いた前記混合工程は、歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0018】

【図1A】本発明の多様な実施形態による電極構造体を示す図面である。

【図1B】本発明の多様な実施形態による電極構造体を示す図面である。

【図1C】本発明の多様な実施形態による電極構造体を示す図面である。

【図2】本発明の一実施形態による電極構造体の製造方法を示すフローチャートである。

【図3A】図2のフローチャートによる結果物を順次に示す図面である。

【図3B】図2のフローチャートによる結果物を順次に示す図面である。

【図3C】図2のフローチャートによる結果物を順次に示す図面である。

【図3D】図2のフローチャートによる結果物を順次に示す図面である。

【図4A】本発明の他の実施形態による電極構造体を示す断面図である。

10

【図4B】本発明の他の実施形態による電極構造体を示す断面図である。

【図5A】本発明の一実施形態による電極構造体を用いた電池を示す分解図である。

【図5B】本発明の一実施形態による電極構造体の積層方法を概略的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、添付された図面を参照して、本発明の望ましい実施形態を詳細に説明する。

【0020】

本発明の実施形態は、当業者に本発明をさらに完全に説明するために提供されるものであり、下記の実施形態は、色々な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が下記の実施形態に限定されるものではない。かえって、それらの実施形態は、本開示をさらに充実かつ完全にし、当業者に本発明の思想を完全に伝達するために提供されるものである。

20

【0021】

また、以下の図面において、各層の厚さやサイズは、説明の便宜及び明確性のために誇張されたものであり、図面上で、同じ符号は同じ要素を指す。本明細書で使われたように、用語“及び/または”は、該当列挙された項目のうちいずれか一つ、及び一つ以上の全ての組み合わせを含む。

【0022】

本明細書で使われた用語は、特定の実施形態を説明するために使われ、本発明を制限するためのものではない。本明細書で使われたように、単数の形態は、文脈上明確に取り立てて指摘するものではなく、複数の形態を含む。また、本明細書で使われる場合、“備える(comprise)”及び/または“備えた(comprising)”は、言及した形状、数字、段階、動作、部材、要素及び/またはそれらのグループの存在を特定するものであり、一つ以上の他の形状、数字、動作、部材、要素及び/またはグループの存在または付加を排除するものではない。

30

【0023】

本明細書において、第1、第2などの用語は、多様な部材、部品、領域、層及び/または部分を説明するために使われるが、それらの部材、部品、領域、層及び/または部分は、それらの用語によって限定されてはならない。それらの用語は、一つの部材、部品、領域、層または部分を、他の領域、層または部分と区別するためにのみ使われる。したがって、後述する第1部材、部品、領域、層または部分は、本発明の思想から逸脱しない範囲内で、第2部材、部品、領域、層または部分を指す。

40

【0024】

本明細書で使われる金属繊維は、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン及び銅、またはそれらの合金のような金属の繊維体であって、実質的に1 μ m以上の全長の範囲で実質的に均一な厚さを有し、連続的に延びられて一体化された金属体である。前記金属繊維は、金属の耐熱性、可塑性及び電気伝導性を有し、かつ繊維特有の織造及び不織布の加工工程が可能であるというメリットを共に有する。本発明は、このような金属繊維のメリットを、電池の電極構造体に適用した特徴及びメリットに関するものである。

【0025】

50

前記金属繊維は、容器内で金属または合金を溶湯状態に維持し、圧縮ガスまたはピストンのような加圧装置を用いて、容器の射出孔を通じて、前記溶湯を大気中に噴出させて、急凝固させることによって製造される。または、金属繊維は、公知の集束引抜法によって製造される。前記射出孔の個数、サイズ及び/または射出された熔融金属の飛上を制御することで、金属繊維の厚さ、均一度、不織布のような組織及びその縦横比を制御できる。本発明の電池を構成する金属繊維は、前述した製造方法だけでなく、他の公知の製造方法によって製造されてもよく、本発明は、これに限定されるものではない。

【0026】

本明細書で使われる‘分離膜’という用語は、前記分離膜と親和性の少ない液体電解質を使用する液体電解質電池において一般的に通用する分離膜を含む。さらに、本明細書で使われる‘分離膜’は、電解質が分離膜に強く束縛されて、電解質と分離膜とが同一なものとして認識される真性固体ポリマー電解質、及び/またはゲル固体ポリマー電解質を含む。したがって、前記分離膜は、本明細書で定義するところによって、その意味が定義されなければならない。

【0027】

図1Aないし図1Cは、本発明の多様な実施形態による電極構造体100、200、300を示す。

【0028】

図1Aないし図1Cを参照すれば、電極構造体100、200、300は、一つ以上の金属繊維10及び電気的活物質20を含む。金属繊維10は、金属の軟性及び展性によって可塑性を有する。また、金属繊維10は、好適な長さを有するようにセグメント化して、複数本である。金属繊維10の本数は、電池のサイズ及び容量によって適宜選択される。

【0029】

金属繊維10は、1 μ mないし200 μ mの範囲内の厚さを有する。金属繊維10の厚さが1 μ m以下であれば、均一な物性を有する金属繊維10の成形が困難であるだけでなく、後述するような導電性ネットワークを形成するための金属繊維10の人為的な配列が困難である。また、金属繊維10の厚さが200 μ m以上であれば、金属繊維10の体積当たり表面積が縮小して、表面積の増大による電池性能の向上を得がたいだけでなく、電気的活物質20の束縛効果が低下して、使用中に電気的活物質20が電極構造体100、200、300から電解質液30に脱落する現象が発生し、その結果、使用によって電池の容量が減少する。望ましくは、金属繊維10は、2 μ mないし20 μ mの厚さを有する。これを単位長さ当たり表面積/体積の比(例えば、円形断面を有する場合、4/直径)で換算すれば、 4×10^5 (1/m)ないし 2×10^6 (1/m)に該当する。

【0030】

一般的に、ホイルを使用する従来の集電体は、約20 μ mの厚さを有する。このように、20 μ m厚さのホイルを使用する従来の集電体に比べて、2 μ mないし20 μ mの厚さを有する金属繊維を使用すれば、約4倍ないし40倍に表面積が増大する。したがって、同じ重量の集電体のために、ホイル状の集電体よりも、金属繊維状の集電体を使用すれば、表面積を極大化できる。このように、本実施形態によれば、金属繊維の厚さの調節を通じて、集電体の表面積が容易に調節される。集電体の表面積は、電気的活物質20及び電解質液30とそれぞれ反応界面を形成する金属繊維10の電極体積当たり導電性ネットワークの表面積を意味するものであって、それを最大化することで、エネルギー密度が非常に高い電池を形成できる。

【0031】

一部の実施形態において、金属繊維10の平均長さは、5mmないし1000mmの範囲内の長さを有する。この場合、金属繊維10の平均縦横比は、25ないし 10^6 の範囲内である。必要に応じて、金属繊維10は、約5cmないし8cmの長さを有するようにセグメント化して、電極構造体に使われる。現実的に、金属材料ではない材料を使用して、縦横比が 10^3 以上であり、かつフレキシブル特性及び優秀な導電性を有する繊維構造

10

20

30

40

50

を得ることは困難である。例えば、導電性ポリマー材料を用いて、繊維化工程を通じて、導電性を有する繊維構造を得るための試みを行ってもよいが、このように得られた導電性ポリマー繊維は、金属繊維に比べて抵抗が高く、電気的活物質の電気伝導度の向上が困難であるだけでなく、機械的及び熱的安定性の面で、電池の使用によって劣化する。

【0032】

前記熱的特性と関連して、前記導電性ネットワークに束縛された電気的活物質20は、熱処理により焼結される。この場合、電気的活物質20は、金属繊維10に、さらに強く結合されるというメリットがある。このような焼結工程は、前述した導電性ポリマー繊維を用いる従来の電極構造では不可能である。

【0033】

他の実施形態として、金属繊維により形成された本発明の導電性ネットワークは、焼結による化学的結合を有さず、金属繊維が物理的にのみ接触した構造を有することもできる。本発明者は、金属繊維が物理的にのみ接触し、化学的結合を行っていない導電性ネットワークが、頻繁な充放電による性能の劣化がより少ないことを観察できた。これは、金属繊維が互いに化学的結合を行っている時よりも、単純に物理的に接触している時に、導電性ネットワークが、充放電による体積膨張にさらに伸縮性よく対応できるためであると推測される。

【0034】

図1Aないし図1Cに示した金属繊維10の形状は、大体的に直線と曲がった形態とを表しているが、本発明の他の実施形態として、金属繊維10は、カール状または螺旋状のような他の規則的及び/または不規則な形状を有するように成形されてもよい。前述した直線、曲がった形態、または他の規則的及び/または不規則な形状を有する金属繊維10は、電極構造体100、200、300内で、互いに物理的接触または化学的結合を通じて電気的に接続されて、一つの導電性ネットワークを形成する。前記導電性ネットワークは、一つ以上の金属繊維10が反ったり、折られたりして、互いにもつれて接触または結合して形成されるため、内部に気孔を有し、かつ機械的に堅固であり、繊維的特性によって可撓性を有する。

【0035】

金属繊維10は、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン及び銅、またはそれらの合金のうちいずれか一つ、またはそれらの組み合わせを含む。例えば、カソード（正極）の場合、金属繊維10は、高い電位領域で酸化されないアルミニウムまたはその合金が使われる。アノード（負極）の場合には、低い作動電位で電気化学的に不活性な銅、ステンレス鋼、ニッケルまたはそれらの合金が使われる。

【0036】

前述した金属は、例示的であり、各電極で酸化及び還元されずに安定した他の好適な金属材料が使われてもよい。また、必要に応じて、二つ以上の異なる種類の金属でそれぞれ形成され、熱処理または焼結のような更なる工程を通じて、それら間の金属間化合物を形成して、金属繊維の間に化学的結合が達成されるということは前述した通りである。

【0037】

前述した金属繊維10により形成される前記導電性ネットワーク内に、電気的活物質20が束縛される。電気的活物質20が、前記導電性ネットワークに強く束縛されるように、金属繊維10が形成する導電性ネットワーク内の気孔のサイズ及び気孔率は、適宜調節される。前記気孔のサイズ及び気孔率の調節は、金属繊維10の全体の電極構造体100内で、電気的活物質20との混合重量比を調節することによって行われる。

【0038】

一部の実施形態において、電極構造体100内の金属繊維10の混合重量比は、金属繊維10の本数または長さを増加させることによって調節される。または、電極構造体100内の気孔のサイズ及び気孔率は、後述するように、金属繊維10の可塑性を用いて、金属繊維10と電気的活物質20の混合物を、ロールプレスのような加圧器を用いて、機械的に圧縮することで、適宜調節されることも可能である。前記圧縮工程を通じて、不織布

10

20

30

40

50

構造を有する前記導電性ネットワークは、機械的にさらに堅固になると共に、電気的活物質 20 が前記導電性ネットワークに強く束縛されるので、電極のエネルギー密度を向上させる。

【0039】

電気的活物質 20 は、 $0.1 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ の平均サイズを有する粒子である。電気的活物質 20 は、所定の範囲の粒度分布を有し、必要に応じて、これらの電気的活物質 20 は、分級工程を通じて粒度分布が制御される。一部の実施形態において、電気的活物質 20 は、 $0.1 \mu\text{m}$ ないし $15 \mu\text{m}$ の平均サイズを有する。前述したように、 $1 \mu\text{m}$ ないし $200 \mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有する金属繊維 10 により形成された導電性ネットワークを考慮すれば、これに束縛される微細化された電気的活物質 20 のサイズ s は、金属繊維 10 の厚さ d に対応することが望ましい。この場合、電気的活物質 20 は、導電性ネットワーク内によく束縛される。一部の実施形態において、金属繊維 10 の厚さ d に対する粒子状の電気的活物質 20 の平均サイズ s の比 s/d は、 0.01 ないし 10 である。前記比が 0.01 未満である場合、電解質 30 内に電気的活物質 20 が脱落しやすく、前記比が 10 以上である場合、導電性ネットワークによる体積膨張の緩和及び電気伝導性の改善の効果が低下する。

10

【0040】

電気的活物質 20 が粒子状に微細化されることで、電池の酸化/還元サイクル時に発生する電気的活物質、特にアノード用の電気的活物質の応力変化による電池の劣化が抑制されたり低下する。また、粒子状の電気的活物質 20 の間に金属繊維 10 が通過するので、電極構造体 100, 200, 300 は、酸化還元反応による機械的な応力の発生を吸収し、これによる充放電の不可逆性を緩和させて、電池の使用による容量の減少を抑制できる。また、充放電時に発生する熱をよく分散させるので、充放電回数が増加しても、劣化による容量の減少を抑制できる。

20

【0041】

具体的に、代表的な二次電池である Li イオン電池の場合、高容量のアノードを構成する電気的活物質によって、リチウム化反応時に 100% 以上の体積膨張を経る。この場合、充放電による電気化学的サイクルの間、アノードでは、その膨張と収縮が繰り返して、アノードの割れをもたらす。集電体上に活物質がコーティングされた従来の電極構造では、前記割れによって、電気的活物質が集電体とそれ以上電気的接触を行わなくなり、電気的活物質間の電気伝導度が減少して、容量が急激に減少し、不可逆性が増加し、安定性問題をもたらす。

30

【0042】

しかし、電極構造体 100, 200, 300 では、前記導電性ネットワークが集電体と同じ役割を行い、金属繊維 10 と電気的活物質 20 とにより形成された気孔は、充放電による電気的活物質 20 の体積変化を緩衝して、電気的活物質 20 で割れが生じないだけでなく、粒子状の電気的活物質 20 が依然として金属繊維 10 に束縛されているので、電気的活物質 20 が互いに分離されて発生する電気伝導度の減少問題が解決され、これによって、電池の充放電の可逆性が向上する。

【0043】

最近、電池の充放電時のアノードの体積変化による電極の割れに対応するために、体積変化と割れメカニズムに不十分に脆弱なナノスケール構造、例えば、ナノワイヤー、ナノチューブまたはナノロードのような電極構造が提案されているが、それらの構造は、本質的に容量の低い電池構造に応用するのに適しているだけであるので、大きい体積を要する高容量電池に適用しがたいだけでなく、その製造時に触媒反応など複雑な製造工程が要求される。また、ナノスケールの電極に、電気的活物質を塗布するために、真空蒸着工程のような困難な工程が伴われる。しかし、本発明の実施形態によれば、前述したナノ構造に比べて、スケールの変化が容易であるので、小型電池だけでなく、体積が比較的大きい高容量及び中大型電池を提供でき、後述するような積層工程または混合工程を通じて、低コストで様々な形態及び機能を有する電池を製造できるというメリットがある。

40

50

【 0 0 4 4 】

前記導電性ネットワーク内に束縛される粒子状の電気的活物質 20 は、電極構造体の極性、及び一次電池であるか二次電池であるかによって適宜選択される。例えば、カソード用の電気的活物質は、リチウム、ニッケル、コバルト、クロム、マグネシウム、ストロンチウム、バナジウム、ランタン、セリウム、鉄、カドミウム、鉛、チタン、モリブデン、またはマンガンを含む二成分系以上の酸化物、リン酸塩、硫化物、フッ化物、またはそれらの組み合わせから選択される。しかし、これは例示的であり、前記カソード用の電気的活物質は、他のカルコゲン化合物で形成されてもよい。望ましくは、カソード用の電気的活物質は、リチウム二次電池用に適しているコバルト、銅、ニッケル、マンガン、チタン及びモリブデンのうち少なくとも二つ以上を含み、O、F、S、P及びそれらの組み合わせからなる群から選択された少なくとも一つ以上の非金属元素を含む、例えば、 $Li[Ni, Mn, Co]O_2$ のような三成分系以上の化合物である。

10

【 0 0 4 5 】

アノード用の電気的活物質は、例えば、低結晶性炭素または高結晶性炭素のような炭素系材料である。前記低結晶性炭素は、例えば、軟化炭素または硬化炭素である。前記高結晶性炭素は、例えば、天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、液晶ピッチ系炭素繊維、炭素微小球体、中間相ピッチ、石油または石炭系コークスのような高温焼成炭素である。これは例示的であり、ダイヤモンド類及びカービン類の他の炭素系材料が適用されてもよい。

【 0 0 4 6 】

他の実施形態において、前記に例示された炭素系材料の代わりに、またはこれらと共に、前記アノード用の電気的活物質は、非炭素系活物質として、NaS電池に適しているナトリウム、または他の酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化物、セレン化物及びテルル化物のうち少なくともいずれか一つを含んでもよい。または、負極の高容量化のために、高いリチウムイオンの吸張及び放出能力を有するシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、亜鉛、アルミニウム、鉄及びカドミウムのような単原子系、それらの金属間化合物、または酸化物系材料のような非炭素系活物質が使われてもよい。

20

【 0 0 4 7 】

さらに他の実施形態において、前記導電性ネットワークが提供する電気的活物質の体積変化に対する緩衝性によって、次世代の高効率Liインターカレーション物質であるシリコン(Si)、ビスマス(Bi)、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)またはそれらの合金のような高容量の高い体積変化量を有する金属系、またはそれらの金属間化合物を含む電気的活物質が使われてもよい。

30

【 0 0 4 8 】

一部の実施形態においては、図1Bに示した電極構造体200のように、導電性ネットワークに粒子状の電気的活物質20が強く束縛されるように、結着材40が外添される。前記結着材は、例えば、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフッ化エチレン(PTFE)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリイミド、ポリウレタン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びエチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)のようなポリマー系材料である。必要に応じて、前記結着材は、導電性を有する他のポリマー系材料、石油ピッチ、コールタールであってもよい。本発明は、これらに限定されるものではなく、電解質に溶解されずに、電気化学的な環境下で所定の結合力を有しつつ安定性を有する材料であればよい。

40

【 0 0 4 9 】

結着材40a, 40bは、電気的活物質10と結着材40a, 40bの混合総量に対して、約0.5ないし5%の重量比で添加される。結着材40a, 40bは、製造工程の面で通常有機溶媒または水を分散媒体として使用するので、その乾燥のための時間がかかり、乾燥後にも電気的活物質に残留して、電池のサイクル特性を低下させる恐れがある。また、結着材40a, 40bは、不導体であるので、その使用は制限されることが望ましい

50

。本実施形態による電極構造体 200 内では、粒子状の電気的活物質 20 が導電性ネットワーク内に強く束縛されているので、結着材 40 の使用を最小化することができる。また、結着材 40 a , 40 b を使用する場合、前記導電性ネットワークの機械的な固定力によって、結着材 40 a , 40 b の使用を最小化することができる。

【0050】

このように、結着材 40 a , 40 b の使用が制限される場合、結着材 40 は、粒子状の電気的活物質 20 の間 40 a、及び電気的活物質 20 と金属繊維 10 との間 40 b に、点結着の形態で存在しており、前記点結着は、電極構造体 200 の内部抵抗の増加を最小化できるので望ましい。前記点結着を誘導するための様々な電極構造体の製造方法については、後述する。

10

【0051】

電気的活物質 20、特にカソード用の電気的活物質の場合、電極構造体 200 に、電気的活物質 20 及び前述した結着材 40 a , 40 b と共に、図 1 C に示したように導電材 50 がさらに外添される。導電材 50 は、電気的活物質 20 と均一に混合されて、電極構造体 200 内に提供される。導電材 50 は、電気的活物質 20 と導電材 50 の混合総量に対して、約 1 % ないし 15 % の重量比で添加される。

【0052】

導電材 50 は、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、超微細グラファイト粒子のようなファインカーボン、ナノ金属粒子ペースト、または ITO (indium tin oxide) ペーストまたは炭素ナノチューブのような比表面積が大きく、抵抗が低いナノ構造体であってもよい。本実施形態による電極構造体 200 では、活物質 20 に対応する微細サイズを有する金属繊維 10 が、導電材 50 と同じ役割を行うので、導電材 50 の添加による製造コストの上昇を抑制できるというメリットがある。

20

【0053】

他の実施形態として、図示していないが、前述した電極構造体内に、多孔性セラミック粒子がさらに外添されてもよい。前記多孔性セラミック粒子は、例えば、多孔性シリカを含む。前記多孔性セラミック粒子は、電極構造体 100 , 200 , 300 内への電解質液 30 の含浸を容易にする。

【0054】

前述したように、金属繊維 10 は、繊維的加工性だけでなく、金属の機械的強度、高い導電性及び熱的安定性を有するので、これを含む電極構造体は、向上した容量とエネルギー密度、改善された充放電効率を有する。前述した本発明のメリットから、当業者は、自動車の始動、照明及び点火 (starting, lighting and ignition; SLI) 用電池、または電気自動車及びハイブリッド自動車のような駆動用電池、またはグリーンエネルギーの保存のための固定型電池のような大容量、かつ高い充放電速度を要する電池分野において、前述した電極構造体が優秀な効果を有することを理解できるであろう。

30

【0055】

また、前記電極構造体が有する繊維的特徴、すなわち、可撓性によって、前記電極構造体を用いて、フレキシブル電池を提供できる。例えば、服及びカバンのようなフレキシブルな特性を有する製品に、前記電極構造体を含む電池を一体化させる。または、可撓性のディスプレイ基板の背面に、前記電極構造体を含む電池を提供できるので、電池が配置される場所及び空間の自由度が拡張される。

40

【0056】

図 2 は、本発明の一実施形態による電極構造体の製造方法を示すフローチャートであり、図 3 A ないし図 3 D は、図 2 のフローチャートによる結果物を順次に示す図面である。

【0057】

図 2 を参照すれば、前述した金属繊維を用意する (S100)。前記金属繊維は、所定の長さを有するようにセグメント化して、複数本である。一部の実施形態において、不織布構造の電極構造体を形成するために、前記金属繊維を、約 5 cm ないし 8 cm の長さを有するようにセグメント化してもよい。図 3 A に示すように、金属繊維 10 は、好適な支

50

持平面上にランダムに展開される。この場合、金属繊維 10 は、単層または数層ないし数百層の厚さに積層され、これによって、第 1 繊維層 10L₁ が提供される。

【0058】

一部の実施形態において、ランダムに展開された金属繊維 10 を棒で打つことで、金属繊維 10 が変形可能である。このような変形により、金属繊維 10 は、互いにもつれて、不織布構造を形成する。第 1 繊維層 10L₁ 内の金属繊維 10 は、互いに物理的接触を行って、多少粗い導電性ネットワークを形成する。選択的には、好適な熱処理を通じて、金属繊維 10 の間に化学的結合を確保することもできる。この場合、前記熱処理は、例えば、100 ないし 1200 で行われる。

【0059】

一部の実施形態において、金属繊維 10 に、結着材を用いて、電気的活物質を均一にプリコーティングすることもできる。このために、微細化された電気的活物質粒子及び結着材の混合組成物を、好適な溶媒を用いて分散させた後、その結果物内に金属繊維 10 を浸漬させ、乾燥工程を通じて、前記溶媒を除去することで、前記電気的活物質がコーティングされた金属繊維が得られる。プリコーティングされる電気的活物質は、導電性ネットワーク内に浸湿される電気的活物質 20 と同一であるか、または化学的親和度を有する他の種類の活物質である。または、電解液による金属繊維 10 の侵食を防止するために、前記プリコーティング層は、耐食性のある他の金属または金属酸化物コーティング体を含んでもよい。

【0060】

次いで、電池反応を行う電気的活物質を含む粒子組成物を用意する (S200)。前記電気的活物質は、粒子状であり、電気的活物質 20 は、前述したように、0.1 μm ないし 100 μm のサイズを有する粒子である。前記粒子組成物内には、電気的活物質以外に、結着材、導電材及び多孔性セラミック粒子から選択されたいずれか一つ、または二つ以上の組み合わせから選択された外添剤が含まれる。

【0061】

前記粒子組成物内に、前記外添剤として、結着材、導電材及び多孔性セラミック粒子のうち少なくともいずれか一つがさらに含まれる場合、前記粒子組成物は、次のような乾式ミキシング工程により提供される。例えば、まず、粒子状の電気的活物質と、所定量の導電材粒子とを、ミキサーを用いて高速回転させ、中間混合粒子組成物を形成する。この後、前記乾式中間混合組成物に、固形の結着材粒子を添加した後、ミキサーを用いて高速回転させ、前記粒子組成物を完成する。このように、ミキシング工程により得られる前記中間混合粒子組成物と、最終的な前記粒子組成物は、溶媒に依存せずに混合された無溶媒の乾式粉体である。

【0062】

他の実施形態として、まず、結着材粒子を電気的活物質と共にミキサーに投入し、高速回転させ、中間混合粒子組成物を形成する。この後、前記中間混合粒子組成物に導電材を添加した後、再び混合して、前記粒子組成物が提供されてもよい。さらに他の実施形態として、結着材粒子と導電材粒子とを同時に電気的活物質に添加し、ミキサーを用いて高速回転させ、前記粒子組成物を形成してもよい。同様に、この場合にも、得られる前記中間混合粒子組成物と、最終的な前記粒子組成物は、いずれも無溶媒の乾式粉体である。

【0063】

前記多孔性セラミック粒子が、前記粒子組成物に外添される場合には、前記多孔性セラミック粒子は、他の材料、すなわち、結着材粒子及び導電材のうちいずれか一つと共に、または別途に電気的活物質粒子と混合される。例えば、電気的活物質粒子、結着材粒子及び導電材粒子を混合して、中間混合粒子組成物を形成した後、その結果物に、前記多孔性セラミック粒子をさらに外添して混合し、最終の粒子組成物を形成する。この場合にも、最終的に得られる粒子組成物は、無溶媒の乾式粉体である。

【0064】

前述した実施形態において、結着材は、粒子状に提供される。しかし、他の実施形態に

10

20

30

40

50

において、選択的には、前記結着材は、金属繊維、導電材粒子、または多孔性セラミック粒子のうち少なくともいずれか一つの表面上にプリコーティングされて提供されてもよい。このために、前記結着材が溶解または分散された溶液内に、金属繊維を浸漬させ、所定の時間が経過後、前記金属繊維を再び取り出して、乾燥器などを用いて前記溶媒を乾燥させることで、結着材がプリコーティングされた金属繊維が得られる。他の実施形態において、前記結着材が溶解または分散された溶液内に、金属繊維を浸漬させた後、前記溶液を攪拌しつつ溶媒を乾燥させ、結着材がプリコーティングされた金属繊維が得られてもよい。

【0065】

同様に、結着材が溶解または分散された溶液内に、前記導電材粒子及び多孔性セラミック粒子のうちいずれか一つまたは全てを入れ、前記溶液を攪拌しつつ前記溶媒を乾燥させ、結着材が表面上にプリコーティングされた導電材粒子及び/または多孔性セラミック粒子が得られる。これらの実施形態において、結着材をプリコーティングして使用するので、溶媒内で結着材と活物質とを大量に混ぜて、スラリーを作る従来の製造工程に比べて、環境への負荷が少ない。

【0066】

前述したように、前記結着材が、金属繊維、導電材粒子または多孔性セラミック粒子の表面上にプリコーティングされる場合、前述した粒子組成物の形成工程で、結着材粒子を外添する工程が省略されてもよい。このように、結着材が、金属繊維、導電材粒子または多孔性セラミック粒子のような外添剤にプリコーティングされて提供されれば、全体の電極組成物内で結着材の分布状態と含量とを合理的に制限することができる。一方、電気的活物質粒子上に、結着材をプリコーティングする試みを行ってもよいが、後述する圧着工程で、結着材が熔融される低い温度で加熱するだけでは、前記点結着を誘導できず、前記結着材の添加量が増加して、電池の電気的性能が劣化する。したがって、前記プリコーティング工程は、望ましくは、金属繊維、導電材粒子または多孔性セラミック粒子の表面上のみで行われ、電気的活物質粒子にはプリコーティングされない。

【0067】

後述するように、本電極の形成工程は、結着材が熔融される比較的低温、例えば、50ないし400、望ましくは、150ないし300で行われるので、前記結着材は、プリコーティングされた位置に大体に維持され、電極の製造工程の間に供給される若干の熱により、膨潤及び収縮過程を経つつ、図1Bに示すように、金属繊維10と電気的活物質20との間に、電気的活物質20と導電材50との間に、さらに電気的活物質20の間に、点結着40a, 40bを誘導する。前記結着材は、リチウムイオン伝導性を表す以外には、電気的特性に寄与するものではないので、電極構造体内で、その適用を最小化することが望ましいことは前述した通りである。

【0068】

前記粒子組成物を形成した後(S200)、前記金属繊維と、前記粒子組成物とを混合する(S300)。金属繊維10が第1繊維層10L₁の形態、望ましくは、金属不織布の形態で提供された場合、図3Bに示すように、前記粒子組成物を第1繊維層10L₁上に振り掛けることで、前記金属繊維と、前記粒子組成物とを混合する。図3Bに示した結果物は、粒子組成物20Lが第1繊維層10L₁の内部を浸湿してからあふれ、第1繊維層10L₁上に粒子組成物が残留することを示す。図3Bに示した結果物は、例示的であり、本発明は、これに制限されるものではない。例えば、前記粒子組成物は、第1繊維層10L₁内に完全に浸湿された量ほど混合されてもよい。

【0069】

一部の実施形態において、第1繊維層10L₁の上部側から、前記粒子組成物を振り掛けた後、それをひっくり返して露出される第1繊維層10L₁の底部側にも、前記粒子組成物をさらに振り掛け、第1繊維層10L₁に浸湿される粒子組成物の均一度を向上させる。必要に応じて、前記混合工程S300の間、金属繊維間の気孔の間に、前記粒子組成物が均一に浸湿されることを促進するために、好適な周波数と強度とを有する振動が印加されてもよい。

10

20

30

40

50

【0070】

一部の実施形態において、前記結果物上に、図3Cに示すように、第2繊維層 $10L_2$ がさらに提供される。第2繊維層 $10L_2$ は、例えば、第1繊維層 $10L_1$ と類似した方法で形成される。第2繊維層 $10L_2$ の厚さは、単層または数層ないし数百層の大きさを有する。ランダムに展開された金属繊維10を棒で打つことで、金属繊維10が変形可能である。これにより、金属繊維10は、互いにもつれて、不織布構造を形成する。

【0071】

一部の実施形態において、図3Aないし図3Cを参照して、前述した工程が繰り返して行われる。例えば、図3Dに示すように、複数の繊維層 $10L_1$ 、 $10L_2$ 、 $10L_3$ を形成する工程と、これらの繊維層に電気的活物質を混合して、電気的活物質層 $20L_1$ 、 $20L_2$ を形成する工程は、複数回交差して行われてもよい。図3Dでは、三層の繊維層 $10L_1$ 、 $10L_2$ 、 $10L_3$ と、二層の電気的活物質層 $20L_1$ 、 $20L_2$ とが交差して積層されたことを示しているが、これは例示的であり、本発明は、これに制限されるものではない。例えば、図3Cに示すように、二層の繊維層と、一層の電気的活物質層とが交差して積層されてもよいし、四層以上の繊維層と、三層以上の電気的活物質層とが交差して積層されてもよい。

10

【0072】

再び図3Dを参照すれば、前記混合工程S300が完了すれば、前記金属繊維と前記粒子組成物とが混合された構造体400を圧着する(S400)。前記圧着工程S400により、構造体400は、所定の厚さを有する板状の構造を有する。前記圧着工程S400は、ロールプレスをを用いて行われ、電極の容量密度を高め、導電性ネットワークと電気的活物質との接着性を向上させる。

20

【0073】

必要に応じて、例えば、前記結果物内に、結着材粒子またはプリコーティングされた結着材が含有されている場合、前記圧着工程S400の間、前記結果物に、前記結着材を溶融させるためのエネルギーを印加する。前記エネルギーは、熱及び/または紫外線照射である。前記エネルギーは、結着材の種類によって、適宜選択されるが、通常加熱工程は、比較的低温、例えば、50ないし400、望ましくは、150ないし300で行われる。

【0074】

前記圧着工程S400は、構造体400の表面を、矢印の方向に加圧して圧着する。これによって隣接する繊維層、例えば、第1繊維層 $10L_1$ と第2繊維層 $10L_2$ 、第2繊維層 $10L_2$ と第2繊維層 $10L_3$ に属する金属繊維が、他の層の繊維と互いにもつれて、物理的接触を行うことで、構造体400の全体積にわたって導電性ネットワークが形成される。

30

【0075】

金属ホイルの集電体を用いた従来の電極の製造方法とは異なり、図2ないし図3Dを参照して前述した電極構造体の製造方法では、粒子組成物が無溶媒の乾式粉体状に混合されるだけであり、スラリー状に提供されない。すなわち、前述した実施形態において、電気的活物質は、金属繊維の導電性ネットワーク内に溶媒なしに乾燥した粒子状に浸湿される。

40

【0076】

これによって、本発明の実施形態によれば、結着材のプリコーティング過程を除いては、水または有機溶媒のような溶媒が使われていないので、環境への負荷が少ない。また、導電性ネットワーク内に、粒子組成物を浸湿した後、スラリー内の溶媒を除去するための別途の乾燥工程が不要であるという点で、工程の単純化、生産性の向上及び設備の単純化を図ることができる。また、スラリーに適用される結着材用溶媒が、電気的活物質に残留する場合、電気的活物質が劣化するので、前述した無溶媒の乾式粉体を用いた混合工程は、歩留まりを改善する。

【0077】

50

図4A及び図4Bは、本発明の他の実施形態による電極構造体400A, 400Bを示す断面図である。

【0078】

図4A及び図4Bを参照すれば、前述した製造方法を通じて得られた不織布構造の電極構造体100, 200の一面に、導電層CLが提供される。不織布構造の電極構造体100, 200内の金属繊維は、集電体として機能できるので、導電層CLは、電池の組立のためのタップとして応用される。

【0079】

導電層CLは、図4Aに示すように、導電性接着層AL、例えば、金属ペーストを用いて、不織布構造の電極構造体100に接着される。または、導電層CLは、図4Bに示すように、不織布構造の電極構造体200と導電層CLの化学結合、あるいは固溶による反応層またはボンディング層BLにより、電極構造体200に結合されてもよい。導電層CLは、ステンレス鋼、アルミニウム及び銅のような薄い金属箔である。

10

【0080】

図5Aは、本発明の一実施形態による電極構造体を用いた電池1000を示す分解図であり、図5Bは、電極構造体の積層方法を概略的に示す断面図である。

【0081】

図5Aを参照すれば、電池1000は、一般的な円筒形電池である。電池の反応面積を増大させるために、前述したカソード及びアノードとなる相異なる極性の電極構造体100a, 100bは、交差して互いに巻く構造を有する。電極構造体100a, 100bの一端部には、導電層CL(図4A及び図4B)のようなタップ100Tがそれぞれ結合される。

20

【0082】

図5Aと図5Bとを参照すれば、相異なる極性の電極構造体100a, 100b間の絶縁のために、電極構造体100a, 100bの間に、分離膜500が配置される。これらの相異なる極性の電極構造体100a, 100bのうち少なくとも一方または両方に、従来の金属ホイルのような集電体がコーティングされなければ、充放電時のこれらの電極構造体100a, 100b間のイオン交換は、双方向に行われる。例えば、リチウムイオン電池において、第1電極構造体100aが負極であり、第2電極構造体100bが正極であり、正極構造体100bに、従来の集電体が適用されなければ、隣接する一对の負極構造体100aは、その間にある正極構造体100bを共有することができる。これによって、電池1000の放電が行われる間、負極構造体100aのリチウムイオンは、矢印A1, A2で示したように、正極構造体100bの両方の表面にいずれも移動しつつ、エネルギーを放出する。充電の場合にも、リチウムイオンは、双方向にいずれも移動しつつ、電池の化学反応に寄与する。

30

【0083】

金属ホイルの集電体と、その上に電気的活物質がコーティングされた従来の電極構造体は、電気的活物質層が厚いほど、電気容量の減少現象が現れる。しかし、図5Bに示した構造では、正極集電体の厚さが厚くても、例えば、従来の電極構造が有する電気的活物質層の厚さよりも二倍の厚さを有しても、電池は、同等のまたはさらに大きい電気容量を有する。また、使われる分離膜の個数は、従来の電極を使用した場合に比べて減少させることができるので、エネルギー密度の高い電池を提供できるというメリットがある。

40

【0084】

このような電池に適用される分離膜500は、例えば、ポリマー系微細多孔膜、織布、不織布、セラミック、真性固体高分子電解質膜、ゲル固体高分子電解質膜またはそれらの組み合わせである。前記真性固体高分子電解質膜は、例えば、直鎖ポリマー材料または橋ポリマー材料を含む。前記ゲル高分子電解質膜は、例えば、塩を含む可塑剤含有ポリマー、フィラー含有ポリマー、または純粋なポリマーのうちいずれか一つまたはそれらの組み合わせである。前記固体電解質層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンオキ

50

サイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブタジエン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ナイロン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、及びポリビニルアルコールのうちいずれか一つまたはそれらの組み合わせからなる高分子マトリックス、添加剤及び電解液を含む。前述した分離膜500に関して列挙した材料は、例示的であり、分離膜500として、形状の変化が容易であり、機械的強度に優れるので、電極構造体100a, 100bが変形されても、破れたり、裂けることがない任意の好適な電子絶縁性を有し、かつ優秀なイオン伝導性を有する材料が選択される。

10

【0085】

分離膜500は、単層膜または多層膜であり、前記多層膜は、同一単層膜の積層体であってもよいし、異なる材料で形成された単層膜の積層体であってもよい。例えば、前記積層体は、ポリオレフィンのような高分子電解質膜の表面に、セラミックコーティング膜を含む構造を有する。分離膜500の厚さは、耐久性、ショットダウン機能及び電池の安全性を考慮すれば、10 μ mないし300 μ mであり、望ましくは、10 μ mないし40 μ mであり、より望ましくは、10 μ mないし25 μ mである。

【0086】

20

電池1000は、電極構造体100a, 100bにそれぞれ結合された導電タップ100Tを通じて、外部電極端子600, 700に電氣的に連結される。ハウジング900内では、水酸化カリウム(KOH)、臭化カリウム(KBr)、塩化カリウム(KCl)、塩化亜鉛(ZnCl₂)及び硫酸(H₂SO₄)のような塩を含む好適な水系電解液が、電極構造体100a, 100b及び/または分離膜500に吸湿されて、電池1000が完成される。図示していないが、電池1000の使用中の安定性及び/または電力供給特性を制御するための好適な電池運用システムがさらに結合されてもよい。

【0087】

前述した金属繊維で形成された電極構造体は、その繊維的特性によって、形状の変化が容易であり、活物質層と導電性ネットワークとが電極構造体の全体積内で実質的に均一に混合されているので、電池の容量調節のために厚さを増大させても、金属ホイル上に活物質層をコーティングして得られる従来の電池構造で表れる電池性能に劣化がなく、その体積が多様に選択されることを理解できるであろう。

30

【0088】

また、繊維状の電極構造体が有する成形の容易性によって、図5に示したような巻取りタイプ以外に、積み、曲げ及び巻きのような方法により三次元的に変形可能であり、前述した円筒形電池でない角型、ポーチ型または服、かばんのような繊維製品と一体化される様々な体積と形状を有する。また、前述した電極構造体は、一つの電池でカソードとアノードのうちいずれか一方または両方に適用されることを理解しなければならない。

【0089】

40

以上で説明した本発明は、前述した実施形態及び添付された図面に限定されず、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で、色々な置換、変形及び変更が可能であるということは、当業者にとって明らかである。

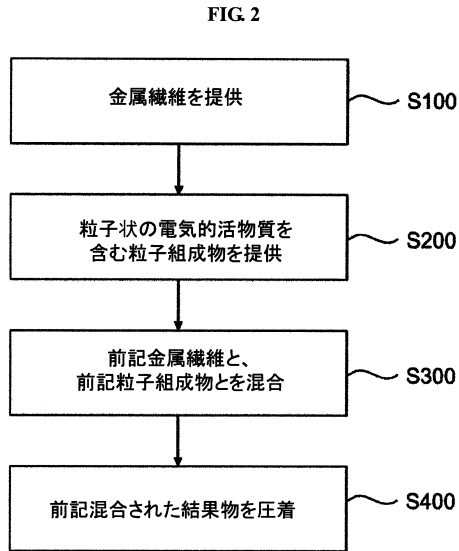
【産業上の利用可能性】**【0090】**

本発明によれば、金属の優秀な電氣的、機械的及び熱的特性を有し、かつ繊維の柔軟性及び組織性を兼備する金属繊維を使用することで、集電構造と電氣的活物質との間の接触抵抗の減少及び接触面積の増大という効果によって、エネルギー密度が向上し、充放電速度

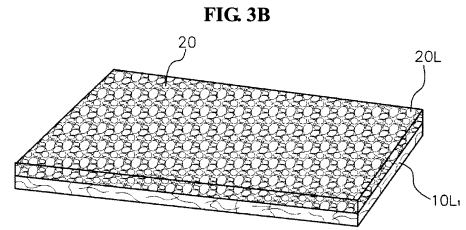
、充放電効率及びサイクル特性が向上した電池を提供することができる。

50

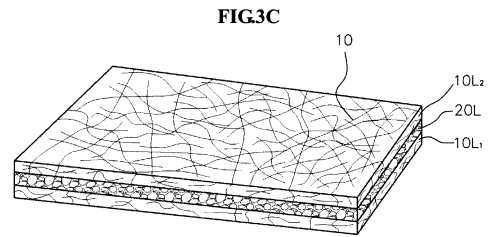
【図2】



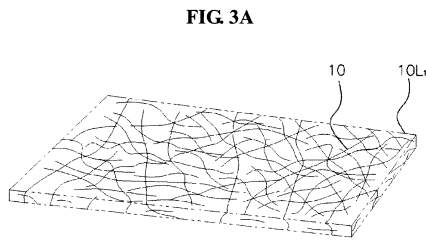
【図3B】



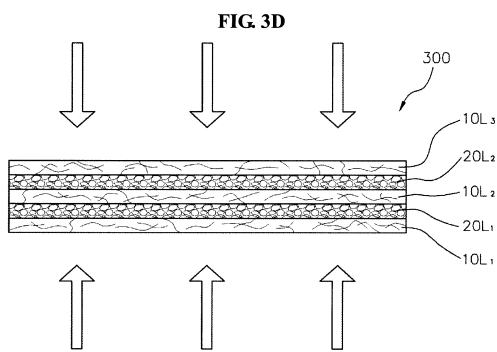
【図3C】



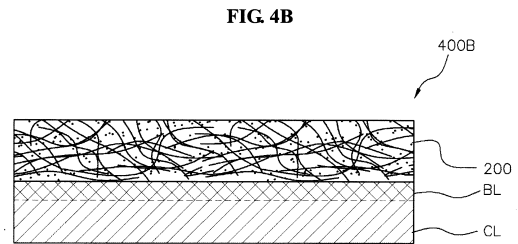
【図3A】



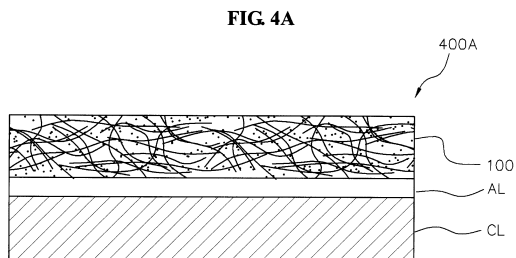
【図3D】



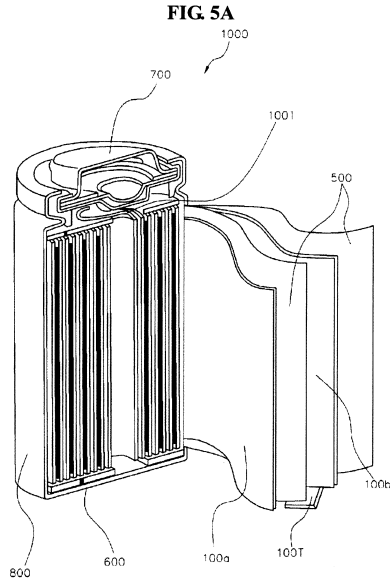
【図4B】



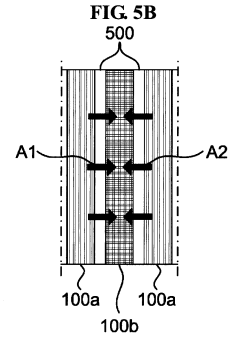
【図4A】



【 5 A 】



【 5 B 】



フロントページの続き

(72)発明者 キム チョルファン

大韓民国 302-765 テジョン ソ-グ タンバン-ドン ケナリ アパート 103-1
102

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2011-014409(JP,A)

特開2003-308831(JP,A)

特開2010-097751(JP,A)

特開2009-212113(JP,A)

特開2006-196404(JP,A)

特開2007-141605(JP,A)

特開昭61-110966(JP,A)

特開2009-206079(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62