



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0143038
(43) 공개일자 2013년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/80 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01G 11/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2013-7010434
(22) 출원일자(국제) 2012년02월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년04월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/053397
(87) 국제공개번호 WO 2012/111665
국제공개일자 2012년08월23일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-032854 2011년02월18일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
스미토모덴키고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 주오구 기타하마 4쵸메
5반33고
도야마 스미토모 덴코우 가부시킴이샤
일본 934-0031 도야마 이미즈시 나고노에 10-2
(72) 발명자
호소에 아키히사
일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키고교가부시킴이샤 오사
카세이사쿠쇼나이
오쿠노 카즈키
일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키고교가부시킴이샤 오사
카세이사쿠쇼나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

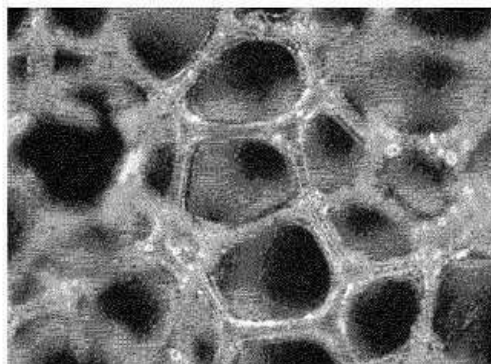
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체, 당해 알루미늄 다공체를 이용한 전극, 그리고 당해 전극을 이용한 전지, 커패시터 및, 리튬 이온 커패시터

(57) 요약

본 발명은, 비수 전해질 전지용 전극 및 커패시터용 전극에 이용하는 데에 적합한 시트 형상의 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체 및, 이것을 이용한 전극, 커패시터를 제공하는 것을 목적으로 한다. 이러한 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체는, 시트 형상의 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체에 활물질을 효율 좋게 충전(充填; filling)하기 위해 알루미늄 다공체의 두께 방향의 압축 강도를 0.2MPa 이상으로 하고, 알루미늄 다공체를 형성하는 골격의 표면 거칠기(Ra)를 0.5 μ m 이상 10 μ m 이하로 하고, 알루미늄 다공체의 평균 셀 지름을 50 μ m 이상 800 μ m 이하로 했다.

대 표 도 - 도7



(72) 발명자

오타 하지메

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사
카세이사쿠쇼나이

기무라 쿄우타로우

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사
카세이사쿠쇼나이

고토 켄고

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사
카세이사쿠쇼나이

사카이다 히데아키

일본국 오사카후 오사카시 코노하나쿠 시마야 1쵸
메 1반 3고 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사
카세이사쿠쇼나이

니시무라 준이치

일본국 토야마켄 이미즈시 나고노에 10반지 2 토
야마 스미토모 덴코우 가부시킴가이샤나이

(30) 우선권주장

JP-P-2011-111039 2011년05월18일 일본(JP)

JP-P-2011-279172 2011년12월21일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

시트 형상의 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체로서, 두께 방향의 압축 강도가 0.2MPa 이상인 것을 특징으로 하는 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 다공체를 형성하는 골격의 표면 거칠기(Ra)가 0.5 μ m 이상 10 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알루미늄 다공체의 평균 셀 지름이 50 μ m 이상 800 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 평균 셀 지름이 200 μ m 이상 500 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체에 활물질이 충전(充填; filling)되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

제5항에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 전지.

청구항 7

제5항에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해액을 이용한 커패시터.

청구항 8

제5항에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해액을 이용한 리튬 이온 커패시터.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수 전해질 전지(리튬 전지 등) 및 비수 전해액을 이용한 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등 용(用)의 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3차원 그물코 구조를 갖는 금속 다공체는, 각종 필터, 촉매 담체, 전지용 전극 등 다방면으로 이용되고 있다. 예를 들면 3차원 그물코 형상 니켈 다공체(이하 「니켈 다공체」라고 함)로 이루어지는 셀멧(Celmet)(스미토모 덴키 코교(주) 제조: 등록상표)이 니켈 수소 전지나 니켈 카드뮴 전지 등의 전지의 전극 재료로서 사용되고 있다. 셀멧은 연통 기공(continuous pore)을 갖는 금속 다공체이며, 금속 부식포 등 다른 다공체에 비해 기공률이 높다(90% 이상)는 특징이 있다. 이것은 발포 우레탄 등의 연통 기공을 갖는 다공질 수지 성형체의 골격 표면에 니켈층을 형성한 후, 열처리하여 수지 성형체를 분해하고, 추가로 니켈을 환원 처리함으로써 얻어진다.

니켈층의 형성은, 수지 성형체의 골격 표면에 카본 분말 등을 도포하여 도전화 처리한 후, 전기 도금에 의해 니켈을 석출시킴으로써 행해진다.

[0003] 한편, 니켈과 동일하게 알루미늄도 도전성, 내부식성, 경량 등의 우수한 특징이 있으며, 전지 용도에서는 예를 들면, 리튬 전지의 정극으로서, 알루미늄박의 표면에 코발트산 리튬 등의 활물질을 도포한 것이 사용되고 있다. 그리고 정극의 용량을 향상시키기 위해서는, 알루미늄의 표면적을 크게 한 3차원 그물코 형상 알루미늄 다공체(이하 「알루미늄 다공체」라고 함)를 이용하여, 알루미늄 내부에도 활물질을 충전(充填; filling)하는 것을 생각할 수 있다. 이와 같이 하면 전극을 두껍게 해도 활물질을 이용할 수 있어, 단위 면적당의 활물질 이용률이 향상되기 때문이다.

[0004] 알루미늄 다공체의 제조 방법으로서, 특허문헌 1에는, 내부 연통 공간을 갖는 3차원 그물 형상의 플라스틱 기체(基體)에 아크 이온 플레이팅법에 의해 알루미늄의 증착 처리를 행하여, 2~20 μ m의 금속 알루미늄층을 형성하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 이 방법에 의하면, 2~20 μ m의 두께의 알루미늄 다공체가 얻어진다고 되어 있지만, 기상법에 따르기 때문에 대면적으로의 제조는 곤란하고, 기체의 두께나 기공률에 따라서는 내부까지 균일한 층의 형성이 어렵다. 또한 알루미늄층의 형성 속도가 느리다거나, 설비가 고가인 점 등에 의해 제조 비용이 증대하는 등의 문제점이 있다. 또한, 후막(thick film)을 형성하는 경우에는, 막에 균열이 발생하거나 알루미늄의 탈락이 발생하거나 할 우려가 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 3차원 그물코 형상 구조를 갖는 발포 수지 성형체의 골격에 알루미늄의 융점 이하에서 공정 합금(eutectic alloy)을 형성하는 금속(구리 등)에 의한 피막을 형성한 후, 알루미늄 페이스트를 도포하고, 비산화성 분위기하에서 550℃ 이상 750℃ 이하의 온도에서 열처리를 함으로써 유기 성분(발포 수지)의 소실 및 알루미늄 분말의 소결을 행하여, 알루미늄 다공체를 얻는 방법이 기재되어 있다.

[0007] 그러나, 이 방법에 의하면 알루미늄과 공정 합금을 형성하는 층이 생겨버려, 순도가 높은 알루미늄층을 형성할 수 없다.

[0008] 다른 방법으로서, 알루미늄 도금을 3차원 그물코 형상 구조를 갖는 발포 수지 성형체에 행하는 것을 생각할 수 있다. 알루미늄의 전기 도금 방법 자체는 알려져 있지만, 알루미늄의 도금은, 알루미늄의 산소에 대한 친화력이 크고, 전위가 수소보다 낮기 때문에 수용액계의 도금욕(plating bath)으로 전기 도금을 행하는 것이 곤란하다. 이 때문에, 종래부터 알루미늄의 전기 도금은 비수용액계의 도금욕으로 검토가 행해지고 있다. 예를 들면, 금속 표면의 산화 방지 등의 목적으로 알루미늄을 도금하는 기술로서, 특허문헌 3에는 오늄 할로겐화물과 알루미늄 할로겐화물을 혼합 용융한 저융점 조성물을 도금욕으로서 이용하고, 욕 중의 수분량을 2질량% 이하로 유지하면서 음극에 알루미늄을 석출시키는 것을 특징으로 하는 전기 알루미늄 도금 방법이 개시되어 있다.

[0009] 그러나, 알루미늄의 전기 도금에 대해서는 금속 표면으로의 도금이 가능할 뿐이며, 수지 성형체 표면으로의 전기 도금, 특히 3차원 그물코 구조를 갖는 수지 성형체의 표면에 전기 도금하는 방법은 알려져 있지 않았다.

[0010] 본 발명자들은 3차원 그물코 구조를 갖는 폴리우레탄제의 수지 성형체의 표면에 알루미늄의 전기 도금을 행하는 방법에 대해서 예의 검토한 결과, 적어도 표면이 도전화된 폴리우레탄제의 수지 성형체에, 알루미늄을 용융염욕(molten salt bath) 중에서 도금함으로써 도금이 가능한 것을 발견하여, 알루미늄 다공체의 제조 방법을 완성했다. 이 제조 방법에 의하면, 골격의 심(core)으로서 폴리우레탄제의 수지 성형체를 갖는 알루미늄 구조체가 얻어진다. 각종 필터나 촉매 담체 등의 용도에 따라서는, 이대로 수지와 금속의 복합체로서 사용해도 좋지만, 사용 환경의 제약 등으로부터, 수지가 없는 금속 구조체로서 이용하는 경우에는 수지를 제거하여 알루미늄 다공체로 할 필요가 있다.

[0011] 수지의 제거는, 유기 용매, 용융염, 또는 초임계수(supercritical water)에 의한 분해(용해), 가열 분해 등 임의의 방법으로 행할 수 있다.

[0012] 여기에서, 고온에서의 가열 분해 등의 방법은 간편하지만, 알루미늄의 산화를 수반한다. 알루미늄은 니켈 등과 상이하게, 일단 산화하면 환원 처리가 곤란하기 때문에, 예를 들면 전지 등의 전극 재료로서 사용하는 경우에는, 산화에 의해 도전성이 상실되는 점에서 이용할 수 없다. 그래서, 본 발명자들은 알루미늄의 산화가 일어나지 않게 하여 수지를 제거하는 방법으로서, 수지 성형체의 표면에 알루미늄층을 형성하여 이루어지는 알루미늄 구조체를 용융염에 침지한 상태에서, 당해 알루미늄층에 부(負)전위를 인가하면서 알루미늄의 융점 이하의 온도로 가열하고 수지 성형체를 열분해하여 제거함으로써 알루미늄 다공체를 제조하는 방법을 완성했다.

[0013] 그런데, 상기와 같이 하여 얻어진 알루미늄 다공체를 전극으로서 사용하기 위해서는, 알루미늄 다공체에 도 1에 나타내는 바와 같은 프로세스에서, 알루미늄 다공체에 리드선(lead wire)을 부착하여 집전체로 하고, 이 집전체로서의 알루미늄 다공체에 활물질을 충전하여, 압축, 절단 등의 처리를 행할 필요가 있지만, 알루미늄 다공체로부터 비수 전해질 전지 및 비수 전해액을 이용한 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등 용의 전극을 공업적으로 제조하기 위한 실용화 기술은 아직 알려져 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본특허공보 제3413662호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평8-170126호
(특허문헌 0003) 일본특허공보 제3202072호
(특허문헌 0004) 일본공개특허공보 소56-86459호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은, 비수 전해질 전지, 그리고 비수 전해액을 이용한 커패시터(이하, 단순히 「커패시터」라고 함) 및 리튬 이온 커패시터(이하, 단순히 「리튬 이온 커패시터」라고 함) 등 용의 전극의 집전체로서 이용할 수 있는 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 구성은 이하와 같다.
- [0017] (1) 시트 형상의 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체이고, 두께 방향의 압축 강도가 0.2MPa 이상인 것을 특징으로 하는 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.
- [0018] (2) 상기 알루미늄 다공체를 형성하는 골격의 표면 거칠기(Ra)가 0.5 μ m 이상 10 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.
- [0019] (3) 상기 알루미늄 다공체의 평균 셀 지름이 50 μ m 이상 800 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2)에 기재된 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.
- [0020] (4) 상기 평균 셀 지름이 200 μ m 이상 500 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 (3)에 기재된 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체.
- [0021] (5) (1) 내지 (4) 중 어느 것에 기재된 집전체용 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체에 활물질이 충전되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극.
- [0022] (6) (5)에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 전지.
- [0023] (7) (5)에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해액을 이용한 커패시터.
- [0024] (8) (5)에 기재된 전극을 이용한 것을 특징으로 하는 비수 전해액을 이용한 리튬 이온 커패시터.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 집전체용 알루미늄 다공체를 이용한 전극은 단위 체적당의 활물질이용률이 향상되어 고용량화를 실현할 수 있고, 또한 적층수를 줄일 수 있어 전극에 가공할 때의 가공 비용을 저감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 알루미늄 다공체로부터 전극 재료를 제조하기 위한 프로세스를 나타내는 도면이다.

- 도 2는 알루미늄 다공체의 단부(端部)를 압축하여 압축부를 형성하는 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 알루미늄 다공체의 중앙부를 압축하여 압축부를 형성하는 공정을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 알루미늄 다공체의 단부의 압축부에 탭 리드(tab lead)가 접합된 상태를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 알루미늄 다공체의 제조 공정을 나타내는 플로우도이다.
- 도 6은 알루미늄 다공체의 제조 공정을 설명하는 단면 개략도이다.
- 도 7은 폴리우레탄체의 수지 성형체의 구조를 나타내는 표면 확대 사진이다.
- 도 8은 도전성 도료에 의한 수지 성형체 표면의 연속 도전화 공정의 일 예를 설명하는 도면이다.
- 도 9는 용융염 도금에 의한 알루미늄 연속 도금 공정의 일 예를 설명하는 도면이다.
- 도 10은 알루미늄 다공체를 리튬 전지에 적용한 구조예를 나타내는 개략도이다.
- 도 11은 알루미늄 다공체를 커패시터에 적용한 구조예를 나타내는 개략도이다.
- 도 12는 알루미늄 다공체를 리튬 이온 커패시터에 적용한 구조예를 나타내는 개략도이다.
- 도 13은 알루미늄 다공체를 용융염 전지에 적용한 구조예를 나타내는 단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0028] 우선, 본 발명에 따른 알루미늄 다공체의 제조 방법에 대해서 서술한다. 이하에서는 폴리우레탄체의 수지 성형체의 표면에 알루미늄막을 형성하는 방법으로서 알루미늄 도금법을 적용하는 예를 대표예로서 적절히 도면을 참조하여 설명한다. 이하에서 참조하는 도면에서 동일한 번호가 붙여져 있는 부분은 동일 또는 그에 상응하는 부분이다. 또한, 본 발명은 이것에 한정되는 것이 아니고, 특허청구범위에 의해 나타나며, 특허청구범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0029] (알루미늄 구조체의 제조 공정)
- [0030] 도 5는, 알루미늄 구조체의 제조 공정을 나타내는 플로우도이다. 또한 도 6은, 플로우도에 대응하여 수지 성형체를 심재(core material)로 하여 알루미늄 도금막을 형성하는 모양을 개략적으로 나타낸 것이다. 양(兩) 도면을 참조하여 제조 공정 전체의 흐름을 설명한다. 우선 기체가 되는 수지 성형체의 준비(101)를 행한다. 도 6(a)는, 기체가 되는 수지 성형체의 예로서, 연통 기공을 갖는 수지 성형체의 표면을 확대시 한 확대 개략도이다. 수지 성형체(1)를 골격으로 하여 기공이 형성되어 있다. 다음으로 수지 성형체 표면의 도전화(102)를 행한다. 이 공정에 의해, 도 6(b)에 나타내는 바와 같이 수지 성형체(1)의 표면에는 얇게 도전체에 의한 도전층(2)이 형성된다.
- [0031] 계속해서 용융염 중에서의 알루미늄 도금(103)을 행하고, 도전층이 형성된 수지 성형체의 표면에 알루미늄 도금층(3)을 형성한다(도 6(c)). 이것으로, 수지 성형체를 기체로 하여 표면에 알루미늄 도금층(3)이 형성된 알루미늄 구조체가 얻어진다. 기체인 수지 성형체에 대해서는, 수지 성형체의 제거(104)를 행한다.
- [0032] 수지 성형체(1)를 분해 등 하여 소실시킴으로써 금속층만이 남은 알루미늄 구조체(다공체)를 얻을 수 있다(도 6(d)). 이하 각 공정에 대해서 순서대로 설명한다.
- [0033] (수지 성형체의 준비)
- [0034] 3차원 그물코 구조를 갖고 연통 기공을 갖는 수지 성형체를 준비한다. 수지 성형체의 소재는 임의의 수지를 선택할 수 있다. 폴리우레탄, 멜라민 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 발포 수지 성형체를 소재로서 예시할 수 있다. 발포 수지 성형체라고 표기했지만, 연속된 기공(연통 기공)을 갖는 것이면 임의의 형상의 수지 성형체를 선택할 수 있다. 예를 들면 섬유 형상의 수지를 엮어 부직포와 같은 형상을 갖는 것도 발포 수지 성형체를 대신하여 사용 가능하다. 발포 수지 성형체의 기공률은 80%~98%, 기공 지름은 50 μ m~500 μ m로 하는 것이 바람직하다. 발포 우레탄 및 발포 멜라민 수지는 기공률이 높고, 또한 기공의 연통성이 있음과 함께 열분해성도 우수하기 때문에 발포 수지 성형체로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0035] 발포 우레탄은 기공의 균일성이나 입수의 용이함 등의 점에서 바람직하고, 발포 우레탄은 기공 지름이 작은 것

이 얻어지는 점에서 바람직하다.

- [0036] 수지 성형체에는 발포체 제조 과정에서의 제포제(foaming agent)나 미반응 모노머 등의 잔류물이 있는 것이 많고, 세정 처리를 행하는 것이 후의 공정을 위해 바람직하다. 수지 성형체의 예로서, 발포 우레탄을 전(前)처리로서 세정 처리한 것을 도 7에 나타낸다. 수지 성형체가 골격으로서 3차원적으로 그물코를 구성함으로써, 전체로서 연속된 기공을 구성하고 있다. 발포 우레탄의 골격은 그의 연재 방향(extending direction)에 수직인 단면에 있어서 대략 삼각형 형상을 이루고 있다. 여기에서 기공률은, 다음 식으로 정의된다.
- [0037]
$$\text{기공률} = (1 - (\text{다공질재의 질량}[\text{g}] / (\text{다공질재의 체적}[\text{cm}^3] \times \text{소재 밀도}))) \times 100[\%]$$
- [0038] 또한, 기공 지름은, 수지 성형체 표면을 현미경 사진 등으로 확대하여, 1인치(25.4mm)당의 기공 수를 셀 수로 하여 계수(counting)하고, 평균 공경(pore diameter)=25.4mm/셀 수로 하여 평균적인 값을 구한다.
- [0039] (수지 성형체 표면의 도전화)
- [0040] 전해 도금을 행하기 위해, 발포 수지의 표면을 미리 도전화 처리한다. 수지 성형체의 표면에 도전성을 갖는 층을 형성할 수 있는 처리인 한 특별히 제한은 없으며, 니켈 등의 도전성 금속의 무전해 도금(electroless plating), 알루미늄 등의 증착 및 스퍼터, 또는 카본 등의 도전성 입자를 함유한 도전성 도료의 도포 등 임의의 방법을 선택할 수 있다.
- [0041] 도전화 처리의 예로서, 알루미늄의 스퍼터링 처리에 의해 도전화 처리하는 방법 및, 도전성 입자로서 카본을 이용하여 발포 수지의 표면을 도전화 처리하는 방법에 대해서 이하 서술한다.
- [0042] -알루미늄의 스퍼터링-
- [0043] 알루미늄을 이용한 스퍼터링 처리로서는, 알루미늄을 타겟으로 하는 한 한정적이지 않고, 상법(常法)에 따라 행하면 좋다. 예를 들면, 기관 홀더에 수지 성형체를 부착한 후, 불활성 가스를 도입하면서, 홀더와 타겟(알루미늄)과의 사이에 직류 전압을 인가함으로써, 이온화된 불활성 가스를 알루미늄에 충돌시켜, 튕겨 날아간 알루미늄 입자를 수지 성형체 표면에 퇴적함으로써 알루미늄의 스퍼터막을 형성한다. 또한, 스퍼터링 처리는 수지 성형체가 용해하지 않는 온도하에서 행하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 100~200℃ 정도, 바람직하게는 120~180℃ 정도로 행하면 좋다.
- [0044] -카본 도포-
- [0045] 도전성 도료로서의 카본 도료를 준비한다. 도전성 도료로서의 현탁액(suspension liquid)은, 바람직하게는, 카본 입자, 점결제(binder), 분산제 및 분산매를 포함한다. 도전성 입자의 도포를 균일하게 행하려면, 현탁액이 균일한 현탁 상태를 유지하고 있을 필요가 있다. 이 때문에, 현탁액은, 20℃~40℃로 유지되고 있는 것이 바람직하다. 그 이유는, 현탁액의 온도가 20℃ 미만인 경우, 균일한 현탁 상태가 흐트러져, 수지 성형체의 그물형상 구조를 이루는 골격의 표면에 점결제만이 집중하여 층을 형성하기 때문이다. 이 경우, 도포된 카본 입자의 층은 박리되기 쉬워, 강고하게 밀착된 금속 도금을 형성하기 어렵다. 한편, 현탁액의 온도가 40℃를 초과한 경우는, 분산제의 증발량이 크고, 도포 처리 시간의 경과와 함께 현탁액이 농축되어 카본의 도포량이 변동하기 쉽다. 또한, 카본 입자의 입경은, 0.01~5 μm 이고, 바람직하게는 0.01~0.5 μm 이다. 입경이 크면 수지 성형체의 공공(空孔)을 막히게 하거나, 평활한 도금을 저해하는 요인이 되고, 지나치게 작으면 충분한 도전성을 확보하는 것이 어려워진다.
- [0046] 수지 성형체로의 카본 입자의 도포는, 상기 현탁액에 대상이 되는 수지 성형체를 침지하여, 짜냄과 건조를 행함으로써 가능하다. 도 8은 실용상의 제조 공정의 일 예로서, 골격이 되는 띠 형상의 수지 성형체(띠 형상 수지)를 도전화하는 처리 장치의 구성예를 개략적으로 나타내는 도면이다. 도시와 같이 이 장치는, 띠 형상 수지(11)를 공급하는 서플라이 보빈(supply bobbin; 12)과, 도전성 도료의 현탁액(14)을 수용한 조(bath; 15)와, 조(15)의 상부에 배치된 1쌍의 스퀴즈 롤(squeezing roll; 17)과, 주행하는 띠 형상 수지(11)의 측방에 대하여 설치된 복수의 열풍 노즐(hot air nozzle; 16)과, 처리 후의 띠 형상 수지(11)를 권취(taking up)하는 권취 보빈(18)을 구비하고 있다. 또한, 띠 형상 수지(11)를 안내하기 위한 디플렉터 롤(deflector roll; 13)이 적절하게 배치되어 있다. 이상과 같이 구성된 장치에 있어서, 3차원 그물형상 구조를 갖는 띠 형상 수지(11)는, 서플라이 보빈(12)으로부터 되감아지고, 디플렉터 롤(13)에 의해 안내되어, 조(15) 내의 현탁액 내에 침지된다. 조(15) 내에서 현탁액(14)에 침지된 띠 형상 수지(11)는, 상방으로 방향을 바꾸어, 현탁액(14)의 액면 상방의 스퀴즈 롤(17)의 사이를 주행한다. 이때, 스퀴즈 롤(17)의 간격은, 띠 형상 수지(11)의 두께보다도 작아져 있으며, 띠 형상 수지(11)는 압축된다. 따라서, 띠 형상 수지(11)에 함침된 과잉의 현탁액은, 짜내어져 조(15)

내로 돌아간다.

[0047] 계속해서, 띠 형상 수지(11)는, 재차 주행 방향을 바꾼다. 여기에서, 복수의 노즐로 구성된 열풍 노즐(16)이 분사하는 열풍에 의해 현탁액의 분산매 등이 제거되어, 충분히 건조된 후에 띠 형상 수지(11)는 권취 보빈(18)에 권취된다. 또한, 열풍 노즐(16)이 분출하는 열풍의 온도는 40℃에서 80℃의 범위인 것이 바람직하다. 이상과 같은 장치를 이용하면, 자동적이고, 또한 연속적으로 도전화 처리를 실시할 수 있어, 눈막힘(clogging)이 없는 그물코 구조를 갖고, 그리고 균일한 도전층을 구비한 골격이 형성되기 때문에, 다음 공정의 금속 도금을 원활하게 행할 수 있다.

[0048] (알루미늄층의 형성: 용융염 도금)

[0049] 다음으로 용융염 중에서 전해 도금을 행하여, 수지 성형체 표면에 알루미늄 도금층을 형성한다. 용융염욕 중에서 알루미늄의 도금을 행함으로써 특히 3차원 그물코 구조를 갖는 수지 성형체와 같이 복잡한 골격 구조의 표면에 균일하게 두꺼운 알루미늄층을 형성할 수 있다. 표면이 도전화된 수지 성형체를 음극, 순도 99.0%의 알루미늄을 양극으로 하여 용융염 중에서 직류 전류를 인가한다. 용융염으로서는, 유기계 할로겐화물과 알루미늄 할로겐화물의 공정염(eutectic salt)인 유기 용융염, 알칼리 금속의 할로겐화물과 알루미늄 할로겐화물의 공정염인 무기 용융염을 사용할 수 있다. 비교적 저온에서 용융하는 유기 용융염욕을 사용하면, 기재인 수지 성형체를 분해하는 일 없이 도금이 가능하여 바람직하다. 유기계 할로겐화물로서는 이미다졸륨염, 피리디늄염 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드(EMIC), 부틸피리디늄클로라이드(BPC)가 바람직하다. 용융염 중에 수분이나 산소가 혼입되면 용융염이 열화하기 때문에, 도금은 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기하에서, 그리고 밀폐된 환경하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0050] 용융염욕으로서는 질소를 함유한 용융염욕이 바람직하고, 그 중에서도 이미다졸륨염욕이 바람직하게 이용된다. 용융염으로서 고온에서 용융하는 염을 사용한 경우는, 도금층의 성장보다도 수지가 용융염 중에 용해나 분해하는 편이 빨라져, 수지 성형체 표면에 도금층을 형성할 수 없다. 이미다졸륨염욕은, 비교적 저온이라도 수지에 영향을 주지 않고 사용 가능하다. 이미다졸륨염으로서, 1,3 위치에 알킬기를 갖는 이미다졸륨 양이온을 포함하는 염이 바람직하게 이용되고, 특히 염화 알루미늄+1-에틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드($AlCl_3$ +EMIC)계 용융염이, 안정성이 높고 분해하기 어려운 점에서 가장 바람직하게 이용된다. 발포 우레탄 수지나 발포 멜라민 수지 등으로의 도금이 가능하고, 용융염욕의 온도는 10℃에서 65℃, 바람직하게는 25℃에서 60℃이다. 저온이 될수록 도금 가능한 전류 밀도 범위가 좁아져, 수지 성형체 표면 전체로의 도금이 어려워진다. 65℃를 초과하는 고온에서는 기재 수지의 형상이 손상되는 문제점이 발생하기 쉽다.

[0051] 금속 표면으로의 용융염 알루미늄 도금에 있어서, 도금 표면의 평활성 향상의 목적으로 $AlCl_3$ -EMIC에 자일렌, 벤젠, 톨루엔, 1,10-페난트롤린 등의 첨가제를 더하는 것이 보고되어 있다. 본 발명자들은 특히 3차원 그물코 구조를 구비한 수지 성형체 상에 알루미늄 도금을 행하는 경우에, 1,10-페난트롤린의 첨가에 의해 알루미늄 다공체의 형성에 특유의 효과가 얻어지는 것을 발견했다. 즉, 도금 피막의 평활성이 향상되어, 다공체를 형성하는 알루미늄 골격이 부러지기 어렵다는 제1 특징과, 다공체의 표면부와 내부와의 도금 두께의 차가 작은 균일한 도금이 가능하다는 제2 특징이 얻어지는 것이다.

[0052] 이상의, 부러지기 어려운, 도금 두께가 내외에서 균일이라는 2개의 특징에 의해, 완성된 알루미늄 다공체를 프레스하는 경우 등에, 골격 전체가 부러지기 어렵고 균등하게 프레스된 다공체를 얻을 수 있다. 알루미늄 다공체를 전지 등의 전극 재료로서 이용하는 경우에, 전극에 전극 활물질을 충전하여 프레스에 의해 밀도를 올리는 것이 행해져, 활물질의 충전 공정이나 프레스시에 골격이 부러지기 쉽기 때문에, 이러한 용도에서는 매우 유효하다.

[0053] 상기로부터, 용융염욕에 유기 용매를 첨가하는 것이 바람직하고, 특히 1, 10-페난트롤린이 바람직하게 이용된다. 도금욕으로의 첨가량은, 0.2~7g/L가 바람직하다. 0.2g/L 이하에서는 평활성이 부족한 도금으로 무르고, 또한 표층과 내부의 두께차를 작게 하는 효과가 얻어지기 어렵다. 또한 7g/L 이상에서는 도금 효율이 저하되어 소정의 도금 두께를 얻는 것이 곤란해진다.

[0054] 도 9는 전술의 띠 형상 수지에 대하여 알루미늄 도금 처리를 연속적으로 행하기 위한 장치의 구성을 개략적으로 나타내는 도면이다. 표면이 도전화된 띠 형상 수지(22)가, 도면의 왼쪽에서 오른쪽으로 보내지는 구성을 나타낸다. 도금조(21a)는, 원통 형상 전극(24)과 용기 내벽에 설치된 알루미늄으로 이루어지는 양극(25) 및 도금욕(23)으로 구성된다. 띠 형상 수지(22)는 원통 형상 전극(24)을 따라서 도금욕(23) 안을 통과함으로써, 수지 성형체 전체에 균일하게 전류가 흐르기 쉬워, 균일한 도금을 얻을 수 있다. 도금조(21b)는, 또한 도금을 두껍고

균일하게 붙이기 위한 조이며 복수의 조에서 반복하여 도금되도록 구성되어 있다. 표면이 도전화된 때 형상 수지(22)를 이송 롤러(feed roller)와 조 외 급전 음극(power feeding cathode on the outside of the bath)을 겸한 전극 롤러(26)에 의해 순차 보내면서, 도금욕(28)에 통과시킴으로써 도금을 행한다. 복수의 조 내에는 수지 성형체의 양면에 도금욕(28)을 개재하여 설치된 알루미늄으로 이루어지는 양극(27)이 있으며, 수지 성형체의 양면에 의해 균일한 도금을 붙일 수 있다. 도금된 알루미늄 다공체에 질소 블로우로 도금액을 충분히 제거한 후, 물세정하여 알루미늄 다공체를 얻는다.

[0055] 한편, 수지가 용해 등 하지 않는 범위에서 용융염으로서 무기염욕을 이용할 수도 있다. 무기염욕이란, 대표적으로는 $\text{AlCl}_3\text{-XCl}$ (X: 알칼리 금속)의 2성분계 혹은 다성분계의 염이다. 이러한 무기염욕은 이미다졸륨염욕과 같은 유기염욕에 비해 일반적으로 용융 온도는 높지만, 수분이나 산소 등 환경 조건의 제약이 적고, 전체에 저비용에서의 실용화를 가능하게 할 수 있다. 수지가 발포 펄라민 수지인 경우는, 발포 우레탄 수지에 비해 고온에서의 사용이 가능하고, $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 에서의 무기염욕이 이용된다.

[0056] 이상의 공정에 의해 골격의 심으로서 수지 성형체를 갖는 알루미늄 구조체가 얻어진다. 각종 필터나 촉매 담체 등의 용도에 따라서는, 이대로 수지와 금속의 복합체로서 사용해도 좋지만, 사용 환경의 제약 등으로부터, 수지가 없는 금속 다공체로서 이용하는 경우에는 수지를 제거한다. 본 발명에 있어서는, 알루미늄의 산화가 일어나지 않도록, 이하에 설명하는 용융염 중에서의 분해에 의해 수지를 제거한다.

[0057] (수지 성형체의 제거: 용융염에 의한 처리)

[0058] 용융염 중에서의 분해는 이하의 방법으로 행한다. 표면에 알루미늄 도금층을 형성한 수지 성형체를 용융염에 침지하고, 알루미늄층에 부전위(알루미늄의 표준 전극 전위보다 낮은 전위)를 인가하면서 가열하여 수지 성형체를 제거한다. 용융염에 침지한 상태에서 부전위를 인가하면, 알루미늄을 산화시키는 일 없이 수지 성형체를 분해할 수 있다. 가열 온도는 수지 성형체의 종류에 맞추어 적절하게 선택할 수 있다. 수지 성형체가 우레탄인 경우에는 분해는 약 380°C 에서 일어나기 때문에 용융염욕의 온도는 380°C 이상으로 할 필요가 있지만, 알루미늄을 용해시키지 않기 위해서는 알루미늄의 용점(660°C) 이하의 온도에서 처리할 필요가 있다. 바람직한 온도 범위는 500°C 이상 600°C 이하이다. 또한, 인가하는 부전위의 양은, 알루미늄의 환원 전위보다 마이너스측으로, 그리고 용융염 중의 양이온의 환원 전위보다 플러스측으로 한다. 이러한 방법에 의해, 연통 기공을 가지며, 표면의 산화층이 얇고 산소량이 적은 알루미늄 다공체를 얻을 수 있다.

[0059] 수지의 분해에 사용하는 용융염으로서, 알루미늄의 전극 전위가 낮아지는 바와 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 할로젠화물의 염을 사용할 수 있다. 구체적으로는 염화 리튬(LiCl), 염화 칼륨(KCl), 염화 나트륨(NaCl)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하면 바람직하다. 이러한 방법에 의해 연통 기공을 가지며, 표면의 산화층이 얇고 산소량이 적은 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체를 얻을 수 있다.

[0060] 상기와 같이 하여 얻어진 3차원 그물 형상 알루미늄 다공체(이하 「알루미늄 다공체」라고 함)는 여러 가지의 용도에 사용할 수 있지만, 이하에 그 적합한 용도에 대해서 서술한다.

[0061] · 전지용 집전체(current collector)(리튬 전지(LIB), 커패시터, 리튬 이온 커패시터, 용융염 전지)

[0062] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(고비표면적(high specific surface area))를 갖기 때문에, 전지 재료를 보존유지(保持)하는 구조로 되어 있고, 두껍고 용량이 큰 전극을 형성할 수 있어, 전극 면적을 저감하여 저비용화할 수 있다. 또한, 여분의 바인더나 도전조제(conduction aid)의 사용량을 저감할 수 있어, 전지를 고용량화할 수 있다.

[0063] 알루미늄 다공체는 전지 재료와의 접촉이 좋고, 전지를 고출력화할 수 있으며, 또한, 전지 재료의 탈락을 방지하여, 전지나 커패시터, 리튬 이온 커패시터를 장수명화할 수 있는 점에서, LIB, 커패시터, 리튬 이온 커패시터, 용융염 전지 등의 전극 집전체 용도에 사용할 수 있다.

[0064] · 촉매용 담체(공업용 탈취 촉매, 센서 감지 촉매)

[0065] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖기 때문에 촉매의 담지 면적이나 기체와의 접촉 면적이 증가하여, 촉매 담체 효과가 커지는 점에서, 공업용 탈취 촉매, 센서 감지 촉매 등의 촉매용 담체 용도에 사용할 수 있다.

[0066] · 난방 기기(등유의 기화·무화(霧化; atomization))

[0067] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖고 있으며, 이것을 히터로서 이용한 경우, 효율 좋게 등

유를 온도 상승하여 기화할 수 있기 때문에, 등유의 기화기나 무화기(atomizer) 등의 난방 기기 용도로서 사용할 수 있다.

[0068] · 각종 필터(오일 미스트 콜렉터, 그리스 필터)

[0069] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖기 때문에 오일 미스트나 그리스와의 접촉 면적이 크고 효율 좋게 오일이나 그리스를 포집할 수 있는 점에서, 오일 미스트 콜렉터나 그리스 필터 등의 각종 필터 용도에 사용할 수 있다.

[0070] · 방사능 오염수 여과 필터

[0071] 알루미늄은 방사능을 차단하는 성질이 있기 때문에, 방사능 누출을 방지하는 재료로서 사용되고 있다. 현재, 원자력 발전소에서 발생하는 오염수로부터의 방사능 제거가 과제가 되고 있지만, 방사능 누출 방지재로서 사용되고 있는 알루미늄 박에서는 물을 투과하지 않기 때문에, 오염수의 방사능 제거는 할 수 없다. 이에 대하여 알루미늄 다공체는 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖기 때문에 물을 투과 시킬 수 있어, 방사능 오염수의 정화 필터로서 사용할 수 있다. 또한, 포어플론(POREFLON) (등록상표: 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 다공체)과 알루미늄 다공체와의 2중 구조의 막으로 함으로써 불순물의 여과를 강화할 수 있다.

[0072] · 사이렌서(silencer)(엔진, 공기 기기의 소음, 풍절음(wind roar) 저감; 팬터그래프 흡음(acoustic absorption of pantograph))

[0073] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖기 때문에 흡음 효과가 크고, 또한, 재질이 알루미늄이며 경량이기 때문에, 엔진이나 공기 기기(air equipment)의 소음기 용도나 팬터그래프의 흡음재 등의 풍절음 저감 용도에 사용할 수 있다.

[0074] · 전자파 차폐(실드 룸, 각종 실드)

[0075] 알루미늄 다공체는, 연통 기공 구조(고(高)통기성)를 갖고 있기 때문에, 시트 형상의 전자파 차폐체에 비해 통기성이 우수하고, 또한, 공경을 자유롭게 선정할 수 있기 때문에 다양한 주파수 대역에 대응할 수 있는 점에서, 실드 룸이나 각종 전자파 실드 등의 전자파 차폐 용도에 사용할 수 있다.

[0076] · 방열·열교환(열교환기, 히트 싱크(heat sink))

[0077] 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조(비표면적이 큼)를 갖고, 또한, 재질이 알루미늄이며 고(高)열전도율이기 때문에 방열 효과가 큰 점에서 열교환기, 히트 싱크등의 방열·열교환 용도에 사용할 수 있다.

[0078] · 연료 전지

[0079] 현재, 고체 고분자형 연료 전지의 가스 확산층 겸 집전체(gas diffusion layer-current collector)나 세퍼레이터에는 카본 페이퍼가 주로 사용되고 있지만, 이것은 재료 비용이 높고, 또한, 복잡한 유로(flow path) 형성이 필요한 점에서 제작 비용도 높아진다는 문제가 있다. 이에 대하여, 알루미늄 다공체는, 3차원 다공 구조, 저(低)저항, 표면의 부동태막(passive film)의 특징을 갖기 때문에, 복잡한 유로를 형성하지 않아도, 연료 전지 내의 고전위, 산성 분위기에 있어서, 가스 확산층 겸 집전체 및 세퍼레이터로서 사용할 수 있으며, 그 결과, 저비용화를 도모할 수 있기 때문에, 고체 고분자형 연료 전지의 가스 확산층 겸 집전체 및 세퍼레이터 등의 연료 전지 용도에 사용할 수 있다.

[0080] · 수경 재배용 지지체

[0081] 수경 재배에 있어서 발육 촉진에 원적외선으로 지지체를 데우는 방식이 취해지고 있다. 현재, 수경 재배용 지지체로서는 록 울(rock wool) 등이 주로 사용되고 있지만, 록 울의 열전도율이 나쁘고 열교환의 효율이 나쁘다. 이에 대하여, 알루미늄 다공체는 3차원 다공 구조(고비표면적)를 갖기 때문에 수경용 재배 지지체로서 사용할 수 있고, 또한, 재질이 알루미늄이며 열전도율이 좋은 점에서, 효율 좋게 지지체를 데울 수 있기 때문에 수경 재배용 지지체로서 사용할 수 있다. 또한, 알루미늄 다공체를 사용한 경우, 지지체를 데우는 방식으로 유도 가열 방식을 사용할 수 있고, 원적외선 방식에 비해 지지체를 효율 좋게 데울 수 있는 수경 재배용 지지체로서 사용할 수 있다.

[0082] · 건축 자재

[0083] 건축 자재에는, 경량화를 겨냥하여 종래 폐(閉)기공의 알루미늄 다공체가 이용되는 경우가 있다. 알루미늄 다공체는 3차원 다공 구조(고기공률)를 갖기 때문에 폐기공의 알루미늄 다공체보다도 더욱 경량화할 수 있다. 또

한, 연통 기공이기 때문에 공간에 수지 등 그 외 재료를 충전할 수 있고, 단열성이나 차음성(sound insulating property), 조습성(humidity controlling property)이라는 기능을 갖는 재료와 조합함으로써, 종래의 폐기공의 알루미늄 다공체에서는 불가능했던 기능을 갖는 복합 재료로 할 수 있다.

[0084] · 전자(electromagnetic) 유도 가열

[0085] 조리 기구 용도에 있어서 맛을 추구하면 질냄비(earthen pot)가 바람직하다고 말해지고 있다. 한편, IH 가열은 세밀한 열제어가 가능하다. 양자의 특징을 살려, IH 가열 가능한 질냄비가 요구되고 있다. 종래는, 질냄비의 바닥에 자성 재료를 배치하는, 특수한 흙을 사용하는 등의 방법이 제안되고 있지만, 모두 열전도가 불충분하고, IH 가열의 특징을 모두 살릴 수 있지 않았다. 이에 대하여, 알루미늄 다공체를 심체에 이용하여, 이것에 흙을 이겨 넣어, 불활성 가스 분위기에서 소결함으로써 질냄비를 형성하면, 심체가 되는 알루미늄 다공체가 발열하기 때문에, 균일한 가열이 가능하다. 니켈 다공체, 알루미늄 다공체의 어느 쪽이나 유효하지만, 경량화를 고려하면 알루미늄 다공체 쪽이 바람직하다.

[0086] 이상, 알루미늄 다공체의 여러 가지의 용도에 대해서 서술했지만, 이하에서는, 상기한 용도 중, 특히 리튬 전지, 커패시터, 리튬 이온 커패시터, 용융염 전지에 있어서 이용되는 집전체로서의 용도에 대해서 상세하게 서술한다.

[0087] 우선, 상기와 같이 하여 얻어진 알루미늄 다공체로부터 전극을 제조하는 프로세스에 대해서 설명한다.

[0088] 도 1은 알루미늄 다공체로부터 전극을 연속적으로 제조하기 위한 프로세스의 일 예를 설명하는 도면이다. 당해 프로세스는, 권출 롤러(winding off roller; 41)로부터 다공체 시트를 권출하는 다공체 시트 권출 공정 A와, 압축 롤러(42)를 이용한 두께 조절 공정 B와, 압축·용접 롤러(43) 및 리드 공급 롤러(49)를 이용한 리드 용접 공정 C와, 충전 롤러(44), 슬러리 공급 노즐(50) 및 슬러리(51)를 이용한 슬러리 충전 공정 D와, 건조기(45)를 이용한 건조 공정 E와, 압축 롤러(46)를 이용한 압축 공정 F와, 절단 롤러(47)를 이용한 절단 공정 G와, 권취 롤러(48)를 이용한 권취 공정 H를 포함하고 있다. 이하, 이러한 공정에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0089] (두께 조절 공정)

[0090] 알루미늄 다공체의 시트가 권취된 원반 롤(raw sheet roll)로부터 알루미늄 다공체 시트를 권출하여, 두께 조절 공정에서 롤러 프레스에 의해 최적인 두께로 두께 조절함과 함께 표면을 평탄하게 한다. 알루미늄 다공체의 최종적인 두께는 그 전극의 용도에 의해 적절하게 정해지지만, 이 두께 조절 공정은 최종적인 두께로 하기 전의 단계의 압축 공정이며, 다음 공정의 처리가 행하기 쉬운 두께가 되는 정도로 압축한다. 프레스기로서는 평판 프레스나 롤러 프레스가 이용된다. 평판 프레스는 집전체의 신장을 억제하기 위해서는 바람직하지만, 양산에는 적합하지 않기 때문에, 연속 처리 가능한 롤러 프레스를 이용하는 것이 바람직하다.

[0091] (리드 용접 공정)

[0092] 리드 용접 공정은, 알루미늄 다공체의 단부의 압축 공정, 압축된 단부에 탭 리드를 용접하여 접합하는 공정을 포함한다.

[0093] 이하, 상기 각 공정에 대해서 설명한다.

[0094] -알루미늄 다공체의 단부의 압축-

[0095] 알루미늄 다공체를 2차 전지 등의 전극 집전체로서 이용할 때에 있어서는 알루미늄 다공체에 외부 인출용의 탭 리드를 용착(溶着)할 필요가 있다. 알루미늄 다공체를 사용하는 전극의 경우, 강고한 금속부가 존재하지 않기 때문에, 리드편(lead piece)을 직접 용접할 수 없다. 이 때문에, 알루미늄 다공체의 단부를 압축하는 것에 의해 박 형상으로 함으로써 기계적 강도를 부가하여 탭 리드를 용접한다.

[0096] 알루미늄 다공체의 단부의 가공 방법의 일 예에 대해서 서술한다.

[0097] 도 2는 그 압축 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0098] 압축용 지그(jig)로서는 회전 롤러를 이용할 수 있다.

[0099] 압축부의 두께는 0.05mm 이상 0.2mm 이하(예를 들면 0.1mm 정도)로 함으로써, 소정의 기계적 강도를 얻을 수 있다.

[0100] 도 3에 있어서, 2매분의 폭을 갖는 알루미늄 다공체(34)의 중앙부를 압축용 지그로서 회전 롤러(35)에 의해 압축하여 압축부(리드부)(33)를 형성한다. 압축 후에 압축부(33)의 중앙부를 절단하여 단부에 압축부를 갖는 2매

의 전극 집전체를 얻는다.

- [0101] 또한, 복수개의 회전 롤러를 이용하여 알루미늄 다공체의 중앙부에 복수개의 띠 형상의 압축부를 형성하고, 이 띠 형상의 압축부의 각각을 그 중심선을 따라 절단함으로써 복수개의 집전체를 얻을 수 있다.
- [0102] -단부 압축부로의 탭 리드의 접합-
- [0103] 상기와 같이 하여 얻은 집전체의 단부 압축부에 탭 리드를 접합한다. 탭 리드로서는 전극의 전기 저항을 저감하기 위해 금속박을 이용하고, 전극의 주연부의 적어도 한쪽 측의 표면에 금속박을 접합하는 것이 바람직하다. 또한, 전기 저항을 저감하기 위해 접합 방법으로서 용접을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0104] 얻어진 집전체의 개략도를 도 4(a) 및 도 4(b)에 나타낸다. 알루미늄 다공체(34)의 압축부(33)에는 탭 리드(37)가 용접된다. 도 4(b)는 도 4(a)의 A-A 단면도이다.
- [0105] 금속박을 용접하기 위한 압축부의 폭(L)은, 지나치게 굵으면 전지 내에 쓸데 없는 스페이스가 증가하여 전지의 용량 밀도가 저하되기 때문에, 10mm 이하인 것이 바람직하다. 지나치게 가늘면 용접이 곤란해짐과 함께 집전 효과도 내려가기 때문에, 2mm 이상인 것이 바람직하다.
- [0106] 용접 방법으로서 저항 용접이나 초음파 용접 등의 방법을 사용할 수 있지만, 초음파 용접 쪽이, 접착 면적이 넓기 때문에 바람직하다.
- [0107] -금속박-
- [0108] 금속박의 재질로서는, 전기 저항이나 전해액에 대한 내성을 고려하면 알루미늄이 바람직하다. 또한, 불순물이 있으면 전지, 커패시터, 리튬 이온 커패시터 내에서 용출·반응하거나 하기 때문에, 순도 99.99% 이상의 알루미늄박을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 용접 부분의 두께가 전극 자체의 두께보다 얇은 것이 바람직하다.
- [0109] 알루미늄 박의 두께는 20~500 μ m로 하는 것이 바람직하다.
- [0110] 상기의 설명에서는 단부의 압축 공정과 탭 리드의 접합 공정을 별도 공정으로서 설명했지만, 압축 공정과 접합 공정을 동시에 행해도 좋다. 이 경우는, 압축 롤러로서 알루미늄 다공체 시트의 탭 리드 접합용 단부와 접촉하는 롤러 부분이 저항 용접 가능한 롤러를 이용하고, 이 롤러에 알루미늄 다공체 시트와 금속박을 동시에 공급하여 단부의 압축과 압축부로의 금속박의 용접을 동시에 행할 수도 있다.
- [0111] (활물질의 충전 공정)
- [0112] 집전체에 활물질을 충전함으로써 전극이 얻어진다. 활물질의 종류는 전극이 사용되는 목적에 따라서 적절하게 선택된다.
- [0113] 활물질의 충전법으로서 침지 충전법이나 도공법 등의 방법이 있다. 도공법으로서, 예를 들면, 롤 도공법, 어플리케이터 도공법, 정전(electrostatic) 도공법, 분대(powder) 도공법, 스프레이 도공법, 스프레이 코터 도공법, 바 코터 도공법, 롤 코터 도공법, 딥 코터 도공법, 닥터 블레이드 도공법, 와이어 바 도공법, 나이프 코터 도공법, 블레이드 도공법 및, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0114] 활물질을 충전할 때는, 필요에 따라서 도전조제나 바인더를 더하고, 이것에 유기 용제를 혼합하여 슬러리를 제작하고, 이것을 상기의 충전법을 이용하여 알루미늄 다공체에 충전한다.
- [0115] 도 1에는 롤 도공법에 의해 슬러리를 다공체에 충전하는 방법을 나타냈다. 도시와 같이 다공체 시트 상에 슬러리를 공급하고 이것을 소정의 간극을 열어 대향하는 한 쌍의 회전 롤에 통과시킨다. 슬러리는 회전 롤을 통과할 때에 알루미늄 다공체 중에 압압 충전된다.
- [0116] 슬러리를 예를 들면 도 1에 나타내는 바와 같이 충전 롤러를 이용하여 알루미늄 다공체 중에 압입하는 경우에는, 알루미늄 다공체에 충전 롤러에 의한 압축 응력(compressive stress)이 걸린다. 그때, 압축 응력에 의해 알루미늄 다공체가 변형하면 알루미늄 다공체의 두께가 감소하고 활물질을 수용하는 용량이 감소하여, 집전체로서의 특성이 뒤떨어지는 것이 된다.
- [0117] 이 때문에 알루미늄 다공체는 롤러로 압축되어도 변형이 발생하지 않도록 할 필요가 있다. 이를 위한 수단으로서 이하의 (1)~(3)의 수단을 들 수 있다.
- [0118] (1) 알루미늄 다공체의 압축 강도를 소정의 값 이상으로 한다.

- [0119] 알루미늄 다공체의 압축 강도를 0.2MPa 이상으로 함과 함께, 충전할 때의 슬러리 압입 압력을 0.2MPa 이하로 한다.
- [0120] 본 발명자들의 시험에 의하면 알루미늄 다공체의 압축 강도는 0.2MPa 이상으로 할 수 있고, 슬러리 압입 압력을 0.2MPa 정도로 함으로써 알루미늄 다공체 내에 슬러리를 양호하게 충전할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 슬러리 압입 압력이 0.2MPa를 초과하면 알루미늄 다공체의 변형이 일어나기 때문에 바람직하지 않다.
- [0121] 알루미늄 다공체의 압축 강도는 알루미늄 골격의 굽기 또는 합금 조성에 따라 제어할 수 있다.
- [0122] 알루미늄 골격의 굽기는 셀 공경, 발포 우레탄의 벽두께, 알루미늄 코팅량에 의해 정해진다.
- [0123] 또한, 집전체로서의 성능의 면에서 보면 알루미늄의 순도는 높은 편이 바람직하지만, 강도를 올리기 위해 알루미늄에 다른 원소를 첨가하여 합금화해도 좋다.
- [0124] 합금화하는 원소로서는 Cr, Mn 및, Fe, Co, Ni, Cu, Ti 등의 전이 금속 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 이용할 수 있다. 이들 원소를 첨가한 알루미늄 다공체는, 순(pure)알루미늄 다공체에 비하면 강성이나 탄성과 같은 기계적 특성이 우수하다. 그 때문에, 압축 강도를 높일 수 있을 뿐만 아니라, 활물질의 보존 유지성이 우수하여, 전지의 방전 용량 및 충방전 효율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0125] (2) 알루미늄 골격의 표면을 평활하게 한다.
- [0126] 알루미늄 골격의 표면 거칠기(Ra)가 크면 슬러리의 유동성을 방해하기 때문에 표면은 평활한 것이 바람직하고, 구체적으로는 표면 거칠기(Ra)를 10 μ m 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0127] 표면 거칠기가 작으면 활물질 등의 보존 유지성이 나빠지기 때문에, Ra값 0.5 μ m 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0128] 일반적으로 도금막의 표면 거칠기(Ra)는 도금욕의 알루미늄염 농도, 유기 첨가물, 전류 밀도, 도금욕의 온도, 도금욕의 교반 속도 등에 따라 제어할 수 있다.
- [0129] (3) 셀 지름을 제어한다.
- [0130] 알루미늄 다공체의 평균 셀 지름은 50 μ m 이상 800 μ m 이하가 바람직하다. 50 μ m 미만이면 슬러리가 충전되기 어려워진다. 또한, 셀 지름이 지나치게 크면 집전체로서의 알루미늄 골격과 구멍 내에 충전된 활물질과의 거리가 커져 집전 특성이 저하되기 때문에, 셀 지름은 800 μ m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 200 μ m 이상 500 μ m 이하이다.
- [0131] 알루미늄 다공체의 평균 셀 지름은, 우레탄의 기공 지름과 동일하게, 다공체 표면을 현미경 사진 등으로 확대하여, 1인치(25.4mm)당의 셀 수를 계수하고, 평균 셀 지름=25.4mm/셀 수로 하여 평균적인 값을 구한다.
- [0132] (건조 공정)
- [0133] 활물질이 충전된 다공체는 건조기에 반입되어, 가열함으로써 유기 용제를 증발 제거함으로써, 다공체 구멍 내에 활물질이 고정된 전극 재료를 얻는다.
- [0134] (압축 공정)
- [0135] 건조 후의 전극 재료는 압축 공정에 있어서 최종적인 두께로 압축된다. 프레스기로서는 평판 프레스나 롤러 프레스가 이용된다. 평판 프레스는 집전체의 신장을 억제하기 위해서는 바람직하지만, 양산에는 적합하지 않기 때문에, 연속 처리 가능한 롤러 프레스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 도 1에서는 롤러 프레스에 의해 압축하는 경우를 나타냈다.
- [0137] (절단 공정)
- [0138] 전극 재료의 양산성을 높이기 위해서는, 알루미늄 다공체의 시트의 폭을 최종 제품의 복수매분의 폭으로 하고, 이것을 시트의 진행 방향을 따라 복수의 날로 절단함으로써 복수매의 장척(長尺) 시트 형상의 전극 재료로 하는 것이 바람직하다. 이 절단 공정은 장척 형상의 전극 재료를 복수매의 장척 형상의 전극 재료로 분할하는 공정이다.
- [0139] (권취 공정)
- [0140] 이 공정은 상기 절단 공정에서 얻은 복수매의 장척 형상의 전극 재료로 하여 이것을 권취 롤러에 권취하는 공정

이다.

- [0141] 다음으로, 상기에서 얻은 전극 재료의 용도에 대해서 서술한다.
- [0142] 알루미늄 다공체를 집전체로서 이용한 전극 재료의 주된 용도로서는, 리튬 전지나 용융염 전지 등의 비수 전해질 전지용 전극 및, 커패시터용 전극, 리튬 이온 커패시터용 전극 등이 있다.
- [0143] 이하에서는, 이들 용도에 대해서 서술한다.
- [0144] (리튬 전지)
- [0145] 다음으로 알루미늄 다공체를 이용한 전지용 전극 재료 및 전지에 대해서 설명한다. 예를 들면 리튬 전지(리튬 이온 2차 전지 등을 포함함)의 정극에 사용하는 경우는, 활물질로서 코발트산 리튬(LiCoO_2), 망간산 리튬(LiMn_2O_4), 니켈산 리튬(LiNiO_2) 등을 사용한다. 활물질은 도전조제 및 바인더와 조합하여 사용한다.
- [0146] 종래의 리튬 전지용 정극 재료는, 알루미늄박의 표면에 활물질을 도포한 전극이 이용되고 있다. 리튬 전지는 니켈 수소 전지나 커패시터에 비하면 고용량이지만, 자동차 용도 등에서는 더 나은 고용량화가 요구되고 있고, 단위 면적당의 전지 용량을 향상시키기 위해, 활물질의 도포 두께를 두껍게 하고 있으며, 또한 활물질을 유효하게 이용하기 위해서는 집전체인 알루미늄박과 활물질이 전기적으로 접촉하고 있을 필요가 있기 때문에, 활물질은 도전조제와 혼합하여 이용되고 있다.
- [0147] 이에 대하여, 본 발명의 알루미늄 다공체는 기공률이 높고 단위 면적당의 표면적이 크다. 따라서 집전체와 활물질의 접촉 면적이 커지기 때문에 활물질을 유효하게 이용할 수 있으며, 전지의 용량을 향상시킬 수 있음과 함께, 도전조제의 혼합량을 적게 할 수 있다. 리튬 전지는, 상기의 정극 재료를 정극으로 하고, 부극에는 구리나 니켈의 박(foil)이나 편칭 메탈, 다공체 등이 집전체로서 이용되고, 흑연, 티탄산 리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Sn이나 Si 등의 합금계, 혹은 리튬 금속 등의 부극 활물질이 사용된다. 부극 활물질도 도전조제 및 바인더와 조합하여 사용한다.
- [0148] 이러한 리튬 전지는, 작은 전극 면적에서도 용량을 향상시킬 수 있기 때문에, 종래의 알루미늄박을 이용한 리튬 전지보다도 전지의 에너지 밀도를 높게 할 수 있다. 또한, 상기에서는 주로 2차 전지에 대한 효과를 설명했지만, 1차 전지에 대해서도 알루미늄 다공체에 활물질을 충전했을 때에 접촉 면적이 커지는 효과는 2차 전지의 경우와 동일하고, 용량의 향상이 가능하다.
- [0149] (리튬 전지의 구성)
- [0150] 리튬 전지에 사용되는 전해질에는, 비수 전해액과 고체 전해질이 있다.
- [0151] 도 10은, 고체 전해질을 사용한 전 고체(solid-state) 리튬 전지의 종단면도이다. 이 전 고체 리튬 전지(60)는, 정극(61), 부극(62) 및, 양 전극 간에 배치되는 고체 전해질층(SE층)(63)을 구비한다. 정극(61)은, 정극층(정극체)(64)과 정극 집전체(65)로 이루어지고, 부극(62)은, 부극층(66)과 부극 집전체(67)로 이루어진다.
- [0152] 전해질로서 고체 전해질 이외에, 후술하는 비수 전해액이 이용된다. 이 경우, 양 극 간에는, 세퍼레이터(다공질 폴리머 필름이나 부직포, 종이 등)가 배치되고, 비수 전해액은 양 극 및 세퍼레이터 중에 함침된다.
- [0153] (알루미늄 다공체에 충전하는 활물질)
- [0154] 알루미늄 다공체를 리튬 전지의 정극에 사용하는 경우는, 활물질로서 리튬을 탈삽입(extract/insert)할 수 있는 재료를 사용할 수 있고, 이러한 재료를 알루미늄 다공체에 충전함으로써 리튬 2차 전지에 적합한 전극을 얻을 수 있다. 정극 활물질의 재료로서는, 예를 들면 코발트산 리튬(LiCoO_2), 니켈산 리튬(LiNiO_2), 니켈 코발트산 리튬($\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$), 망간산 리튬(LiMn_2O_4), 티탄산 리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 리튬 망간산 화합물($\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$); M=Cr, Co, Ni), 리튬산 등을 사용한다. 활물질은 도전조제 및 바인더와 조합하여 사용한다. 종래의 리튬인산철 및 그 화합물(LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$)인 올리빈 화합물 등의 전이 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 이들 재료 중에 포함되는 전이 금속 원소를, 다른 전이 금속 원소로 일부 치환해도 좋다.
- [0155] 또한, 다른 정극 활물질의 재료로서는 예를 들면, TiS_2 , V_2S_3 , FeS, FeS_2 , LiMSx (M은 Mo, Ti, Cu, Ni, Fe 등의 전이 금속 원소, 또는 Sb, Sn, Pb) 등의 황화물계 칼코겐화물, TiO_2 , Cr_3O_8 , V_2O_5 , MnO_2 등의 금속 산화물을 골라

으로 한 리튬 금속을 들 수 있다. 여기에서, 상기한 티탄산 리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)은 부극 활물질로서 사용하는 것도 가능하다.

[0156] (리튬 전지에 사용되는 전해액)

[0157] 비수 전해액으로서는, 극성 비프로톤성(aprotic) 유기 용매로 사용되고, 구체적으로는 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤 및 술폴란 등이 사용된다. 지지염(supporting salt)으로서는 4불화 붕산 리튬, 6불화 인산 리튬 및, 이미드염 등이 사용되고 있다. 전해질이 되는 지지염의 농도는 높은 편이 바람직하지만, 용해에 한도가 있기 때문에 1mol/L 부근의 것이 일반적으로 이용된다.

[0158] (알루미늄 다공체에 충전하는 고체 전해질)

[0159] 활물질 외에, 또한, 고체 전해질을 더하여 충전해도 좋다. 알루미늄 다공체에 활물질과 고체 전해질을 충전함으로써, 전 고체 리튬 전지의 전극에 적합한 것으로 할 수 있다. 단, 알루미늄 다공체에 충전하는 재료 중 활물질의 비율은, 방전 용량을 확보하는 관점에서, 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0160] 상기 고체 전해질에는, 리튬 이온 전도도가 높은 황화물계 고체 전해질을 사용하는 것이 바람직하고, 이러한 황화물계 고체 전해질로서는, 리튬, 인 및, 황을 포함하는 황화물계 고체 전해질을 들 수 있다. 황화물계 고체 전해질은, 또한, O, Al, B, Si, Ge 등의 원소를 함유해도 좋다.

[0161] 이러한 황화물계 고체 전해질은, 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 출발 원료로서 황화 리튬(Li_2S) 및 5황화2인(P_2S_5)을 준비하고, Li_2S 와 P_2S_5 를 몰비로 50:50~80:20 정도의 비율로 혼합하여, 이것을 용융하여 급냉하는 방법(용융 급냉법)이나, 이것을 메카니컬 밀링하는 방법(메카니컬 밀링법)을 들 수 있다.

[0162] 상기 방법에 의해 얻어지는 황화물계 고체 전해질은, 비정질이다. 이 비정질 상태인 채로 이용할 수도 있지만, 이것을 가열 처리하여 결정성의 황화물계 고체 전해질로 해도 좋다. 결정화함으로써, 리튬 이온 전도도의 향상을 기대할 수 있다.

[0163] (알루미늄 다공체로의 활물질의 충전)

[0164] 활물질(활물질과 고체 전해질)의 충전은, 예를 들면, 침지 충전법이나 도공법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다. 도공법으로서는, 예를 들면, 롤 도공법, 어플리케이터 도공법, 정전 도공법, 분체 도공법, 스프레이 도공법, 스프레이 코터 도공법, 바 코터 도공법, 롤 코터 도공법, 딥 코터 도공법, 닥터 블레이드 도공법, 와이어 바 도공법, 나이프 코터 도공법, 블레이드 도공법 및, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.

[0165] 활물질(활물질과 고체 전해질)을 충전할 때는, 예를 들면, 필요에 따라서 도전조제나 바인더를 더하고, 이것에 유기 용제나 물을 혼합하여 정극 합제 슬러리를 제작한다. 이 슬러리를 상기의 방법을 이용하여 알루미늄 다공체에 충전한다. 도전조제로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB)이나 케첸 블랙(KB)과 같은 카본 블랙이나, 카본 나노 튜브(CNT) 등의 탄소 섬유를 이용할 수 있고, 또한, 바인더로서는, 예를 들면, 폴리불화 비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알코올(PVA), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 잔탄검 등을 사용할 수 있다.

[0166] 또한, 정극 합제 슬러리를 제작할 때에 이용하는 유기 용제로서는, 알루미늄 다공체에 충전하는 재료(즉, 활물질, 도전조제, 바인더 및, 필요에 따라서 고체 전해질)에 대하여 악영향을 미치지 않는 것이면, 적절히 선택할 수 있다. 이러한 유기 용제로서는, 예를 들면, n-헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 에틸렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한, 용매에 물을 사용하는 경우, 충전성을 높이기 위해 계면활성제를 사용해도 좋다.

[0167] 또한, 종래의 리튬 전지용 정극 재료는, 알루미늄박의 표면에 활물질을 도포하고 있다. 단위 면적당의 전지 용량을 향상시키기 위해, 활물질의 도포 두께를 두껍게 하고 있으며, 또한 활물질을 유효하게 이용하기 위해서는 알루미늄박과 활물질이 전기적으로 접촉하고 있을 필요가 있기 때문에, 활물질은 도전조제와 혼합하여 이용되고 있다. 이에 대하여, 본 발명의 알루미늄 다공체는 기공률이 높고 단위 면적당의 표면적이 크다. 따라서 집전체와 활물질의 접촉 면적이 커지기 때문에 활물질을 유효하게 이용할 수 있고, 전지의 용량을 향상시킬 수 있음

과 함께, 도전조제의 혼합량을 적게 할 수 있다.

- [0168] 도 11은 커패시터용 전극 재료를 이용한 커패시터의 일 예를 나타내는 단면 개략도이다. 세퍼레이터(142)로 나누어진 유기 전해액(143) 중에, 알루미늄 다공체에 전극 활물질을 담지한 전극 재료를 분극성 전극(141)으로서 배치하고 있다. 분극성 전극(141)은 리드 선(144)에 접속하고 있으며, 이들 전체가 케이스(145) 중에 수납되어 있다. 알루미늄 다공체를 집전체로서 사용함으로써, 집전체의 표면적이 커지고, 활물질로서의 활성탄과의 접촉면적이 커지기 때문에 고출력, 고용량화 가능한 커패시터를 얻을 수 있다.
- [0169] 커패시터용의 전극을 제조하려면, 알루미늄 다공체의 집전체에 활물질로서 활성탄을 충전한다. 활성탄은 도전조제나 바인더와 조합하여 사용한다.
- [0170] 커패시터의 용량을 크게 하기 위해서는 주성분인 활성탄의 양이 많은 편이 좋고, 건조 후(용매 제거 후)의 조성비로 활성탄이 90% 이상 있는 것이 바람직하다. 또한 도전조제나 바인더는 필요하기는 하지만 용량 저하의 요인이며, 바인더는 또한 내부 저항을 증대시키는 요인이 되기 때문에 가능한 한 적은 편이 좋다. 도전조제는 10 질량% 이하, 바인더는 10질량% 이하가 바람직하다.
- [0171] 활성탄은 표면적이 큰 편이 커패시터의 용량이 커지기 때문에, 비표면적이 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이상 있는 것이 바람직하다. 활성탄은 식물 유래의 야자 껍질 등이나 석유계의 재료 등을 이용할 수 있다. 활성탄의 표면적을 향상시키기 위해, 수증기나 알칼리를 이용하여 부활(賦活) 처리해 두는 것이 바람직하다.
- [0172] 상기 활성탄을 주성분으로 하는 전극 재료를 혼합하여 교반함으로써 활성탄 페이스트가 얻어진다. 이러한 활성탄 페이스트를 상기 집전체에 충전하여 건조시키고, 필요에 따라서 롤러 프레스 등에 의해 압축함으로써 밀도를 향상시켜, 커패시터용 전극이 얻어진다.
- [0173] (알루미늄 다공체로의 활성탄의 충전)
- [0174] 활성탄의 충전은, 예를 들면, 침지 충전법이나 도공법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다. 도공법으로서는, 예를 들면, 롤 도공법, 어플리케이터 도공법, 정전 도공법, 분체 도공법, 스프레이 도공법, 스프레이 코터 도공법, 바 코터 도공법, 롤 코터 도공법, 딥 코터 도공법, 닥터 블레이드 도공법, 와이어 바 도공법, 나이프 코터 도공법, 블레이드 도공법 및, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0175] 활성탄을 충전할 때는, 예를 들면, 필요에 따라서 도전조제나 바인더를 더하고, 이것에 유기 용제나 물을 혼합하여 정극 합제 슬러리를 제작한다. 이 슬러리를 상기의 방법을 이용하여 알루미늄 다공체에 충전한다. 도전조제로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB)이나 케첸 블랙(KB)과 같은 카본 블랙이나, 카본 나노 튜브(CNT) 등의 탄소 섬유를 이용할 수 있고, 또한, 바인더로서는, 예를 들면, 폴리 불화 비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알코올(PVA), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 잔탄검 등을 사용할 수 있다.
- [0176] 또한, 정극 합제 슬러리를 제작할 때에 이용하는 유기 용제로서는, 알루미늄 다공체에 충전하는 재료(즉, 활물질, 도전조제, 바인더 및, 필요에 따라서 고체 전해질)에 대하여 악영향을 미치지 않는 것이면, 적절히 선택할 수 있다. 이러한 유기 용제로서는, 예를 들면, n-헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 에틸렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한, 용매에 물을 사용하는 경우, 충전성을 높이기 위해 계면활성제를 사용해도 좋다.
- [0177] (커패시터의 제작)
- [0178] 상기와 같이 하여 얻어진 전극을 적당한 크기로 편칭하여 2매 준비하고, 세퍼레이터를 사이에 두고 대향시킨다. 세퍼레이터는 셀룰로오스나 폴리올레핀 수지 등으로 구성된 다공막이나 부직포를 이용하는 것이 바람직하다. 그리고, 필요한 스페이서를 이용하여 셀 케이스에 수납하고, 전해액을 함침시킨다. 마지막으로 절연 개스킷을 개재하여 케이스에 뚜껑을 덮고 봉구(封口)함으로써 전기 이중층(electric double layer) 커패시터를 제작할 수 있다. 비수계의 재료를 사용하는 경우는, 커패시터 내의 수분을 한없이 적게 하기 위해, 전극 등의 재료를 충분히 건조하는 것이 바람직하다. 커패시터의 제작은 수분이 적은 환경하에서 행하고, 봉지(封止)는 감압 환경하에서 행해도 좋다. 또한, 본 발명의 집전체, 전극을 이용하고 있으면 커패시터로서는 특별히 한정되지 않고, 이 이외의 방법에 의해 제작되는 것이라도 상관없다.
- [0179] 전해액은 수계·비수계 모두 사용할 수 있지만, 비수계 쪽이 전압을 높게 설정할 수 있기 때문에 바람직하다. 수계에서는 전해질로서 수산화 칼륨 등을 사용할 수 있다. 비수계로서는, 이온 액체가 양이온과 음이온의 조합

으로 다수 있다. 양이온으로서는 저급 지방족 4급 암모늄, 저급 지방족 4급 포스포늄 및 이미다졸륨 등이 사용되고, 음이온으로서는, 금속 염화물 이온, 금속 불화물 이온 및, 비스(플루오로술포닐)이미드 등의 이미드 화합물 등이 알려져 있다. 또한, 극성 비프로톤성 유기 용매가 있으며, 구체적으로는 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤 및 술포란 등이 사용된다. 비수 전해액 중의 지지염으로서는 4불화 붕산 리튬 및 6불화 인산 리튬 등이 사용되고 있다.

[0180] (리튬 이온 커패시터)

[0181] 도 12는 리튬 이온 커패시터용 전극 재료를 이용한 리튬 이온 커패시터의 일 예를 나타내는 단면 개략도이다. 세퍼레이터(142)로 나누어진 유기 전해액(143) 중에, 알루미늄 다공체에 정극 활물질을 담지한 전극 재료를 정극(146)으로서 배치하고, 집전체에 부극 활물질을 담지한 전극 재료를 부극(147)으로서 배치하고 있다. 정극(146) 및 부극(147)은 각각 리드 선(148, 149)에 접속하고 있으며, 이들 전체가 케이스(145) 중에 수납되어 있다. 알루미늄 다공체를 집전체로서 사용함으로써, 집전체의 표면적이 커져, 활물질로서의 활성탄을 얇게 도포해도 고출력, 고용량화 가능한 리튬 이온 커패시터를 얻을 수 있다.

[0182] (정극)

[0183] 리튬 이온 커패시터용의 전극을 제조하려면, 알루미늄 다공체의 집전체에 활물질로서 활성탄을 충전한다. 활성탄은 도전조제나 바인더와 조합하여 사용한다.

[0184] 리튬 이온 커패시터의 용량을 크게 하기 위해서는 주성분인 활성탄의 양이 많은 편이 좋고, 건조 후(용매 제거 후)의 조성비로 활성탄이 90% 이상 있는 것이 바람직하다. 또한 도전조제나 바인더는 필요하기는 하지만 용량 저하의 요인이며, 바인더는 또한 내부 저항을 증대시키는 요인이 되기 때문에 가능한 한 적은 편이 좋다. 도전조제는 10질량% 이하, 바인더는 10질량% 이하가 바람직하다.

[0185] 활성탄은 표면적이 큰 편이 리튬 이온 커패시터의 용량이 커지기 때문에, 비표면적이 1000m²/g 이상 있는 것이 바람직하다. 활성탄은 식물 유래의 야자 껍질 등이나 석유계의 재료 등을 이용할 수 있다. 활성탄의 표면적을 향상시키기 위해, 수증기나 알칼리를 이용하여 부활 처리해 두는 것이 바람직하다. 또한, 도전조제로서는 케첸 블랙이나 아세틸렌 블랙, 탄소 섬유나 이들 복합 재료를 사용할 수 있다. 또한, 바인더로서는 폴리불화 비닐리덴이나 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오스, 잔탄검 등을 사용할 수 있다. 용매는 바인더의 종류에 따라 물이나 유기 용매를 적당히 선택하면 좋다. 유기 용매에서는 N-메틸-2-피롤리돈이 사용되는 경우가 많다. 또한, 용매에 물을 사용하는 경우, 충전성을 높이기 위해 계면활성제를 사용해도 좋다.

[0186] 상기 활성탄을 주성분으로 하는 전극 재료를 혼합하여 교반함으로써 활성탄 페이스트가 얻어진다. 이러한 활성탄 페이스트를 상기 집전체에 충전하여 건조시키고, 필요에 따라서 롤러 프레스 등에 의해 압축함으로써 밀도를 향상시켜, 리튬 이온 커패시터용 전극이 얻어진다.

[0187] (알루미늄 다공체로의 활성탄의 충전)

[0188] 활성탄의 충전은, 예를 들면, 침지 충전법이나 도공법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다. 도공법으로서는, 예를 들면, 롤 도공법, 어플리케이터 도공법, 정전 도공법, 분체 도공법, 스프레이 도공법, 스프레이 코터 도공법, 바 코터 도공법, 롤 코터 도공법, 딥 코터 도공법, 닥터 블레이드 도공법, 와이어 바 도공법, 나이프 코터 도공법, 블레이드 도공법 및, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.

[0189] 활성탄을 충전할 때는, 예를 들면, 필요에 따라서 도전조제나 바인더를 더하고, 이것에 유기 용제나 물을 혼합하여 정극 합제 슬러리를 제작한다. 이 슬러리를 상기의 방법을 이용하여 알루미늄 다공체에 충전한다. 도전조제로서는, 예를 들면, 아세틸렌 블랙(AB)이나 케첸 블랙(KB)과 같은 카본 블랙이나, 카본 나노 튜브(CNT) 등의 탄소 섬유를 이용할 수 있고, 또한, 바인더로서는, 예를 들면, 폴리 불화 비닐리덴(PVDF)이나 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알코올(PVA), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 잔탄검 등을 사용할 수 있다.

[0190] 또한, 정극 합제 슬러리를 제작할 때에 이용하는 유기 용제로서는, 알루미늄 다공체에 충전하는 재료(즉, 활물질, 도전조제, 바인더 및, 필요에 따라서 고체 전해질)에 대하여 악영향을 미치지 않는 것이면, 적절히 선택할 수 있다. 이러한 유기 용제로서는, 예를 들면, n-헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 에틸렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있다. 또한, 용매에 물을 사용하는 경우, 충전성을 높이기 위해 계면활성제

를 사용해도 좋다.

[0191] (부극)

[0192] 부극은 특별히 한정되지 않고 종래의 리튬 전지용 부극을 사용 가능하지만, 구리박을 집전체에 이용한 종래의 전극에서는 용량이 작기 때문에, 전술의 발포 형상 니켈과 같은 구리나 니켈제의 다공체에 활물질을 충전한 전극이 바람직하다. 또한, 리튬 이온 커패시터로서 동작시키기 위해, 미리 부극에 리튬 이온을 도프해 두는 것이 바람직하다. 도프 방법으로는 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 부극 표면에 리튬 금속박을 접착하여 전해액 중에 담그어 도프하는 방법이나, 리튬 이온 커패시터 내에 리튬 금속을 부착한 전극을 배치하고, 셀을 조립하고 나서 부극과 리튬 금속 전극의 사이에서 전류를 흘려 전기적으로 도프하는 방법, 혹은 부극과 리튬 금속으로 전기 화학 셀을 조립하여, 전기적으로 리튬을 도프한 부극을 취출하여 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

[0193] 어느 방법에서도, 부극의 전위를 충분히 내리기 위해 리튬 도프량은 많은 편이 좋지만, 부극의 잔용량(residual capacity)이 정극 용량보다 작아지면 리튬 이온 커패시터의 용량이 작아지기 때문에, 정극 용량분은 도프하지 않고 남겨 두는 편이 바람직하다.

[0194] (리튬 이온 커패시터에 사용되는 전해액)

[0195] 전해액은 리튬 전지에 사용하는 비수 전해액과 동일한 것이 이용된다. 비수 전해액으로는, 극성 비프로톤성 유기 용매로 사용되고, 구체적으로는 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트, γ -부티로락톤 및 술폴란 등이 사용된다. 지지염으로는 4불화 붕산 리튬, 6불화 인산 리튬 및, 이미드 염 등이 사용되고 있다.

[0196] (리튬 이온 커패시터의 제작)

[0197] 상기와 같이 하여 얻어진 전극을 적당한 크기로 편칭하여, 세퍼레이터를 사이에 두고 부극과 대향시킨다. 부극은, 전술의 방법으로 리튬 이온을 도프한 것을 이용해도 상관없고, 셀을 조립 후에 도프하는 방법을 취하는 경우는, 리튬 금속을 접착한 전극을 셀 내에 배치하면 좋다. 세퍼레이터는 셀룰로오스나 폴리에틸렌 수지 등으로 구성된 다공막이나 부직포를 이용하는 것이 바람직하다. 그리고, 필요한 스페이서를 이용하여 셀 케이스에 수납하고, 전해액을 함침시킨다. 마지막으로 절연 개스킷을 개재하여 케이스에 뚜껑을 덮고 봉구함으로써 리튬 이온 커패시터를 제작할 수 있다. 리튬 이온 커패시터 내의 수분을 한없이 적게 하기 위해, 전극 등의 재료는 충분히 건조하는 것이 바람직하다. 또한, 리튬 이온 커패시터의 제작은 수분이 적은 환경하에서 행하고, 봉지는 감압 환경하에서 행해도 좋다. 또한, 본 발명의 집전체, 전극을 이용하고 있으면 리튬 이온 커패시터로서는 특별히 한정되지 않고, 이 외의 방법에 의해 제작되는 것이라도 상관없다.

[0198] (용융염 전지용 전극)

[0199] 알루미늄 다공체는, 용융염 전지용의 전극 재료로서 사용할 수도 있다. 알루미늄 다공체를 정극 재료로서 사용하는 경우는, 활물질로서 아크롬산 나트륨(NaCrO_2), 2황화 티탄(TiS_2) 등, 전해질이 되는 용융염의 양이온을 인터칼레이션(intercalation)할 수 있는 금속 화합물을 사용한다. 활물질은 도전조제 및 바인더와 조합하여 사용한다. 도전조제로서는 아세틸렌 블랙 등을 사용할 수 있다. 또한 바인더로서는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 사용할 수 있다. 활물질로서 아크롬산 나트륨을 사용하고, 도전조제로서 아세틸렌 블랙을 사용하는 경우에는, PTFE는 이 양자를 보다 강고하게 고착할 수 있어 바람직하다.

[0200] 알루미늄 다공체는, 용융염 전지용의 부극 재료로서 이용할 수도 있다. 알루미늄 다공체를 부극 재료로서 사용하는 경우는, 활물질로서 나트륨 단체나 나트륨과 다른 금속과의 합금, 카본 등을 사용할 수 있다. 나트륨의 융점은 약 98°C 이고, 또한 온도가 오름에 따라 금속이 연화되기 때문에, 나트륨과 다른 금속(Si, Sn, In 등)을 합금화하면 바람직하다. 이 중에서도 특히 나트륨과 Sn을 합금화한 것은 취급하기 쉽기 때문에 바람직하다. 나트륨 또는 나트륨 합금은, 알루미늄 다공체의 표면에 전해 도금, 용융 도금 등의 방법으로 담지시킬 수 있다. 또한, 알루미늄 다공체에 나트륨과 합금화시키는 금속(Si 등)을 도금 등의 방법으로 부착시킨 후, 용융염 전지 중에서 충전(charging)함으로써 나트륨 합금으로 할 수도 있다.

[0201] 도 13은 상기의 전지용 전극 재료를 이용한 용융염 전지의 일 예를 나타내는 단면 개략도이다. 용융염 전지는, 알루미늄 다공체의 알루미늄 골격부의 표면에 정극용 활물질을 담지한 정극(121)과, 알루미늄 다공체의 알루미늄 골격부의 표면에 부극용 활물질을 담지한 부극(122)과, 전해질인 용융염을 함침시킨 세퍼레이터(123)를 케이스(127) 내에 수납한 것이다. 케이스(127)의 표면과 부극과의 사이에는, 누름판(124)과 누름판을 압압하는 스

프팅(125)으로 이루어지는 압압 부재(126)가 배치되어 있다. 압압 부재를 설치함으로써, 정극(121), 부극(122), 세퍼레이터(123)의 체적 변화가 있었던 경우라도 균등 압압하여 각각의 부재를 접촉시킬 수 있다. 정극(121)의 집전체(알루미늄 다공체), 부극(122)의 집전체(알루미늄 다공체)는 각각, 정극 단자(128), 부극 단자(129)에, 리드 선(130)으로 접속되어 있다.

[0202] 전해질로서의 용융염으로서는, 동작 온도에서 용융하는 각종의 무기염 또는 유기염을 사용할 수 있다. 용융염의 양이온으로서는, 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba) 등의 알칼리 토금속으로부터 선택한 1종 이상을 이용할 수 있다.

[0203] 용융염의 융점을 저하시키기 위해, 2종 이상의 염을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 칼륨 비스(플루오로술포닐)아미드 $\text{K-N(SO}_2\text{F)}_2\text{:KFSA}$ 와 나트륨 비스(플루오로술포닐)아미드 $\text{Na-N(SO}_2\text{F)}_2\text{:NaFSA}$ 를 조합하여 사용하면, 전지의 동작 온도를 90℃ 이하로 할 수 있다.

[0204] 용융염은 세퍼레이터에 함침시켜 사용한다. 세퍼레이터는 정극과 부극이 접촉하는 것을 막기 위한 것이며, 유리 부직포나, 다공질 수지 성형체 등을 사용할 수 있다. 상기의 정극, 부극, 용융염을 함침시킨 세퍼레이터를 적층하고 케이스 내에 수납하여, 전지로서 사용한다.

[0205] 실시예

[0206] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0207] [실시예 1]

[0208] (사용 기재)

[0209] 수지 성형체로서, 기공률 95%, 1인치당의 기공 수(셀 수) 약 46개, 기공 지름 약 552 μm , 두께 1mm의 우레탄 발포체를 준비하고, 이것을 100mm×30mm각으로 절단했다. 이 폴리우레탄 폼(foam)의 표면에 스퍼터링에 의해 알루미늄을 코팅량 10g/m²로 성막하여 도전층을 형성했다. 이하에서는 도전화 처리한 수지 성형체를 「스퍼터폼(品)(sputtered article)」이라고 한다.

[0210] (용융염 도금욕 조성)

[0211] 용융염 도금욕으로서 $\text{AlCl}_3\text{:EMIC}=2:1$ (몰비) 욕에 페난트롤린을 0.25, 1.25, 2.5, 5.0g/L 첨가한 욕을 각각 제작했다.

[0212] (전처리)

[0213] 도금 전에 활성화 처리로서, 기재를 애노드측으로 하여 전해 처리를 행했다(2A/dm²로 1분).

[0214] (도금 조건)

[0215] 표면에 도전층을 형성한 우레탄 발포체를 워크로 하여, 급전 기능을 갖는 지그에 세트한 후, 아르곤 분위기, 그리고 저수분(노점 -30℃ 이하)으로 한 글로브 박스(glove box) 내에 넣어, 온도 40℃의 용융염 도금욕에 침지했다. 워크를 세트한 지그를 정류기의 음극측에 접속하고, 대극(counter electrode)의 알루미늄판(순도 99.99%)을 양극측에 접속했다.

[0216] 표 1에 나타내는 조건으로 도금을 행하여, 우레탄 발포체의 표면에 알루미늄막이 형성된 알루미늄 구조체를 얻었다.

[0217] 도금 조건을 표 1에 나타낸다.

표 1

	도금 조건				
	페난트롤린 농도 [g/L]	전류 밀도 [A/dm ²]	애노드	캐소드	온도 [℃]
시료 1	0.25	6	알루미늄판	스퍼터폼	60
시료 2	1.25	6	알루미늄판	스퍼터폼	60
시료 3	2.5	6	알루미늄판	스퍼터폼	60

시료 4	5.0	6	알루미늄판	스퍼터폼	60
------	-----	---	-------	------	----

- [0219] (우레탄의 분해 제거)
- [0220] 상기 알루미늄 구조체를 온도 500℃의 LiCl-KCl 공정 용융염에 침지하여, -1V의 부전위를 5분간 인가했다. 용융염 중에 폴리우레탄의 분해 반응에 의한 기포가 발생했다. 그 후 대기 중에서 실온까지 냉각한 후, 물세정하여 용융염을 제거하고, 수지가 제거된 알루미늄 다공체를 얻었다.
- [0221] 얻어진 각 시료의 압축 응력을 평가했다. 압축 응력의 평가는, 각 시료를 20mmΦ로 편칭하고, 압축 시험기에서 하중을 가하면서 두께의 변위를 측정하여, 시료의 두께를 5% 감소시키기 위해 필요한 하중을 채용했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0222] 또한, 상기에서 얻어진 각 시료에 대해서 표면 관찰을 행했다. 표면 거칠기의 측정 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0223] 표면 거칠기(Ra)는, 알루미늄 다공체에 대해서 25 μ m □(square) 에어리어를 레이저식 표면 거칠기 합계로 5점 측정하여 산술 평균 거칠기(Ra)의 평균값을 채용했다.
- [0224] (알루미늄 다공체로의 슬러리의 충전)
- [0225] 활물질로서는 평균 입경이 5 μ m인 LiCoO₂ 분말(정극 활물질)을 준비하고, 이 LiCoO₂ 분말과 아세틸렌 블랙(도전조제)과, PVDF(바인더)를 질량%로 90:5:5의 비율로 혼합했다. 이 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈(유기 용제)을 적하하여 혼합하고, 페이스트 형상의 정극 합제 슬러리를 제작했다. 다음으로, 이 정극 합제 슬러리를 알루미늄 다공체 시료 1~4의 표면에 공급하고, 롤러로 0.2MPa의 부하를 가하여 압압함으로써, 알루미늄 다공체 시료 1~4에 정극 합제를 충전했다. 그 후, 100℃에서 40분간 건조시켜 유기 용제를 제거함으로써 정극 시료 1~4를 얻었다.
- [0226] 얻어진 정극 시료의 단면을 관찰한 결과, 어느 시료도 충전 전의 형상과 변화가 없었다.
- [0227] 또한, 정극 시료의 충전 전후의 중량 변화로부터, 전극 단위 면적당의 활물질의 존재량을 조사했다.
- [0228] 시료 4의 존재량을 100으로 하고, 이것에 대한 비율(충진비)을 표 2에 나타냈다.
- [0229] 이 결과로부터, 알루미늄 골격의 표면이 평활하면 슬러리의 충전 효율이 향상하는 것을 알 수 있다.

표 2

	압축 응력 (Mpa)	표면 거칠기(Ra) [μ m]	활물질 충전비 (시료 4를 100으로 함)
시료 1	0.5	40	89
시료 2	0.8	9.5	95
시료 3	1.1	1.3	98
시료 4	1.3	0.6	100

- [0231] [실시예 2]
- [0232] (사용 기재)
- [0233] 수지 성형체로서, 기공률 95%, 1인치당의 기공 수(셀 수)가 30개(기공 지름 847 μ m), 40개(기공 지름 635 μ m), 50개(기공 지름 508 μ m), 60개(기공 지름 423 μ m), 두께 1mm의 우레탄 발포체를 준비하고, 이것을 100mm×30mm각으로 절단했다. 이 폴리우레탄 폼의 표면에 스퍼터링에 의해 알루미늄을 코팅량 10g/m²로 성막하여 도전층을 형성했다.
- [0234] (용융염 도금욕 조성)
- [0235] 용융염 도금욕으로서, AlCl₃:EMIC=2:1(몰비) 욕을 준비했다.
- [0236] 실시예 1의 시료 4의 조건과 동일하게 하여 상기의 우레탄 발포체 표면에 알루미늄막을 형성하고, 이어서 우레탄을 제거하여 알루미늄 다공체(시료 5~8)를 얻었다.

[0237] 이 시료 5~8에 실시예 1과 동일하게 하여 슬러리를 충전하고, 얻어진 시료 5~8의 충전 전후의 중량 변화로부터, 전극 단위 면적당의 활물질의 존재량을 조사했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	압축 응력 (Mpa)	표면 거칠기(Ra) [μm]	활물질 충전비 (시료 4를 100으로 함)
시료 5	1.6	0.6	123
시료 6	1.4	0.6	110
시료 7	1.3	0.6	105
시료 8	1.3	0.6	98

[0239] 상기의 결과로부터, 셀 지름은 클수록 활물질의 충전 효율이 좋은 것을 알 수 있다.

[0240] 상기한 각 정극 시료 5~8을 이용하여 전해액형 리튬 2차 전지를 제작했다.

[0241] 전해액형 리튬 2차 전지는, 다음과 같이 하여 제작했다.

[0242] 정극은 정극 시료를 14mm Φ 로 편칭한 것을 사용했다. 부극에 리튬-알루미늄(Li-Al) 합금박(직경: 15mm, 두께: 500 μm)을 이용하여, 정극(정극 시료)과 부극과의 사이에 폴리프로필렌제의 세퍼레이터가 개재하도록 적층했다. 이것을 스테인리스제의 정극 케이스와 부극 케이스를 갖는 코인형의 전지 케이스에 수용한 후, 전지 케이스 내에 유기 전해액을 주입했다. 유기 전해액에는, 프로필렌카보네이트와 1,2-디메톡시에탄과의 혼합 유기 용매(체적비 1:1)에 LiClO₄를 1몰% 용해시킨 것을 사용했다. 유기 전해액의 주입 후, 정극 케이스와 부극 케이스와의 사이에 수지제의 개스킷을 사이에 두고, 정극 케이스와 부극 케이스를 코킹(caulking) 봉지하여, 코인형의 전해액형 리튬 2차 전지를 제작했다. 그리고, 이러한 평가용의 전지를 각 정극 시료에 대해서 제작했다. 또한, 어느 정극 시료를 이용한 경우도, 정극 시료와 정극 케이스와의 사이에 판 스프링을 삽입하고 있지 않다.

[0243] 각 정극 시료를 이용한 전해액형 리튬 2차 전지에 대해서, 다음과 같이 평가했다.

[0244] 평가는, 10 μA 의 충방전 전류, 3.3V~2.0V의 전압 범위로 한 충방전 사이클을 행하여, 방전 용량을 측정했다. 그리고, 10 μA 의 충전 전류로 충전한 후, 20 μA , 50 μA 의 방전 전류로 방전 용량을 측정하여, 10 μA 방전의 용량에 대한 비율을 조사했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	20 μA 방전 용량	50 μA 방전 용량
시료 5	95	78
시료 6	99	92
시료 7	101	96
시료 8	100	100

[0246] 이상의 결과로부터, 평균 셀 지름이 작은 편이 전지로서의 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0247] 이상, 본 발명을 실시 형태에 기초하여 설명했지만, 본 발명은 상기의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 본 발명과 동일 및 균등의 범위 내에 있어서, 상기의 실시 형태에 대하여 여러 가지의 변경을 더할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0248] 본 발명의 집전체용 알루미늄 다공체를 이용한 전극은 단위 체적당의 활물질이용률이 향상하여 고용량화를 실현할 수 있고, 또한 적층수를 줄일 수 있어 전극에 가공할 때의 가공 비용을 저감할 수 있기 때문에 비수 전해질 전지(리튬 전지 등) 및 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등 용의 전극으로서 적합하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0249] 1 : 수지 성형체

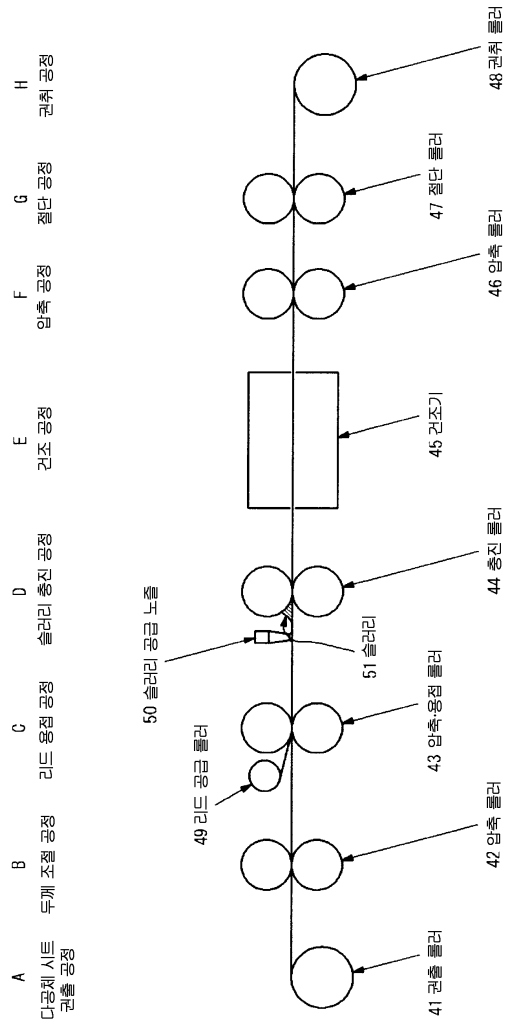
2 : 도전층

3 : 알루미늄 도금층
21a, 21b :도금조
22 : 띠 형상 수지
23, 28 : 도금욕
24 : 원통 형상 전극
25, 27 : 양극
26 : 전극 롤러
32 : 압축용 지그
33 : 압축부
34 : 알루미늄 다공체
35 : 회전 롤러
36 : 롤러 회전축
37 : 탭 리드
38 : 절연·봉지용 테이프
41 : 권출 롤러
42 : 압축 롤러
43 : 압축·용접 롤러
44 : 충전 롤러
45 : 건조기
46 : 압축 롤러
47 : 절단 롤러
48 : 권취 롤러
49 : 리드 공급 롤러
50 : 슬러리 공급 노즐
51 : 슬러리
60 : 리튬 전지
61 : 정극
62 : 부극
63 : 고체 전해질층(SE층)
64 : 정극층(정극체)
65 : 정극 집전체
66 : 부극층
67 : 부극 집전체
121 : 정극
122 : 부극
123 : 세퍼레이터

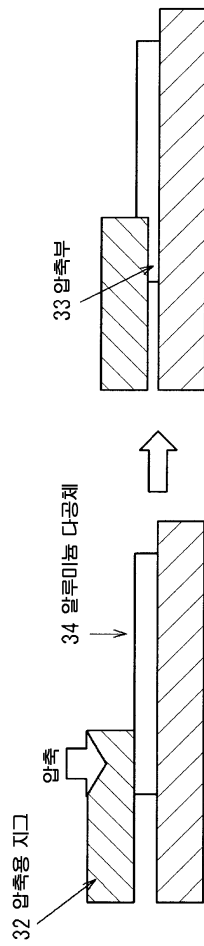
- 124 : 누름판
- 125 : 스프링
- 126 : 압압 부재
- 127 : 케이스
- 128 : 정극 단자
- 129 : 부극 단자
- 130 : 리드 선
- 141 : 분극성 전극
- 142 : 세퍼레이터
- 143 : 유기 전해액
- 144 : 리드 선
- 145 : 케이스
- 146 : 정극
- 147 : 부극
- 148 : 리드 선
- 149 : 리드 선

도면

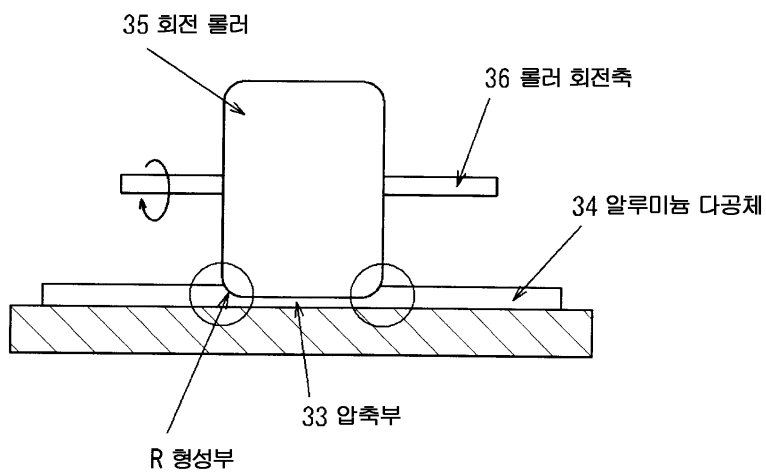
도면1



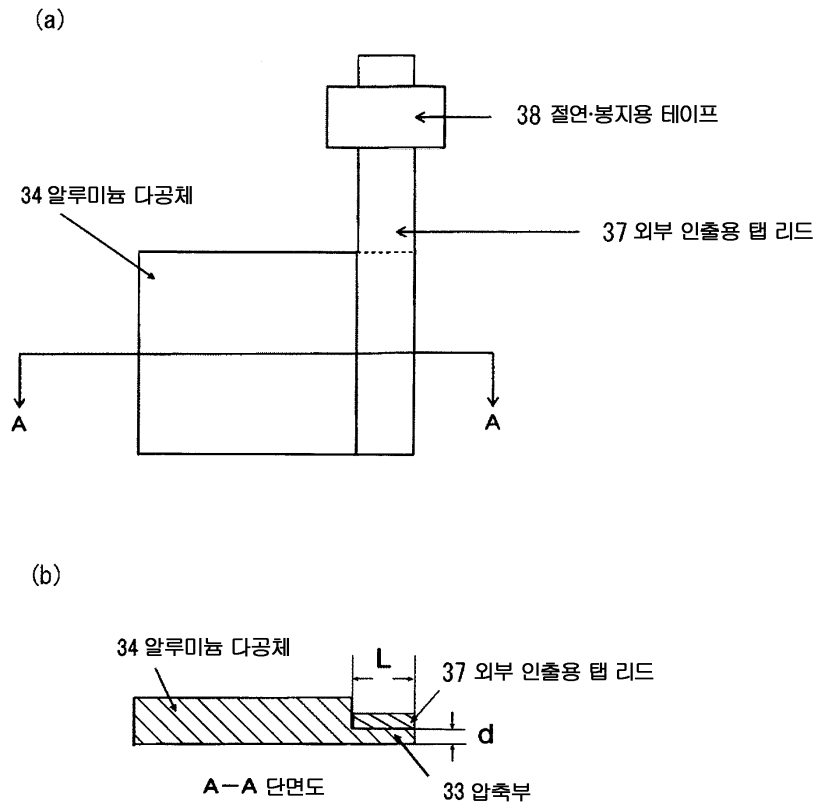
도면2



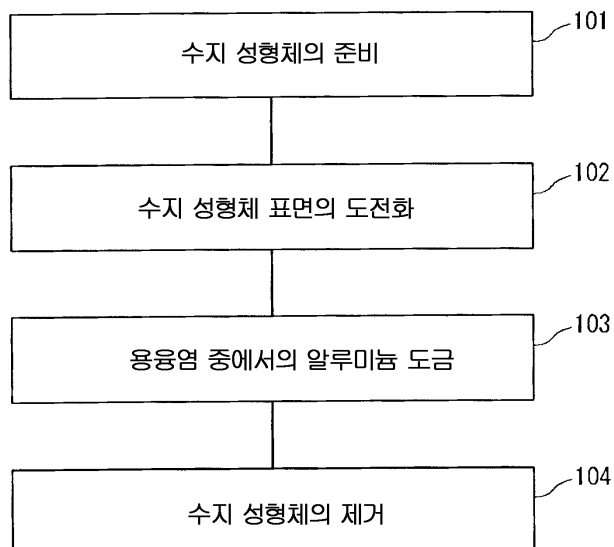
도면3



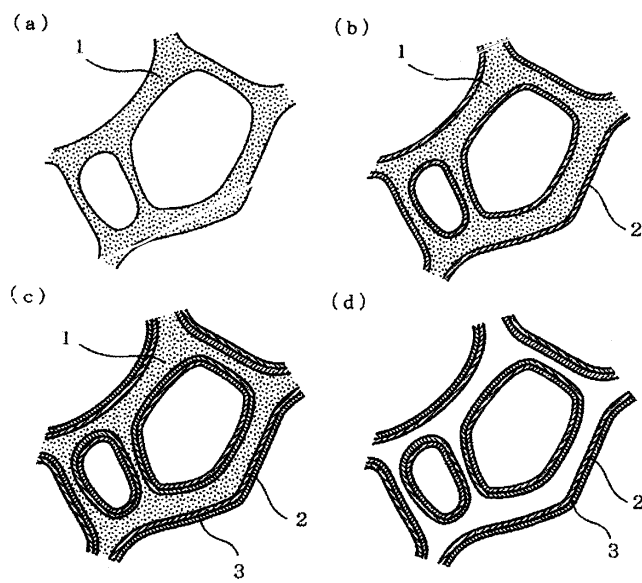
도면4



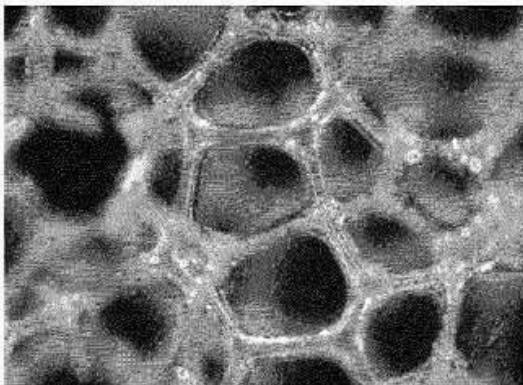
도면5



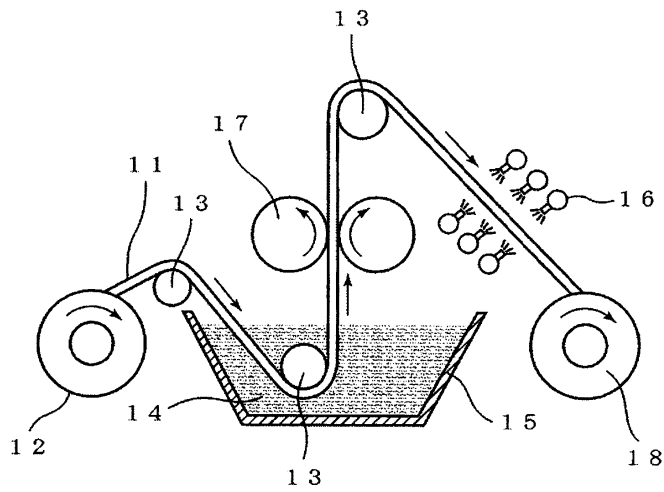
도면6



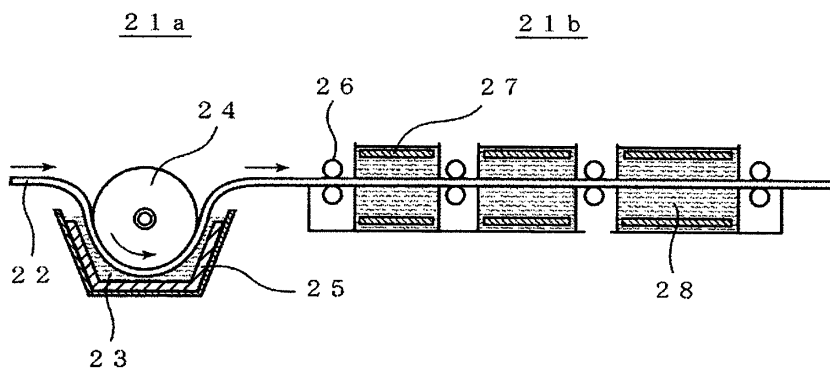
도면7



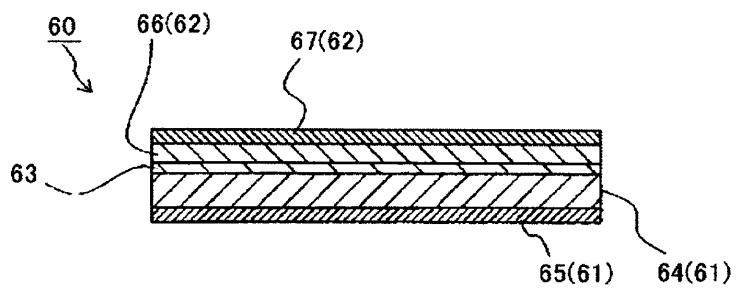
도면8



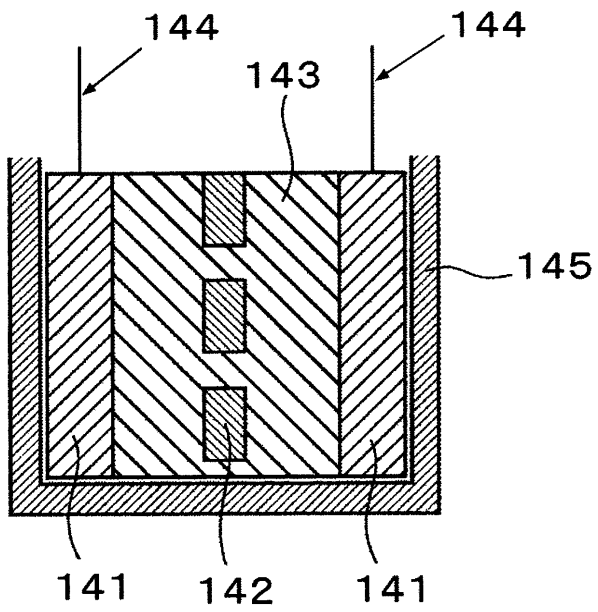
도면9



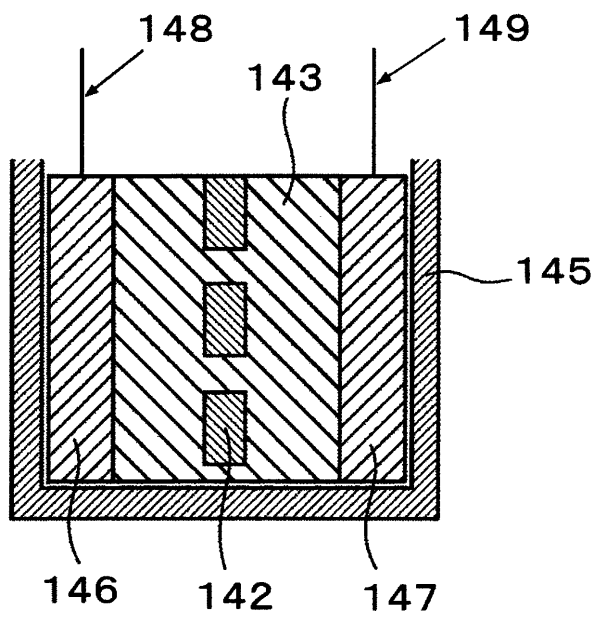
도면10



도면11



도면12



도면13

