

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0141259 (43) 공개일자 2014년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/66 (2006.01) C22C 1/08 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)	(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산광역시 남구 대학로 93	
(21) 출원번호 10-2013-0062806	(72) 발명자 공영민	
(22) 출원일자 2013년05월31일	울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25, 102동 102호(동문굿모닝힐아파트)	
심사청구일자 2014년03월05일	김병기	
	울산광역시 남구 신북로79번길 14, 105동 1104호 (무거동, 무거동롯데캐슬)	
	(74) 대리인 위병갑	

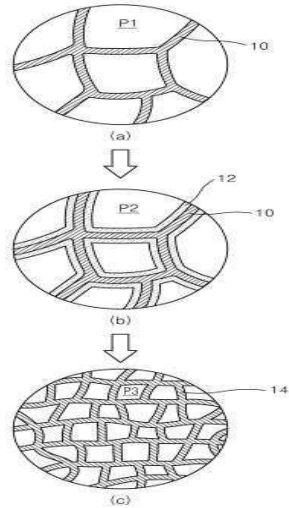
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지 집전체용 금속 다공체

(57) 요약

본 발명은 이차 전지 집전체용 금속 다공체 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 정전분무법에 의해 도포된 극미세한 분말을 소결하여 이루어진 이차 전지 집전체용 금속 다공체 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 극미세한 합금 분말을 사용하여 정전분무법에 의해 프라이머층을 포함하지 않는 금속 다공체를 제조함으로써, 기공크기를 균일하게 하여 기공이 막히는 것을 방지하고, 약 1,000 μ m 이하의 균일한 기공을 형성할 수 있는 금속 다공체를 제공할 수 있으며, 상기 금속 다공체는 이차 전지 내에서 충/방전 과정에서 존재하는 금속산화물에서의 전자이동을 쉽게 할 수 있으므로 집전체로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M-2009-01-0020

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 조성/구조 제어에 의한 고기능 다공성 금속 소재 기술

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교산학협력단

연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

입도가 0.03~0.25 μm 고 평균입도가 0.08~0.13 μm 인 극미세한 금속분말을 콜로이드 상태로 정전분무법에 의해 도포된 도포층을 소결하여 이루어지고, 산화중량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 이차 전지 집전체용 금속 다공체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속분말은 이차 전지의 집전체로 사용되는 단일금속, 합금 또는 그 복합체 중에 선택된 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속분말은 Al 또는 Cu 분말인 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 다공체는 스폰지 형태의 3차원 망목구조를 가지는 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체.

청구항 5

1,000 μm 이하의 기공을 가진 프리폼을 제조하는 단계;

입도가 0.03~0.25 μm 이고 평균입도가 0.08~0.13 μm 인 금속분말이 포함된 콜로이드를 정전분무법에 의해 상기 프리폼 위에 도포하여 도포층을 형성하는 단계; 및

상기 도포층이 형성된 상기 프리폼을 소결하여 산화중량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 금속 다공체를 형성하는 단계를 포함하는, 제1항의 금속 다공체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속분말은 이차 전지의 집전체로 사용되는 단일금속, 합금 또는 그 복합체 중에 선택된 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속분말은 Al 또는 Cu 분말인 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 금속 분말은 액중 전기폭발법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 프리폼은 폴리우레탄인 것을 특징으로 하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조방법.

청구항 10

양극/음극/분리막/전해질과, 상기 양극 및 음극 중 하나 이상에 집전체를 포함하는 이차 전지에 있어서, 제1항의 금속 다공체가 집전체로서 사용되는 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차 전지 집전체용 금속 다공체 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 정전분무법에 의해 도포된 극미세한 분말을 소결하여 이루어진 이차 전지 집전체용 금속 다공체 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 통상적으로 이차 전지는 충전 및 방전이 가능한 전지로서, 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 첨단 전자 기기 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 전자 장비 전원으로 많이 사용되고 있는 니켈-카드늄(Ni-Cd) 전지나, 니켈-금속 수화물(Ni-Mh) 전지보다 작동 전압이 세 배에 해당되고, 단위 중량당 에너지 밀도가 우수하다는 점에서 많은 연구 개발이 진행되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 전해액의 종류에 따라 액체 전해질 전지와, 고분자 전해질 전지로 분류할 수 있으며, 일반적으로는 액체 전해질을 사용하는 전지를 리튬 이온 전지, 고분자 전해질을 사용하는 전지를 리튬 폴리머 전지라고 부른다.

[0004] 그리고, 리튬 이차 전지는 여러 가지 형상으로 제조가 가능한데, 대표적인 형상으로는 리튬 이온 전지에 주로 사용되는 원통형 및 각형 전지를 들 수 있고, 리튬 폴리머 전지의 경우에는 그 형상이 비교적 자유롭다.

[0005] 리튬 이온전지의 경우, 도 1에 나타낸 바와 같이, 양극/음극/분리막/전해질과, 상기 양극 및 음극에 집전체가 결합되어 있는 형태로 구성된다. 여기서, 일반적으로, 리튬 이온전지의 양극으로서 세라믹 물질인 LiCoO_2 (LCO)를 주로 사용하고, 음극으로서는 충/방전 과정에서 LCO입자에서의 리튬 이온의 이동과 함께 발생하는 전자의 출입을 효율적으로 하기 위하여 전도체인 카본블랙(carbon black)을 사용한다.

[0006] 집전체는 활물질의 전기화학 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 한다. 일반적으로, 리튬 이온전지의 음극 집전체로는 구리 포일을 사용하고 양극 집전체로는 알루미늄 포일을 사용한다.

[0007] 그러나, 종래의 양극 집전체로 사용되는 알루미늄 포일은 양극 LCO 입자층이 두터워질수록 양극 LCO 입자와의 전자 전달 효율이 저하되는 문제가 있다.

[0008] 이러한 문제는 리튬 이온전지 뿐만 아니라, 금속-공기 이차전지(metal-air secondary battery), 예를 들면 아연-공기 2차전지의 양극과 양극 집전체 사이에서도 마찬가지로 일어난다.

[0009] 따라서, 집전체와 전극 사이의 전자 전달 효율을 향상시키기 위하여 금속 다공체의 사용에 대하여 관심이 증가하고 있다.

[0010] 종래의 금속 다공체의 제조 방법에 대하여는, 일본 공개특허공보 평08-209265호에 용융 알루미늄에 증점제를 첨가하여 증점시킨 후에, 발포제로서의 수소화 티탄을 첨가하고, 수소화티탄의 열분해 반응에 의해서 생기는 수소 가스를 이용하여 용융 알루미늄을 발포시키면서 고화시켜 발포 알루미늄을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에 의해서 얻어지는 발포 알루미늄은, 수 mm의 커다란 닫힌 기공을 갖는 문제가 있다.

[0011] 또한, 금속분말을 이용한 다공체 제조기술로서, 금속분말을 슬러리화한 후 함침하여 제조하는 방법이 사용되어 왔으나, 슬러리 함침법의 경우, 균일한 함침이 어렵기 때문에 다공체 뼈대(strut)의 굵기가 불균일하게 되어, 결국 기공크기의 분포가 불균일하게 된다. 또한, 높은 점도의 슬러리를 사용하기 때문에, 균일한 기공을 가진 다공체를 제조할 수 없으며, 기공의 막힘 현상도 발생한다.

[0012] 다른 방법으로는 니켈기 합금과 같은 재질로 이루어진 프라이머층에 결합재와 금속분말을 도포한 후에 소결하여 제조하는 방법이 있다. 이 경우, 프라이머층이 필수적으로 요구된다. 그런데 프라이머층인 니켈기 합금은 고온에서의 산화저항성이 높지 않기 때문에 사용온도의 한계가 있으며, 이러한 니켈기를 포함한 금속 다공체의 수명

이 짧아지는 단점이 있다. 이에 따라, 금속 다공체의 물성은 니켈기 합금과 같은 프라이머층의 영향을 받게 되므로, 이러한 프라이머층이 포함되지 않도록 하는 것이 필요하다.

- [0013] 프라이머층이 없이 금속 다공체를 제조하기 위해서, 종래의 금속분말의 평균입도는 $30\mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는다. 그러나 평균입도가 $30\mu\text{m}$ 이상인 분말을 이용하여 다공체를 제조하면, 기공크기가 불균일하고 기공이 막히는 현상이 발생할 수 있다. 이에 따라, 종래의 다공체는 기공크기가 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하의 균일한 기공을 형성하기 어렵다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평08-209265호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 정전분무법을 이용하여 기공크기를 균일하게 하여 기공이 막히는 것을 방지하고, 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하의 균일한 기공을 형성할 수 있으며, 프라이머층을 포함하지 않는 이차 전지 집전체용 금속 다공체를 제공하는 데 있다.
- [0016] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0017] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 금속 다공체를 집전체로서 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 입도가 $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ 이고 평균입도가 $0.08\sim 0.13\mu\text{m}$ 인 극미세한 금속분말을 콜로이드 상태로 정전분무법에 의해 도포된 도포층을 소결하여 이루어지고, 산화중량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 이차 전지 집전체용 금속 다공체를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은
- [0020] $1,000\mu\text{m}$ 이하의 기공을 가진 프리폼을 제조하는 단계;
- [0021] 입도가 $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ 이고 평균입도가 $0.08\sim 0.13\mu\text{m}$ 인 금속분말이 포함된 콜로이드를 정전분무법에 의해 상기 프리폼 위에 도포하여 도포층을 형성하는 단계; 및
- [0022] 상기 도포층이 형성된 상기 프리폼을 소결하여 산화중량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 금속 다공체를 형성하는 단계를 포함하는 이차 전지 집전체용 금속 다공체의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 나아가, 본 발명은 양극/음극/분리막/전해질과, 상기 양극 및 음극 중 하나 이상에 집전체를 포함하는 있는 이차 전지에 있어서, 집전체로서 입도가 $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ 이고 평균입도가 $0.08\sim 0.13\mu\text{m}$ 인 극미세한 금속분말을 콜로이드 상태로 정전분무법에 의해 도포된 도포층을 소결하여 이루어지고, 산화중량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 금속 다공체가 사용되는 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 금속 다공체 및 그 제조 방법에 의하면, 극미세한 합금 분말을 사용하여 정전분무법에 의해 프라이머층을 포함하지 않는 금속 다공체를 제조함으로써, 기공크기를 균일하게 하여 기공이 막히는 것을 방지하고, 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하의 균일한 기공을 형성할 수 있는 금속 다공체를 제공할 수 있으며, 상기 금속 다공체는 이차 전지 내에서 충/방전 과정에서 존재하는 금속산화물에서의 전하이동을 쉽게 할 수 있으므로 집전체로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 집전체를 포함하는 이차 전지 구조의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 의한 금속 다공체의 제조 방법을 설명하기 위한 부분단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예들에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예들은 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다.

[0027] 본 발명의 실시예에서는 극미세한 금속분말을 사용하여 기공크기를 균일하게 제어함으로써, 기공이 막히는 것을 방지하고 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하의 균일한 기공을 형성할 수 있으며, 프라이머층을 포함하지 않는 이차 전지 집전체용 금속 다공체 및 그 제조방법을 제시한다. 여기서, 극미세한 금속분말은 통상적으로 입도가 약 $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ 로 평균입도가 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 분말을 말한다. 하지만, 본 발명의 범주 내에서 상기 입도와 평균입도는 달라질 수 있을 것이다.

[0028] 이에 따라, 본 발명의 극미세한 금속분말은 입도가 $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ 로 평균입도가 $0.08\sim 0.13\mu\text{m}$ 로 정할 수 있다. 또한, 금속분말은 이차 전지의 집전체로 사용되는 단일금속, 합금 및 그들의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 이차 리튬 이온 전지에서 사용되는 집전체로서 알루미늄 또는 구리 분말일 수 있다. 이때, 상기 금속분말은 액중 전기폭발법에 의해 제조될 수 있다.

[0029] 도 2는 본 발명에 적용되는 금속 다공체의 제조하는 방법을 설명하기 위한 부분단면도들이다. 여기서, (a) 단계는 프리폼(10), (b) 단계는 프리폼(10)에 정전분무법에 의해 도포된 도포층(12), 그리고 (c) 단계는 최종적인 금속 다공체(14)의 형상을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0030] 도 2에 의하면, 먼저 원하는 금속 다공체(14)의 형상, 특히 기공(P3)의 크기에 맞추어 사전에 설정된 기공(P1)을 가진 프리폼(10)을 제조한다. 여기서 상기 기공은 $1,000\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직한데, 만일 상기 기공이 $1,000\mu\text{m}$ 를 초과하면 (양극활물질과 접촉하는 면적이 좁아져서 충/방전 시의 전자 흐름에 지장을 주는) 문제가 있다. 프리폼(10)은 소결조건에서 일정한 수축률로 줄어드는 재질이 바람직하다. 여기서, 일정한 수축율이란 가해지는 온도와 압력의 조건에서 프리폼(10) 전체에 걸쳐 일정한 비율로 수축되는 것으로, 폴리에틸렌이 주로 사용되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 프리폼(10)은 금속 다공체(14)의 형상에 맞추어 제조되며, 바람직하게는 스폰지 형태의 3차원 망목구조를 갖는다. 그 후, 극미세 금속분말이 포함된 콜로이드를 정전분무법에 의해 프리폼(10) 위에 일정한 두께로 도포층(12)을 형성한다. 극미세한 금속분말은 일반적으로 입자들 간에 응집하려는 경향이 매우 강하기 때문에 이를 해결하기 위하여 콜로이드로 만드는 것이다. 이에 따라, 도포층(12)은 알콜류와 같은 유기용매, 계면활성제를 포함한 분산제 및 극미세 금속분말을 포함한다. 도포층(12)이 형성된 프리폼(10)은 도식된 바와 같이 도포되지 않은 상태의 기공(P1)보다 작은 기공(P2)을 이룬다.

[0031] 이어서, 사전에 설정된 소결조건인 온도, 압력 및 분위기 가스에서 도포층(12)이 형성된 프리폼(10)을 소결하여 금속 다공체(14)를 제조한다. 이때, 소결조건은 특별하게 제한하는 것은 아니나, 예를 들어 콜로이드에 포함된 금속분말의 양, 금속분말의 크기, 금속분말의 용점, 프리폼의 수축률, 콜로이드를 이루는 용매의 점도 등을 고려하여 정해질 수 있다. 위와 같은 소결조건에서는 프리폼(10)은 수축하면서 금속 다공체의 기공(P3)을 이루고, 금속분말의 소결이 일어나면서 열분해에 의해 제거된다.

[0032] 본 발명의 금속 다공체의 제조방법에 의하면, 본 발명에서와 같이 극미세한 합금분말을 사용함으로써, 금속 다공체를 형성하는 분말입자 간의 결합력이 높아진다. 분말입자 간의 결합력이 높아지면, 기공의 크기를 정밀하게 제어할 수 있어서 기공이 막히는 것을 방지할 수 있고, 기공(P3)의 평균크기가 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하인 이차 전지 집전체용 금속 다공체(14)를 제조할 수 있다.

[0033] 이러한 기공(P3)의 평균크기는 프리폼(10)의 기공(P1)의 크기에 따라 달라질 수 있으므로, 프리폼(10)의 재질에 따라 달라진다. 본 발명의 실시예에서는 프리폼(10)으로 폴리에틸렌을 사용하였으나, 만일 다른 재질의 프리폼을 이용한다면 최종적인 금속다공체의 기공(P3)의 크기는 달라질 수 있다. 하지만, 본 발명의 금속다공체가 이차 전지의 집전체로서 우수한 특성을 가지기 위해서는 약 $1,000\mu\text{m}$ 이하의 기공 크기가 바람직하며, 이와 같은 기공의 크기는 종래의 방법으로는 구현하기 어렵지만, 본 발명과 같이 극미세분말을 사용하여 이와 같은 기공 크기를 충분하게 실현할 수 있다. 또한, 높은 입자 간의 결합력에 의해 프라이머층이 없어도 다공체를 형성할 수 있으므로, 프라이머층에 의한 다공체의 물성저하를 방지할 수 있다.

[0034] 이하, 실험예를 통하여 본 발명의 금속 다공체의 특성을 살펴보기로 한다.

[0035] 실험예 1

[0036] 액중 전기폭발법에 의해 제조된 평균입도가 $0.1\mu\text{m}$ 인 Al 분말을 준비하였다. 이와 별도로, 평균 기공(도 2의 P 1)의 크기가 $1,000\mu\text{m}$ 인 폴리우레탄 폼(foam)을 사전에 제작하였다. 그 후, Al 분말 60g을 0.5g의 분산제(EFKA 401)가 포함된 에탄올 100ml에 혼합하여 콜로이드를 제조하였다. 상기 콜로이드를 콘젯 형태의 정전분무장치(eS-robot, ESR200R2, NanoNC)에 투입한 후, 30kV의 전압을 인가하여, 폴리우레탄 폼에 $50\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 상기 콜로이드가 도포된 폴리우레탄 폼을 진공분위기에서 1000°C 에서 10시간 동안 소결하여 Al 다공체를 제조하였다. 이어서, Al 다공체의 기공크기와 산화증량증가율을 측정하였다.

[0037] 실험예 2

[0038] 액중 전기폭발법에 의해 제조된 평균입도가 $0.1\mu\text{m}$ 인 Cu 분말을 준비하였다. 이와 별도로, 평균 기공의 크기가 $1,000\mu\text{m}$ 인 폴리우레탄 폼을 사전에 제작하였다. 그 후, Cu 분말 40g을 0.5g의 분산제(EFKA 401)가 포함된 에탄올 100ml에 혼합하여 콜로이드를 제조하였다. 상기 콜로이드를 콘젯 형태의 정전분무장치에 투입한 후, 20kV의 전압을 인가하여, 폴리우레탄 폼에 $50\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 상기 콜로이드가 도포된 폴리우레탄 폼을 환원분위기에서 1000°C 에서 10시간 동안 소결하여 Cu 다공체를 제조하였다. 이어서, Cu 다공체의 기공크기와 산화증량증가율을 측정하였다.

[0039] 비교실험예 1

[0040] 미세분무법(atomizing)에 의해 제조된 평균입도가 $10\mu\text{m}$ 인 Al 분말을 준비하였다. 이와 별도로, 평균 기공의 크기가 $1,450\mu\text{m}$ 인 폴리우레탄 폼을 사전에 제작하였다. 이때, 평균기공크기가 실험예의 기공(P1)보다 큰 이유는 여기서의 Al 분말이 실험예의 Al 분말보다 매우 커서 불가피하게 결정되었기 때문이다. 이어서, 물리기상증착에 의해 Ni를 상기 폴리우레탄 폼에 전착한 후, 환원분위기에서 800°C 에서 8시간 동안 열처리를 하여 폴리우레탄 폼에 Ni 프라이머층을 형성하였다. 그 후, 결합재인 폴리비닐피롤리돈 1% 수용액을 스프레이(spraying) 방식으로 Ni 프라이머층에 $0.1\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 결합재가 도포된 폴리우레탄 폼에 Al 분말을 분사하여 결합재와 혼합시킨 후에, 진공분위기에서 1000°C 에서 10시간 동안 소결하여 Al 다공체를 제조하였다. 마지막으로, Al 다공체의 기공크기와 산화증량증가율을 측정하였다.

[0041] 비교실험예 2

[0042] 미세분무법(atomizing)에 의해 제조된 평균입도가 $10\mu\text{m}$ 인 Cu 분말을 준비하였다. 이와 별도로, 평균 기공의 크기가 $1,450\mu\text{m}$ 인 폴리우레탄 폼을 사전에 제작하였다. 이때, 평균기공크기가 실험예의 기공(P1)보다 큰 이유는 여기서의 Cu 분말이 실험예의 Cu 분말보다 매우 커서 불가피하게 결정되었기 때문이다. 이어서, 물리기상증착에 의해 Ni를 상기 폴리우레탄 폼에 전착한 후, 환원분위기에서 800°C 에서 8시간 동안 열처리를 하여 폴리우레탄 폼에 Ni 프라이머층을 형성하였다. 그 후, 결합재인 폴리비닐피롤리돈을 함유한 1% 수용액 스프레이방식으로 Ni 프라이머층에 $0.1\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하였다. 결합재가 도포된 폴리우레탄 폼에 Cu 분말을 분사하여 결합재와 혼합시킨 후에, 환원분위기에서 1000°C 에서 10시간 동안 소결하여 Cu 다공체를 제조하였다. 마지막으로, Cu 다공체의 기공크기와 산화증량증가율을 측정하였다.

[0043] 표 1은 본 발명의 실시예에 따른 정전분무법을 이용하여 제조한 실험예 1과 실험예 2 및 종래의 방법으로 제조한 비교실험예 1과 비교실험예 2의 입도, 평균기공크기 및 산화증량증가율을 비교하여 나타낸 것이다. 이때, 입도는 PSA(particle size analyzer)를 사용하여 측정하였고, 기공크기는 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 측정하였다. 또한, 산화증량증가율은 공기 중에서 분당 5도의 승온속도로 1000도까지 승온시킨 다음, 1000°C 에서 10시간 유지 후 냉각하는 상태에서 시편의 무게증가율로 측정하였다. 금속 다공체의 경우, 고온에서 노출되는 표면적이 매우 크기 때문에 산화특성을 평가하기 위하여 산화증량증가율을 측정한다

표 1

구분	평균입도 (μm)	평균기공크기 (μm)	산화증량증가율(%)
실험재 1	0.1	1,000	15
실험재 2	0.1	1,000	15
비교실험재 1	10	1,450	20
비교실험재 2	10	1,450	20

[0044]

[0045]

표 1에 의하면, 비교실험재들에 비하여 분말의 평균입도가 상대적으로 작은 본 발명의 실험재 1, 2의 금속 다공체의 평균기공크기 및 산화증량증가율이 작은 것을 알 수 있었다. 본 발명의 실험재 1, 2는 금속 다공체를 이루는 금속 분말의 입도가 작기 때문에, 이에 의한 다공체의 평균기공크기가 작다. 이에 따라, 본 발명의 실험재들의 기공은 산소와 접촉하는 표면적이 비교실험재들에 비해 월등이 크다. 그러나 비교실험재의 경우에는, 내산화성이 낮은 Ni 분말이 사용되었기 때문에, 산화증량증가율이 본 발명의 실험재들에 비하여 높게 측정되었다.

[0046]

다시 말해, 본 발명의 실험재는 산소와의 접촉하는 표면적이 비교실험재에 비해 큼에도 불구하고, 산화증량증가율이 더 작은 값을 가졌다. 이는 본 발명의 실험재는 비교실험재와는 달리 고온에서 산화저항성이 높지 않은 니켈기 합금의 프라이머층을 사용하지 않고, 또한 본 실험재는 분말입자의 입도가 상대적으로 작아 분말입자 간의 결합력이 높아져 금속 다공체의 산화저항성이 커진 것을 알 수 있었다.

[0047]

본 발명에 의하면, 입도가 약 0.03~0.25 μm 이고 평균입도가 0.08~0.13 μm 인 극미세한 분말을 사용하면, 프라이머층으로 사용되는 니켈기 합금을 포함하지 않고, 평균기공크기가 1,000 μm 이하의 미세 가공을 갖는 금속 다공체를 제조할 수 있었다. 금속분말의 입도, 프리폼의 기공크기, 공정조건 등을 조절하면, 평균기공크기가 1,000 μm 이하이고 산화증량증가율을 15% 이하로 줄일 수 있는 것은 본 발명에 대하여 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명하다 할 것이다.

[0048]

나아가, 본 발명은 양극/음극/분리막/전해질과, 상기 양극 및 음극 중 하나 이상에 집전체를 포함하는 이차 전지에 있어서, 집전체로서 입도가 0.03~0.25 μm 이고 평균입도가 0.08~0.13 μm 인 극미세한 금속분말을 콜로이드 상태로 정전분무법에 의해 도포된 도포층을 소결하여 이루어지고, 산화증량증가율이 5%보다 크고 15% 이하인 금속 다공체가 사용되는 이차 전지를 제공한다.

[0049]

본 발명의 금속 다공체는 평균기공크기가 1,000 μm 이하이고, 산화증량증가율을 5%보다 크고 15% 이하인 것이 바람직하다. 이는 상기 금속 다공체가 실질적으로 이차 전지의 집전체로서 사용될 수 있도록 하는 물성을 고려한 것이다.

[0050]

본 발명의 금속 다공체는 산소와 접촉하는 표면적이 넓어지고 고온에서의 산화저항성이 증가하므로, 특히, 이차 전지의 집전체로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0051]

이상, 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

부호의 설명

[0052]

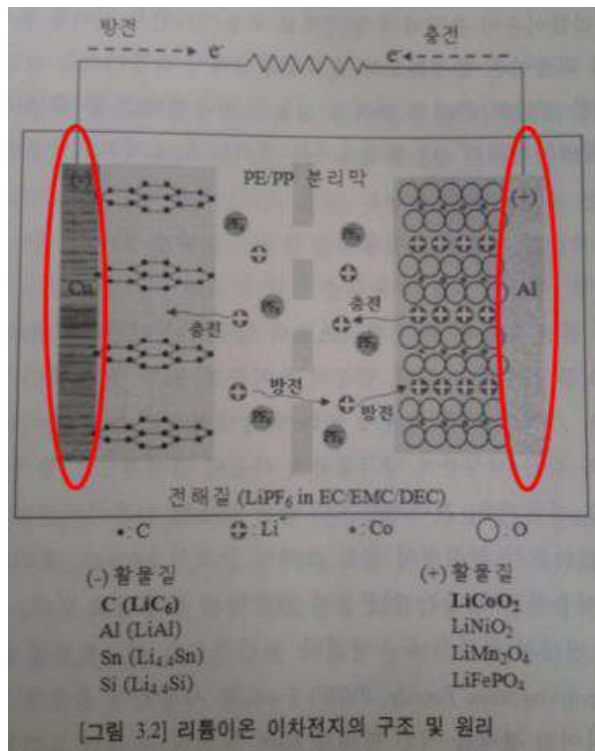
10; 프리폼

12; 도포층

14; 금속 다공체

도면

도면1



도면2

