(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0077004
(43) 공개일자 2021년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/24 (2013.01) *H01G 11/38* (2013.01)
H01G 11/42 (2013.01) *H01G 9/042* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/24 (2021.01)
H01G 11/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7018374(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년09월05일
심사청구일자 2021년06월15일
(62) 원출원 특허 10-2019-7007396
원출원일자(국제) 2017년09월05일
심사청구일자 2019년06월12일
(85) 번역문제출일자 2021년06월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/072206
(87) 국제공개번호 WO 2018/046484
국제공개일자 2018년03월15일
(30) 우선권주장
16188414.3 2016년09월12일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헤레우스 배터리 테크놀로지 게엠베하
독일, 63450 하나우, 헤레우스슈트라쎄 12－14
(72) 발명자
웨인가스, 다니엘
독일, 로드가우 63110, 포먼스트라쎄 16에이
미차우드-번로츠너, 줄리에
독일, 본 53115, 엔더니처 알레 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학 전지의 전극용 첨가제 재료, 이중층 커패시터 및 이러한 전극의 제조방법**

(57) 요 약

공지의 전기화학 전지의 전극용 첨가제 재료는 예를 들면, 카본 블랙(carbon blacks) 또는 그래파이트(graphites)와 같은, 탄소로 구성된 전기 전도성 입자를 포함한다. 본 발명에 따르면, 비교적 높은 이온 전도성을 갖는 첨가제 재료를 제공하기 위해, 탄소 첨가제 입자는 1 내지 20 μm까지 범위의 평균 입자 직경을 가지고, 3차원의, 연속적인 기공 구조를 형성하는, 메조포어(mesopores) 및 매크로포어(macropores)를 포함한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01G 11/42 (2013.01)
H01G 9/042 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
Y02E 60/13 (2020.08)
(72) 발명자
후케, 토마스
독일, 아샤펜부르크 63739, 슈타인가쎄 5
사무엘, 도미닉
독일, 브루흐쾨벨 63486, 슈쓰스트라쎄 49

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소로 구성된 전기 전도성 첨가제 입자를 포함하고, 탄소 첨가제 입자는 1 내지 20 μm의 범위의 평균 입자 직경을 가지고, 메조포어(mesopores) 및 매크로포어(macropores)를 포함하며, 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 기공의 3차원 기공 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는, 전기화학 전지의 전극용 첨가제 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소 첨가제 입자는 10 내지 600 m^2/g의 범위, 바람직하게는 10 내지 50 m^2/g의 범위, 100 내지 200 m^2/g의 범위, 60 내지 150 m^2/g의 범위 또는 400 내지 600 m^2/g의 범위의 BET 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄소 첨가제 입자는 최대 1000 nm까지의 기공 크기를 갖는 기공 부피에 기초하여, 20% 미만의 미세 다공도(microporosity)를 갖는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항에 있어서, 탄소 첨가제 입자는 15 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만, 특히 바람직하게는 5 μm 미만의 평균 입자 직경을 갖는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 5

제1항 내지 제4항에 있어서, 탄소 첨가제 입자는 60 내지 85%의 범위의 총 다공도를 갖는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항에 있어서, 탄소 첨가제 입자의 다공도는 250 내지 700 nm 범위의 평균 기공 너비에 의해 정의되는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항에 있어서, 10 내지 1000 nm의 기공 직경을 갖는 기공이 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.5 내지 2.3 cm^3 /g의 범위의 누적 기공 부피, 특히 바람직하게는 적어도 1 cm^3 /g의 누적 기공 부피를 구성하는 것을 특징으로 하는, 첨가제 재료.

청구항 8

두 개의 전극이 서로 이격되어 배치되고, 전기적인 연결이 제공되고, 세퍼레이터에 의해 분리되고, 전해질에 의

해 습윤되며, 상기 전극의 적어도 하나가 마이크로포어 탄소(microporous carbon), 활성 물질, 전기 전도성 탄소 첨가제 입자로 구성된 첨가제 재료, 및 바인더를 포함하고, 상기 첨가제 재료는 1 내지 20 μm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 탄소로 구성된 전기 전도성 입자를 포함하고, 메조포어(mesopores) 및 매크로포어(macropores)를 포함하고, 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 기공의 3차원 기공 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터.

청구항 9

제8항에 있어서, 활성 물질은 탄소 첨가제 입자의 평균 입자 직경보다 적어도 3배 보다 큰 평균 1차 입자 직경을 갖는 1차 입자로부터 형성되고, 상기 평균 1차 입자 직경은 30 μm 이하인 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터.

청구항 10

제9항에 있어서, 활성 물질 입자의 평균 1차 입자 직경은 20 내지 30 μm의 범위이고, 탄소 첨가제 입자의 평균 입자 직경은 7 내지 10 μm의 범위인 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 전극은 탄소 첨가제 입자를 4 내지 7 중량%의 범위의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전극은 적어도 100 μm, 바람직하게는 적어도 150 μm의 두께를 갖는 전극층을 갖는 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터.

청구항 13

활성 물질용 출발 물질, 첨가제 재료 및 바인더가 가공되어 페이스트(paste)를 형성하고, 상기 페이스트는 가공되어 전극 재료의 층을 형성하며, 탄소의 전기 전도성 입자는 첨가제 재료로서 사용되고, 상기 입자는 1 내지 20 μm 범위의 평균 입자 직경을 가지며 메조포어 및 매크로포어를 포함하고, 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 기공의 3차원 기공 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는, 이중층 커패시터 제조 방법.

청구항 14

황-납 축전지의 전극판의 첨가제로서 40 내지 600 m^2/g의 범위의 BET 비표면적을 갖는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따르는 첨가제 재료의 용도.

청구항 15

리튬-이온 배터리의 전극의 첨가제로서 60 내지 150 m^2/g의 범위의 BET 비표면적을 갖는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따르는 첨가제 재료의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소로 구성된 전기 전도성 입자를 포함하는, 전기화학 전지의 전극용 첨가제 재료에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 두 개의 전극이 서로 이격되어 배치되고, 전기적인 연결이 제공되고, 세퍼레이터에 의해 분리되고, 전해질에 의해 습윤되는 전기 화학 이중층 커패시터에 관한 것으로, 상기 전극 중 적어도 하나는 마이크로포어 탄소(microporous carbon), 활성 물질, 전기 전도성 탄소 첨가제 입자로 이루어진 첨가제 재료 및 바인더를 포함한다.

[0003] 본 발명은 추가로, 전기화학 이중층 커패시터용 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 활성 물질용 출발 물질, 첨가제 재료 및 바인더는 가공되어 페이스트(paste)를 형성하고, 상기 페이스트는 가공되어 전극 재료의 층을 형성한다.

[0004] 또한, 본 발명은 첨가제 재료의 특정한 용도에 관한 것이다.

[0005] 본 발명의 취지 내에서 전기화학 전지는 전기 에너지용 전기화학-기초의 재충전 가능한 저장 장치의 일부이다. 공지의 에너지 저장 장치로는 축전지, 예를 들면, 납-황, 니켈-리튬, 니켈-카드뮴, 리튬-황 또는 레독스 플로우 배터리(redox flow batteries) (플로우 배터리), 연료 전지 및 커패시터가 있다. 커패시터는 화학적 형태가 아닌 커패시터 플레이트 사이의 전기장에 전기 에너지를 저장한다.

[0006] 에너지 저장 커패시터의 특히 흥미로운 유형은 전기화학 이중층 커패시터 (Electric Double Layer Capacitors; EDLC)이고, 이는 에너지 저장 장치로서, 예를 들면, 전기 자동차에서, 그리고 전자 회로용 버퍼(buffer) 커패시터로서 사용되고, 또한, "수퍼커패시터(supercapacitors)" 또는 "수퍼캡(supercaps)"으로 지칭된다. 에너지 저장 매커니즘은 액체 전해질 내의 고 다공성 탄소로 구성된 전기 전도성 전극 표면에서 높은 전하 용량 및 가역성을 갖는 헬름홀츠(Helmholtz) 이중층의 포텐셜-제어 형성에 기초한다.

[0007] 이중층 커패시터가 충전되는 경우, 전해질 내에서 전기적으로 대전된 이온은 반대 극성의 소위 활성 물질의 각 전극으로 이동한다. 그곳에서, 이들은 얇은, 단지 몇 개의 분자층이 두꺼운 유전체를 형성한다. 이러한 방식으로 형성된 대향층은 반대 전하를 가지며, 전해질이 적셔진 세퍼레이터(electrolyte-soaked separator)에 의해 분리된다. 이는 두 개의 커패시터의 직렬 연결에 대응한다. 방전 동안, 이온 수송은 방향을 변경하고, 이전에 전극의 기공에 둘러싸여 있던 이온들은 전극 재료를 떠나 전해질로 다시 전달된다. 따라서 전해질은 이온을 투과시킬 수 있는, 세퍼레이터 내, 및 전극 내부 모두에서 이온 수송 매질로서 작용한다.

[0008] 이중층 커패시터는 높은 방전 용량비(rate capability)와 긴 서비스 수명(service life)에 의해 구별되고; 이들은 최대 100,000회 충전 사이클을 견딜 수 있다. 그러나, 배터리와 비교하면, 이들은 낮은 에너지 밀도와 매우 낮은 등가 직렬 저항(ESR)을 갖는다.

배 경 기 술

[0009] 이중층 커패시터의 전기화학적 성능은 주로 전극 재료에 따라 달라진다. 전극은 일반적으로 높은 다공도 및 큰 내부 표면 면적을 갖는 탄소로 이루어진다. 고-다공성 탄소는 충전에 요구되는 전극 표면 면적을 제공하고, 또한 "활성 물질"로서 지칭된다. 통상적인 활성 물질은 활성화된 탄소, 그래핀(graphenes), 카바이드-유도 탄소(carbide-derived carbons), 카본 블랙(carbon black), 카본 나노튜브(carbon nanotubes), 카본 어니언(carbon onions) 및 이들의 혼합이다.

[0010] 예를 들면, US 2016/0060125 A1는 전기 에너지용 재충전 가능한 저장 장치용, 특히 리튬-이온 커패시터용 어떤 전극 재료를 개시한다. 전극 재료는 2 가지 다른 유형의 탄소로 구성된 코어-쉘 구조를 갖는 탄소 입자로 이루어진다. 코어용으로 바람직한 탄소의 유형은 합성 그래파이트 분말이다. 쉘층은, 바람직하게는, 질소-함유 중합체로 구성되고, 탄소 코어에 도포된 후 탄화된다. 이러한 방식으로 제조된 탄소 복합 분말은 1 내지 30 μm의 범위의 평균 입자 직경, 0.02-0.2 cm^3/g의 범위의 매크로포어에 의해 형성된 기공 부피, 0.001-0.05 cm^3/g의 범위의 메조포어에 의해 형성된 기공 부피 및 1 내지 50 m^2/g의 범위의 비표면적에 의해 구별된다.

[0011] US 2009/0196816 A1은 또한 코어-쉘 구조를 갖는 탄소 입자 형태의 리튬-이온 배터리용 탄소계 전극 재료를 기술한다. 여기서 코어는 천연 그래파이트와 터보스트래틱(turbostratic) 탄소의 쉘로 이루어진다. 이것의 제조를 위해, 그래파이트 분말은 피치(pitch) 분말과 건식 혼합되고, 탄화하여 터보스트래틱 탄소를 형성하면서, 피치가 녹아 그래파이트의 표면에 가까운 마이크로포어를 채우도록 혼합물을 가열된다. 매크로포어 (50-200 nm)와

메조포어 (2-50 nm)의 부피비 V2/V1는 1 이상이다. 탄소 입자의 평균 직경은 5 내지 30 μm이다.

[0012] US 2005/0287421 A1은 모노리틱(monolithic) 에어로젤 탄소 양극을 갖는 전기화학 전지를 기술한다. 에어로젤은 페놀-알데히드 수지의 열분해에 의해 제조된다. 이것의 총 다공도의, 70 내지 90 부피%는 매크로포어 및 메조포어로 인한 것이다. 2 nm 초과의 기공 크기를 갖는 기공의 비표면적은 30 내지 100 m^2/g의 범위이다.

[0013] 리튬-이온 이차 배터리용 추가의 탄소 재료는 EP 2755262 A1로부터 알려져 있다. 이것은 마찬가지로 55 내지 95 중량%의 비율로 그래파이트를 주 성분으로 포함한다. 또한, 전극 재료는 그래파이트화된 탄소를 5 내지 45 중량% 범위의 중량 비율로 함유한다.

[0014] 바인더 및 첨가제를 첨가함으로써, 전극 재료 및 이중층 캐패시터의 전기 전도도, 방전 용량비 및 총 출력이 전체적으로 최적화될 수 있다.

[0015] 이중층 커패시터의 전극용 첨가제 재료의 개요는 논문 *"Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes"*, N. Jäckel, D. Weingarth, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelsek, V. Presser저; Journal of Power Sources; Vol. 272 (25.12.2014); pages 1122-1133에 의해 제공된다. 탄소 나노튜브와 같은, 그래파이트 나노재료는, 첨가제 재료로서 기술되어 있고, 특히 에너지 성능에 대한 소위 "탄소 어니언"의 효과가 조사되어 있다. 탄소 어니언은 소위 "풀러렌(fullerenes)" -그래파이트 층이 구형으로 구부러진 탄소의 변형-의 변형체이고 상이한 반지름을 갖는 여러 구형 쉘들이 양파의 층처럼 서로 내부에 포개어져 있다. 탄소 나노튜브와 탄소 어니언은 모두 제조하기 매우 복잡하므로 비교적 고가이다.

[0016] 이러한 단점은 고 전기 전도성 카본 블랙 (전도성 카본 블랙)에 의해 공유되지 않으며, 이는 가장 널리 사용되는 이중층 커패시터의 전극 재료용 전도성 첨가제 중 하나이다 (또한 D. Weingarth, D. Cericola, F.C.F Mornaghini, T. Hucke, R. Kötz, "Carbon additives for electrical double layer capacitor electrodes", Journal of Power Sources 266 (2014), 475-480를 참조). 전도성 카본 블랙 입자는 전형적으로 30 내지 50 nm의 범위의 직경과 100 m^2/g 미만의 비표면적을 갖는다. 이러한 전도성 첨가제의 양은 출력 및 에너지 성능의 측면에서 적용의 특정 요구에 따라, 약 5 중량%이다.

[0017] 이중층 커패시터를 제조하기 위해, 첨가제 재료용 및 활성 물질용 분말화된 출발 물질은 일반적으로 바인더 및 분산제와 함께 가공되어 다소 점성의 페이스트를 형성하고, 이는 습한 상태의 목표 두께로 제공되고 건조되어 전극 재료의 층을 형성한다 (또한 D. M. Drobny, S. A. Tychyna, Y. A. Maletin, N. G. Stryzhakova, S. A. Zelinsky, "Methods for Manufacturing Carbon Electrodes for Supercapacitors: Pros and Cons", Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2(4) (2013) 04NEA17을 참조). 분말 연결에 제공되는 전극 재료의 층은 전극 또는 그 일부를 형성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 이중층 커패시터에 대한 중요한 품질 기준은 중량 에너지 밀도이다. 이것은 단위 질량당 저장될 수 있는 에너지의 양으로 명시한다. 에너지 밀도를 높이기 위해, 전지의 총 중량에 비해 활성 물질의 비율이 높아지도록 전극이 더 두껍게 만들어질 수 있다. 그러나, 이는 더 긴 충전 기간과 관련된, 이온이 전극의 한 단부로부터 다른 단부까지 더 먼 거리를 이동해야 하는 문제를 야기한다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 전극 재료의 이온 전도도는 강화되어야 한다.

[0019] 에너지 밀도를 증가시키는 다른 방법은, 예를 들어 컴프레션(compression)에 의해 전극 재료를 압축하는 것으로 이루어진다. 압축의 결과로서, 활성 물질 입자들 사이의 간격은 감소한다. 이는 더 높은 부피 에너지 밀도 및 더 높은 전기 전도도를 유도하는 반면, 그러나, 동시에 더 낮은 이온 전도도를 또한 유도한다.

[0020] 본 발명은 전도성 카본 블랙 또는 그래파이트와 비교하여 높은 이온 전도도에 이르는, 전기화학적 에너지 저장 장치의 전지의 전극용 첨가제 재료를 제공하는 것의 목적에 기초한다.

[0021] 또한, 본 발명은 낮은 충전 시간과 함께, 전극 첨가제가 없는 이중층 커패시터와 비교하여 높은 에너지 밀도로 구별되는 이중층 커패시터를 명시하는 것의 목적에 기초한다.

[0022] 또한, 본 발명은 이러한 이중층 커패시터의 저렴한 제조 방법을 제공하는 것의 목적에 기초한다.

과제의 해결 수단

[0023] 이러한 목적은, 상기 언급된 유형의 첨가제 재료로부터 출발하는, 첨가제 재료에 관해서는, 1 내지 20 μm의 범위의 평균 입자 직경을 갖고, 메조포어 및 매크로포어를 포함하며 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 기공의 3차원 기공 구조를 형성하는 탄소 첨가제 입자라는 사실에 의하여, 본 발명에 따라 달성된다.

[0024] 여기서 용어 "첨가제 재료"는 이의 전기 전도성을 증가시키기 위해 전기화학 전지용 전극 재료에 적은 양으로 첨가되는 탄소-함유 재료를 나타낸다.

[0025] 전극 재료의 전기 전도성을 증가시키기 위해서만 제공하는, 종래 기술로부터 알려진 이중층 커패시터용 탄소 첨가제 입자와는 대조적으로, 본 발명에 따르는 첨가제 재료는 전기 전도성뿐만 아니라 이온 전도에도 기여한다. 첨가제 재료가 없는 이중층 커패시터와 비교하여, 이는 높은 전기 전도성과 함께 이온 전도성의 증가를 유도한다.

[0026] 이를 위한 첫 번째 전제 조건은 탄소 첨가제 입자의 상호 연결된 열린 기공(open porosity)이며, 이는 메조- 및 매크로포어의 충분히 높은 비율에 의해 보장된다. 전극 재료에서 전해질로 채워진 상호 연결된 기공 네트워크(pore network)는 높은 이온 전도성의 원인이 된다. 재료의 열린 기공은 흡수성이고, 염료 침투 시험(dye penetration test)의 도움으로 또는 수은 기공률 측정법(mercury porosimetry)에 의해 설명될 수 있는 사실에 의해 보여진다. 총 다공도가 10% 미만이면 열린 기공이 없는 것으로 가정된다. 나노미터 범위의 기공 크기 - 반대 기공 벽 사이의 거리로서 정의되는 - 는 일반적으로 3개의 카테고리: 마이크로포어 (< 2 nm), 메조포어 (2 - 50 nm) 및 매크로포어 (> 50 nm)로 구분된다. 본 발명에 따르는 탄소 첨가제에서, 10 내지 1000 nm의 기공 크기를 갖는 기공에 기초한 기공 부피는 0.2 cm^3/g 초과인 것이 바람직하다.

[0027] 이온 전도도의 증가를 위한 추가의 전제 조건은 탄소 첨가제 입자의 적절한 입자 크기이다. 이는 본 발명에 따라 평균 입자 직경에 대해 1과 20 μm 사이의 좁은 범위에 의해 정의된다. 1 μm 미만의 입자 크기로 분쇄된 메조- 및 매크로포어를 포함하는 탄소 첨가제 입자는 주로 이전에 (분쇄 전) 메조- 및 매크로포어를 둘러싸는 탄소 벽 재료로 이루어진다. 그러나, 이들은 이온의 통과 및 전달에 적합한 기공 채널을 통해 상호 연결된 기공 부피를 거의 포함하지 않는다. 탄소 첨가제 입자의 부피 분율은 활성 물질의 부피 분율의 희생에 의해, 이에 따라서 이중층 커패시터의 전기용량(capacitance)의 희생에 의해서만 증가될 수 있다. 이러한 관점에서, 큰 입자들은 비교적 작은 외부 표면 면적으로 큰 부피를 차지하기 때문에, 20 μm를 초과하는 평균 입자 직경을 갖는 탄소 첨가제 입자는 바람직하지 못하다. 이는 동일한 부피 분율에 대해 보다 미세하게 분할된 탄소 첨가제 입자와 비교하여 전극 재료 내에서 서로 접촉하는 탄소 첨가제 입자로 구성된 폐쇄 상(closed phase)을 형성하는 것을 더욱 어렵게 만든다. 탄소 첨가제 입자로 구성된 이러한 폐쇄 상은 또한 이하에서 "네트워크"로 언급된다. 이는 높은 이온 전도성의 전제 조건인, 전극 재료의 상호 연결된 기공 네트워크에 기여하기 때문에, 가능한 한 폐쇄된 탄소 첨가제 입자의 네트워크를 갖는 것이 전기 및 이온 전도성 모두를 촉진시키는 관점에서 바람직하다.

[0028] 본 발명에 따르는 첨가제 재료의 바람직한 구현예에서, 탄소 첨가제 입자는 10 내지 600 m^2/g의 범위, 바람직하게는 10 내지 50 m^2/g의 범위, 100 내지 200 m^2/g의 범위, 60 내지 150 m^2/g의 범위 또는 400 내지 600 m^2/g의 범위의 BET 비표면적을 갖는다.

[0029] 본 발명에 따르는 첨가제 재료의 특정한 의도된 용도에 따라, 상이한 크기의 BET 표면 면적이 특히 적합함이 판명되었다. 리튬-이온 이차 배터리에 대해, 예를 들면, 10 내지 50 m^2/g의 범위의 BET 표면 면적이 바람직하다. 반면, 이중층 커패시터에 대해, BET 비표면적에 대한 바람직한 범위는 10과 200 m^2/g 사이이고, 특히 가장 바람직하게는 60 내지 150 m^2/g의 범위이다. 그러나, 납 축전지의 첨가제 재료에 대해, 바람직한 비표면적은 40 내지 600 m^2/g의 범위에서, 높아지는 경향이 있다.

[0030] 상기의 관점에서, 400 내지 600 m^2/g의 범위의 BET 비표면적을 갖는 본 발명에 따르는 첨가제 재료는 바람직하게는 황-납 축전지의 전극 판의 첨가제로서 사용된다.

[0031] 60 내지 150 m^2/g의 범위의 BET 비표면적인 경우, 본 발명에 따르는 첨가제 재료는 바람직하게는 리튬-이온 배

터리의 전극의 첨가제로서 사용된다.

[0032] 전기화학적 저장 전지, 특히 이중층 커패시터의 전극은, 이의 비표면적이 일반적으로 1500-2200 m^2/g의 범위인, 예를 들면, 활성화된 탄소로 구성된다. 전도성 카본 블랙의 비표면적은 전형적으로 60 m^2/g를 초과하고, 이들의 사용은 저장 전지의 전기용량의 감소로 이어진다. 마찬가지로 10 내지 600 m^2/g의 범위의 비교적 낮은 비표면적을 갖는, 본 발명에서 기술된 바와 같은 탄소 첨가제를 사용하는 경우, 전기용량이 또한 감소할 것으로 예상된다. 그러나, 이러한 효과는 관찰되지 않았다. 반대로, 이중층 커패시터에서 10 내지 200 m^2/g 사이의 범위의 BET 표면 면적을 갖는 본 발명에 따르는 탄소 첨가제의 사용은 전기용량의 증가를 유도하였고; 이러한 효과는 첨가제로 인해 활성 물질의 일부에서 우수한 접합 및 전도를 통해 향상된 재료 활용도를 제시한다.

[0033] 이와 관련하여, 탄소 첨가제 입자가 20% 미만의 미세 다공도 - 최대 1000 nm까지의 기공 크기를 갖는 기공 부피에 기초하여 - 를 가지면 특히 유리하다는 것이 또한 판명되었다.

[0034] 마이크로포어는 활성 물질 이온을 수송하는 전해질 분자에 대해 너무 작으며, 실질적으로 사용할 수 없고 이중층 커패시터의 부피 및 중량 에너지 밀도에 불리한 효과를 갖는 빈 공간을 형성하기 때문에, 2 nm 미만의 직경을 갖는 마이크로포어에 의해 생성되는 표면 면적으로 구성된 전체 표면 면적의 비율은 가능한 한 낮다.

[0035] 첨가제 재료의 폐쇄된 탄소 네트워크를 달성하는데 필요한 수준은, 감소된 전기용량, 감소된 기계적 강도 또는 더 나쁜 가공성과 같은, 특성의 현저한 저하와 관련될 수 있다. 따라서, 원칙적으로, 첨가제 재료의 비율은 가능한 한 낮으나, 필요한 만큼 높다. 특히, 첨가제 재료의 가능한 최소 부피 분율과 함께 가능한 한 폐쇄된 탄소 첨가제 입자의 네트워크에 대한 관점에서, 탄소 첨가제 입자가 15 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만의 평균 입자 직경, 그리고 - 특히 리튬-이온 저장 전지용으로 - 5 μm 미만의 입자 직경을 갖는 경우 유용하다는 것이 판명되었다.

[0036] 본 발명에 따르는 첨가제 재료의 특히 바람직한 구현예에서, 탄소 첨가제 입자는 60 내지 85 %의 범위의 총 다공도를 가지며, 여기서 탄소 첨가제 입자의 다공도는 250 내지 700 nm의 범위의 평균 기공 너비에 의해 정의되고, 여기서 10 내지 1000 nm의 기공 직경을 갖는 기공에 대하여 누적 기공 부피가 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.5 내지 2.3 cm^3 /g의 범위이고, 특히 바람직하게는 기공 크기의 이 범위로부터 기공이 적어도 1 cm^3 /g의 누적 기공 부피를 구성한다.

[0037] 여기서 다공성 탄소 입자의 총 기공 부피는 매크로포어에 의해 지배된다. 상호 연결된 매크로포어의 네트워크는 이온 전도에 대해 특히 유리하다.

[0038] 이중층 커패시터와 관련하여, 상기 언급된 목적은 처음에 언급된 유형의 이중층 커패시터로부터 출발하는, 첨가제 재료가 1 내지 20 μm의 범위의 평균 입자 직경을 갖고 메조포어 및 매크로포어를 포함하며, 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 포어의 3차원 포어 구조를 형성하는 탄소로 구성된 전기 전도성 입자를 포함하는 사실에 의하여, 본 발명에 따라 달성된다.

[0039] 본 발명에 따르는 이중층 커패시터는, 전해질에서 침지되거나 이로써 적어도 습윤된, 서로 이격되어 배치된 적어도 두 개의 전극을 포함한다. 전극은 전류 복귀(current return) 및 전류 공급을 위한 전기적 연결에 연결되고, 이들 사이에 전해질에서 활성 물질 이온을 투과시키는 세퍼레이터가 배치된다. 적어도 하나의 전극은 전극 재료의 골격을 형성하는, 예를 들면, 활성화된 탄소로 이루어지는, 미세 다공성 탄소로 구성되고, 또한, 상기 전극에는 활성 물질, 전기 전도성 탄소 첨가제 입자로 이루어진 첨가제 재료 및 예를 들면, 중합된 플라스틱으로 이루어진 바인더가 포함된다.

[0040] 이중층 커패시터의 에너지 저장 원리는 전극의 이중층에서 전하 저장 또는 (이에 더하여) 소위 "유사-커패시터(pseudo-capacitors)"에서 활성 물질의 산화 환원 반응에 기초한 화학 반응 에너지에 기초한다. 산화 환원 공정을 허용함으로써, 에너지 효율이 증가될 수 있다.

[0041] 선행 기술로부터 알려진, 전극 재료의 전기 전도성만을 증가시키는, 전기 전도성 카본 블랙 또는 그래파이트의 형태로 탄소 첨가제 입자를 포함하는 이중층 커패시터와는 대조적으로, 본 발명에 따르는 이중층 커패시터의 적어도 하나의 전극은, 추가적으로 이온 전도에 기여하는, 다공성 탄소로 구성된 첨가제 재료를 포함한다. 이는 높은 전기 전도성을 유지하는 동시에, 다른 첨가제 재료와 비교하여 그리고 첨가제 재료가 없는 전극 재료와 비교하여 이온 전도성이 증가하는 결과를 발생시킨다.

[0042] 상기 설명된 본 발명에 따르는 첨가제 재료는 이러한 목적에 특히 적합하다. 따라서 본 발명에 따르는 첨가제 재료에 관한 상기 설명은 본 발명에 따르는 이중층 커패시터에도 적용된다.

[0043] 첨가제 재료는 1 내지 20 μm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 탄소로 이루어진 전기 전도성 입자를 포함한다. 기공 부피는 주로 3차원의 상호 연결된 기공 구조를 형성하는 메조포어 및 매크로포어 모두에 의해 지배된다. 여기서 10 내지 1000 nm의 기공 크기를 갖는 기공은 바람직하게는 0.2 cm^3/g 초과의 누적 기공 부피, 특히 바람직하게는 0.5 내지 2.3 cm^3/g의 범위의 누적 기공 부피, 그리고 특히 가장 바람직하게는 적어도 1 cm^3/g의 누적 기공 부피를 구성한다.

[0044] 첨가제 재료가 없는 전극 재료와 비교하여 높은 이온 전도성에 대한 첫 번째 전제 조건은 메조- 및 매크로포어의 충분히 높은 비율에 의해 보장되는, 탄소 첨가제 입자의 상호 연결되고, 열린 기공이다. 전극 재료의 상호 연결되고, 열린 기공 네트워크는 높은 이온 전도성의 원인이 된다.

[0045] 이온 전도성을 증가시키기 위한 추가의 전제 조건은 탄소 첨가제 입자의 적합한 입자 크기이다. 본 발명에 따르면, 이는 평균 입자 직경에 대해 1 내지 20 μm 사이의 좁은 범위에 의해 정의된다. 1 μm 미만의 입자 크기로 분쇄된 메조- 및 매크로포어를 포함하는 탄소 첨가제 입자는 주로 분쇄 전에 존재하는 메조- 및 매크로포어를 이미 둘러싸는 탄소 벽 재료로만 구성된다. 그러나, 이들은 기공 채널을 통해 상호 연결된, 이온의 통과 및 전달에 필요한, 기공 부피를 거의 포함하지 않는다. 탄소 첨가제 입자의 부피 분율은 활성 물질의 부피 분율의 희생에 의해, 이에 따라서 이중층 커패시터의 전기용량의 희생에 의해서만 증가될 수 있다. 이러한 관점에서, 큰 입자들은 비교적 작은 외부 표면 면적과 함께 큰 부피를 차지하기 때문에, 20 μm 초과의 평균 입자 직경을 갖는 탄소 첨가제 입자는 바람직하지 못하다. 이는 동일한 부피 분율에 대해 보다 미세하게 분할된 탄소 첨가제 입자와 비교하여 전극 재료 내에서 서로 접촉하는 탄소 첨가제 입자로 구성된 폐쇄 상을 형성하는 것을 더욱 어렵게 만든다. 탄소 첨가제 입자로 구성된 이러한 폐쇄 상은 또한 이하에서 "네트워크"로 언급된다. 이는 높은 이온 전도성의 전제 조건인, 전극 재료의 상호 연결된 기공 네트워크에 기여하기 때문에, 가능한 한 폐쇄된 탄소 첨가제 입자의 네트워크를 갖는 것이 전기 및 이온 전도성 모두를 촉진시키는 관점에서 바람직하다.

[0046] 탄소 첨가제 입자의 평균 입자 크기가 활성 물질 입자의 평균 입자 크기보다 현저하게 작은 경우, 이의 가능한 최소 부피 분율과 함께, 균일한 분산 및 가능한 한 폐쇄된 탄소 첨가제 입자의 네트워크를 달성하는 것이 가능하다는 것이 보여진다. 이러한 관점에서, 바람직하게는 활성 물질은 탄소 첨가제 입자의 평균 입자 직경보다 적어도 3배보다 큰 평균 1차 입자 직경을 갖는 1차 입자로부터 형성되고, 상기 평균 1차 입자 직경은 30 μm 이하이다.

[0047] 여기서 평균 입자 직경 값은 각각의 경우에서 상기 정의된 D50 값에 대응한다.

[0048] 이와 관련하여, 활성 물질의 평균 1차 입자 직경이 20 내지 30 μm의 범위이고 탄소 첨가제 입자의 평균 입자 직경이 7 내지 10 μm의 범위이면, 특히 유리하다는 것이 판명되었다.

[0049] 전극 재료에서 활성 물질의 비율을 가능한 한 높게 유지하기 위해서는, 바람직하게는 탄소 첨가제 입자의 비율이 4 내지 7 중량%의 범위로 제한된다.

[0050] 이러한 중량 규격은 전극 재료의 건조와 같은, 중량 감소와 관련된 임의의 처리를 수행한 후 전극 재료의 최종적인 총 중량을 의미한다.

[0051] 본 발명에 따르는 이중층 커패시터의 특히 바람직한 구현예에서, 전극은 적어도 100 μm, 바람직하게는 적어도 150 μm의 두께를 갖는 전극층을 갖는다.

[0052] 이러한 두께 규격은 캐리어(carrier) 그 자체를 고려하지 않고, 캐리어의 일면에 도포된 건조하고 압축된 층을 의미한다. 따라서 양면 버전에서, 두 전극층의 총 두께는 바람직하게는 적어도 100 μm이고, 특히 바람직하게는 적어도 300 μm이다. 이는 전극층의 비교적 높은 두께이고, 산업적으로 생산된 이중층 커패시터의 전극층의 표준 두께는 60 내지 90 μm이다. 비교적 두꺼운 전극층은 이중층 커패시트에 특히 높은 중량 측정 및 부피 측정 에너지 밀도를 제공하는 것을 가능하게 한다. 전극의 한 단부로부터 다른 단부까지의 더 긴 확산 경로는 본 발명에 따르는 첨가제 재료의 높은 이온 전도도 및 이와 관련된, 전극 재료의 높은 이온 전도도에 의해, 본 발명에 따르는 이중층 커패시터에서 보상된다. 높은 이온 전도도로 인한 전극의 우수한 밸런싱(balancing)과 전기화학적 균일성은 더 긴 서비스 수명과 연관될 수 있다.

[0053] 이중층 커패시터의 전극의 제조방법과 관련하여, 상기 언급된 목적은 탄소의 전기 전도성 입자가 첨가제 재료로서 사용된다는 사실에 의해, 처음에 언급된 유형의 방법으로부터 출발하는, 본 발명에 따라 달성될 수 있고, 상

기 입자는 1 μm로부터 20 μm까지의 범위의 평균 입자 직경을 가지고, 메조포어 및 매크로포어를 포함하며, 상기 메조포어 및 매크로포어는 상호 연결된 기공의 3차원 기공 구조를 형성한다.

[0054] 탄소 첨가제 입자의 3차원의 상호 연결된 기공 구조는 바람직하게는 60 내지 85%의 범위의 총 다공도 및 250 내지 700 nm의 범위의 평균 기공 너비를 갖는 입자들에 의해 달성되고, 여기서 10 내지 1000 nm의 기공 직경을 갖는 기공에 대해, 누적 기공 부피는 0.2 cm^3/g 초과, 바람직하게는 0.5 내지 2.3 cm^3/g의 범위이고, 기공은 이러한 기공 크기 범위로부터 특히 바람직하게는 적어도 1 cm^3/g의 누적 기공 부피를 구성한다.

[0055] 본 발명에 따르는 방법에서, 예를 들면, 활성화된 탄소로 이루어지는, 전극 재료의 골격은, 활성 물질, 전기 전도성 탄소 첨가제 입자로 구성된 첨가제 재료, 및 바인더로 함침되어 있다. 선행 기술로부터 알려진 전극 재료의 전기 전도성만을 증가시키는, 전기 전도성 카본 블랙 또는 그래파이트 형태의 탄소 첨가제 입자를 갖는 전극과 대조적으로, 본 발명에 따르는 방법에서, 추가로 이온 전도에 기여하는, 다공성 탄소로 구성된 첨가제 재료가 사용된다. 그 결과, 전도성 카본 블랙과 비교하여, 높은 전기 전도성을 유지하는 동시에 이온 전도도의 증가가 달성된다.

[0056] 본 발명에 따르는 상기 설명된 첨가제 재료는 특히 전극을 제조하는데 적합하다. 본 발명에 따라 제조된 전극은, 예를 들면, 축전지 또는 커패시터와 같은, 본 발명의 취지 내에서 전기화학 전지의 일부이다. 특히, 이는 본 발명에 따르는 이중층 커패시터에서 사용될 수 있다. 따라서 본 발명에 따르는 첨가제 재료와 본 발명에 따르는 이중층 커패시터에 대한 상기 설명들은 본 발명에 따르는 제조 방법에도 적용된다.

[0057] 적합한 바인더는, 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리머 단위를 포함하는 공중합체, 테플론(Teflon), 폴리비닐 디플루오라이드(polyvinyl difluoride), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose) 및 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber)이다.

[0058] 정의 및 시험 방법

[0059] 상기 설명에서 개별 파라미터, 방법 단계 및 용어뿐만 아니라 시험 방법은 아래에서 추가로 정의된다. 정의는 본 발명의 설명의 일부이다. 다음 정의 중 하나와 나머지 설명 사이에 내용이 모순되는 경우에는, 설명의 문구가 명확하다.

[0060] 파라미터에 대한 시험 방법이 제공되지 않은 경우, 이 파라미터에 대한 표준 시험 방법이 적용되고, 특히 시험 방법은 본 발명의 공개일에 가까운 공개일의, 적절한 ISO 규격에 규정된다. 시험 조건이 명시되지 않은 경우, 표준 조건(SATP 조건)은 온도에 대해 298.15 K (25° C, 77° F)이고, 절대 압력에 대해 100 kPa (14.504 psi, 0.986 atm)인 것으로 간주된다.

[0061] 첨가제 입자의 전기 전도도 측정

[0062] 첨가제 입자의 시험 시편은 일축 기계 컴프레션(uniaxial mechanical compression)에 의해 75 kg/cm^2의 컴프레션 압력으로 압축되었다. 금-도금 표면을 갖는 전극을 사용한 압축된 시험 시편에 전류가 인가되고 압력 강하가 측정되었다. 측정된 값으로부터, 전기 저항 및 전도도가 이와 같이 S/cm 단위로 계산된다. 이러한 방식으로 측정된 측정값이 1 S/cm를 초과하면, 시험 시편의 재료는 "전기 전도성"으로 평가되었다.

[0063] 다공도, 기공 크기, 기공 부피 및 비표면적(BET-SSA)의 측정

[0064] 다공성 재료의 기공 비부피(specific pore volume)는 중공(hollow) 공간에 의해 가득 채워진 재료 내에서 자유 부피(free volume)를 의미한다. 기공 부피 및 다공도는 ISO15901-1 (2005)에 따라 수은 기공률 측정법(mercury porosimetry)에 의해 측정된다. 이 시험에서, 수은은 대향하는 표면 장력에 대하여 외부 압력의 작용 하에서 다공성 재료의 기공 내로 압력을 받는다. 필요한 힘은 기공 크기에 역으로 비례하므로, 누적 총 기공 부피뿐만 아니라, 시편의 기공 크기 분포 또한 측정될 수 있다.

[0065] 사용된 기공률 측정기(porosimeters)는 "ThermoFisher Scientific" PASCAL 140 (4 bar까지의 낮은 압력) 및 PASCAL 440 (4000 bar까지의 높은 압력)이었고, 각각은 75 nm의 기공 직경을 갖는 다공성 글래스 비드(glass beads) (라이프치히 대학, 독일, Faculty of Chemistry and Mineralogy, Institute of Chemical Technology로부터 얻어짐)를 사용하여 측정하였다. 수은 밀도는 "Washburn법"의 도움으로 실제 온도에 대해 보정되었다. 표면 장력에 대한 값은 0.484 N/m로 설정되었고, 접촉각에 대한 값은 141.1° 으로 설정되었다. 대략 30 과 40 mg 사이의 시편 크기가 선택되었다. 시험을 시작하기 전, 시험 시편은 24시간 동안 120° C로 가열되었다. 시험 시

편의 0.01 kPa의 절대 압력으로의 배기는 장치에 의해 자동으로 수행된다.

[0066] 수은 기공률 측정법은 2 nm 보다 큰 기공 크기 (메조포어 및 매크로포어)만을 검출한다. 다공도 및 비표면적에 대한 마이크로포어 (2 nm 미만의 기공 크기를 갖는)의 기여는 상이한 압력 및 77 K에서 유지되는 샘플을 사용하여, 질소 흡착에 의한 V-t법에 의해 측정된다. 이 방법은 재료의 비-마이크로포어 부분의 표면 면적 또한 기록되도록 더 높은 압력으로 확장되는 압력 범위 갖는, BET법과 유사하다. 표면 측정학(metrology)과 관련하여 이하에서 보다 상세히 설명될 것이다.

[0067] 비표면적은 DIN ISO 9277:1995에 근거한 Brunauer, Emmett 및 Teller법 (BET 법)에 의해 흡착 측정에 기초하여 측정되었다. 측정 장비는 SMART법 (조정 도징율을 갖는 흡착법, Sorption Method with Adaptive Dosing Rate)에 의해 작동하는, "NOVA-3000" (Quantachrome사)였다. Quantachrome로부터의 SARM-13 및 SARM-214 산화 알루미늄이 참조 재료로서 사용되었다. 질소(N2 4.0)의 포화 증기 압력이 측정되었고 시험 시편은 진공 하에서 1 시간 동안 200° C에서 건조되었다. 냉각 후, 시험 시편의 중량이 측정되었고 이후 200 mbar의 절대 압력으로 배기시키면서, 탈기되었다. 흡수된 분자의 단일층과 다중층이 형성되는 압력 범위에서, 비표면적 (BET-SSA)은 Brunauer, Emmett 및 Teller법에 의해 다중층 흡착 등온선 (BET isotherms)으로부터 측정된다. 메조- 및 매크로포어 재료에 대해, 0.1 미만의 상대 압력을 갖는 흡착 값이 사용되었다.

[0068] 메조포어의 크기 분포는 0.35보다 높은 상대 압력에서 ISO15901-2에 따라 BJH 기공 크기 모델을 참조하여 탈착 등온선으로부터 유래되었다. 0.1초과의 상대 압력에서 ISO15901-3에 따른 실험적 t-플롯(empirical t-plot)법은 기공 표면 면적과 기공 부피를 측정하기 위해 사용되었고, 마이크로포어의 표면 면적 기여와 나머지 다공도 (메조포어, 매크로포어 및 외부 표면 면적의 기여)를 구별하는 것이 가능하다. Quantachrome사로부터의 SARM 2001 및 2004 SARM 표준은 참조 재료로서 사용되었다.

[0069] 계산을 위해, 탈기 후의 시편의 질량이 사용되었다. 5개의 측정값이 평가되었고, 평균은 m^2/g 단위의 비표면적으로 제공되었다. 각 시편의 무용 부피(dead volume)는 헬륨 가스(He 4.6, 상대 습도30 ppmv)로 채운 것에 기초하여 미리 측정되었다. 유리 큐벳(glass cuvettes)은 77° K 액체 질소로 냉각되었다. 계산은 흡착물로서 77° K에서 0.162 nm^2의 분자 단면 면적을 갖는 질소 N_2 4.0를 기초로 하였다.

[0070] 입자 크기 분포

[0071] 입자 크기 및 입자 크기 분포는 ISO 13320에 따르는 분산된 시편에 대한 레이저 회절에 의해 측정되었다. 사용된 측정 장비는 주변 온도 (23° C)에서의 측정용 He-Ne 레이저, 청색 LED 및 습식 분산 유닛이 장착된, Malvern사로부터의 Mastersizer 3000 이었다. 습식 분산 유닛은 80%의 초음파 출력으로 설정되었고 물은 분산제로서 사용되었다. 입자 크기 분포의 D50 값은 1의 폼 팩터(form factor)를 갖는 21 CFR 장치 소프트웨이의 도움으로 측정되었다. 여기서 D50 값은 누적 입자 부피의 50% (입자 크기의 중간값)에 도달하지 않은 입자 크기를 특징으로 한다.

[0072] 315 μm 초과의 입자 크기 및 상응하는 크기 분포는 "Air Jet RHEWUM LPS 200 MC" 체분리 장치(sieving device) (RHEWUM 유한회사)를 사용하여 체 분석에 의해 측정되었다.

도면의 간단한 설명

[0073] 예시적인 구현예

본 발명은 예시적인 구현예 및 도면을 참조하여 이하에서 더 상세히 설명된다. 개별적인 도면은 다음을 나타낸다:

도 1: 양극, 음극 및 세퍼레이터를 갖는 이중층 커패시터의 전지의 개략도,

도 2: 첨가제가 없는 전극 재료의 주사 전자 현미경 이미지,

도 3: 첨가제가 있는 전극 재료의 주사 전자 현미경 이미지,

도 4: 본 발명에 따르는 전극과 비교되는 첨가제로서 전도성 카본 블랙을 갖는 종래의 전극의 사이클릭 전압 곡선(cyclic voltammograms),

도 5: 도 4의 전압 곡선의 확대 부분,

도 6: 레이트 안정성(rate stability)의 비교 측정의 결과, 및

도 7: 재료 활용도의 비교 측정의 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 도 1은 이중층 커패시터의 전지의 기본 구성의 도면을 도시한다. 일반적으로, 이러한 유형의 다중 전지는 전기적으로 직렬로, 예를 들면, 스택(stacked) 또는 권취 배열로 연결된다.

[0075] 양전하의 전극 (1) (양극)과 음전하의 전극 (2) (음극)은 전해질 (3)에 침지되며, 전해질 (3)의 분자는 활성 물질용 캐리어 매질(carrier medium)로서 작용한다. 전극 (1); (2) 사이에, 전해질 분자를 투과시킬 수 있는, 세퍼레이터 (4)가 배치된다. 바깥쪽을 향하는 전극 표면에서, 컨슈머(consumer) (6)로 전기적 연결이 이루어지는 것에 의해 전기적 연결 컨택트 (5)가 부착된다.

[0076] 이중층 커패시터가 충전되는 경우, 전해질 (3)에서 전기적으로 대전된 이온 (7)은 반대 극성의 전극으로 확산하고, 활성화된 탄소 구조의 기공 내로 모인다. 이러한 방식으로, 상이한 대전층 (8); (9)이 전극 (1), (2)에서 형성되고, 전해질에 적셔진 세퍼레이터 (4)의 도움으로 직렬의 상호 연결에 의해 전기화학 이중층 커패시터를 형성한다. 방전 작동 중에, 이온 수송은 역전되고, 전극 (1), (2)의 활성화된 탄소의 기공에 저장되었던 이온은 대전층 (8); (9)을 파괴하면서, 전해질 (3)로 이동한다.

[0077] 예시적인 구현예에서, 전해질은 아세토니트릴 용액 중의 1M 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 (TEABF4)이다. 세퍼레이터 (6)는 Whatman사, 타입 GF/A로부터의 비-전기 전도성, 이온-투과성 부직포 유리 섬유 재료이다.

[0078] 전극 (1), (2)는 대부분 20 내지 40 μm의 범위의 평균 입자 직경을 갖는 마이크로포어 (Kuraray Chemicals Co.사의 타입 YP-50F, 일본)로 실질적으로 이루어지고, 이는 본 출원의 취지 내에서 활성 물질을 나타낸다. 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이다.

[0079] 미립자 첨가 재료는 활성화된 탄소 입자와 함께 건식-혼합된다. 이들은 Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG사로부터 "Porocarb"® 명칭 하에서 입수 가능한 탄소 입자이다. 이러한 탄소 입자들은 구 형태 및 20 μm 미만의 평균 직경을 갖는다. 이들은 메조- 및 매크로포어가 채널의 3차원 네트워크를 통해 상호 연결된 열린 기공에 의해 구별된다. 3차원 네트워크는 전하 수송을 위한 이온의 특히 빠른 침투 및 확산을 허용한다. 약 2 nm 내지 10 μm의 메조포어 및 매크로포어 범위의 기공 크기는 탄소 입자의 부피의 80% 초과를 구성한다. BET법에 의한 내부 비표면적의 측정은 10 내지 60 m^2/g의 범위의 측정된 값을 제공한다. 마이크로포어에 기초한 기공 부피는 무시할 수 있다.

[0080] 비교 시험에서, 메조- 및 매크로포어 탄소 입자 대신 상업적으로 입수 가능한 그래파이트 입자가 사용되었다. 첨가제 재료로서 본 발명에 따르는 첨가제 재료와 그래파이트 (그리고 전도성 카본 블랙은 아님)를 비교하는 이유는 그래파이트 (전도성 카본 블랙과 같은)가 매우 우수한 전기 전도성을 가지나 Porocarb® 재료와 유사한 입자 크기로도 이용 가능하고, 그래파이트 첨가제를 사용하여 Porocarb 재료로 얻어진 밀도와 매우 유사한 전극 재료 밀도가 얻어질 수 있다는 사실에 있다. 전도성 카본 블랙의 첨가는 통상적으로 감소된 전극 밀도를 유도하고, 이는 비교하기 더 어렵게 하며; 낮은 밀도는 또한 종종 전체 시스템의 낮은 에너지 밀도로 더 우수한 이온 수송을 유도한다.

[0081] 도 2의 SEM 이미지는 첨가제 재료가 없는 전극 재료를 도시한다. 활성화된 탄소 입자 (21) 및 간극 (22)이 관찰될 수 있다.

[0082] 도 3의 SEM 이미지는 Porocarb® 탄소 입자 (23) 형태의 첨가제 재료가 있는 전극 재료를 도시한다. 20 μm 미만의 비교적 작은 입자 크기로 인해, 첨가제 재료 입자 (23)은 활성화된 탄소 입자들 (21) 사이에 원래 존재하는 간극 (22)을 거의 완전히 채울 수 있다. 공극(voids)의 충진은 예를 들면, 둘러싸인 영역 (24)에서 특히 잘 보여질 수 있다.

[0083] Porocarb 탄소 입자의 다른 변형체는 입자 크기, BET 표면 면적 및 다공도 (총 다공도, 평균 기공 너비 및 10과 100 nm 사이의 기공 너비를 갖는 기공의 기공 부피)를 변화시키면서, 첨가제 재료로서 사용되었다. 예비 시험에서, 활성 물질을 갖는 시편의 혼합물이 제조되고, 이들의 특성은 밀도, 다공도 및 전기 전도도에 대해 측정되었다. 출발 물질 및 시험 결과는 그래파이트 (시편 D)와 비교하여 표 1에 수록되어 있고, 각 샘플 재료의 적합성

은 표의 마지막 열에서 정성적인 측정치 "M"으로서 제공되어 있다.

표 1

첨가제 시편	입자 직경 [μm]	총 다공도 [%]	평균 기공 너비 [nm]	기공 부피 (10-1000nm) [cm^3/g]	BET-표면 면적 [m^2/g]	M
A	8	82	450	1,2	31	++
B	3	80	450	1,6	45	++
C	15	85	160	2,1	150	+
D	6	20	100	0,2	3	--
E	1	60	250	1	60	0
F	21	60	120	0,8	80	--
G	20	85	150	2,0	150	0

[0084]

[0085] 열 "M"에서 정성 평가에 대한 기호는 다음의 의미를 갖는다: "++": 매우 우수, "+": 우수, "0": 허용 가능, "-": 나쁨 및 "--": 매우 나쁨.

[0086] 여기서 첨가제 시편 D 및 F는 바람직하지 못하다고 판명되었다. 시편 D (첨가제 재료로서 그래파이트)의 경우, 작은 입자 직경이 메조- 및 매크로포어의 낮은 기공 분율을 갖는 낮은 총 다공도와 관련되므로, 상호 연결되고, 열린 기공 구조가 나타나지 않는다. 시편 F의 경우, 큰 입자 직경이 활성 물질 입자들 사이의 공극(void)으로의 부적절한 조화와 전극 재료 전체의 낮은 밀도를 유도한다. 시편 E 및 G는 각각 이 점에서 단지 허용 가능함이 판명되었다. 다른 시편들은, 시편 A의 탄소 변형체가 예비 시험에서 가장 유망한 특성을 보이는, 우수한 품질을 나타내었다.

[0087] 유용성의 한계를 조사하기 위해, 활성 물질 및 첨가제 재료의 다양한 혼합 비가 첨가제 시편 A와 함께 제조되고, 전기 용량 및 레이트 안정성을 참조하여 조사되었고, 그 결과는 상업적으로 입수 가능한 탄소 첨가제 (그래파이트)와 비교되었다. 시험 결과는 표 2에 수록되었다.

표 2

실시예	첨가제 재료	활성 물질의 1차 입자 직경 [μm]	전극 재료의 첨가제 분율 [중량 %]	용량 [mAh/g 활성 물질]	레이트 안정성 [%]	전극층 두께 [μm]
0	-	30	0	20,6	38	500
1	시편 A	30	15	16,3	29	500
2	시편 A	30	10	17,4	46,5	500
3	시편 A	30	7,5	18,5	44,2	500
4	시편 A	30	5	22	55,8	500
5	시편 A	30	2,5	18,8	48	500
6	시편 B	30	5	20,8	52	500
7	전도성 카본 블랙	30	5	18,7	51	500
8	그래파이트	30	5	18,7	27	500

[0088]

[0089] 전극의 제조

[0090] 방법 1: 먼저 첨가제 재료 및 활성 물질로 구성된 분말이 건조 상태에서 각각의 비로 사전 혼합되었다. 이후 이들이 에탄올/이소프로판올에서 교반되어 슬러리를 형성하고, 바인더가 첨가되었다. 바인더는 60 중량%의 PTFE를 함유하는 수성 현탁액이었다. 슬러리를 연속적으로 교반하도록 두었다. 이후 습한 상태의 전극층이 롤링(rolling)에 의해 목표 두께로 되고, 적어도 12시간 동안 건조되었다.

[0091] 이러한 방법으로, 집전체(current collector)가 없는 독립된(free-standing) 전극층이 얻어진다. 따라서 집전체와의 접착으로 인한 어떠한 전압에도 노출되지 않으므로, 150 μm 초과의 전극층이 형성될 수 있다.

[0092] 비교 방법 2 (습식 코팅): 여기서는 N-메틸피롤리돈 및 PVDF의 혼합물이 바인더로서 사용되었고, 비교적 얇은 슬러리가 얻어졌다. 이는 "닥터 블레이드 기술"을 이용하여 집전체에 직접적으로 도포되었다. 실험실 규모의 습식-코팅 공정에서, 150 μm (일면)의 최대 건조 코팅 두께가 달성되었다.

[0093] 상기 방법 1에 기초하여 제조된 전극층을 정해진 형상으로 스탬핑(stamped out) 하였다. 2개의 동일한 탄소 전극층이 전기화학 코인 전지에 배치되고 이들 사이에 세퍼레이터 필름이 삽입되었다. 독립된 전극층은 또한 외부 접합을 위해 탄소-코팅된 집전체를 수용하였다. "전극 샌드위치(electrode sandwich)"는 다음과 같다: 집전체 | 전극 | 세퍼레이터 | 전극 | 집전체. 외부 전기 접속은 코인 전지의 바깥쪽 표면을 통해 이루어진다. 산소 및 물에 의한 오염을 방지하기 위해 밀폐하여 밀봉되기 전에, 전지는 글로브 박스에서 조립되고 전해질 (아세토니트릴 중 1M 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트)로 채워졌다. 이후 코인 전지의 전기화학적 거동이 측정될 수 있었다.

[0094] 도 4는 사이클로-전압 곡선 측정의 결과를 도시한다. 이는 50 mV/s의 포텐셜 스캔 레이트 램프(potential scan rate ramp)를 갖는 코인 전지에 상승 및 이후 하강하는 전압을 적용하는 것을 포함한다. 전극을 충전하고 방전하기 위한 전류 강도가 기록된다. 비전기용량(specific capacitance)은 측정된 전류 강도를 충전/방전 램프 및 전극 질량으로 나눈 것으로부터 얻어질 수 있다.

[0095] 도 4의 세 개의 상이한 시험 시편에 대한 전압 곡선에서, 이렇게 측정된 비전기용량은 인가된 전압 (단위 V)에 대해 수직 축에 표시된다. "S"로 표기된 전압 곡선은 탄소 전극이 첨가제를 포함하지 않는 표 2의 실시예 0에 관한 것이다. "P5"로 표기된 전압 곡선은 탄소 전극이 첨가제로서 다공성 탄소 "Porocarb"를 포함하는, 표 2의 실시예 4에 관한 것이고, "P4"로 표기된 전압 곡선은 표 2의 실시예 6에 관한 것이다.

[0096] 전압 곡선은 각각 50 mV/s의 스캔 레이트에서 전지에 적용된 전압의 0.0 내지 2.7 V (역 포텐셜)의 전압 범위에서 측정된다.

[0097] 전기용량-전압 곡선은 전극의 전기화학적 거동을 반영하는, A 및 B의 특징적인 영역을 나타낸다. 영역 A에서 전류 증가는 전지가 충전될 수 있는 속도 때문일 수 있다. 이 영역이 가파를수록, 전지의 재충전이 더 빨라진다. 전체 영역에 걸친 표면 전체는 사용 가능한 활성 표면 면적의 정성적인 척도이다. 영역 B에서, 시스템은 연속적인 충전 과정에서 보여진다. 이는 재충전 과정에서 벗어나 실제 전기용량에 대한 결론을 도출할 수 있게 한다. 이 영역의 전기용량이 높을수록, 시스템의 총 전기용량이 더 커진다.

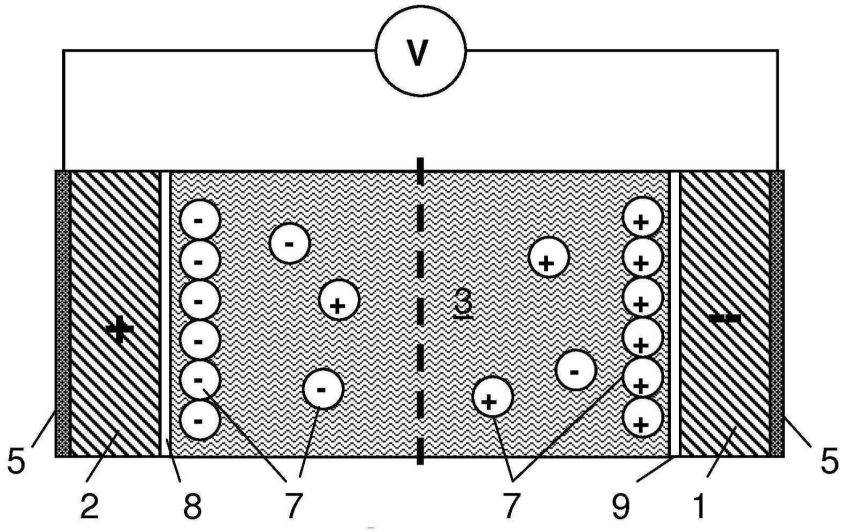
[0098] 도 5의 이 전압 곡선의 확대된 구역에서, 방향 화살표 (51)는 전극 첨가제가 없는 전지 (곡선 S)와 비교하여 본 발명에 따르는 전지 (곡선 P5)의 에너지 게인(gain)을 나타낸다. 이러한 효과는 본 발명에 따르는 전극 첨가제와 함께 얻어지는 더 높은 이온 모빌리티(mobility)로 인한 것일 수 있다.

[0099] 이러한 전극 첨가제로서 메조- 및 매크로포어의 탄소 입자의 효과는 또한, 탄소 첨가제가 없는 종래의 이중층 커패시터 (표 2의 실시예 0)과 비교하여 본 발명에 따르는 이중층 커패시터 (표 2의 실시예 4)에 대한 소위 레이트 안정성을 나타내는, 도 6의 블록도에 의해 강조된다. 여기서 10초 (360C) 내의 빠른 방전 내지 10분 (6C) 내의 느린 방전 동안 전지의 전기용량의 비는 레이트 안정성 R (% 단위)의 척도로 간주된다. 이 비의 값이 높을수록, 더 빠른 재충전이 일어나고 전지 내에서 이온 모빌리티가 더 높다. 도 6으로부터, 본 발명에 따르는 전지 (61)의 빠른 방전 (360C) 동안, 느린 방전 (6C) 동안의 전기용량의 약 56%가 여전히 달성되는 것이 보여질 수 있다. 반면, 비교 시편 (62)에서, 단지 약 38%의 레이트 안정성 R이 나타난다.

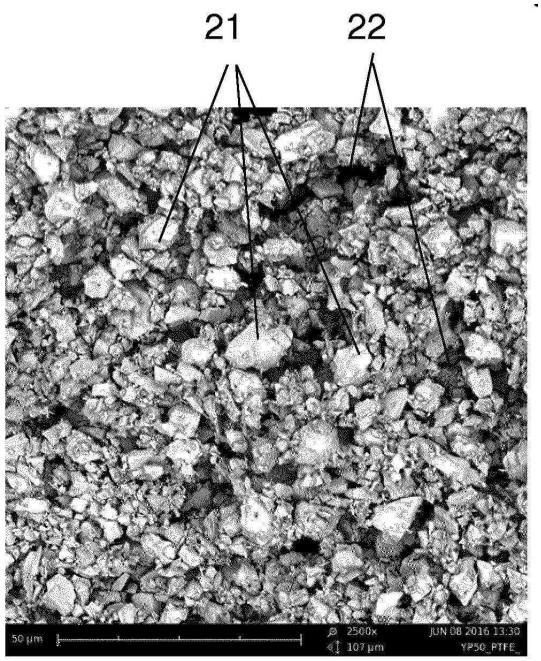
[0100] 도 7의 블록도는 Porocarb® 재료로 구성된 본 발명에 따르는 첨가제가 사용된 경우, 상기 설명된 활성 물질의 접합에 의한 향상된 재료 활용도를 나타낸다. 블록 높이는 코인 전지의 용량 C (활성 물질의 g당 mAh 단위)를 나타낸다. 이에 따르면, 첨가제가 없는 비교 시험 전지 (72)에서 용량 C로 20.06 mAh/g의 값이 측정되고, 5 중량% 분율로 첨가제 재료가 있는 본 발명에 따르는 전지 (71) (표 2의 실시예 4)에서, 이에 대응하여 활성 물질의 감소된 비율에도 불구하고, 22.01 mAh/g의 값이 용량 C로 측정되었다.

도면

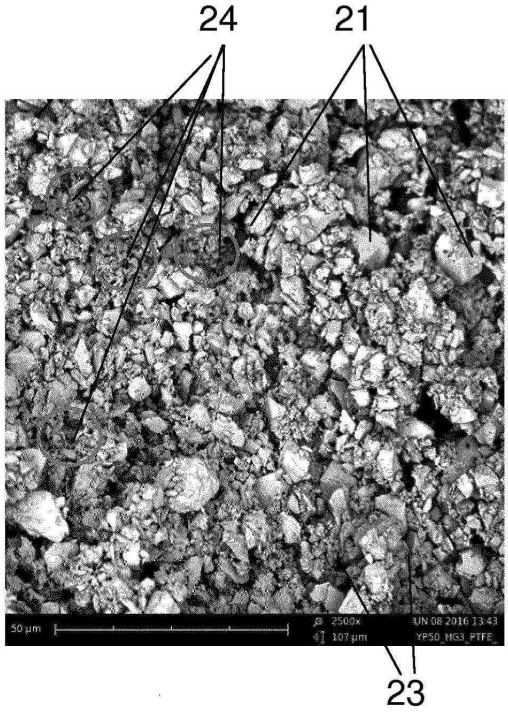
도면1



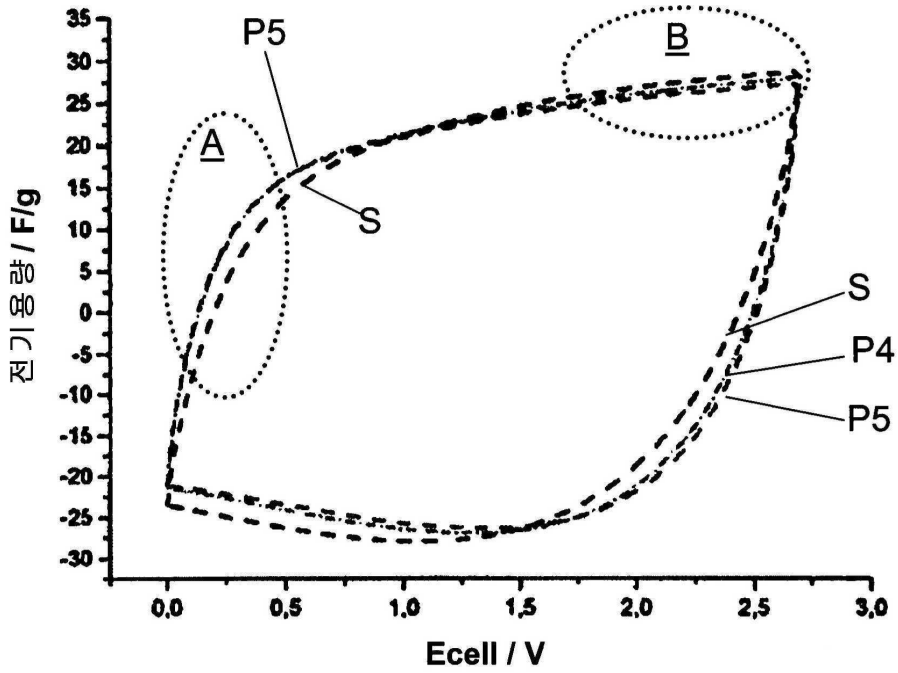
도면2


21
22
50 µm
2500x
107 µm
JUN 08 2016 13:30
YP50_PTFE_

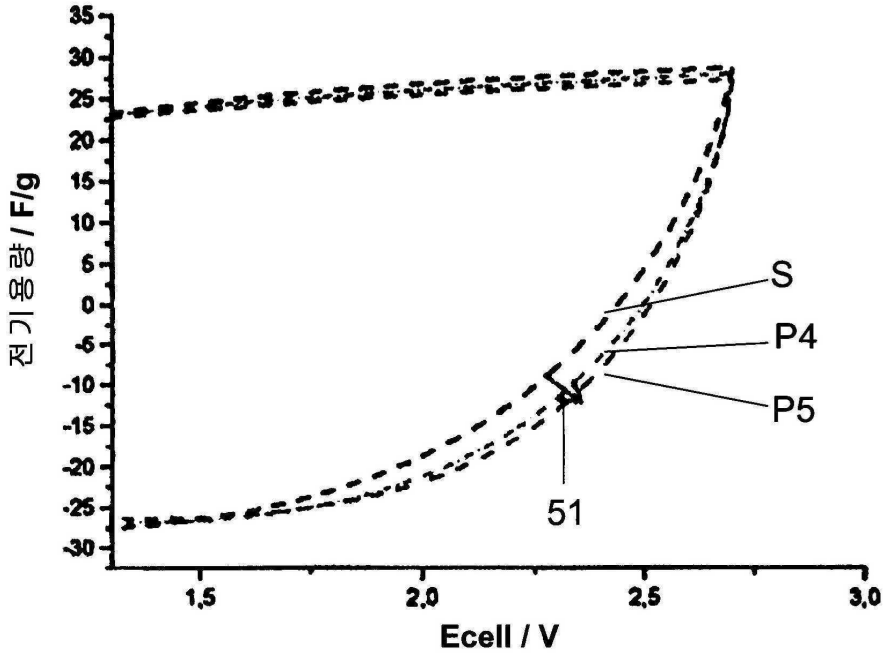
도면3


24
21
50 µm
2500x
107 µm
JUN 08 2016 13:43
YP50_MG3_PTFE_
23

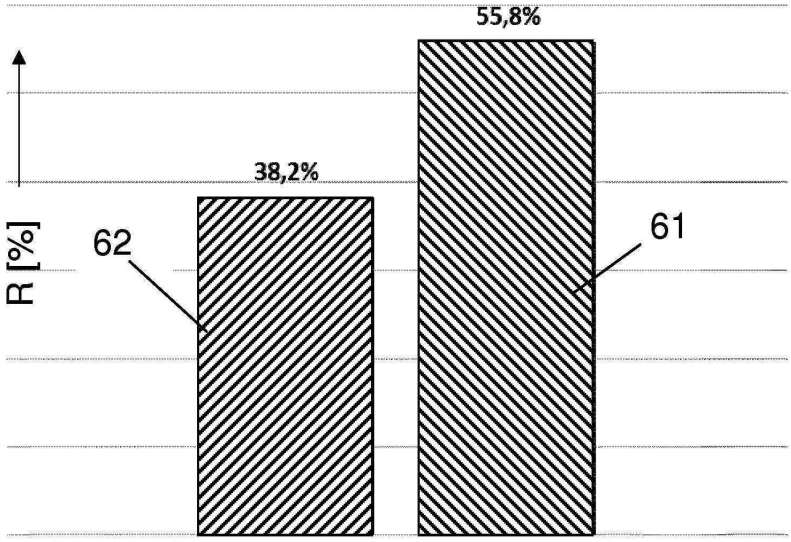
도면4



도면5



도면6



도면7

