(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0045794
(43) 공개일자 2020년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/14 (2006.01) *C01B 32/318* (2017.01)
H01M 10/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/14 (2013.01)
C01B 32/318 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2018-0126736
(22) 출원일자 2018년10월23일
심사청구일자 2018년10월23일

(71) 출원인
주식회사 한국아트라스비엑스
대전광역시 대덕구 대전로1331번길 185 (대화동)
(72) 발명자
최석모
대전광역시 중구 유등천동로 428,306동 2306호(태평동, 파라곤아파트)
이응래
대전광역시 중구 평촌로 93,105동 703호(태평동, 쌍용예가아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 케이투비

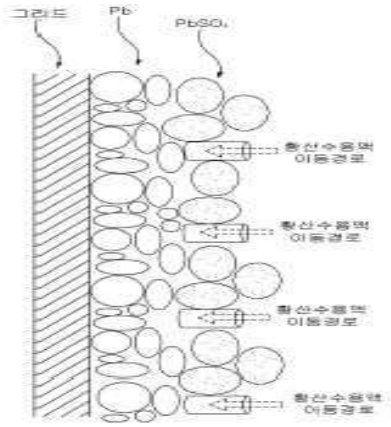
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지**

(57) 요 약

본 발명은 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지에 관한 것으로써, 보다 상세하게는 양극 활물질 혼합과정에서 활성탄 분말 첨가제를 투입하여 입자가 작은 다공성 특성을 이용하여 활물질 구조를 지지하면서 활물질 입자내에 다수의 기공이 공간을 확보하여 기존보다 더 많은 양의 전해액 침투가 가능케하여 황산납이 반응하여 납산화물을 생상하여 기초 성능을 향상하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 10/06 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
(72) 발명자
조용현
대전광역시 동구 대전로542번길 121,303동 1502호 (천동, 위드힐)
양지수
세종특별자치시 마음안로 48,403동 1201호(고운동, 가락마을 4단지)

명 세 서

청구범위

청구항 1

연분 100 중량부 대비 활성탄 1 이상의 비율로 다른 첨가제와 혼합하여 연분 투입후에 첨가하는 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 활성탄은 목재를 분쇄하는 단계(S100);와

탄화물 제조단계(S200);와

화학적 처리단계(S300);와

활성탄 세정 단계(S400);로 제조된 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

청구항 3

제 1항 있어서,

상기 활성탄은 목재를 분쇄하는 단계(S100);와

탄화물 제조단계(S200);와

화학적 처리단계(S300);와

활성탄 세정 단계(S400);와

활성탄 건조 단계(S500);로 제조된 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화학적처리단계에서 NaOH와 상기 탄화물(탄화된 목분)을 730℃의 반응온도로 60분 반응을 시키는 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 목재는 참나무, 대나무, 코코넛 인 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 탄화물 제조단계는,

분쇄된 목재(목분)를 비활성 분위기에서 600 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 것

을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지에 관한 것으로써, 보다 상세하게는 양극 활물질 혼합과정에서 활성탄 분말 첨가제를 투입하여 입자가 작은 다공성 특성을 이용하여 활물질 구조를 지지하면서 활물질 입자내에 다수의 기공이 공간을 확보하여 기존보다 더 많은 양의 전해액 침투가 가능케하여 황산납이 반응하여 납산화물을 생성하여 기초 성능을 향상하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 본 발명은 납축전지의 음극판에 도포하는 활물질과 그 제조방법에 관한 것이다.

[0003] 일반적으로 자동차 등에 사용되는 납축전지는 충전과 방전이 가능한 2차 전지이다.

[0004] 이는 전해액으로서 희황산(H2SO4)이 사용되고, 극판의 활물질로서 양극(+)에 이산화납(PbO2)을, 음극(-)에 해면상(海綿狀)납(Pb)을 도포하여, 외부회로에 연결하면 전기가 흐르면서 그 양극(+)과 음극(-)의 활물질이 황산납(PbSO4)으로 변화(방전)되고, 반대로 외부에서 전류를 흘려주면 그 황산납이 다시 이산화연(+)과 해면상납(-)으로 변화(충전)되는 원리를 이용한 것이다.

[0005] 이 중 양극과 음극은 전기적인 신호를 발생시키는 활물질과 이 전기적인 신호의 통로 및 활물질을 지지시켜주는 기판으로 이루어진 것으로 활물질의 중량에 따라서 납축전지의 성능과 용량이 변화하며, 기판은 납축전지의 크기에 따라 변화한다.

[0006] 종래의 납축전지의 활물질은 일반적으로 연분(鉛粉)과 황산수용액을 기본으로 하며, 양극과 음극 특성에 따라서 기타 첨가제를 배합한 후, 혼합하여 활물질을 만든다.

[0007] 이렇게 만들어진 활물질은 기판에 바르는 작업인 도포 작업을 거쳐, 양/음극 특성에 따라 숙성공정 및 건조공정을 거친 후, 준비된 양극판과 음극판을 여러 장 교호로 중첩하며, 이때, 극판 간에 전기적 단락을 방지하기 위하여 비전도성 격리판을 설치하여, 양극판과 음극판 및 격리판이 극판군(群)을 이루도록 구성되어 있다.

[0008] 극판군은 축전지 용량에 따라 여러 개가 직렬로 접속되어 전조안에 수용된다.

[0009] 상기 수용된 극판군은 전기적인 성질을 가질 수 있도록 초충전인 화성공정을 거치게 되는데, 이때 양극판의 활물질은 이산화납(PbO2)이 형성되고 특성상, 산화된 납의 미립자가 무수히 결합되어 있으며 다공성이 풍부하여 입자간을 전해액이 자유로이 확산, 침투하도록 되어 있다. 또한 음극판의 활물질은 해면상납(海綿狀鉛, Pb)으로 역시 다공성과 반응성이 풍부하여 전해액이 자유로이 확산, 침투하도록 된 것이다.

[0010] 이렇게 만들어진 제품은 비로소 시장에서 사용할 수 있게 되는 것이다.

[0011] 상기 과정 중, 초충전 과정을 원활히 하며, 제품의 내구성을 향상시키기 위하여 극성별로 별도의 숙성건조공정을 거치게 된다.

[0012] 양극판의 숙성공정은 제품의 내구성을 증대시키는 중요한 공정으로서 스팀(steam)의 뜨거운 온도(약 70 ~ 100℃)와 수분(습도 99%이상)으로 활물질의 구성성분인 납(Pb)을 산화납(PbO)으로 변화시킬 뿐 만 아니라, 활물질의 결정구조를 변화시킨다.

[0013] 음극판은 별도 공정 없이 자연 상태에서 방치하면 숙성 및 건조를 동시에 할 수 있다.

[0014] 하지만, 충분한 숙성 및 건조가 이루어지지 않으면 극판군을 형성하는 조립과정에서 극판과 극판끼리 달라붙으며, 수분이 존재하여 활물질의 내구력이 떨어져 기판사이에 박혀 있는 활물질은 조그마한 충격에도 손쉽게 떨어지게 된다.

[0015] 이와 같은 과정을 거쳐 만들어진 납축전지는 충,방전의 횟수가 증가함에 따라 납과 황산의 반응에 의해서 활물질은 기판에서 더욱 쉽게 떨어지게 되며, 떨어진 활물질들은 더 이상 반응에 참가할 수 없기 때문에, 결국 납축전지의 성능을 저하시켜 납축전지의 수명을 통상 1~2년에 불과하게 만들었다.

[0016] 상기 제품의 초충전을 용이하게 하기 위하여, 음극판에 충분한 숙성 및 건조가 이루어지지 않으면 제품 내구성이 떨어지게 된다. 음극판의 경우 자연 숙성 및 건조를 행하고 있으나, 제작된 극판에 수분을 함유하고 있기 때문이다.

[0017] 본 발명에 관한 선행문헌으로는 '특허문헌 1','특허문헌 2' 및 '특허문헌 3'이 있다.

[0018] 특허문헌 1은 다공성 실리콘 입자를 초음파 처리하여 나노크기의 실리콘 입자를 합성하는 방법에 관한 것이다.

[0019] 실리콘은 리튬 이차전지용 음극 재료로서 탄소 재료를 대체할 수 있는 물질이다.

[0020] 현재 상용화된 흑연질 재료의 경우, 이론 용량이 372 mAh/g이나 실리콘은 4000 mAh/g 이상의 이론 용량을 지니고 있다.

[0021] 그러나, 실리콘의 경우 리튬과의 합금화(alloying) / 비합금화(de-alloying) 과정에서 많은 부피 변화 (310 %)를 겪게되어 전극이 열화되기 때문에, 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있었으나, 특허문헌 1에서는 이러한 문제점을 해결하였다.

[0022] 특허문헌 2는 이차 전지용 금속 산화물을 주체로 하는 활물질원료에 규조토 및 카본을 함유하거나 또는 규조토를 함유하며, 카본의 함유 질량이, 마이너스 4.6×10－1에 규조토의 함유 질량을 곱셈한 값에 4.9를 가산하는 일차식에서 나타내지는 함수가 그리는 직선이 나타내는 값을 포함하고, 한편, 직선이 나타내는 값을 넘는 값의 범위에 대해서도 결정되는 “0” 을 포함한 카본의 함유 질량과 “0” 을 포함하지 않는 규조토의 함유 질량의 화의 값 “S” 를 활물질원료의 질량 “A” 에 대해서 “S/A×100” 질량 퍼센트 이상을 함유 시킨 혼합물로부터 완성되는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 음극 조성물에 관한 것이다.

[0023] 종래의 기술로서, 특허문헌 3인 등록특허 10-0483246 '음극활물질 및 그 제조방법 그리고 납축전지'는 리그닌이 납분말에 첨가되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 음극(負極)활물질에 관한 기술을 개시한 바 있다. 그러나 상기의 기술은 활물질의 수명을 향상시킨 효과는 기대할 수 있으나 표면적의 증대 및 전해액의 투과력 증대 효과를 기대하기는 어려웠다.

[0024] 그러나, 종래 기술의 문제점은,

[0025] 납축전지의 전극을 개선하여 일시 제품 성능의 향상을 도모할 수는 있으나 구체적으로 양극 활물질과 전해액의 반응 면적을 넓히고 기초성능 및 내구성을 제공할 수 있는 기술이 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0026] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 10-2004-0082876 (2004년09월30일)

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2010-225564 (2010년10월07일)

(특허문헌 0003) 대한민국등록특허 10-0483246 (2002년05월16일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027] 본 발명의 목적은 납축전지의 기초성능 및 내구성이 향상을 시키고자 하여 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지를 제공하고자 한다.

[0028] 본 발명의 다른 목적은 충방전 과정에서는 활물질과 전해액간의 반응 면적이 넓히어 기초성능이 향상된 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0029] 본 발명은 상기 서술한 문제점에 대하여 보완하고 목적을 달성하기 위하여 안출되었다.

[0030] 목재를 분쇄하는 단계(S100);와

[0031] 탄화물 제조단계(S200);와

[0032] 화학적 처리단계(S300);와

[0033] 활성탄 세정 단계(S400);와

[0034] 활성탄 건조단계(S500);의 제조방법으로 된 활성탄:과

[0035] 연분 100 중량부 대비 상기 활성탄 1 내지 3중량부의 비율로 다른 첨가제와 혼합하여 연분 투입후에 첨가하는 것을 특징으로 하는 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지를 제공하고자 한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명으로 인한 활성탄 분말 첨가제를 투입한 납축전지는 종래의 납축전지보다 기초성능 및 내구성이 향상되게 하였다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 목분에 기공이 형성된 사진이다.

도 2는 활성탄 제조 단계의 일실시예이다.

도 3은 목분 기공을 통하여 전해질이 활물질과 접촉하는 모델링 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0039] 도 2는 활성탄 제조 단계의 일실시예이다.

[0040] 1) 목재를 이용한 활성탄의 제조

[0041] 목재를 600 ~ 900℃의 온도로 탄화시켜 분쇄한 분말을 일컫는다. 결정구조는 비정질형이며, 다양한 크기의 기공(Macropore)갖기 때문에 넓은 비표면적을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0042] 주로 쓰이는 원료 목재는 참나무, 대나무, 코코넛 등이 있다.

[0043] (a) 목재를 분쇄하는 단계(S100);

[0044] 목재는 탄화 열처리 전, 미분화될 수 있는데, 이러한 미분화는 회전 하는 원통 내에 목재를 집어넣어 원료를 분쇄하는 볼 밀(ball mill), 회전축에 부착된 다수의 해머에 의해 분쇄하는 해머 밀(hammer mill), 볼과 함께 고속으로 회전하여 분쇄하는 마멸 분쇄기(attrition mill) 및 기류를 이용하는 제트 분쇄기(jet mill)의 방법에 의하여 수행될 수 있다.

[0045] 분쇄에 의해 0.01 내지 0.6mm의 입자크기(평균 입자크기)로 미분화될 수 있다. 0.01 내지 0.6mm의 입자크기로 미분화된 목분을 탄화열처리(b) 단계 및 화학적 활성화 처리(c) 단계를 함으로써, 활성탄에 열린 구조의 기공이 균질하게 형성되어 활성탄의 비표면적을 향상시킬 수 있다.

[0046] (b) 분쇄된 목재(목분)를 비활성 분위기에서 600 내지 900℃로 1시간 내지 3시간 열처리하여 탄화물을 제조하는 단계; (탄화물 제조단계(S200));

[0047] 탄화 열처리시의 비활성 분위기는 비활성 기체 분위기를 의미할 수 있으며, 비활성 기체는 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스를 포함할 수 있다.

[0048] 비활성 분위기는 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기일 수 있다.

[0049] 비활성 기체가 100-1000cc/min으로 흐르는 분위기에서 탄화 열처리를 수행함으로써, 열처리시 발생하는 가스상의 생성물을 제거하여 보다 신속하게 목분을 탄화시킬 수 있으며, 산소에 의한 산화를 최소화할 수 있다.

[0050] 탄화 열처리는 600 내지 900℃의 온도에서 이루어질 수 있는데, 600℃ 미만에서는 열처리가 적절히 이루어지지 않아 물리적 특성의 증가가 높지 않으며, 900℃를 초과하는 온도에서는 목분이 산화되어 최종수율이 감소할 수 있으며, 고온 열처리에 따른 생산 비용의 과도한 증가 발생할 수 있다.

[0051] 탄화 열처리가 수행되는 시간은 목분의 충분한 탄화가 발생하는 시간이면 무방하다.

[0052] 탄화 열처리는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0053] (c) NaOH와 상기 탄화물(탄화된 목분)을 730℃의 반응온도로 60분 반응을 시키는 화학적 처리단계; (화학적 처리단계(S300));

[0054] 화학적 활성화는 물리적 활성화와 다르게 활성탄으로 제조할 원료 및 탄화물(탄화된 목분)에 화학약품인 활성화제를 침적시켜 가열하며, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성탄을 제조하는 방법이다.

[0055] 화학적 활성화 공정에 있어 활성화 온도는 매우 중요한 요인으로 세공구조의 형성 및 흡착성능에 영향을 줄 수 있다.

[0056] NaOH와 C의 반응에 있어 가장 활성화조건에 유리한 반응식은 다음과 같다.

[0057] $6NaOH + 2C \leftrightarrow 2Na + 3H_2CO_3$ ------- 식1

[0058] 위의 식1에서 Gibbsfreeenergy 변화량(ΔG) 값은 730℃ 이상에서 음의 값(ΔG<0)을 가지므로 730℃을 반응온도로 설정하였다.

[0059] ?

[0060] (d) 활성탄 세정 단계(S400);

[0061] 세정은 활성탄의 세공내부와 표면에 잔류하는 활성화제와 가스, 금속원소 (Na)등을 제거하기 위한 공정이라 할 수 있다.

[0062] 세정방법은 활성탄의 10배의 부피에 해당하는 5M 염산을 활성탄에 가해 1회 진탕하여 중화시키고 이후 활성탄에 10배의 부피에 해당하는 증류수를 가하고 진탕 세척하는 방법를 이용하여 5회에 걸쳐 진탕하여 세척하는 방법을 설정하였다

[0063] (e) 활성탄 건조단계(S500);

[0064] 세정후 105±5℃의 온도로 약 12시간 건조한다.

[0065] 본 발명에서의 비표면적(specific surface area, specific surface, 比表面積)이란 재료의 표면적을 그 무게로 나눈 값(㎡/g)을 의미한다.

[0066] (실시예)

[0067] 상기와 같은 제조방법으로 된 활성탄을 이용하여,

[0068] 시료를 4개로 하기 위하여 전극물질인 활성탄을 연분 100 중량부 대비 활성탄 0 중량부 (시료 1), 2 중량부 (시료 2), 4 중량부 (시료 3), 6 중량부 (시료 4)로 각각 물과 황산 기타 첨가제와 함께 혼합기에 넣어 제조한 뒤 1g을 기준으로 채취하여 비표면적 측정 장치(상품명:Macsorb1210, 마운텍사제)를 사용하여, 가스 흡착법에 의해 비표면적을 측정했다.

표 1

[0069]

연분 100 중량부 대비 활성탄의 중량	시료 1 (0 중량부)	시료 2 (2 중량부)	시료 3 (4 중량부)	시료 4 (6중량부)
비표면적 (㎡/g)	1298	1346	1355	1367

[0070] 표 1을 보면, 시료 1대비 시료 2, 3, 4의 비표면적 향상율은 각각 3.7 %, 4.4 %, 5.3 %에 해당한다.

[0071] 활성탄이 너무 많은량 투입되면 활물질의 점도가 떨어져 양극으로부터 이탈할 가능성이 높아진다.

[0072] 따라서, 그러한 점을 고려하여 본 발명에서는 3% 내지 4% 사이의 값이 가장 적절한 정도로 보았다.

[0073] 따라서, 납분 100중량부 대비 4 중량부 이상은 적절하지 않다고 판단된다.

[0074] 본 발명에서는 3% 내지 4% 사이의 값이 가장 적절한 정도로 보았다.

[0075] 따라서, 납분 100중량부 대비 1 중량부 내지 3중량부의 범위가 활성탄의 혼합비로서 가장 적정하다.

[0076] (저온 시동 시험)

[0077] 상기 활성탄의 시료별로 축전지를 제작하여 완충을 하였다.

[0078] 충전이 완료된 후 -18 ± 1 ℃가 되도록 24시간 이상 안정화 시킨다.

[0079] 608 A로 10초간 방전한 후, 365 A로 방전하여 방전 종지 전압이 6.0 V에 도달할 때까지 방전을 계속한다. 이때의 방전 시간을 비교한다.

[0080] 저온 시동 성능 평가 결과로 활성탄 함량별 시간에 따른 방전 전압의 변화를 나타내었다.

[0081] -18 ℃의 챔버에서 24Hr 방치한 다음 608 A로 10초간 방전하고, 방전 전류의 60%인 365 A로 6.0 V가 도달할 때까지 방전을 진행하여 그 결과를 비교하였다.

[0082] 표 2는 365A로 방전되는 시간 값을 나타낸 것으로, 함량이 증가할수록 저온시동 특성은 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0083] 활성탄이 첨가되지 않은 사례 1의 저온 시동 성능은 130.1초, 시료 2 내지 시료 4는 다소 향상되는 결과를 나타내었다.

표 2

[0084]

	음극 활물질			
시료	시료 1	시료 2	시료 3	시료 4
365 A, 6.0 V 도달시간 (초)	130.1	142.5	143.2	144.2

[0085] 표 2는 각 시료별 저온 시동시 방전 시간을 나타낸 표이다.

[0086] 상기 표 2를 보면, 비표면적이 늘어남에 따라, 기초성능도 향상됨을 알 수 있다.

[0087] 도 3은 목분 기공을 통하여 전해질이 활물질과 접촉하는 모델링 도면이다.

[0088] 도 3을 보면, 황산수용액이 기공을 통하여 흘러 들어가는 것을 알 수 있다.

[0089] 상기 서술한 내용 중 도면에 표시되지 않은 내용은 상기 서술된 내용을 바탕으로 당업자가 충분히 이해할 수 있는 내용으로 이하 도면에 표시되지 않아도 본 발명의 권리에 포함되어야 한다.

[0090] 이상에서와 같은 내용의 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시된 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[0091] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구 범위의 의미 및 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0092] S100 : 목재를 분쇄하는 단계

S200 : 탄화물 제조 단계

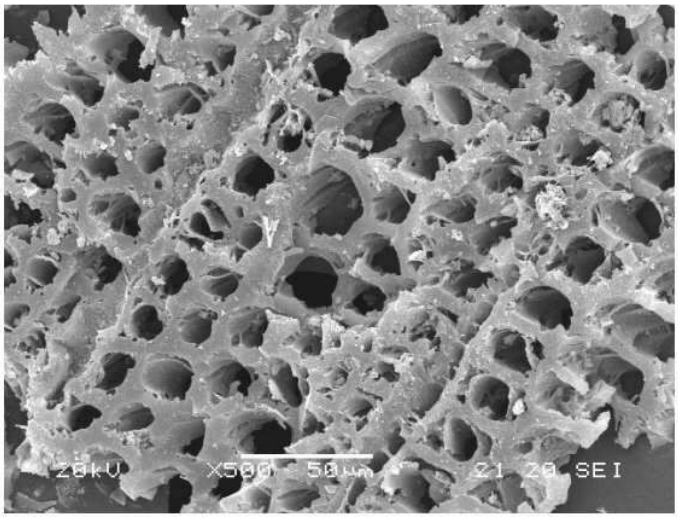
S300 : 화학적 처리 단계

S400 : 활성탄 세정 단계

S500 : 활성탄 건조 단계

도면

도면1


20kV X500 50μm 21 20 SEI

도면2


목재를 분쇄하는단계
S100
탄화물 제조 단계
S200
화학적 처리 단계
S300
활성탄 세정 단계
S400
활성탄 건조 단계
S500

도면3

