



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월12일

(11) 등록번호 10-1519054

(24) 등록일자 2015년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012469

(22) 출원일자(국제) 2007년11월15일

심사청구일자 2012년11월15일

(85) 번역문제출일자 2009년06월16일

(65) 공개번호 10-2009-0086434

(43) 공개일자 2009년08월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/084767

(87) 국제공개번호 WO 2008/064052

국제공개일자 2008년05월29일

(30) 우선권주장

11/560,447 2006년11월16일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20040121238 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

그라프텍 인터내셔널 홀딩스 인코포레이티드
미국 44131 오하이오주 인디펜던스 오크 트리 불
러바드 6100

(72) 발명자

아트맨, 다이эн

미국 44130 오하이오 파르마 스노우 로드 12900

(74) 대리인

특허법인 남엔드남

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 배터리용 비전도성 탄소 발포체

(57) 요 약

본 발명은 비교적 낮은 밀도 및 높은 기공율의 비전도성 탄소 발포체를 포함하는 전기 제품에 유용한 탄소 발포체 배터리에 관한 것이다.

명세서**청구범위****청구항 1**

100 μ 옴-미터 이상의 전기 저항률(electrical resistivity) 및 65% 내지 95%의 기공율을 지닌 비흑연 탄소 발포체; 및

전기화학적(electrochemical) 페이스트를 포함하는 배터리용 전극판으로서,

상기 탄소 발포체의 밀도가 0.05g/cc 내지 0.4g/cc이고, 밀도에 대한 압축 강도의 비가 2500psi/(g/cc) 이상인, 배터리용 전극판.

청구항 2

100 μ 옴-미터 이상의 전기 저항률(electrical resistivity) 및 65% 내지 95%의 기공율을 지닌 비흑연 탄소 발포체; 및

전기화학적(electrochemical) 페이스트를 포함하는 배터리용 전극판으로서,

90% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 10 내지 150 마이크론인, 배터리용 전극판.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전극판 상에 전기 접속점을 추가로 포함하는, 배터리용 전극판.

청구항 4

제 3항에 있어서, 전기 접속점이 탄소 발포체로 형성되는, 배터리용 전극판.

청구항 5

제 3항에 있어서, 전기 접속점이 전도성 물질을 포함하는, 배터리용 전극판.

청구항 6

제 2항에 있어서, 탄소 발포체의 밀도가 0.1g/cc 내지 0.4g/cc인, 배터리용 전극판.

청구항 7

제 2항에 있어서, 95% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 25 내지 95 마이크론인, 배터리용 전극판.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 전기화학적 페이스트가 산화납인, 배터리용 전극판.

청구항 9

a) 격납 장치;

b) 두 개 이상의 판;

c) 격납 장치의 공간 내의 전해질 물질; 및

d) 하나 이상의 판 상의 전기화학적 페이스트를 포함하는 배터리로서,

전기화학적 페이스트를 포함하는 하나 이상의 판이 100 μ 옴-미터 이상의 전기 저항률을 지닌 탄소 발포체를 포함하고,

상기 탄소 발포체의 밀도가 0.05g/cc 내지 0.4g/cc이고, 밀도에 대한 압축 강도의 비가 2500psi/(g/cc) 이상인, 배터리.

청구항 10

- a) 격납 장치;
- b) 두 개 이상의 판;
- c) 격납 장치의 공간 내의 전해질 물질; 및
- d) 하나 이상의 판 상의 전기화학적 페이스트를 포함하는 배터리로서,

전기화학적 페이스트를 포함하는 하나 이상의 판이 $100 \mu\text{m}$ -미터 이상의 전기 저항률을 지닌 탄소 발포체를 포함하고,

상기 탄소 발포체의 기공율이 65% 내지 95%이며,
90% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 10 내지 150 마이크론인, 배터리.

청구항 11

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 탄소 발포체의 전기 저항률이 $1500 \mu\text{m}$ -미터 이하인 배터리.

청구항 12

제 10항에 있어서, 탄소 발포체의 밀도가 0.05g/cc 내지 0.4g/cc 인 배터리.

청구항 13

제 10항에 있어서, 95% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 25 내지 95 마이크론인 배터리.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배터리에 사용하기 위한 탄소 발포체(carbon form)에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 보다 우수한 산 배터리(acid battery)를 제공하는, 개선된 셀(cell) 크기 균일성 및 높은 다공 용적을 갖는 비전도성 탄소 발포체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 비전도성 탄소 발포체가 도입되는 배터리의 셀 성분을 포함한다.

배경 기술

[0002] 전형적인 납산 배터리(lead acid battery)는 가장 보편적으로 사용되는 재충전가능한 배터리이며, 일반적으로 하나 이상의 포지티브 엘리먼트(positive element), 하나 이상의 네가티브 엘리먼트(negative element), 및 전해질 용액을 포함한다. 납산 배터리의 결점 중 하나는 포지티브 엘리먼트 및 네가티브 엘리먼트 둘 모두가 납으로부터 형성되어, 배터리가 상당한 중량이 된다는 점이다. 그러나, 이러한 배터리는 최근 생산된 임의의 배터리 타입 중 가장 낮은 에너지 대 중량 비를 가짐에도 불구하고, 비교적 가격이 낮고, 자동차용 시동 모터와 같은 품목에 충분한 동력을 제공할 수 있기 때문에 인기를 유지하고 있다.

[0003] 주지되는 바와 같이, 납산 배터리의 상당한 중량은 대개 배터리 안에 포지티브 및 네가티브 엘리먼트를 포함하는 납 엘리먼트에 기인한다. 이를 엘리먼트는 배터리의 충전 및 방전 둘 모두 동안에 배터리의 말단으로, 그리고 배터리 말단으로부터 전류를 전달하는 기능을 한다. 이러한 작용은 배터리로부터 에너지를 전류로서 저장하거나 소비하는 화학 반응을 제공하는 배터리 내의 페이스트(paste), 일반적으로 납 페이스트에 의해 용이하게

된다.

[0004] 자동차용 표준 납산 배터리는 대부분 2.1볼트 이하의 6개의 셀을 포함하는 12볼트 시스템으로 설계된다. 셀은 납 금속 및 또한 이산화납 둘 모두를 포함하는, 전극으로서 작용하는 포지티브 및 네가티브 납 엘리먼트를 함유한다. 하전된 상태의 포지티브 납 전극은 이산화납을 함유하는 페이스트를 지니는 반면, 네가티브 납 전극은 스폰지 형태의 납과 같은 물질일 수 있다. 전해질 용액은 대개 종종 양극 및 음극 둘 모두를 포함하는 6 내지 12몰 황산이다.

[0005] 전통적인 납산 배터리의 고유한 문제는 배터리 기능의 수명 동안, 이산화납이 서서히 황산납으로 전환되는 것이다. 황산납은 부식 생성물인 것으로 간주되며, 전기 에너지가 양극으로 전달되는 것을 방해할 수 있다. 이러한 부식의 부가적인 문제점은 배터리 내 부식물 축적에 대한 기계적 영향이다. 구체적으로, 황산납 부식물은 배터리의 다른 엘리먼트보다 덜 치밀(dense)하기 때문에, 황산납이 양극 상에 존재하는 이산화납 층을 덮을 것이고, 지속적으로 화합되어서 배터리 내에서 상당한 부피 팽창을 유도할 수 있다.

[0006] 배터리내 이러한 부피 팽창은 요망되는 전기적 성능을 훨씬 더 낫아지게 할 뿐만 아니라 재충전 특징도 불량하게 할 수 있다. 더욱 더 문제가 되는 것은, 부피 팽창이 양극에 상당한 기계적 응력을 부여하여 전극 변형 뿐만 아니라 배터리 내의 잠재적 셀 파손을 초래할 수 있다는 점이다. 이와 같이, 배터리의 성능이 실질적으로 저하되어 요망되는 배터리의 작동 수명을 감소시킬 것이다.

[0007] 납산 배터리와 관련된 부식 문제점으로부터 배터리의 성능을 개선시키려는 다양한 시도가 이루어져 왔다. 납산 배터리의 내구성을 개선시키는 한 방법은 내부식성이 개선된 양극을 제공하는 것이다. 이를 달성하기 위해 제안된 한 방법은 양극의 조성물에 탄소 물질을 사용하는 것인데, 그 이유는 동일 작업 조건에서 납에 비해 탄소가 산화 및 형성되는 부식에 훨씬 덜 민감하기 때문이다. 이러한 방법 중 하나가 오부쉔코(Obushenko)의 미국 특허 제 5,512,390호에 기술되어 있다. 상기 오부쉔코 특허는 흑연판이 양극 및 음극 둘 모두로서 작용하여 종래의 납산 배터리와 비교하여 상당히 중량을 감소시킬 수 있으므로, 이러한 배터리가 통상적인 납산 배터리에 비해 유리하다고 주장한다. 또한, 오부쉔코 특허의 배터리는 종래의 납산 배터리의 납 전극과 연관된 부식이 나타나지 않는다고 주장한다.

[0008] 납산 배터리에서 납 대신에 탄소를 사용하는 것은 종래의 납산 배터리와 연관된 다수의 문제점을 경감시킬 수 있지만, 배터리 내에 사용되는 특정 탄소 형태 의한 문제점이 존재한다. 오부쉔코 특허는 흑연과 관련된 고유의 문제점이 있는 데, 즉, 흑연은 요망하는 전기적 성능을 발휘하는 데 필요한 양의 페이스트를 이용할 수 있는 작용 구역이 거의 없는 비교적 평평하고 치밀한 물질이라는 것이다. 본질적으로, 탄소 엘리먼트의 표면적 증가는 보다 많은 에너지를 전달할 것이고, 이에 따라 보다 큰 전기 방전 및 재충전 특성을 제공할 것이다.

[0009] 납산 배터리에서 납판을 대체하기 위한 대안적인 탄소 구조체가 탄소 발포체이다.

[0010] 탄소 발포체는 이의 매우 높거나 낮은 열전도성과 함께 낮은 밀도로 인해 최근에 상당히 주목을 받고 있다. 통상적으로, 탄소 발포체는 두 개의 일반적인 경로에 의해 제조된다. 고도의 흑연화성(graphitizable) 발포체는 고압하에 중간상 피치(mesophase pitch)의 열처리에 의해 생성되었다. 이러한 발포체는 높은 온도 및 전기 전도도를 갖는 경향이 있다. 예를 들어, 클레트(Klett)의 미국특허 제 6,033,506호에서, 중간상 피치는 1000psi의 압력으로 처리하면서 가열되어, 90 내지 200 마이크론의 크기를 갖는 상호연결된 기공을 함유하는 개방 셀 발포체(open-cell foam)를 생성시킨다. 클레트에 따르면, 2800°C로 열 처리한 후, 발포체의 고체 부분이 0.366nm의 충간 간격을 갖는 고도의 결정성 흑연성(graphitic) 구조로 변한다. 발포체는 이전의 발포체(0.53gm/cc의 밀도에 대해 500psi 또는 3.4MP) 보다 더 높은 압축강도를 갖는 것으로 주장되었다.

[0011] 하드캐슬(Hardcastle) 등에 따르면(미국특허 제 6,776,936호), 0.678-1.5gm/cc의 밀도를 갖는 탄소 발포체가 800psi 이하의 압력하에 몰드(mold)에서 피치를 가열함으로써 생성된다. 이러한 발포체는 고도로 흑연화성을 띠며, 높은 열전도성($250\text{W/m}^{\circ}\text{K}$)을 제공하는 것으로 주장되었다.

[0012] H.J. 앤더슨(H.J.Anderson) 등의 문헌[Proceedings of the 43d International SAMPE Meeting, p756 (1998)]에 따르면, 탄소 발포체는 900°C로의 산화성 열경화 및 탄화에 의해 중간상 피치로부터 생성하였다. 발포체는 39 내지 480 마이크론 초과의 기공 직경 및 다양한 형태를 갖는 상호연결된 개방셀 구조의 기공을 갖는다.

[0013] 로저스(Rogers) 등의 문헌[Proceedings of the 45th SAMPE Conference, pg 293 (2000)]에는 고압하에 열처리하여 석탄 기재 전구체로부터 탄소 발포체를 제조하여, 2000 내지 3000psi의 압축강도와 함께 0.35 내지 0.45g/cc의 밀도(따라서, 강도/밀도 비가 약 6000psi/g/cc임)를 갖는 물질을 제공하는 방법이 기술되어 있다. 이러한

발포체는 1000 마이크론 이하의 기공 크기를 갖는 개방 셀 구조의 상호연결된 기공을 갖는다. 상기 기술된 종간상 퍼치 발포체와는 달리, 이들은 고도의 흑연화성을 띠지 않는다. 최근 문헌에는, 이러한 유형의 발포체의 특성이 기술되어 있다(High Performance Composites September 2004, pg.25). 이러한 발포체는 0.27g/cc의 밀도에서 800psi의 압축강도 또는 3000psi/g/cc의 밀도에 대한 강도 비를 갖는다.

[0014] 스틸러(Stiller) 등(미국특허 제 5,888,469호)은 수소처리된 석탄 추출물을 가압 열처리하여 탄소 발포체를 생성시키는 방법을 기술하고 있다. 이러한 물질은 0.2~0.4gm/cc의 밀도에 대해 600psi의 높은 압축강도(1500~3000psi/g/cc의 강도/밀도)를 갖는 것으로 청구되어 있다. 이러한 발포체는 흑연화되지 않은 유리질 탄소 또는 유리 특성을 갖는 발포체 보다 더 강하다.

[0015] 탄소 발포체는 중합체 또는 중합체 전구체 블렌드의 직접적인 탄화에 의해서 생성될 수 있다. 미첼(Mitchell) 등의 미국특허 제 3,302,999호에는 폴리우레탄 중합체 발포체를 200~255°C 하에 공기중에서 가열시킨 후, 불활성 대기 하에 900°C에서 탄화시킴으로써 탄소 발포체를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이들 탄소 발포체는 0.085~0.387g/cc의 밀도 및 130 내지 2040psi의 압축강도(1529~5271 psi/g/cc의 강도/밀도 비)를 갖는다.

[0016] 미국특허 제 5,945,084호에서 드로제(Droege)는 히드록실화된 벤젠 및 알데히드(페놀성 수지 전구체)로부터 유래된 유기 겔(gel)을 가열 처리함으로써 개방셀 탄소 발포체를 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이들 탄소 발포체는 0.3~0.9g/cc의 밀도를 가지며, 크기 범위가 2 내지 50nm인 작은 중간기공(mesopore)으로 이루어진다.

[0017] 머큐리(Mercuri) 등(Proceedings of the 9th Carbon Conference, pg.206 (1969))은 폐놀 수지의 열분해에 의해 탄소 발포체를 제조하였다. 0.1~0.4gm/cc의 밀도를 갖는 탄소 발포체에 있어서, 밀도에 대한 압축강도의 비는 2380~6611psi/g/cc이다. 기공은 0.25gm/cc의 밀도를 갖는 탄소 발포체에 대해 직경이 25 내지 75 마이크론인 타원형이다.

[0018] 스탠키에비즈(Stankiewicz; 미국특허 제 6,103,149호)는 0.6~1.2의 조절된 종횡비를 갖는 탄소 발포체를 제조하였다. 본 특허권자는 사용자들이 종종 이상적인 종횡비 1.0을 갖는 뛰어난 특성을 위해 완전하게 등방성인 발포체를 요구한다고 지적하였다. 개방셀 탄소 발포체는 폴리우레탄 발포체를 탄화 수지로 함침시킨 후, 열 경화 및 탄화에 의해 생성된다. 이에 따라, 원래의 폴리우레탄 발포체의 기공 종횡비는 1.3~1.4에서 0.6~1.2로 변경된다.

[0019] 켈리(Kelley) 등의 미국 특허 제 6,979,513호에서, 탄소 발포체는 전극 화학 배터리 내의 전극판으로서 사용된다. 탄소 발포체는 전도성이고, 탄화되어 탄화된 목재 집전기(carbonized wood current collector)를 형성하는 목재 기판으로부터 제조된다.

[0020] 이어서, 켈리 등의 특허에는 화학적 활성 물질이 탄화된 목재 집전기 상에 배치되어 배터리내 전극판으로서 기능할 수 있음이 기술되어 있다.

[0021] 불행하게도, 전극 화학 배터리, 특히 납산 전극 화학 배터리에 대해 지금까지 사용된 탄소 발포체는 개선의 여지가 많이 있다. 일반적으로 입수 가능한 탄소 발포체는 일체형이 아니며, 이러한 용도를 위한 균일성, 강도 및 밀도 요건을 갖지 않는다. 또한, 이러한 발포체는 충분히 높은 다공성 또는 표면적을 지니지 않아 화학 페이스트를 봉쇄하기에 적합하지 않다. 따라서, 셀 구조 강도, 밀도 및 강도 대 밀도 비가 발포체를 전기화학 배터리 및 그 밖의 용도로 사용하는데 적합하게 하는 제어 가능한 셀 구조를 갖는 탄소 발포 재료가 요구된다. 실제로, 높은 강도, 보다 낮은 상대적 밀도, 및 약 1500 μ옴-미터 미만의 전도도를 포함하는 특성의 조합이, 탄소 발포체가 하나 이상의 전극판으로서 사용되는 개선된 전기화학 배터리에 유용한 것으로 밝혀졌다.

발명의 요약

[0022] 본 발명은 배터리의 성능을 특이적으로 개선시킬 수 있는 전기화학 배터리에 사용하기 위한 탄소 발포체를 제공하여, 신규의 배터리가 자동차 산업을 포함하는 다양한 용도에 이용될 수 있도록 한다. 본 발명의 발포체는, 소정의 밀도, 압축 강도 및 압축 강도 대 밀도 비를 나타내어 지금까지 나타나지 않은 강도 및 비교적 경량의 중량 특성의 조합을 제공한다. 또한, 상술된 특성에 있어서, 발포체의 균일성 및 이의 낮은 애쉬(ash) 함량이 전기화학 축전기에서의 유용성에 유리하게 기여한다. 또한, 비교적 구형인 대기공과 소기공의 조합된 발포체의 일체형 특성 및 2원성 셀 구조(bimodal cell structure)는 요망되는 크기 및 형태로 생성될 수 있고, 용이하게 기계처리될 수 있는 탄소 발포체를 제공한다.

[0023] 보다 구체적으로, 본 발명의 탄소 발포체는 입방 센치미터당 약 0.05 내지 약 0.4g의 밀도(g/cc), 및 평방 인치당 약 2000 파운드 이상의 압축강도(psi)(예를 들어, ASTM C695에 의해 측정됨)를 지닌다. 배터리 용도로 사용

할 경우, 탄소 발포체에 대한 중요한 특성은 밀도에 대한 강도 비이며, 더 낮은 밀도는 적용될 페이스트의 더 많은 양을 가능하게 한다. 이러한 적용을 위해, 밀도가 약 0.4g/cc 미만인 경우, 약 5000psi/g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 약 7000psi/g/cc 미만의 밀도에 대한 강도 비가 가능하다.

[0025] 본 발명의 탄소 발포체는 전기화학 페이스트를 비교적 균일하게 함유하도록 비교적 균일한 기공 분포를 가져야 한다. 또한, 기공은 비교적 등방성이어야 하는데, 이는 기공이 비교적 구형이라는 것을 의미하며, 이는 기공이 평균 약 1.0(이는 완벽한 구형을 나타냄) 내지 약 1.5, 보다 바람직하게는 약 1.25 이하의 종횡비를 갖는다는 것을 의미한다. 종횡비는 기공의 긴 치수를 이의 작은 치수로 나눔으로써 결정된다.

[0026] 발포체는 약 65% 내지 약 95%, 더욱 바람직하게는 약 70% 내지 약 95%의 총 기공율을 가져야 한다. 또한, 이와 같이 높은 기공율을 갖는 것이 탄소 발포체 전극이 보다 많은 페이스트를 함유할 수 있으므로 매우 유리한 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 2원성 기공 분포 구체예에서, 기공 용적의 약 90% 이상, 더욱 바람직하게는 기공 용적의 약 95% 이상은 더 큰 분획이며, 기공 용적의 약 2% 내지 약 10%는 더 작은 분획일 수 있다.

[0027] 탄소 발포체를 포함하는 전극판에서 2원성 기공 분포 중 더 큰 기공 분획의 직경은 약 10 내지 약 150 마이크론, 더욱 바람직하게는 약 15 내지 약 95 마이크론, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 95 마이크론이다. 더 작은 기공 분획은 직경이 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 2 마이크론인 기공을 포함한다. 탄소 발포체의 2원성은 개방 셀화된 발포체와 폐쇄 셀 발포체 사이의 중간 구조를 제공하여, 발포체 구조를 유지시키면서 발포체의 액체 투과성을 제한한다.

[0028] 유리하게는, 전기화학 배터리용 탄소 발포체를 생성시키기 위해, 중합체 발포체 블록 특히, 폐놀성 발포체 블록이 불활성 대기 또는 공기 차단된 대기 하에서 약 500°C, 더욱 바람직하게는 800°C 이상, 약 3200°C 이하의 온도에서 탄화되어 배터리 용도로 유용한 탄소 발포체를 제조한다.

[0029] 또한, 신규 전극판은 상당히 비전도성인 탄소 발포체를 포함한다. 구체적으로, 사용되는 발포체는 전기 저항률(electrical resistivity)이 약 1500 $\mu\Omega\text{-미터}$ 이하이다. 바람직하게는, 발포체의 전기 저항률은 약 100 $\mu\Omega\text{-미터}$ 이상, 보다 바람직하게는 약 800 $\mu\Omega\text{-미터}$ 이상이다. 특히, 탄소 발포체의 비교적 낮은 전기 저항률은 배터리의 샘플링 결과 및 성능에 대해 영향을 거의 미치지 않거나 전혀 미치지 않는다.

[0030] 따라서, 본 발명의 목적은 납산 배터리 용도와 같은 배터리 용도에 사용될 수 있는 특성을 지닌 탄소 발포체 전극판을 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 또 다른 목적은 전기화학 배터리 용도에 충분한 밀도, 강도, 및 밀도에 대한 강도의 비를 갖는 탄소 발포체 전극판을 제공하는 것이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 목적은 배터리 용도에서 개선된 성능을 제공하는 기공성, 셀 구조 및 분포를 갖는 탄소 발포체 전극판을 제공하는 것이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 목적은 목적하는 크기 및 형태로 생산될 수 있으며, 용이하게 기계처리되거나 접합되어 보다 큰 탄소 발포체 구조를 제공할 수 있는 탄소 발포체 전극판을 제공하는 것이다.

[0034] 본 발명의 또 다른 목적은 비교적 비전도성이고, 전기 저항률이 약 1500 $\mu\Omega\text{-미터}$ 이하인 탄소 발포체 전극판을 제공하는 것이다.

[0035] 하기 설명을 숙지한 당업자에게는 자명하게 될 이러한 특징 및 그 밖의 특징은 약 0.05 내지 약 0.4의 밀도, 약 2000psi 이상의 압축강도, 및 약 55% 내지 약 95%의 기공율을 갖는 탄소 발포체로 형성된 탄소 발포체 전극판을 제공함으로써 달성될 수 있다. 탄소 발포체 전극판의 기공은 평균 약 1.0 내지 약 1.5의 종횡비를 갖는다. 또한, 탄소 발포체 전극판은 약 1500 $\mu\Omega\text{-미터}$ 이하의 전기 저항률을 지녀야 하며, 이에 따라 비교적 비전도성이다.

[0036] 바람직하게는, 약 90% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 약 10 내지 약 150 마이크론이다. 유리하게는, 2원성 탄소 발포체 구체예에서 약 2% 내지 약 10%의 기공 용적의 기공 직경이 약 1 내지 약 2 마이크론이다.

[0037] 전극판에 사용하기 위한 본 발명은 탄소 발포체는 중합체 발포체 성형품, 특히, 폐놀성 발포체를 불활성 대기 또는 공기 차단된 대기 하에서 탄화시킴으로써 생산될 수 있다. 폐놀성 발포체는 바람직하게는, 약 100psi 이상의 압축강도를 지녀야 한다. 다르게는, 발포체는 폴리우레탄 전구체로부터 제조될 수 있다. 어떠한 경우든지, 발포체는 바람직한 구체예에서, 비흑연화성(non-graphitizable)일 수 있어야 한다.

[0038] 상기 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 본 발명의 구체예를 제공하며, 청구되는 본 발명의 특성 및 특징에

대한 개략적 또는 개괄적 이해를 돋고자 하는 것으로 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

[0039] 본 발명에 따른 전극판으로서 사용하기 위한 탄소 발포체는 중합체 발포체 예컨대, 폴리우레탄 발포체 또는 폐놀성 발포체로부터 제조되며, 바람직하게는 폐놀성 발포체로부터 제조된다. 폐놀 수지는 폐놀과 포름알데히드 와의 반응 생성물에 기초한 다양한 형태의 구조로 이루어진 큰 부류의 중합체 및 올리고머이다. 폐놀 수지는 산성 또는 염기성 촉매의 존재 하에 폐놀 또는 치환된 폐놀을 알데히드 특히, 포름알데히드와 반응시킴으로써 제조된다. 폐놀성 발포체 수지는 개방 셀 및 폐쇄 셀로 이루어진 경화된 시스템이다. 수지는 일반적으로 변할 수 있으나, 바람직하게는 약 2:1인 포름알데히드:폐놀 비로 수산화나트륨에 의해 촉매되는 수성 레졸이다. 우레아가 포름알데히드 스캐빈저(scavenger)로서 사용될 수 있지만, 유리 폐놀 및 포름알데히드 함량은 낮아야 한다.

[0040] 전극판용 발포체는 수지의 물 함량을 조절하고, 계면활성제(예를 들어, 에톡실화된 비이온성), 팽창제(예를 들어, 펜탄, 메틸렌 클로라이드, 또는 클로로플루오로카본), 및 촉매(예를 들어, 틀루엔설폰산 또는 폐놀설폰산)를 첨가함으로써 제조된다. 설폰산은 반응을 촉진시키는 반면, 발열은 수지중에 에멜선파된 팽창제가 발포체를 증발 및 팽창시키게 한다. 계면활성제는 개방 셀 유닛 대 폐쇄 셀 유닛의 비 뿐만 아니라 셀 크기를 조절한다. 배치 공정 및 연속 공정 둘 모두가 사용된다. 연속 공정에서, 기기는 연속성 폴리우레탄 발포체에 대해 사용된 것과 유사한다. 발포체의 특성은 주로 밀도 및 셀 구조에 의해 좌우된다.

[0041] 바람직한 폐놀은 레조르시놀이나, 알데히드와 축합 생성물을 형성할 수 있는 종류의 다른 폐놀 또한 사용될 수 있다. 이러한 폐놀로는 일가 및 다가 폐놀, 피로카테콜, 히드로퀴논, 알킬 치환된 폐놀, 예컨대, 크레졸 또는 자일레놀; 다핵성 일가 또는 다가 폐놀, 예컨대, 나프톨, p,p'-디히드렉시디페닐 디메틸 메탄 또는 히드록시안트라센을 포함한다.

[0042] 출발 물질 발포체를 제조하는데 사용되는 폐놀은 또한 폐놀과 동일한 방식으로 알데히드와 반응할 수 있는 비폐놀성 화합물과 혼합되어 사용될 수 있다.

[0043] 용액 중에 사용하기에 바람직한 알데히드는 포름알데히드이다. 기타 적합한 알데히드로는 동일한 방식으로 폐놀과 반응하는 알데히드이다. 이들은 예를 들어, 아세트알데히드 및 벤즈알데히드가 포함된다.

[0044] 일반적으로, 본 발명의 공정에 사용될 수 있는 폐놀 및 알데히드는 본원에 참조로 통합되는 미국특허 제 3,960,761호 및 제 5,047,225호에 기술되어 있다.

[0045] 본 발명의 탄소 발포체의 제조에 출발 물질로서 사용되는 중합체 발포체는 전극판에 사용되는 탄소 발포체에 대한 요망되는 최종 밀도를 반영하는 초기 밀도를 가져야 한다. 즉, 중합체 발포체의 밀도는 약 0.1 내지 약 0.6g/cc, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.4g/cc이어야 한다. 중합체 발포체의 셀 구조는 약 65% 내지 약 95%의 기공율을 가져야 하며, 비교적 높은 압축강도 즉, 약 100psi 이상, 및 약 300pis 또는 그 초과 정도로 높은 압축강도를 가져야 한다.

[0046] 중합체 발포체를 탄소 발포체로 전환시키기 위해, 중합체 발포체는 약 500°C, 더욱 바람직하게는 약 800°C 이상 내지 약 3200°C 이하의 온도에서 불활성 대기 또는 공기 차단된 대기, 예컨대, 질소의 존재 하에 가열함으로써 탄화된다. 가열 속도는 중합체 발포체가 수일 기간에 걸쳐 목적하는 온도에 도달하는 방식으로 조절되어야 하는데, 그 이유는 중합체 발포체가 탄화 동안 약 50% 또는 그 보다 더 많이 수축될 수 있기 때문이다. 효과적인 탄화를 위해 중합체 발포체 조각을 확실히 균일하게 가열하도록 주의해야 한다.

[0047] 불활성 환경 또는 공기 차단된 환경 하에서 가열된 중합체 발포체를 사용함으로써, 비흑연화(non-graphitizing) 유리질 탄소 발포체가 수득되며, 이는 출발 중합체 발포체와 유사한 밀도를 가지나, 비전도성이면서 약 2000psi 이상의 압축강도, 및 중요하게는 약 5000psi/g/cc 이상, 더욱 바람직하게는 약 7000psi/g/cc 이상의 밀도에 대한 압축강도 비를 갖는다. 또한, 탄소 발포체는 평균 약 1.0 내지 약 1.5, 보다 바람직하게는 약 1.0 내지 약 1.25의 종횡비를 갖는, 비교적 균일한 분포의 등방성 기공을 갖는다.

[0048] 형성되는 전극판용 탄소 발포체는 약 65% 내지 약 95%의 총 기공율을 지닌다. 일 구체예에서, 탄소 발포체는 약 90% 이상, 더욱 바람직하게는 약 95% 이상의 기공 용적의 기공 직경이 약 10 내지 약 150 마이크론인 반면, 약 2% 내지 약 10%의 기공 용적의 기공 직경이 약 0.8 내지 약 3.5 마이크론인 2원성이다. 전극판용 탄소 발포체의 2원성은 개방 셀화된 발포체와 폐쇄 셀화된 발포체 사이의 중간 구조를 제공하여, 발포체 구조를 유지시키면서 발포체의 액체 투과성을 제한한다. 일 구체예에서, 약 95% 이상의 기공 용적의 기공 직경은 약 25 내지

약 95 마이크론이다.

[0049] 전극판에 사용되는 탄소 발포체는 양극 및 음극 둘 모두로서 기능할 수 있다. 각각의 집전기는 전류가 배터리로 또는 배터리로부터 전달되는 전기 접속점을 지니며, 이에 따라 배터리가 사용되는 물품에 전기 에너지를 제공하면서 배터리를 충전 및 방전한다.

[0050] 추가의 구체예에서, 전기 접속점은 금속, 전도성 수지, 전도성 플라스틱, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아닌 전도성 물질로 형성될 수 있다.

[0051] 전극판은 전기화학 배터리에 사용하기 위해 여러 형상을 취할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 탄소 발포체 엘리먼트는 각각 별개의 판에 대해 직사각형 바디와 협소한 폭을 지닌다. 배터리 유형 및 특정 용도에 따라, 상용하는 축전기에 대해 다양한 형상이 만들어질 수 있다. 추가로, 본 발명의 전극판용 탄소 발포체의 신규한 특징 중 하나는 탄소 발포체를 요망되는 형태로 용이하게 기계처리하는 능력이다. 또한, 추가의 구체예에서, 폐놀성 발포체 전구체가 전극판에 요구되는 탄소 발포체의 요망되는 크기 및 형상에 상응하는 치수로 설계될 수 있다.

[0052] 전기화학 배터리의 구성에 필요한 추가의 엘리먼트는 화학적 활성 상태로 존재함으로써 화학 에너지로부터 전기 에너지를 생성하는데 필요한 수단을 제공하는 페이스트이다. 페이스트는 탄소 발포체 전극판의 표면에 적용됨으로써, 페이스트가 탄소 발포체의 기공으로 침투한다. 유리하게는, 폐놀성 발포체로부터 발전된 탄소 발포체로부터 생성된 신규 전극판은 높은 기공을 뿐만 아니라 높은 표면적과 함께 매우 낮은 밀도를 갖는다. 이와 같아, 종래 기술의 목재 기재 탄소 발포체에 비해 보다 많은 양의 활성 페이스트가 탄소 발포체로부터 생성된 전극판의 표면에 적용될 수 있다. 또한, 폐놀 기재 탄소 발포체는 내구성 있는 축전기를 제공하는데 필요한 기계적 및 구조적 특성을 가짐과 동시에 낮은 밀도 및 높은 표면적을 지녀서 바람직한 양의 반응성 페이스트가 탄소 발포체에 적용될 수 있다.

[0053] 전형적인 반응성 페이스트에는 여러 물질의 산화물이 포함된다. 전통적으로 납산 배터리와 함께 사용되고 있는 표준 산화물은 탄소 발포체 전극과도 잘 기능하는 반응성 페이스트인, 산화납이다. 이러한 반응성 페이스트가 전기 시스템에 에너지를 재충전하고 방전하는 것 둘 모두를 포함하는 축전기의 성능을 담당한다. 또한, 여러 첨가제가 배터리의 수명을 훨씬 더 연장시키기 위해 기계적 엘리먼트에 뿐만 아니라 우수한 화학적 전송을 용이하게 페이스트에 첨가될 수 있다. 낮은 밀도와, 높은 기공율 및 높은 표면적을 지닌 폐놀성 탄소 발포체를 사용하는 것의 이점은 반응성 페이스트가 탄소 발포체 전극판의 기공 사이에 깊숙히 침투함으로써 납 전극을 지닌 전형적인 납산 배터리의 페이스트에 비해 전극판에 훨씬 더 우수하게 고정되는 점이다. 이는 훨씬 더 효율적으로 전기를 전송하고, 또한 페이스트가 탄소 발포체 전극판으로부터 용이하게 제거되지 않을 것이라는 점에서 기계적 응력이 가해지는 경우에 배터리의 내구성을 증가시킨다.

[0054] 또한, 배터리는 특정 배터리 화학에 상응하는 전해질 용액을 함유한다. 전형적으로 납산 배터리 및 산화납 활성 페이스트를 사용하는 배터리는 황산 전해질을 이용한다. 납 전극을 지닌 종래의 납산 배터리는 전형적으로 대략 약 6몰 내지 약 12몰인 37% 황산 전해질을 지닌다. 추가의 구체예에서, 전해질 용액은 전해질이 전형적인 황산 및 물 용액보다 실질적으로 더욱 높은 점도를 지닌 겔 형태로 존재할 수 있다. 또한, 본 발명은 단지 황산 용액으로만 제한되지 않고, 배터리의 특정 유형 및 지정된 반응성 페이스트에 따라, 다른 산은 신규한 탄소 발포체 전극판과 함께 사용될 수 있다.

[0055] 전극판을 포함하는 폐놀계 비전도성 탄소 발포체를 지닌 작동 배터리의 구체예는 하우징내에 탄소 발포체 판을 삽입하고, 판을 전해질 용액으로 감싸므로써 형성된다. 배터리의 구성 전에, 탄소 발포체 전극판은 양극판 및 하나 이상의 음극판이 존재하도록 변형된다. 구체적으로, 양극판 및 음극판을 형성하는 경우, 각각의 판은 판을 납 페이스트로 함침시킬 때 다르게 처리된다. 예를 들어, 양극판은 산화납 페이스트의 일부가 황산납으로 전환되도록 하는 조건으로 처리될 수 있다. 이후, 종종 미처리 상태로 남게 되는 음극판은 산화납 페이스트로 함침된 폐놀계 탄소 발포체를 포함한다.

[0056] 폐놀계 탄소 발포체 전극을 포함하는, 작용하는 배터리에 있어서, 배터리가 방전할 때 두 개의 화학 반응이 일어난다. 제 1 반응은 전자의 결핍이 있는 양극판에서의 제 2 반응으로 과잉의 전자가 형성되는 음극판을 포함한다. 배터리가 방전함에 따라, 배터리가 전력을 제공하고 있는 장치로 전자가 흐르고, 반응성 페이스트로 함침되어 있는 두 전극판은 황산이 전해질 용액인 경우, 황산염을 형성한다. 반응성 페이스트로서 산화납이 사용되는 경우, 두 판은 황산납을 축적한다. 동시에, 물이 전해질 용액 중에서 형성되고, 이에 따라 후속 작동을 위해 배터리에 재충전이 요구된다.

[0057] 전형적인 납산 배터리가 가지는 장점과 같이, 상기 반응은 또한 신규의 탄소 발포체로 구성된 배터리에 대해 가역적이다. 따라서, 충전 과정 동안에, 상기 반응은 양극판이 황산납보다는 산화물을 축적할 것이기 때문에 가역적이게 된다. 또한, 비전도성 폐놀계 탄소 발포체로 구성된 신규의 전극판용으로 형성된 배터리는 일련의 셀을 포함할 수 있다. 구체적으로, 배터리의 각각의 단일 단위는 셀 내에서 일어나는 전기화학 반응에 의해 결정되는 셀의 전압 특성을 갖는 셀인 것으로 간주된다. 추가로, 각각의 셀은 궁극적으로 전기 에너지 수용 장치를 작동시키는데 요구되는 전압을 포함하는 양 및 음 지정의 다중 전극판을 함유할 수 있다.

[0058] 또한, 비전극성인 폐놀계 탄소 발포체로 구성된 신규의 전극판의 이점은 다수 존재한다. 먼저, 폐놀계 탄소 발포체의 우수한 강도와 조합되는 낮은 밀도 및 높은 표면적은 훨씬 더 많은 전기 출력을 제공하면서 전통적인 납산 배터리에 비해 훨씬 덜 무거운 배터리를 제공한다는 것이다. 또한, 신규의 전극판은, 전극판의 기공에 힘들되어 있는 반응성 폐이스트가 기계적 응력 하에서 용이하게 전극판으로부터 분리되지 않을 것이기 때문에 전통적인 납산 배터리 및 선행 기술의 탄소 발포체 배터리와 비교하여 기계적 응력에 대해 보다 내구성을 갖는다. 또한, 전극판의 탄소 발포체는 전통적인 납전극판보다 화학적 부식에 훨씬 더 내성을 지녀서 폐놀계 탄소 발포체 전극판을 함유하는 배터리의 작동 수명을 크게 연장시킨다.

[0059] 따라서, 본 발명의 실시에 의해, 지금까지 인지하지 못했던 특성을 지닌 비전도성 폐놀계 탄소 발포체로 이루어진 전극판이 구비된 배터리가 제조된다. 이러한 신규의 탄소 발포체 전극판은 대단히 높은 강도 대 밀도 비를 나타내며, 차별되는 기공율, 높은 표면적 및 낮은 밀도를 지녀, 탄소 발포체 전극판을 전기화학 배터리에 대해 매우 효과적이게 한다.

[0060] 본원에 기술된 모든 특허 및 논문은 본원에 참고문헌으로 인용되었다.

[0061] 상기 설명은 당업자가 본 발명을 실시할 수 있게 해주기 위함이다. 본 설명을 숙지한 당업자에게 자명할 가능한 모든 변형 및 변경 사항을 상술하고자 하는 것은 아니다. 그러나, 이러한 모든 변형 및 변경이 하기 청구의 범위에 의해 규정되는 본 발명의 범위내에 포함되는 것으로 의도된다. 청구의 범위는 특별히 반대로 명시하지 않는 한, 본 발명이 의도하고자 하는 목적에 부합하기에 효과적인 임의의 배열 또는 순서로 지시된 엘리먼트 및 단계를 포함하는 것으로 의도된다.