(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월05일
(11) 등록번호 10-2198085
(24) 등록일자 2020년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7036366(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년05월21일
심사청구일자 2019년12월09일
(85) 번역문제출일자 2019년12월09일
(65) 공개번호 10-2019-0139339
(43) 공개일자 2019년12월17일
(62) 원출원 특허 10-2019-7030940
원출원일자(국제) 2012년05월21일
심사청구일자 2019년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/063569
(87) 국제공개번호 WO 2012/165358
국제공개일자 2012년12월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-124861 2011년06월03일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070056765 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
도도리키 히로아츠
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
모모 준페이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 박충범

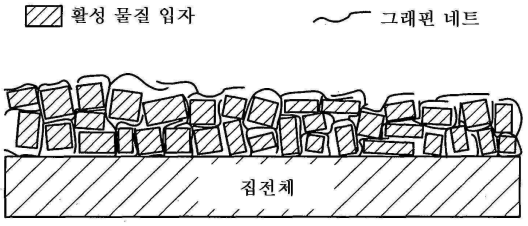
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 **정극, 리튬 이온 이차 전지, 이동체, 차량, 시스템, 및 전자 기기**

(57) 요 약

활성 물질 입자 등을 포함하며 전지에 사용되는 전극의 도전성과 전기 용량을 높이기 위해서, 1 내지 100개의 그래핀 시트를 포함하는 그래핀 네트가, 종래에 사용되고 있던 도전 보조제 및 바인더 대신에, 사용된다. 2차원 확산과 삼차원 구조를 갖는 그래핀 네트는, 활성 물질 입자 또는 다른 도전 보조제와 좀 더 쉽게 접촉되어, 활성 물질 입자 간의 도전율 및 결합력을 증가시킨다. 이러한 그래핀 네트는, 산화 그래핀과 활성 물질 입자를 혼합한 후, 이 혼합물을 진공 또는 환원성 분위기에서 가열함으로써 얻어진다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자
오구니 데페이
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
이노우에 노부히로
일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

(56) 선행기술조사문헌
KR1020080099888 A*
JP2011503804 A*
JP2010275186 A
KR1020080107997 A
KR1020030013553 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장
JP-P-2011-140521 2011년06월24일 일본(JP)
JP-P-2011-141018 2011년06월24일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 이차 전지로서,

정극과,

부극을 포함하고,

상기 정극은, 집전체 위에 제1 도전 보조제와, 제2 도전 보조제와, 활성 물질을 포함하고,

상기 제1 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 작고,

상기 제2 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 큰 탄소 시트를 포함하고,

상기 활성 물질은, 상기 집전체에 접하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 2

리튬 이온 이차 전지로서,

정극과,

부극을 포함하고,

상기 정극은, 집전체 위에 제1 도전 보조제와, 제2 도전 보조제와, 활성 물질을 포함하고,

상기 제1 도전 보조제 및 상기 제2 도전 보조제 각각은 탄소를 포함하고,

상기 제1 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 작고,

상기 제2 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 큰 탄소 시트를 포함하고,

상기 활성 물질은, 상기 집전체에 접하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 3

리튬 이온 이차 전지로서,

정극과,

부극을 포함하고,

상기 정극은, 집전체 위에 제1 도전 보조제와, 제2 도전 보조제와, 활성 물질을 포함하고,

상기 제1 도전 보조제는 아세틸렌 블랙 입자 또는 카본 입자를 포함하고,

상기 제2 도전 보조제는 그래핀을 포함하고,

상기 제1 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 작고,

상기 제2 도전 보조제는 상기 활성 물질보다 크고,

상기 활성 물질은, 상기 집전체에 접하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 4

리튬 이온 이차 전지로서,

정극과,

부극을 포함하고,

상기 정극은, 집전체 위에 제1 도전 보조제와, 제2 도전 보조제와, 활성 물질을 포함하고,

상기 제1 도전 보조제는 아세틸렌 블랙 입자를 포함하고,

상기 제2 도전 보조제는 탄소 시트를 포함하고,

상기 활성 물질은, 상기 집전체에 접하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 카본 입자는 카본 나노 섬유를 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 6

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 도전 보조제는 상기 탄소 시트가 1 내지 100개 적층된 영역을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 제2 도전 보조제는 상기 그래핀이 1 내지 100개 적층된 영역을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극은 바인더를 더 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 바인더는 폴리불화비닐리덴을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활성 물질은 리튬 함유 복합 산화물을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬 함유 복합 산화물은 인산철 리튬을 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 12

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 도전 보조제는, 탄소 시트를 더 포함하고,

상기 복수의 탄소 시트가 결합하고 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 제2 도전 보조제는, 그래핀을 더 포함하고,

상기 복수의 그래핀이 결합하고 있는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

전해액을 더 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전해액은 에틸렌카르보네이트 또는 디에틸카르보네이트를 포함하는, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 16

이동체로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는, 이동체.

청구항 17

차량으로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하고,

전기 자동차 또는 하이브리드 자동차인, 차량.

청구항 18

시스템으로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 보조 전원으로서 사용하는, 시스템.

청구항 19

전자 기기로서,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 포함하는, 전자 기기.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 입자상 물질(particulate material)을 포함하는 각종 전기 기기, 특히 전지 등의 축전 장치, 및 축전 장치를 포함하는 각종 전기 기기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 망간 전지, 알칼리 전지, 니켈 수소 전지, 리튬 전지, 리튬 이온 이차 전지 등에 있어서, 전기를 저장하기 위한 활성 물질로서는 입자상(particulate) 물질을 사용하고 있고, 이러한 입자들을 결합시키기 위해서는 바인더가 필요하다. 통상의 바인더는 도전성이 현저하게 낮은 고분자 유기 화합물이다. 따라서, 아세틸렌 블랙, 그래파이트 입자 또는 탄소 섬유 등의 도전 보조제를 혼합해서, 도전율을 증가시킬 수 있는 물질을 만든다(특허문헌 1 참조).

[0003] 구체적으로는, 활성 물질 입자, 도전 보조제 및 바인더를 혼합하고, 이 혼합물을 집전체 위에 도포하고, 성형한 다음, 건조시켜서, 정극 또는 부극 등의 전극으로서 사용한다. 유사한 절차가, 전지에 제한되지 않고, 입자상 물질을 포함하는 다른 전기 기기에도 적용된다.

[0004] 활성 물질 입자 자체의 도전성이 낮은 경우에는, 많은 양의 도전 보조제를 첨가하거나, 또는 활성 물질 입자의

표면에 탄소 등을 사용하여 도전막을 형성(카본 코팅)하는 것이 필요하다. 또한, 이온 전도를 이용하는 축전 장치(예를 들어, 리튬 이온 이차 전지)에 있어서 활성 물질 입자의 이온 도전성이 낮은 경우에는, 입자 크기가 작은 활성 물질 입자를 사용할 필요가 있다.

[0005] 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지의 정극 활성 물질로서는, 코발트산 리튬(lithium cobaltate)이 사용되어 왔다. 코발트산 리튬은 도전성 및 이온 도전성이 비교적 높기 때문에, 리튬 이온 이차 전지의 정극 활성 물질로서 사용되는 것이 바람직하다. 그러나, 원료인 코발트는 매장량이 적고, 게다가 한정된 지역에서만 생산되므로, 가격과 안정된 공급에 있어서 문제가 있다.

[0006] 이에 반해, 철은 생산량이 많아서 저렴하며, 비특허문헌 1에서는, 철을 사용하여 얻은 인산철 리튬(lithium iron phosphate)이 리튬 이온 이차 전지의 정극 물질로서의 역할을 할 수 있다는 것이 공개되어 있다. 그러나, 인산철 리튬은 리튬 이온 도전성 및 전기 도전성이 코발트산 리튬보다 낮으므로, 카본 코팅될 필요가 있고, 평균 입자 크기가 150 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm인 미립자(microparticles)로 될 필요가 있다. 입자 크기는 1차 입자(primary particle)의 크기라는 점에 유의해야 한다.

[0007] 그러나, 이러한 미립자는 응집하기가 쉽기 때문에, 인산철 리튬 입자와 도전 보조제를 균등하게 혼합하는 것이 어렵다. 입자의 응집을 방지하기 위해서는, 도전 보조제의 비율을 증가시킬 필요가 있지만, 전극의 형상을 유지하는 것이 곤란하고 바인더의 비율도 증가시킬 필요가 있어, 축전 용량을 감소시키게 한다.

[0008] 도전 보조제로서 그래파이트 입자를 사용하는 경우에는, 비용의 문제로 인해 천연 그래파이트를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나, 그 경우, 그래파이트 입자 내에 불순물로서 함유되어 있는 철, 납, 구리 등이 활성 물질 또는 집전체와 반응하여, 전지의 전위 및 용량이 저하된다.

[0009] 아세틸렌 블랙은 그래파이트 입자에 비해서 불순물이 적고, 쇄상 구조가 더 발달되어 있으며, 따라서 전해액의 유지 특성이 우수하므로, 활성 물질의 이용률을 향상시킬 수 있다. 그러나, 아세틸렌 블랙의 입자가, 직경이 10 nm 정도의 미립자이기 때문에, 전류는 개개의 아세틸렌 블랙 입자 또는 아세틸렌 블랙 입자군의 사이를 호핑(hopping)함으로써 인산철 리튬 입자로부터 전도된다.

[0010] 즉, 호핑이 발생할 때마다, 저항이 증가하고, 축전 장치가 방전할 때에 방전 전압이 저감되는, 즉 전압 강하가 발생하게 된다. 상기 문제는 그래파이트 입자를 사용한 경우에서도 마찬가지이다. 도 2a는 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙을 포함하는 전극의 단면 모식도를 나타낸다.

[0011] 상술한 바와 같이, 활성 물질 입자의 미립자는 응집하기 쉬워져, 바인더 또는 아세틸렌 블랙과 균등하게 혼합하는(또는, 바인더 내에 균등하게 분산되는) 것이 곤란해진다. 그로 인해, 활성 물질 입자가 집중된 부분(활성 물질 입자가 응집한 부분)과 활성 물질 입자가 얇게 분포된 부분이 발생하여, 전극에서 차지하는 활성 물질의 비율이 저하되게 된다. 또한, 활성 물질 입자가 집중된 부분은, 아세틸렌 블랙 등이 존재하지 않는 부분을 포함함으로써, 그 부분에서의 도전성이 낮아지고, 용량에 기여할 수 없는 활성 물질이 발생한다.

[0012] 도 2b는, 종래의 리튬 이온 이차 전지의 정극의 SEM 이미지를 나타낸다. 일반적인 종래의 전극에서는, 활성 물질 이외의 물질의 비율이 15% 이상으로 되어 있었다. 전지의 용량을 향상시키기 위해서는, 활성 물질 이외의 물질의 중량 또는 체적을 감소시킬 필요가 있다. 또한, 팽윤(swelling)되면 전극의 변형 또는 파괴가 야기될 수 있기 때문에, 활성 물질 이외의 물질(특히, 바인더)의 팽윤을 방지하기 위한 대책을 취할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평 6-60870호

(특허문헌 0002) 미국 특허 출원 공개 제2009/0110627호

(특허문헌 0003) 미국 특허 출원 공개 제2007/0131915호

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Padhi et al., "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", J. Electrochem. Soc. 144, 1188-1194(1997).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기 문제점의 관점에서, 본 발명의 한 실시 형태의 목적은, 보다 전기 용량의 큰 전지, 전기 특성이 우수한 전기 기기, 또는 신뢰성이 높은 전기 기기, 즉 장기간의 사용에 견딜 수 있는 전기 기기를 제공하는 것이다. 본 발명의 한 실시 형태의 다른 목적은, 전압 강하의 발생을 방지할 수 있는 축전 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 1 내지 100개의 그래핀 시트의 적층체로 형성된 네트형 그래핀(이하, 그래핀 네트라고도 함)을 활성 물질 입자와 혼합함으로써, 도전성 또는 활성 물질 입자 간의 결합성 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 향상시킬 수 있다. 여기에서, 네트형 그래핀은, 이차원적 그래핀과 삼차원적 그래핀을 포함한다. 활성 물질 입자의 평균 입자 크기는 150 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm이다. 또한, 그래핀 네트는 이온이 통과할 수 있는 홀을 포함한다.

[0017] 본 명세서에서, 그래핀은, sp^2 결합을 갖는 1 원자 두께의 탄소 분자의 시트를 말한다는 점에 유의해야 한다. 또한, 그래파이트는, 반 데르 발스 힘에 의해 서로 결합된 복수개의 그래핀 시트를 말한다. 그래핀 네트에 포함된 원소 중에서, 수소와 탄소 이외의 원소의 비율은 15 원자% 이하가 바람직하고, 또는 탄소 이외의 원소의 비율은 30 원자% 이하가 바람직하다.

[0018] 도 1a는 그러한 확산을 각각 갖는 그래핀 네트를 포함하는 전극의 단면 모식도를 나타낸다. 도 1a에서는, 복수개의 그래핀 네트와 복수개의 활성 물질 입자를 나타낸다. 도면에서는 명확하지 않지만, 단층 또는 다층의 그래핀이 복수개의 부분에서 결합하여, 복잡한 구조(그래핀 네트)를 형성하고, 도전성을 높인다. 또한, 그래핀 네트 내에서 활성 물질 입자가 엉켜 있어서, 활성 물질 입자를 결합시킬 수 있다.

[0019] 그래핀 네트는 2차원 확산을 갖고, 또한, 오목부 또는 볼록부를 포함하는 삼차원 구조도 갖고 있어서, 하나 또는 복수개의 그래핀 네트 내에 활성 물질 입자를 내포한다. 즉, 하나의 그래핀 네트 또는 복수개의 그래핀 네트 내에는, 복수개의 활성 물질 입자가 내재한다.

[0020] 그래핀 네트는 주머니 형상(bag-like shape)으로 되어 있고, 그 주머니 형상 부분의 내부에는 복수개의 활성 물질 입자를 내포한다는 점에 유의해야 한다. 또한, 그래핀 네트는 부분적으로, 활성 물질 입자가 노출될 수 있는 개방부를 갖는다. 그래핀 네트는 활성 물질 입자의 분산 및 붕괴를 방지할 수 있다.

[0021] 그 결과, 그래핀 네트는, 충방전에 의해 활성 물질 입자의 체적이 증감해도, 활성 물질 입자 간의 결합을 유지하는 기능을 갖는다. 또한, 그래핀 네트가 복수개의 활성 물질 입자와 접하여 있기 때문에, 전극의 도전성을 높일 수 있다.

[0022] 그래핀 네트의 주머니 형상의 부분에는 활성 물질 입자가 채워질 수 있다. 그래핀 네트는, 상술한 바와 같이, 한정된 수의 그래핀 시트의 적층으로 형성되므로 매우 얇고, 따라서, 그 단면은 선형(linear)이다.

[0023] 도 1b는, 그러한 그래핀 네트가 활성 물질 입자와 혼합된 상태의 전극의 SEM 이미지를 나타낸다. 이 전극의 제조 방법의 상세한 것은 후술한다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 활성 물질 입자의 표면은 막 형상의 그래핀 네트로 피복되므로, 개개의 입자를 식별하기는 어렵다.

[0024] 도면에서는, 입자가 그래핀 네트를 통해 서로 결합하고 있다. 즉, 활성 물질 입자 중 하나와 활성 물질 입자 중 다른 하나는 그래핀 네트 중 하나에 의해 피복되어 있다. 그래핀 네트는 활성 물질 입자를 결합하는 바인더로서 기능하고 있다. 활성 물질 입자가 그래핀 네트를 통해 서로 결합하고 있기 때문에, 그래핀 네트를 통해 활성 물질 입자 간의 전기 전도가 이루어질 수 있다.

[0025] 물론, 그래핀 네트는 또한 집전체와 접하여 있으므로, 집전체와 활성 물질 입자를 결합시킨다. 그 경우에는, 또한 그래핀 네트를 통해 집전체와 활성 물질 입자 간의 전기 전도가 이루어질 수 있다.

[0026] 이와 같이, 2차원 확산을 갖고, 그 두께를 무시할 수 있는 그래핀 네트는 도전 보조제와 바인더 둘 다로서 기능할 수 있다. 그 결과, 그래핀 네트의 함유량이 적더라도, 충분한 도전성을 확보할 수 있다. 또한, 다른 그래핀 네트들 간의 거리를 짧게 함으로써, 그래핀 네트들 사이의 저항을 저감할 수 있어, 전압 강하를 저감할 수

있게 한다.

[0027] 그 결과, 지금까지 필요했던 아세틸렌 블랙 등의 도전 보조제, 또는 바인더의 함유량을 저감시킬 수 있다. 또한, 경우에 따라서는, 지금까지 필요했던 도전 보조제 또는 바인더를 사용하지 않고 전극을 형성할 수 있다. 이로 인해, 전극 내에서 차지하는 활성 물질의 체적 비율 또는 중량 비율을 증가시킬 수 있다.

[0028] 그래핀 네트는, 1 내지 100개의 그래핀 시트를 적층함으로써 형성되고, 도핑 처리를 했을 때의 도전율은 1×10^{5} S/cm 이상의 특히 높은 도전성을 가질 수 있다. 이것은, 도전 보조제로서 그래핀 네트를 사용할 때 유리하다. 도핑 처리는 칼륨 등의 알칼리 금속을 첨가함으로써 실시할 수 있다.

[0029] 그래핀 네트는 유연성이 높고, 기계적 강도도 높다. 게다가, 도 1b에 도시한 바와 같이, 그래핀 네트가 활성 물질 입자를 포함하고 있기 때문에, 충전 및 방전에 의해 활성 물질 입자의 체적이 증감해도, 활성 물질 입자 간의 결합을 유지할 수 있다.

[0030] 또한, 그래핀 네트는 일반적으로 바인더로서 사용되는 유기 물질보다도 내열성이 높다. 따라서, 그래핀 네트를 전극 물질에 사용한 경우, 300℃ 이상의 열 처리에 의해 전극으로부터 물을 증발시켜, 물의 농도를 충분히 저감할 수 있다. 또한, 그래핀 네트는 전해액을 거의 흡수하지 않으므로, 전해액 내에 있어서의 그래핀 네트의 팽윤으로 인한 전극의 변형 또는 파괴를 억제할 수 있다.

[0031] 그래핀 네트 이외에, 그래핀 네트의 체적의 0.1배 내지 10배의 아세틸렌 블랙 입자, 1차원의 확산을 갖는 카본 입자(예를 들면, 카본 나노 섬유), 또는 다른 공지의 바인더를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 실시 형태는, 복수개의 그래핀 네트가 복수개의 활성 물질 입자를 내포하고 있고, 복수개의 활성 물질 입자를 사이에 배치한 복수개의 그래핀 네트 간의 거리가 짧게 되어 있는 전극을 포함하는 축전 장치이다.

[0033] 본 발명의 다른 실시 형태는, 그래핀 네트의 전구체를 활성 물질 입자와 혼합하는 단계; 및 이 혼합물을 진공 또는 환원성 분위기에서 가열하는 단계를 포함하는 전기 기기의 제조 방법이다. 본 발명의 다른 실시 형태는, 그래핀 네트의 전구체를 활성 물질 입자와 혼합하는 단계; 및 이 혼합물을 환원성 물질을 사용하여 환원하는 단계를 포함하는 전기 기기의 제조 방법이다.

[0034] 그래핀 네트의 전구체로서는, 단층 또는 다층 구조를 갖는 산화 그래핀을 사용할 수 있다. 그 경우, 전구체는 특별히, 큰 확산을 가질 필요가 없고, 또는 고분자 화합물일 필요는 없지만, 전구체는 가열하는 단계에서 서로 결합되어, 중합화 또는 고분자화하고, 보다 크고 삼차원적인 네트워크를 형성하게 한다.

[0035] 본 명세서에서 그래핀 네트는 엄격한 의미에서 2차원 구조일 필요는 없고, 부분적으로 삼차원 구조를 가질 수 있다는 점에 유의해야 한다. 예를 들어, 그래핀 시트를 다른 그래핀 시트의 부분에 결합해서 하나의 그래핀 네트가 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0036] 그래핀 네트가 활성 물질 입자 간에 존재하는 구성은, 도전성, 활성 물질 입자 간의 결합성, 및 활성 물질 입자의 분산성 중 적어도 하나를 향상시킬 수 있다. 또한, 이온 도전성이 향상될 수 있고, 전압 강하가 작고 축전 용량이 큰 전기 기기가 제조될 수 있다.

[0037] 상기의 구조는 활성 물질 또는 전극의 밀도를 높일 수 있고, 활성 물질과 집전체 간의 저항을 저감시켜, 전압 강하를 억제할 수 있다. 특히, 일차 전지 또는 이차 전지의 경우에, 전극의 저항(내부 저항)이 작은 것이 더 양호한데, 이는 일시적으로 큰 전력량이 필요한 용도에 적합하다. 상기 구조는 그 목적을 달성하는데 적합하다.

[0038] 예를 들어, 전기 자동차의 전원은, 전기 자동차가 평탄한 길을 주행할 때에는, 비교적 적은 전력량을 소비한다. 그러나, 급가속할 때나, 비탈길을 오를 때는 많은 전력량을 소비한다. 그 경우, 전원은 많은 전류량을 공급할 필요가 있지만, 내부 저항이 크면, 전압 강하가 현저해지고, 또한, 내부 저항에 의한 손실도 발생한다. 또한, 그 경우에, 전지의 중량이 크면 손실도 커진다.

[0039] 그 결과, 그러한 상황하에서는, 사용할 수 있는 것으로 예측되는 전력의 일부가 손실된다. 예를 들어, 이차 전지가 전원으로 사용되면, 축적된 전력을, 차량이 평탄한 길을 주행하는 경우에 거의 완전히 사용할 수 있더라도, 비탈길을 오르거나 가속 시에, 전력의 일부가 손실된다. 그러한 손실은, 내부 저항을 감소시키고 전

지의 중량을 저감(또는 전지 용량을 증가)함으로써, 억제될 수 있다.

[0040] 표면에 카본 코팅되어 있지 않은 활성 물질 입자를 사용해도 충분한 특성이 얻어지지만, 카본 코팅되어 있는 활성 물질 입자 또는 도전성이 높은 활성 물질 입자를 그래핀 네트와 함께 사용하는 것이 더 바람직하다는 점에 유의해야 한다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1a는 그래핀 네트와 활성 물질 입자의 단면 모식도이고, 도 1b는 그의 SEM 이미지이다.

도 2a는 종래의 도전 보조제(아세틸렌 블랙 입자)와 활성 물질 입자의 단면 모식도이고, 도 2b는 그의 SEM 이미지이다.

도 3a는 가열에 의한 산화 그래핀의 중량 변화 및 시차열 변화를 도시하고, 도 3b는 이산화탄소의 방출량을 도시한다.

도 4는 가열에 의한 산화 그래핀의 적외 분광 스펙트럼의 변화를 도시한다.

도 5는 이차 전지의 예를 나타낸다.

도 6a 및 도 6b는 실시예에서 제조한 전극의 단면 SEM 이미지이다.

도 7a는 실시예에서 제조한 전극의 단면 SEM 이미지이고, 도 7b는 그래핀을 도시하는 도면이다.

도 8은 실시예에서 제조한 리튬 이차 전지의 특성을 도시한다.

도 9는 실시예에서 제조한 리튬 이차 전지의 특성을 도시한다.

도 10은 축전 장치의 응용 예를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 실시 형태에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다. 단, 실시 형태는 다양한 형태로 구현될 수 있다. 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 일탈하지 않고 그 형태 및 상세를 다양한 방식으로 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해하게 된다. 따라서, 본 발명은, 이하의 실시 형태의 기재 내용에 한정해서 해석되는 것은 아니다.

[0043] (실시 형태 1)

[0044] 본 실시 형태는, 본 발명의 한 실시 형태인 리튬 이온 이차 전지의 제조 방법에 대해서 설명한다. 리튬 이온 이차 전지의 전극의 제조 방법은, 그래핀 네트의 전구체와 활성 물질 입자를 혼합하고, 이 혼합물을 집전체 위에 도포하는 단계와, 이 혼합물을 진공 또는 환원성 분위기에서 가열하는 단계를 포함한다. 그래핀 네트의 전구체로서는, 산화 그래핀(또는 다층 산화 그래핀)을 사용할 수 있다.

[0045] 그래핀 네트의 전구체는 특별히, 큰 확산을 갖거나, 고분자 화합물일 필요는 없지만, 가열하는 단계에 있어서, 전구체들이 서로 결합하여, 중합 또는 고분자 형성되고, 보다 넓은 3차원 네트워크를 형성하고, 그래핀 네트를 형성한다.

[0046] 이하에 상세를 설명한다. 본 실시 형태에서는, 허머스법(Hummers method)이라고 불리는 산화법을 사용한다. 우선, 비늘 조각 형상(flake) 그래파이트 등의 그래파이트를 산화하여, 산화 그래파이트를 얻는다. 산화 그래파이트는, 그래파이트가 여기저기 산화되어서, 카르보닐기, 카르복실기 또는 히드록실기 등의 관능기가 결합된 그래파이트를 말한다. 산화 그래파이트에 있어서는, 그래파이트의 결정성이 손상되고, 그래핀 간의 거리가 커진다. 그로 인해, 산화 그래파이트층은 초음파 처리 등에 의해 용이하게 분리된다.

[0047] 그 결과, 1 내지 100개의 탄소 시트(그래핀에 상당함)가 적층된 산화 그래핀이 얻어진다. 산화 그래핀의 주위는 관능기에 의해 종단되어 있으므로, 산화 그래핀은 물, 클로로포름, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 극성 용매 내에 현탁될 수 있다. 초음파 처리된 산화 그래핀을 함유하는 용액은 건조되어, 산화 그래핀 분말을 제공한다.

[0048] 이런 방식으로 얻은 산화 그래핀은 평균 입자 크기가 150 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm의 활성 물질 입자와 혼합된다. 활성 물질 입자는, 혼합물에서의 활성 물질 입자의 비율이 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상이 되도록 혼합된다. 혼합하기 전에, 산화 그래핀만이 물 또는 NMP 등의 용액에 현탁되는 것이

바람직하다. 그 후, 활성 물질 입자가 현탁액에 혼합되어 슬러리를 제공한다. 아세틸렌 블랙 등의 다른 도전 보조제나 바인더는 추가로 적절히 혼입될 수 있다.

[0049] 또한, 글루코오스 등의 탄수화물은, 이후의 소성 시에 활성 물질 입자가 카본으로 코팅되도록, 혼합될 수 있다. 물론, 미리 카본 코팅된 활성 물질 입자가 대신 사용될 수 있다.

[0050] 활성 물질로서는 다양한 재료를 사용할 수 있다. 정극 활성 물질의 예는, 코발트산 리튬(lithium cobaltate), 철산 리튬(lithium ferrate), 니켈 산 리튬(lithium nickel oxide) 및 망간산 리튬(lithium manganate) 등의 리튬 화합물과, 인산철 리튬(lithium iron phosphate), 인산 망간 리튬(lithium manganese phosphate), 규산 망간 리튬(lithium manganese silicate) 및 규산철 리튬(lithium iron silicate) 등의 리튬 함유 복합 산화물을 포함하지만, 이것에 한정되지는 않는다.

[0051] 인산철 리튬은, 리튬, 인 및 철을 갖는 산화물이라는 점에 유의해야 한다. 인산철 리튬은 올리빈 구조를 갖는 것이 바람직하다. 인산철 리튬이 활성 물질로서 사용되는 경우에는, 충방전의 상태에 따라 리튬의 농도는 크게 변동한다. 따라서, 활성 물질로서 사용되는 인산철 리튬에 있어서, 철에 대한 인의 비율이 중요하고, 철의 원자 수에 대한 인의 원자 수의 가장 이상적인 비율은 1이다. 그러나, 철의 원자 수에 대한 인의 원자 수의 비율은 0.7 이상 1.5 이하일 수 있다. 다른 리튬 함유 복합 산화물에 있어서도 동일하게 적용된다.

[0052] 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 캐리어 이온은 리튬 이온이다. 캐리어 이온이, 리튬 이온 이외의 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온 또는 마그네슘 이온 등의 금속 이온 이차 전지의 경우, 정극 활성 물질의 재료는, 상기 리튬 화합물 및 리튬 함유 복합 산화물에 있어서의 리튬 대신에, 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨 또는 칼륨), 알칼리 토금속(예를 들어, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨) 또는 마그네슘을 포함할 수 있다.

[0053] 올리빈 구조를 갖는 리튬 함유 복합 산화물은, 일반 화학식 $LiMPO_4$(M은, Fe(II), Mn(II), Co(II) 및 Ni(II) 중 적어도 하나), 또는 일반 화학식 $Li_{(2-j)}MSiO_4$(M은, Fe(II), Mn(II), Co(II) 및 Ni(II) 중 적어도 하나, $0 \leq j \leq 2$)으로 나타낼 수 있다는 점에 유의해야 한다.

[0054] 이렇게 얻어진 슬러리는 집전체 위에 도포된다. 두께는, 적절히 설정할 수 있지만, 1 μm 내지 1 mm인 것이 바람직하다. 그 후, 슬러리는 건조된다. 건조 후에는 필요에 따라서 프레스될 수 있다.

[0055] 그 후, 산화 그래핀을 환원시키기 위해서, 산화 그래핀은 진공 중에서, 또는 질소 또는 아르곤 등의 환원성 분위기 중에서 150℃ 내지 900℃에서 가열된다. 온도에 따라서는, 대기 중에서 가열될 수 있다. 온도는 집전체 또는 활성 물질의 내열성, 산화 그래핀에 필요한 도전율 등에 따라서 설정된다. 본 발명자의 실험의 결과, 가열된 산화 그래핀의 환원은 170℃ 내지 200℃에서 급격하게 진행하는 것으로 판명된다.

[0056] 도 3a는, 상기의 방식으로 형성되고 헬륨 분위기에서 실온으로부터 1000℃까지 승온 레이트 2℃/분으로 가열했을 때의 산화 그래핀의 중량 변화(실선)와 시차열 변화(점선)를 나타낸다. 200℃ 부근에서는 큰 중량 감소를 수반하는 발열 피크가 관측되어, 특정 화학 변화를 나타낸다.

[0057] 상기의 측정에서 방출된 분자는 질량 분석법에 의해 분석된다. 그 결과로부터, 도 3b는, 질량수 44의 분자(이산화탄소로 추정됨)의 방출량을 나타낸다. 200℃ 부근에서는 질량수 44의 분자의 즉각적인 방출이 또한 관측된다.

[0058] 도 3a 및 도 3b에는 나타나지 않지만, 질량수 12의 분자(질량 분석 시에 탄소를 함유하는 분자의 분해에 의해 생성된 것으로 추정된 탄소 원자), 질량수 16의 분자(산소 원자로 추정됨), 및 질량수 18의 분자(물로 추정됨)도 역시 200℃ 부근에서 상당히 많은 양이 관측되어, 이 온도에서 산화 그래핀으로부터 산소 및 수소가 탄소와 함께 방출되는, 즉 이 온도에서 환원이 일어나는 것을 나타낸다.

[0059] 허머스법에 따라, 그래파이트를 황산으로 처리하기 때문에, 다층 산화 그래핀에는, 술폰기 등도 결합하고 있지만, 이 분해(탈리)는, 200℃ 내지 300℃ 전후에서 개시하는 것으로 판명된다. 따라서, 산화 그래핀은 200℃ 이상, 바람직하게는 300℃ 이상에서 환원되는 것이 바람직하다.

[0060] 고온이 될수록, 환원이 진행하고, 형성될 그래핀 네트의 탄소의 비율이 높아진다. 또한, 결함의 복구도 더 많이 되고, 도전성이 향상된다. 본 발명자의 측정으로부터는, 예를 들어 가열 온도 100℃에서 그래핀 네트의 저항률은, 240 MΩcm 정도이고, 가열 온도 200℃에서는 4 kΩcm 정도가 되고, 300℃에서는 2.8 Ωcm 정도가 된다(각 값은 모두 밴더파우(van der Pauw)법에 의해 측정된다).

[0061] 이러한 환원 처리에 있어서, 산화 그래핀 분자는, 인접하는 산화 그래핀 분자에 결합되어, 보다 큰 그래핀 분자

가 얻어지고, 삼차원적인 네트워크가 형성된다. 그때, 이 분자 내에서 활성 물질 입자가 엉켜서, 결과적으로 활성 물질 입자 간의 결합력이 높아진다.

[0062] 환원 온도에 따라, 그래핀 네트의 도전성은, 상술한 바와 같이 변하고, 또한, 유연성, 강도 등도 변한다. 필요로 하는 도전성, 유연성, 강도 등을 고려하여, 환원 온도가 설정될 수 있다. 또한, 바인더로서 사용된 그래핀 네트의 도전성이 충분히 높지 않은 경우에는, 도전성을 높이기 위해서 공지의 도전 보조제를 필요한 양만큼 첨가하는 것이 바람직하다.

[0063] 또한, 본 발명자의 검토 결과, 150℃에서도 장시간의 가열 처리는 환원성을 향상시키는 것으로 판명되었다. 도 4는, 산화 그래핀을 150℃에서 1 시간 가열했을 경우와, 10 시간 가열했을 경우의, 적외선 분광(투과율)의 결과를 나타낸다. 150℃에서 1 시간 동안만 가열한 경우에는, C=O 결합이나, C=C 결합, C-O 결합 등으로 인해 많은 흡수가 발생한다. 반면에, 150℃에서 10 시간 가열한 경우에서는, 상기의 탄소와 산소의 결합으로 인해 더 적은 흡수가 발생한다.

[0064] 도 5는 코인형의 이차 전지의 구조를 도시하는 모식도이다. 정극 집전체(128) 위에 상기 슬러리를 도포하고, 성형한 후, 건조 및 환원시켜서, 정극 활성 물질층(130)을 형성한다. 정극 집전체(128)의 물질로서는, 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다. 그 경우에는, 환원 온도는 200℃ 내지 600℃, 예를 들어 300℃이다.

[0065] 도 5에 도시한 바와 같이, 코인형의 이차 전지는, 부극(104), 정극(132), 세퍼레이터(110), 전해액(도시하지 않음), 하우징(106) 및 하우징(144)을 포함한다. 이 외에, 코인형의 이차 전지는, 링 형상 절연체(120), 스페이서(140) 및 와셔(142)를 포함한다. 정극(132)으로서는, 상기 단계에서 정극 집전체(128) 위에 정극 활성 물질층(130)을 형성함으로써 얻어진 전극을 사용한다.

[0066] 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 혼합 용매에 $LiPF_6$을 용해시킨 전해액을 사용하는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지는 않는다.

[0067] 부극(104)은, 부극 집전체(100) 위에 부극 활성 물질층(102)을 포함한다. 부극 집전체(100)로서는, 예를 들어 구리를 사용할 수 있다. 부극 활성 물질로서는, 금속 리튬, 그래파이트, 폴리아센, 실리콘 등을 단독 또는 바인더와 조합한 것을 사용해서 부극 활성 물질층(102)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0068] 세퍼레이터(110)에는, 미세공이 제공된 절연체(예를 들어, 폴리프로필렌)을 사용할 수 있다. 대안적으로, 리튬 이온을 투과시킬 수 있는 고체 전해질을 사용할 수 있다.

[0069] 금속(예를 들어, 스테인리스강)으로 각각 만들어지는 하우징(106), 하우징(144), 스페이서(140) 및 와셔(142)를 사용하는 것이 바람직하다. 하우징(106) 및 하우징(144)은, 부극(104) 및 정극(132)을 외부 유닛에 전기적으로 접속하는 기능을 갖고 있다.

[0070] 부극(104), 정극(132) 및 세퍼레이터(110)는 전해액에 함침된다. 그 다음, 도 5에 도시한 바와 같이, 하우징(106)을 아래에 배치해서, 부극(104), 세퍼레이터(110), 링 형상 절연체(120), 정극(132), 스페이서(140), 와셔(142) 및 하우징(144)을 이 순서대로 적층한다. 하우징(106)과 하우징(144)은 압착 결합된다. 이러한 방식으로, 코인형의 이차 전지를 제조한다.

[0071] (실시 형태 2)

[0072] 본 발명에 따른 전기 기기의 예는, 각종 건전지, 충전지 등을 포함한다. 이들의 정극 또는 부극의 첨가물로서, 예를 들어 실시 형태 1에 나타낸 그래핀 네트를 사용할 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 전기 기기의 예는, 전동 공구, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말기, 전자 서적 리더(readers), 비디오 카메라, 디지털 스틸 카메라 등을 더 포함한다. 이러한 전기 기기는, 유선으로 항상 전원을 공급받을 수 없으므로, 내부에 충전지를 포함한다. 그 충전지의 정극 또는 부극의 첨가물로서, 예를 들어 실시 형태 1에 나타낸 그래핀 네트를 사용할 수 있다.

[0074] 특히, 순간적으로 큰 전류량을 흘리는 것이 필요해지거나, 필요한 전류값이 크게 변동하는 용도에서는, 내부 저항이 작은 충전지가 필요하다. 따라서, 본 발명을 사용함으로써, 충분한 효과가 얻어질 수 있다. 또한, 운송되는 기기나 이동하는 기기에서는, 전기 용량이 높은 충전지가 필요하다. 따라서, 본 발명을 사용함으로써, 충분한 효과가 얻어질 수 있다.

[0075] 그 밖에도, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 포함하는 전자 기기 및 전기 기기의 구체예는, 다음과 같은 표시 장치, 조명 장치, 디지털 다기능 디스크(DVD) 등의 기록 매체에 기억된 정지 화상 또는 동화상을 재

생하는 화상 재생 장치, 전자 렌지 등의 고주파 가열 장치, 전기 취반기, 전기 세탁기, 에어 컨디셔너 등의 공조 시스템, 전기 냉장고, 전기 냉동고, 전기 냉동 냉장고, DNA 보존용 냉동고, 투석 장치 등을 포함한다.

[0076] 또한, 축전 장치로부터의 전력을 사용해서 전기 모터에 의해 추진하는 이동체도 전자 기기 및 전기 기기의 범주에 포함된다. 상기 이동체의 예로서는, 전기 자동차, 내연 기관과 모터를 겸비한 하이브리드 자동차, 전동 보조식 자전거를 포함하는 원동기 자전거 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 전자 기기 및 전기 기기에 있어서는, 거의 전체 소비 전력을 위한 충분한 전력을 제공하기 위한 축전 장치(주 전원이라고 칭함)로서, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다. 대안적으로, 상기 전자 기기 및 전기 기기에 있어서는, 상용 전원으로부터의 전력 공급이 정지되면, 전자 기기 및 전기 기기에 전력을 공급할 수 있는 축전 장치(이러한 축전 장치는 무정전 전원(uninterruptible power supply)이라고도 함)로서, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다.

[0078] 또한 대안적으로, 상기 전자 기기 및 전기 기기에 있어서는, 상기 주전원 또는 상용 전원으로부터의 전력 공급과 동시에, 전자 기기 및 전기 기기에 전력을 공급하기 위한 축전 장치(이러한 축전 장치는 보조 전원이라고 칭함)로서, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수 있다.

[0079] 도 10은, 상기 전자 기기 및 전기 기기의 구체적인 구조를 나타낸다. 도 10에 있어서, 표시 장치(201)는, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(205)를 포함하는 전자 기기 및 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 표시 장치(201)는, TV 방송 수신용의 표시 장치에 상당하고, 하우징(202), 표시부(203), 스피커부(204), 축전 장치(205) 등을 포함한다. 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(205)는, 하우징(202)의 내부에 제공되어 있다.

[0080] 표시 장치(201)는 상용 전원으로부터 전력을 받을 수도 있다. 대안적으로, 표시 장치(201)는 축전 장치(205)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 표시 장치(201)는 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(205)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 표시 장치(201)가 작동할 수 있게 된다.

[0081] 표시부(203)에는, 액정 표시 장치, 유기 EL 소자 등의 발광 소자가 각 화소에 제공되어 있는 발광 장치, 전기 영동 표시 장치, 디지털 마이크로 미러 장치(DMD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 전계 방출 디스플레이(FED) 등의 반도체 표시 장치를 사용할 수 있다.

[0082] 표시 장치는, TV 방송 수신용 외에, 퍼스널 컴퓨터, 광고 표시 등의 모든 정보 표시용 표시 장치를 그 범주에 포함한다는 점에 유의해야 한다.

[0083] 도 10에 있어서, 설치형 조명 장치(211)는, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(214)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 조명 장치(211)는, 하우징(212), 광원(213), 축전 장치(214) 등을 포함한다. 도 10에서는, 축전 장치(214)가, 하우징(212) 및 광원(213)이 설치되어 있는 천장(215)의 내부에 제공되어 있는 경우를 예시하고 있지만, 대안적으로, 축전 장치(214)는, 하우징(212)의 내부에 제공될 수 있다.

[0084] 조명 장치(211)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있다. 대안적으로, 조명 장치(211)는 축전 장치(214)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 조명 장치(211)는 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(214)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 조명 장치(211)가 작동될 수 있게 된다.

[0085] 도 10에서는 천장(215)에 제공된 설치형 조명 장치(211)를 예시하고 있지만, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치는, 천장(215) 이외에, 예를 들어 측벽(216), 바닥(217), 창(218) 등에 제공된 설치형 조명 장치에 사용될 수도 있다는 점에 유의해야 한다. 대안적으로, 축전 장치는 탁상형의 조명 장치 등에 사용할 수도 있다.

[0086] 광원(213)으로서는, 전력을 이용함으로써 인공적으로 광을 제공하는 인공 광원을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 백열 전구 및 형광등 등의 방전 램프와, LED 및 유기 EL 소자 등의 발광 소자를, 상기 인공 광원의 일례로서 들 수 있다.

[0087] 도 10에 있어서, 실내기(221) 및 실외기(225)를 포함하는 에어 컨디셔너는, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(224)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 실내기(221)는, 하우징(222), 송풍구(223), 축전 장치(224) 등을 포함한다. 도 10에서는, 축전 장치(224)가, 실내기(221)에 제공되어 있는 경우를 예시하고 있지만, 대안적으로 축전 장치(224)는 실외기(225)에 제공될 수도 있다. 또한 대안적으로, 실내기(221)와 실외기

(225)의 각각에는, 축전 장치(224)가 제공될 수 있다.

[0088] 에어 컨디셔너는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 있다. 대안적으로, 에어 컨디셔너는 축전 장치(224)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 특히, 실내기(221)와 실외기(225)의 양쪽에 축전 장치(224)가 제공되어 있는 경우, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(224)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 에어 컨디셔너가 작동될 수 있게 된다.

[0089] 도 10에서는, 실내기와 실외기를 포함하는 분리형 에어 컨디셔너를 예시하고 있지만, 실내기의 기능과 실외기의 기능을 1개의 하우징에 통합한 에어 컨디셔너에, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 사용할 수도 있다는 점에 유의해야 한다.

[0090] 도 10에 있어서, 전기 냉동 냉장고(231)는, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(235)를 포함하는 전기 기기의 일례이다. 구체적으로, 전기 냉동 냉장고(231)는, 하우징(232), 냉장실용 도어(233), 냉동실용 도어(234), 축전 장치(235) 등을 포함한다. 도 10에서는, 축전 장치(235)가 하우징(232)의 내부에 제공되어 있다. 전기 냉동 냉장고(231)는 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수도 있다. 대안적으로, 전기 냉동 냉장고(231)는 축전 장치(235)에 축적된 전력을 사용할 수도 있다. 따라서, 정전 등에 의해 상용 전원으로부터 전력 공급을 받을 수 없을 때에도, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치(235)를 무정전 전원으로서 사용함으로써 전기 냉동 냉장고(231)가 작동될 수 있게 된다.

[0091] 상술한 전자 기기 및 전기 기기 중에서, 전자 렌지 등의 고주파 가열 장치와, 전기 밥솥 등의 전기 기기는, 단시간에 높은 전력을 필요로 한다는 점에 유의해야 한다. 따라서, 상용 전원에 의해 충분히 공급될 수 없는 전력을 공급하기 위한 보조 전원으로서 본 발명의 한 실시 형태에 따른 축전 장치를 사용함으로써, 전기 기기의 사용 시에 상용 전원의 회로 차단기(circuit breaker)의 트립핑(tripping)이 방지될 수 있다.

[0092] 또한, 전자 기기 및 전기 기기가 사용되지 않는 시간대, 특히, 상용 전원의 공급원이 공급할 수 있는 총 전력량 중, 실제로 사용되는 전력량의 비율(전력 사용률이라고 칭함)이 낮은 시간대에, 축전 장치에 전력을 축적해 둘 수 있음으로써, 전자 기기 및 전기 기기가 사용되는 시간대에 전력 사용률을 감소할 수 있다. 전기 냉동 냉장고(231)의 경우, 기온이 낮고 냉장실용 도어(233) 및 냉동실용 도어(234)가 개폐되지 않는 밤에는, 축전 장치(235)에 전력을 축적할 수 있다. 한편, 기온이 높고, 냉장실용 도어(233) 및 냉동실용 도어(234)가 개폐되는 낮에는, 축전 장치(235)를 보조 전원으로서 사용함으로써, 낮의 전력사용률을 감소할 수 있다.

[0093] [실시예 1]

[0094] 산화 그래핀을 환원해서 얻어지는 그래핀 네트의 효과를 검증하기 위해서, 이하의 2개의 시료를 제조하고, 그 특성을 비교했다. 시료 A는 활성 물질(인산철 리튬) 입자와 산화 그래핀만의 혼합물을 집전체(알루미늄) 위에 도포하고, 이 혼합물을 진공 중에서 가열함으로써 제조된다.

[0095] 시료 B는, 활성 물질(인산철 리튬) 입자, 바인더(폴리불화비닐리덴(PVDF), 구레하 코퍼레이션 제조) 및 도전 보조제(아세틸렌 블랙, 덴끼 가가꾸 고교사 제조)의 혼합물을 집전체(알루미늄) 위에 도포하고, 이 혼합물을 건조시켜서 제조된다. 활성 물질 입자와 집전체는 시료 A의 것과 동일한 것을 사용했다.

[0096] 인산철 리튬 입자와 산화 그래핀은 이하에서와 같이 얻어졌다. 우선, 탄산 리튬(Li_2CO_3), 옥살산 철($Fe(C_2O_4)\cdot 2H_2O$) 및 인산 2 수소 암모늄($NH_4H_2PO_4$)은 몰비가 1:2:2가 되도록 칭량되고(weighed), 습식 볼 밀(볼 직경은 3 mm, 용매로서 아세톤을 사용)에 의해 400 rpm으로 2 시간 동안, 분쇄 및 혼합되었다.

[0097] 건조 후, 350℃에서, 10 시간 동안, 질소 분위기에서 가소성(pre-baking)을 행한 뒤, 다시 습식 볼 밀(볼 직경 3 mm)에 의해 400 rpm으로 2 시간 동안 분쇄 및 혼합되었다. 그 후, 600℃에서, 10 시간 동안 질소 분위기에서 소성되었다. 이와 같은 방식으로 얻어진 인산철 리튬 입자에는 카본 코팅이 되어 있지 않다.

[0098] 산화 그래핀은, 이하와 같이 준비되었다. 그래파이트(비늘 조각 카본)와 농황산의 혼합물에, 과망간산 칼륨을 첨가한 후, 2 시간 동안 교반하였다. 그 후, 순수(pure water)를 그 혼합물에 첨가하고, 순수를 포함하는 혼합물을 가열하면서 15분 동안 교반하였다. 그 다음, 과산화수소수를 그 혼합물에 첨가함으로써, 산화 그래파이트를 포함하는 황갈색의 용액을 얻었다. 또한, 이 용액을 여과하고, 염산을 첨가한 후, 순수로 세정했다. 그 다음, 초음파 처리를 2 시간 행하여, 산화 그래파이트를 산화 그래핀으로 처리했다.

[0099] 다음은 시료를 제조하는 상세한 조건을 나타낸다. 시료 A는 산화 그래핀 3 wt%와 활성 물질 입자 97 wt%를, 이들 산화 그래핀과 활성 물질 입자의 총중량의 약 2배의 중량의 NMP과 함께 혼합하고, 이 혼합물을 알루미늄의

집전체(두께 20㎛) 위에 도포하고, 120℃에서 15 분간 통풍 건조한 후, 300℃에서 8 시간 내지 10 시간 동안 진공 중에서 가열함으로써 얻어졌다.

[0100] 시료 B는, 활성 물질 입자 85 wt%, 바인더 7 wt% 및 도전 보조제 8 wt%를, 이들 활성 물질 입자, 바인더 및 도전 보조제의 총중량의 약 2배의 중량의 NMP과 함께 혼합하고, 이 혼합물을 알루미늄의 집전체(두께 20 ㎛) 위에 도포하고, 120℃에서 15 분간 통풍 건조시킨 후, 180℃에서 10 시간 동안 진공 중에서 가열함으로써 얻어졌다.

[0101] 이와 같이 하여 얻어진 시료 A 및 시료 B의 단면 SEM 이미지(후방 산란 전자 이미지)를 도 6a 및 도 6b에 나타낸다. 도 6a는 시료 A의 SEM 이미지를 나타내고, 도 6b는 시료 B의 SEM 이미지를 나타낸다. 어느 이미지에서든지, 콘트라스트가 낮은 부분(흰 부분)이 활성 물질 입자이다. 도 6a와 도 6b 간의 비교로부터 명백해진 바와 같이, 시료 A에서는 활성 물질 입자가 차지하는 부분이 많고, 반면에 시료 B에서는 활성 물질 입자가 차지하는 부분이 적다. 즉, 시료 A에서의 활성 물질의 밀도가 시료 B에서보다 크다.

[0102] 도 7a는, 시료 A의 다른 단면의 SEM 2차 전자 이미지를 나타낸다. 이 단면에서는 그래핀 네트의 상태를 볼 수 있고, 특히 활성 물질 입자를 내포하도록 그래핀 네트가 형성되어 있다. 도 7b는, 도 7a로부터 추출된 그래핀 네트의 부분만을 나타낸다.

[0103] 원형 시료 A 및 시료 B는 집전체와 함께 펀칭되었다. 집전체와 함께 이들 원형 시료 A 및 시료 B를, 각각의 정극으로서, 금속 리튬을 부극으로서, 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 혼합액(체적비 1:1)에 육불화인산리튬($LiPF_6$)을 용해시킨 것(농도: 1mol/L)을 전해액으로서, 그리고 폴리프로필렌 세퍼레이터를 세퍼레이터로서 사용하여, 전지를 제조했다.

[0104] 이들 전지의 방전 특성을 측정하고, 그 후, 충전 특성을 측정했다. 방전 레이트는 0.2 C이고, 충전 레이트는 1 C임에 유의해야 한다. 충전은 정전압이 4.3 V가 된 다음, 전류가 0.016 C로 떨어졌을 때 정지되었다.

[0105] 도 8은, 시료 A 및 시료 B를 포함하는 전지의 방전 특성 및 충전 특성을 나타낸다. 시료 A는 방전과 충전에 있어서 시료 B에 비해서 우수한 것으로 판명되었다. 용량은, 활성 물질의 중량당 용량 값임에 유의해야 한다. 상술한 바와 같이, 2개의 전극이 동일한 중량을 갖더라도, 시료 A는 시료 B보다도 더 많은 활성 물질을 함유한다. 따라서, 시료 A는 시료 B보다 전극의 중량당 더 큰 용량을 갖는다.

[0106] [실시예 2]

[0107] 산화 그래핀을 환원해서 얻어지는 그래핀 네트의 효과를 검증하기 위해서, 이하의 2개의 시료를 제조하고, 그들의 특성을 비교했다. 시료 C는, 실시예 1과 마찬가지로, 활성 물질(인산철 리튬) 입자(카본 코팅되어 있지 않음)와 산화 그래핀만의 혼합물을 집전체(알루미늄) 위에 도포하고, 이 혼합물을 진공 중에서, 300℃로 10 시간 동안 가열함으로써 제조된다. 인산철 리튬에 대한 산화 그래핀의 비율은 5:95이었다. 가열 처리에 의해 산화 그래핀은 환원되어, 그 중량이 반감되는 것으로 추정된다는 점에 유의해야 한다.

[0108] 시료 D는, 표면에 카본 코팅한 활성 물질(인산철 리튬) 입자, 바인더(폴리불화비닐리덴(PVDF), 구레하 코퍼레이션 제조) 및 도전 보조제(아세틸렌 블랙, 덴끼 가가꾸 고교사 제조)의 혼합물을 집전체(알루미늄) 위에 도포하고, 이 혼합물을 건조시킴으로써 제조된다. 집전체는 시료 C와 동일한 것이다. 일반적으로, 인산철 리튬 입자에 카본 코팅을 실시함으로써, 이론 용량에 실질적으로 상당하는 전기가 축적될 수 있다.

[0109] 시료 C의 인산철 리튬 입자는 실시예 1에 사용한 것과 동일하다. 또한, 산화 그래핀은 실시예 1에 사용한 것과 동일하다. 시료 C의 제조는 시료 A와 유사한 방식으로 제조되었다.

[0110] 시료 D의 인산철 리튬 입자는 이하와 같이 준비했다. 우선, 탄산 리튬(Li_2CO_3), 옥살산 철($Fe(C_2O_4)\cdot 2H_2O$) 및 인산 2 수소 암모늄($NH_4H_2PO_4$)을 몰비가 1:2:2로 되도록 칭량되었고, 습식 볼 밀(볼 직경이 3 mm, 용매로서는 아세톤을 사용)로 2 시간 동안 400 rpm으로 분쇄 및 혼합을 행했다.

[0111] 건조 후, 350℃에서 10 시간 동안 질소 분위기에서 가소성을 행한 뒤, 다시, 습식 볼 밀(볼 직경이 3 mm)로 2 시간 동안 400 rpm으로 분쇄 및 혼합을 행했다. 그 다음, 10 w%의 글루코오스를 첨가하고, 600℃에서 10 시간 동안 질소 분위기에서 소성했다.

[0112] 시료 D는, 활성 물질 입자 80 wt%(카본 코팅의 중량을 포함), 바인더 5 wt% 및 도전 보조제 15 wt%를, 이들 활성 물질 입자, 바인더 및 도전 보조제의 총중량의 2배의 중량의 NMP과 함께 혼합하고, 이 혼합물을 알루미늄의 집전체(두께 20 ㎛) 위에 도포하고, 이 혼합물을 120℃에서 15 분간 통풍 건조시킨 후, 진공 중에서 10 시

간 동안 180℃에서 가열했다.

[0113] 원형 시료 C 및 시료 D는 집전체와 함께 펀칭되었다. 집전체와 함께 이들 원형 시료 C 및 시료 D를, 각각의 정극으로서, 금속 리튬을 부극으로서, 에틸렌카르보네이트(EC)와 디에틸카르보네이트(DEC)의 혼합액(체적비 1:1)에 육불화인산리튬($LiPF_6$)을 용해시킨 것(농도: 1 mol/L)을 전해액으로서, 그리고 폴리프로필렌 세퍼레이터를 세퍼레이터로서 사용하여, 전지를 제조했다.

[0114] 이들 배터리의 방전 특성을 측정하고, 그 다음, 충전 특성을 측정했다. 방전 레이트는 0.2 C이고, 충전 레이트는 0.2 C이었다는 점에 유의해야 한다.

[0115] 실시예 2에서는, 실제로 사용될 활성 물질층의 중량당 충전 용량 및 방전 용량이 비교된다. 상기한 바와 같이, 집전체 위에 형성된 활성 물질층은, 활성 물질(또는 활성 물질 입자) 이외에, 바인더, 도전 보조제, 그래핀 네트 등을 포함하고 있는데, 이들은 충방전에 필요하다. 따라서, 전지의 성능을 적절하게 비교하기 위해서는, 활성 물질층의 중량당 용량을 비교할 필요가 있다.

[0116] 도 9는, 시료 C와 시료 D를 포함하는 전지의 방전 및 충전 특성을 나타낸다. 시료 D는 활성 물질 이외에 바인더나 도전 보조제가 20 wt% 함유되어 있는 것에 반해, 시료 C는 활성 물질 외에 약 2.5 wt%의 그래핀 네트만을 함유한다. 따라서, 동일한 중량의 정극 활성 물질층 간의 비교에 의해, 시료 C는 보다 많은 양의 전기를 축적할 수 있다.

[0117] 본 출원은 2011년 6월 3일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-124861호, 2011년 6월 24일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-140521호, 및 2011년 6월 24일 출원된 일본 특허 출원 제2011-141018호에 기초하고, 그 전체 내용은 참조로 본 명세서에 통합된다.

부호의 설명

[0118] 100: 부극 집전체

102: 부극 활성 물질층

104: 부극

106: 하우징

110: 세퍼레이터

120: 링 형상 절연체

128: 정극 집전체

130: 정극 활성 물질층

132: 정극

140: 스페이서

142: 와셔

144: 하우징

201: 표시 장치

202: 하우징

203: 표시부

204: 스피커부

205: 축전 장치

211: 조명 장치

212: 하우징

213: 광원

214: 축전 장치

215: 천장

216: 측벽

217: 바닥

218: 창

221: 실내기

222: 하우징

223: 송풍구

224: 축전 장치

225: 실외기

231: 전기 냉동 냉장고

232: 하우징

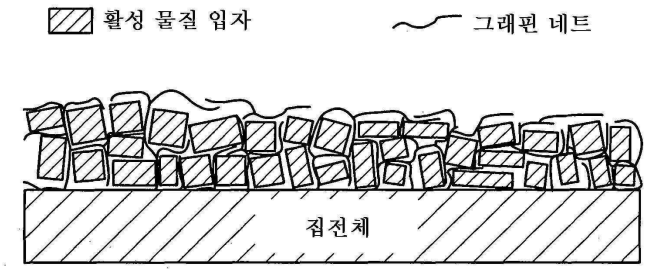
233: 냉장실용 도어

234: 냉동실용 도어

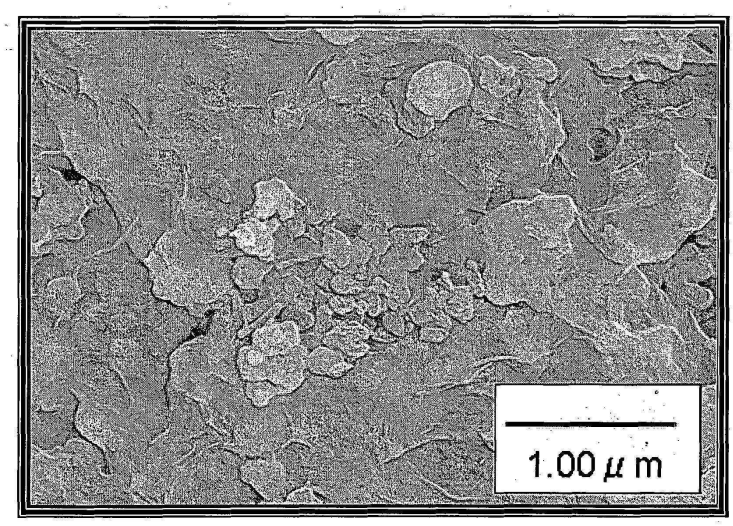
235: 축전 장치

도면

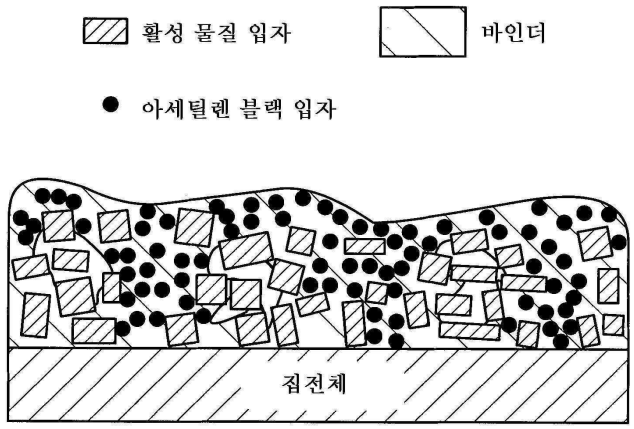
도면1a



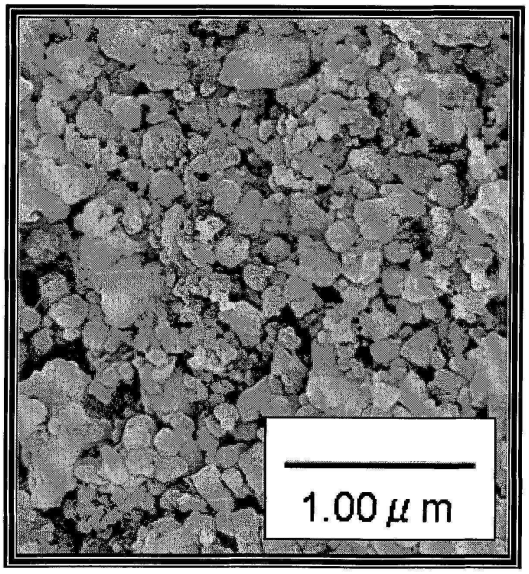
도면1b



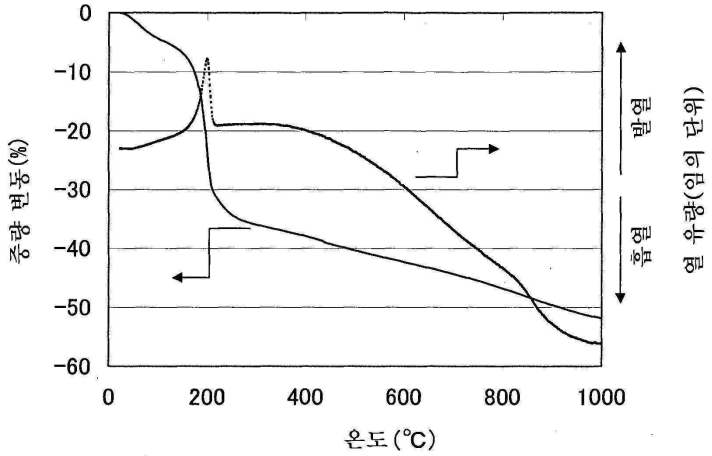
도면2a



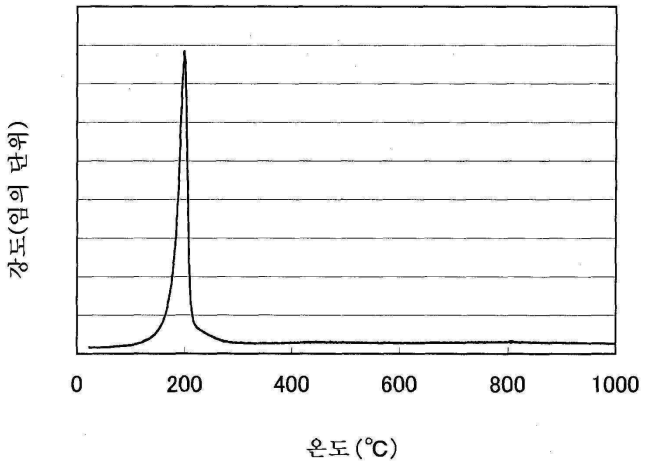
도면2b



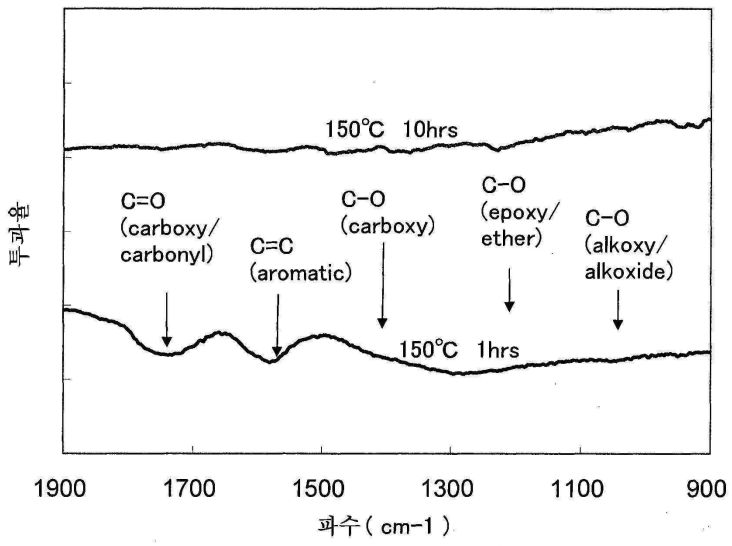
도면3a



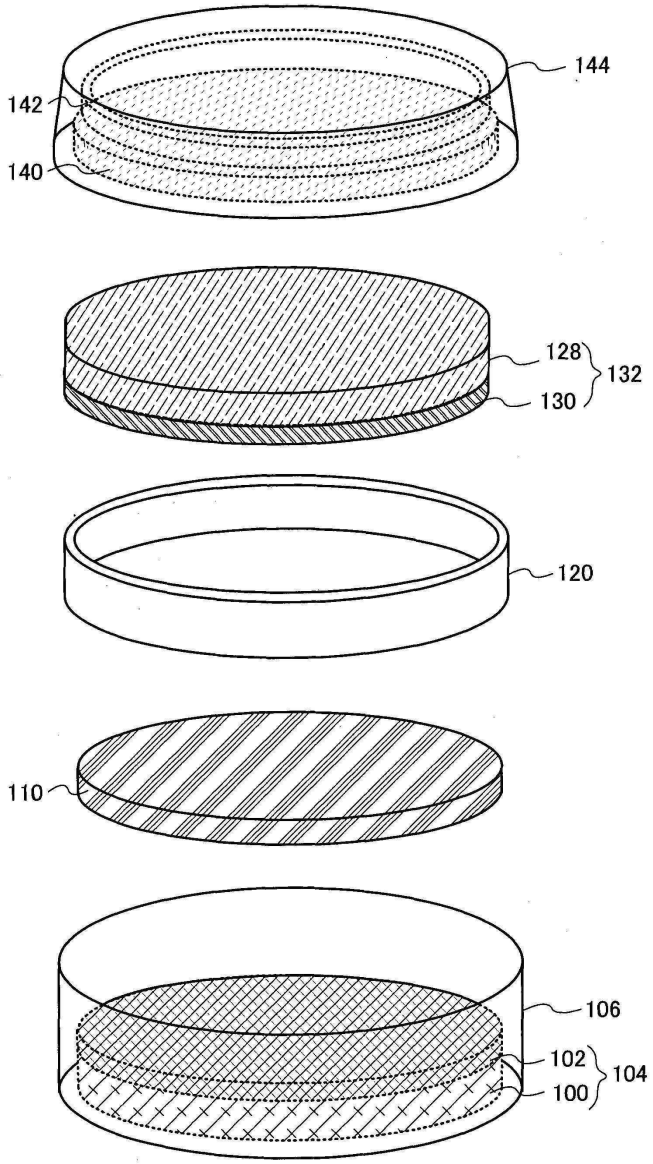
도면3b



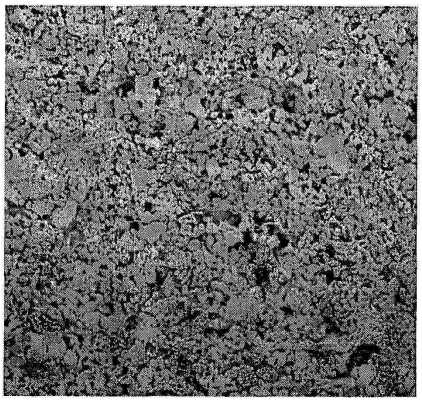
도면4



도면5

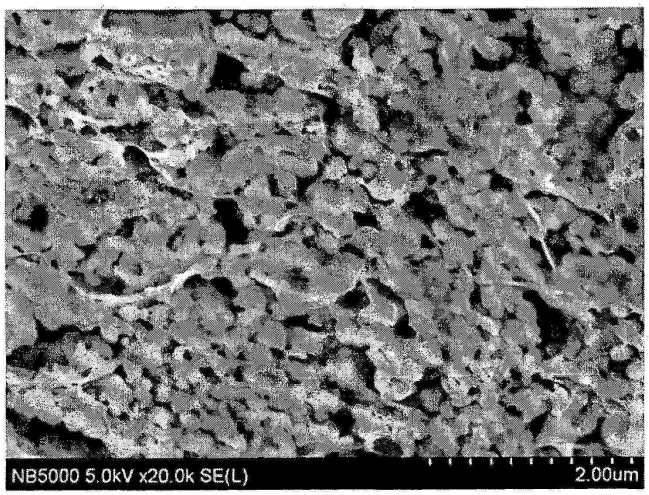


도면6a

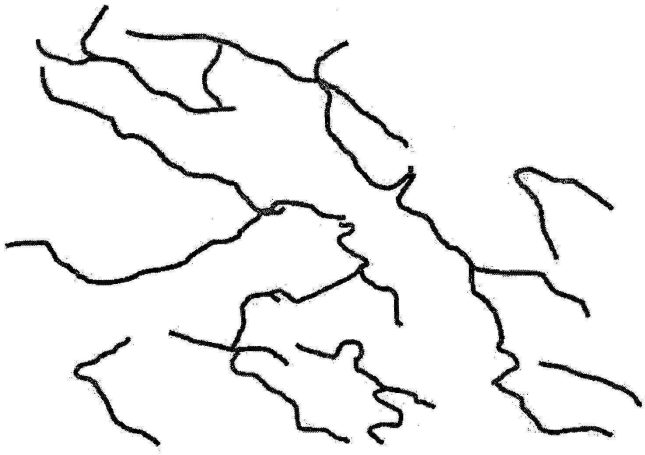


도면6b

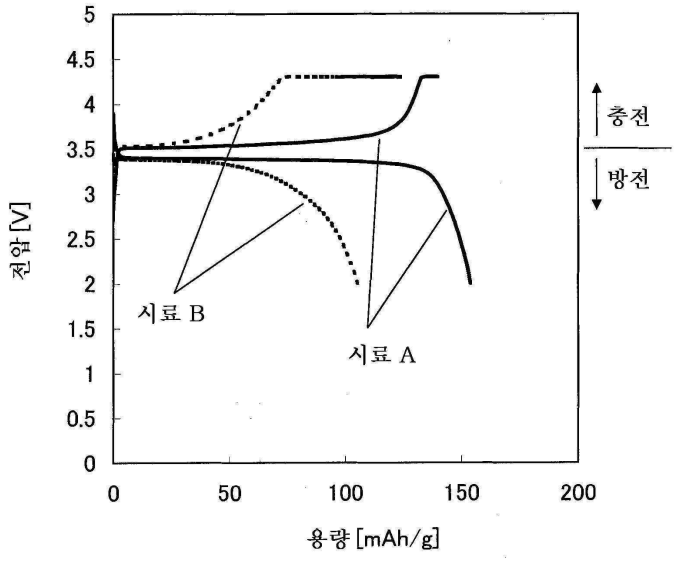
도면7a



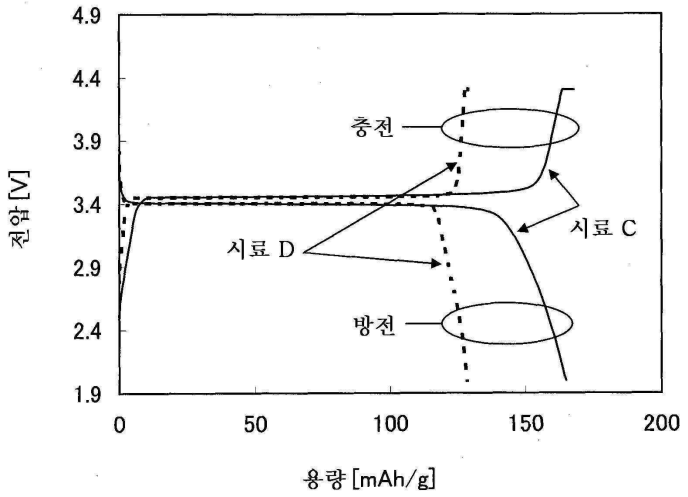
도면7b



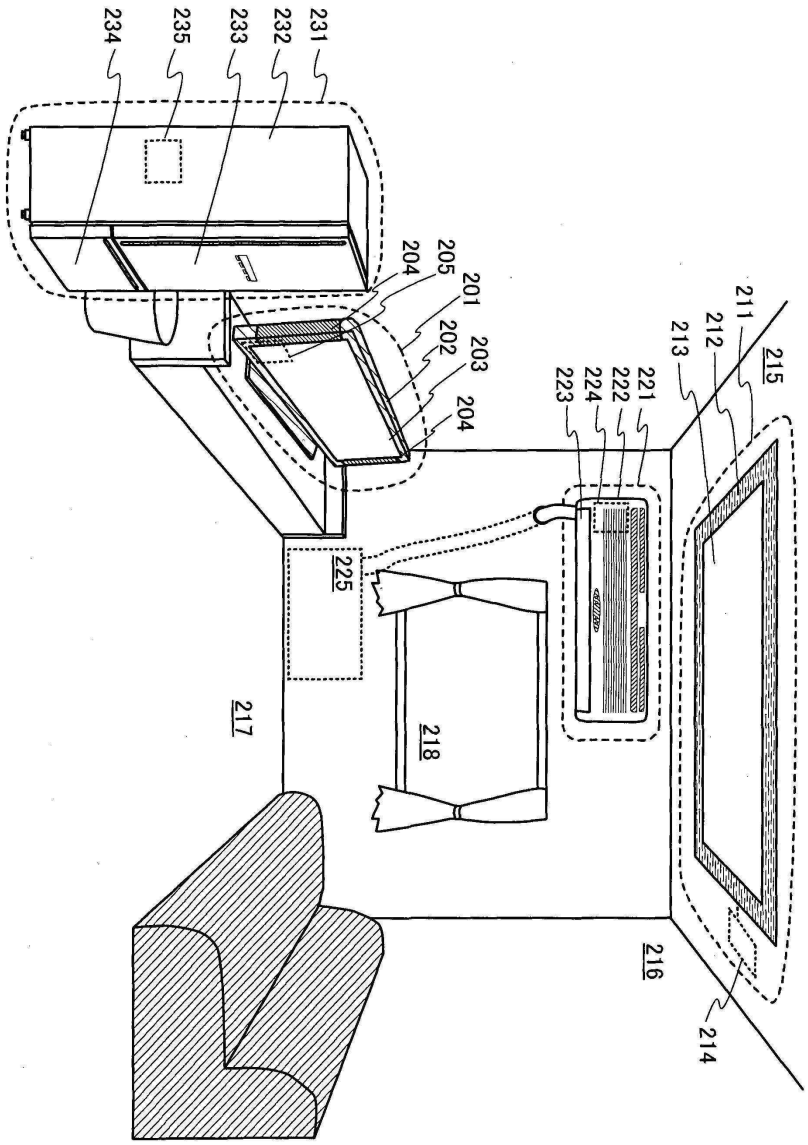
도면8


5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
전압 [V]
0
50
100
150
200
용량 [mAh/g]
충전
방전
시료 B
시료 A

도면9


4.9
4.4
3.9
3.4
2.9
2.4
1.9
전압 [V]
0
50
100
150
200
용량 [mAh/g]
충전
방전
시료 C
시료 D

도면10


234
235
233
232
231
204
205
201
202
203
204
223
224
222
221
213
212
211
215
225
217
218
216
214