



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0098498
(43) 공개일자 2010년09월07일

- (51) Int. Cl.
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7009415
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년04월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2008/078133
 (87) 국제공개번호 WO 2009/043011
 국제공개일자 2009년04월02일
 (30) 우선권주장
 60/995,777 2007년09월28일 미국(US)

- (71) 출원인
에이일이삼 시스템즈 인코포레이티드
 미국 매사추세츠주 02472 워터타운 아스날 스트리트 321 아스날 온 더 찰스
 (72) 발명자
레스 그레고리 비.
 미국 미시건주 48197 입실란티 칼리지우드 스트리트 707
바비벡 수잔 제이.
 미국 미시건주 48640 미들랜드 웨스트 파크 드라이브 1110
릴리 길버트 엔.
 미국 매사추세츠주 01752 말버러 헤멘웨이 스트리트 630
 (74) 대리인
장훈

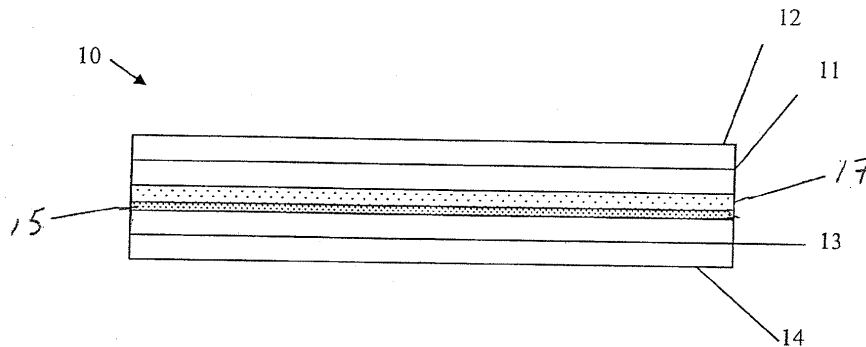
전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 무기 / 유기 다공성 필름을 갖는 배터리

(57) 요약

본 발명은 (a) 양극, (b) 음극, (c) 상기 양극과 상기 음극 사이에 삽입된 다공성 무기/유기 복합층 및 (d) 리튬염 및 비수성 용제를 포함하는 전해질을 갖는 Li-이온과 같은 전기화학전지에 관한 것이다. 상기 복합층은 무기 입자 및 결합제를 포함하여 나노복합 분리막(NCS)를 형성한다. 상기 복합층 이외에, 상기 전기화학전지는 다공성 분리막을 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Li-이온 전기화학전지로서,

상기 전기화학전지는 (a) 양극, (b) 음극, (c) 상기 양극과 상기 음극 사이에 삽입된 다공성 무기 및 유기 복합 필름(여기서, 상기 복합 필름은 무기 나노입자와 결합제를 포함한다) 및 (d) 리튬염 및 비수성 용제를 포함하는 전해질을 포함하며,

(3) 상기 복합 필름에 인접한 다공성 또는 비다공성 분리막(separator)을 추가로 포함하고, 상기 복합 필름의 두께와 다공성 또는 비다공성 분리막의 두께의 합이 25 μ m 이하인 전기화학전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 필름이 전기화학적으로 안정한 중합체 매트릭스 중에 입자 크기가 1 μ m 미만인 전기화학적으로 안정한 무기 입자들을 포함하고, 상기 필름이 적어도 이징(bimodal) 기공 분포를 가지며, 이때 제1의 보다 작은 크기의 기공은 상기 층 중에서 실질적으로 균질하게 분포하며, 하나 이상의 보다 큰 기공 크기는 상기 층 중에서 랜덤하게 분포하며, 상기 기공들의 치수는 나노미터 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 결합제가 상기 무기 및 유기 복합 필름의 5 내지 60%를 차지하는, Li-이온 전기화학전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 분리막이 직경 50 내지 100Å를 초과하는 기공을 포함하는 미세다공성 폴리올레핀 분리막이고, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 중의 하나 이상으로 이루어진 필름을 포함하는, Li-이온 전기화학전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 또는 비다공성 분리막이 섬유로부터 제조된 부직포(non-woven textile) 물질인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 섬유가 마찰, 응집 및 점착 중의 하나 이상에 의해 서로 지지되는, Li-이온 전기화학전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다공성 또는 비다공성 분리막의 두께가 약 9 내지 15 μ m의 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 복합 필름의 두께가 약 2 내지 16 μ m의 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 9

제2항에 있어서, 제1의 보다 작은 기공 크기가 약 5 내지 100nm의 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 10

제2항에 있어서, 보다 큰 기공 크기가 약 100 내지 500nm의 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 입자들이 실질적으로 단분산성이며, 입자 크기가 약 10 내지 50nm의 범위인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 복합층의 기공 용적 분율이 25% 초과인, Li-이온 전기화학전지.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 복합층이 무기 입자들과 중합체 결합체를 약 95:5 내지 약 40:60의 무기 입자들:중합체의 중량 비로 포함하는, Li-이온 전기화학전지.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 필름의 무기 부분이 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 천연 및 합성 제올라이트 및 기타 전기 화학적으로 안정한 적합한 입자 크기의 무기 입자들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, Li-이온 전기화학전지.

청구항 15

집전체;

상기 집전체에 부착된, 적어도 전기활성 입자들과 결합체를 포함하는 전극층;

나노기공을 형성하기 위해 중합체 매트릭스 중에 실질적으로 균질하게 분포된 무기 입자들을 포함하는 다공성 복합층[여기서, 상기 복합층은 상기 전극층에 상기 두 층들 사이의 계면에서 용제 접착제(solvent weld)에 의해 고정되며, 상기 용제 접착제는 상기 결합체와 상기 중합체의 혼합물을 포함한다]; 및

상기 복합층에 인접하게 배치된 다공성 또는 비다공성 분리막을 포함하며,

상기 복합층의 두께와 상기 다공성 분리막의 두께의 합이 25 μ m 이하인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 분리막이 폴리에틸렌 옥사이드 층을 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 입자들의 입자 크기가 중합체 매트릭스 중에 1 μ m 미만이고, 상기 층이 적어도 이점 기공 분포를 가지며, 이때 제1의 보다 작은 크기의 기공은 상기 층 중에서 실질적으로 균질하게 분포하며, 하나 이상의 보다 큰 기공 크기는 상기 층 중에서 랜덤하게 분포하며, 상기 기공들의 치수는 나노미터 범위인, 전기화학 전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 결합체가 무기/유기 복합 조성물의 5 내지 60%를 차지하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 다공성 분리막이 직경이 50 내지 100Å을 초과하는 기공을 포함하는 미세다공성 폴리올레핀 분리막이며, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 중의 하나 이상의 필름을 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 다공성 분리막이 섬유로부터 제조된 부직포 물질인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 섬유가 마찰, 응집 및 점착 중의 하나 이상에 의해 서로 지지되는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 다공성 분리막의 두께가 약 9 내지 15 μm 의 범위인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 23

제15항에 있어서, 상기 복합층의 두께가 약 2 내지 16 μm 의 범위인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 24

제17항에 있어서, 제1의 보다 작은 기공 크기가 약 5 내지 100nm의 범위인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 25

제17항에 있어서, 보다 큰 기공 크기가 약 100 내지 500nm의 범위인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 26

제15항에 있어서, 상기 입자들이 실질적으로 단분산성이며, 입자 크기가 약 10 내지 50nm의 범위인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 27

제15항에 있어서, 상기 복합층의 기공 용적 분율이 25% 초과인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 28

제15항에 있어서, 상기 복합층이 무기 입자들과 중합체 결합체를 약 95:5 내지 약 40:60의 무기 입자들:중합체의 중량 비로 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 29

제15항에 있어서, 상기 필름의 무기 부분이 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 천연 및 합성 제올라이트 및 기타 전기화학적으로 안정한 적합한 입자 크기의 무기 입자들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리.

청구항 30

적어도 전기활성 입자들과 결합체를 포함하는 전극층을 제공하는 단계;

피복 용액(여기서, 상기 피복 용액은 중합체, 상기 중합체용 용제 시스템, 및 상기 용제에 분산된 무기 입자를 포함하며, 여기서 상기 용제 시스템은 전극층의 결합체에 대해 적어도 어느 정도의 용해도를 갖도록 선택된다)을 제공하는 단계;

상기 전극층의 표면을 상기 피복 용액 층(여기서, 상기 피복 용액은 상기 전극층의 두께의 일정 분율에 침투하여 상기 결합체의 일부를 용해시킨다)으로 피복하는 단계;

상기 용제를 상기 피복 용액 층으로부터 제거하여 중합체 중에 실질적으로 균질하게 분포된 무기 입자들을 포함하는 다공성 복합층을 침착시키고 상기 다공성 전극층과 상기 다공성 분리막 사이의 계면에 용제 접착체를 형성시키는 단계; 및

상기 다공성 복합층에 인접하게 다공성 또는 비다공성 분리막을 제공하는 단계를 포함하며,

상기 복합 필름과 다공성 분리막이 이들의 두께의 합이 25 μm 이하이도록 제공되고, 상기 피복 용액 층의 무기 입자들과 중합체의 중량 비가 약 95:5 내지 40:60인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 다공성 복합층의 기공 용적 분율이 25% 이상인, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 피복 용액 중의 무기 입자들과 중합체의 중량비가 약 65:35 내지 약 45:55인, 전기화학 전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 33

제30항에 있어서, 상기 피복 용액이 상기 전극층 두께의 90%까지 침투하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 34

제30항에 있어서, 상기 피복이 분무 피복, 닥터 블레이딩(doctor blading), 슬롯 다이 피복(slot die coating), 그라비아 피복(gravure coating), 잉크 제트 인쇄, 스핀 피복, 침지 피복 및 스크린 인쇄로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기술에 의해 수행되는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 전극 표면의 분무 피복이 상기 전극의 표면 상의 복수의 피복 용액 층의 분무 피복을 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 각각의 분무 피복 단계 사이에서 건조시키는 단계를 추가로 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 37

제30항에 있어서, 상기 용제의 제거가 상기 용제의 증발을 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 38

제30항에 있어서, 상기 용제의 제거가 상기 중합체에 대해 비용제인 물질을 사용한 용제 추출을 포함하는, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 상기 분리막이 폴리에틸렌 옥사이드 층을 포함하는, Li-이온 전기화학전지.

명세서

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0001] 상호 참조
- [0002] 본 출원은 2007년 9월 28일자로 출원된 미국 가출원 제60/995,777호의 정규 출원이다.
- [0003] 기술분야
- [0004] 본 발명은 일반적으로 전기화학전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 배터리 전지 및 전기화학적 배터리 전지용 분리막(separator) 배열에 관한 것이다.
- [0005] 발명의 배경
- [0006] 분리막(separator membrane)들은 배터리의 중요한 부품이다. 이들 막들은 상기 배터리의 애노드와 캐소드의 접촉을 막으면서 전해질을 통과시키는 작용을 한다. 추가로, 사이클 수명 및 전력과 같은 배터리 성능 속성은 분리막의 선택에 의해 현저한 영향을 받을 수 있다. 안전성 또한 분리막 속성과 연관될 수 있고, 특정 분리막들

은 애노드에서의 Li 금속 도금의 발생과 심지어 덴드라이트(dendrite) 형성을 감소시키는 것으로 공지되어 있다.

- [0007] 배터리 전지의 분리막들은, 일부 경우, 다공성 중합체 물질로부터 형성된다. 기타 경우, 분리막들은 섬유상 또는 입자상 물질로부터 형성되며, 이러한 물질은 유리 섬유, 무기 섬유(예: 석면), 세라믹, 합성 중합체성 섬유 뿐만 아니라 천연 중합체성 섬유(예: 셀룰로즈)를 포함할 수 있다.
- [0008] 현재 사용되는 분리막들에는 다수의 문제가 있다. 이러한 막들의 재료는 종종 고가이며, 전형적인 배터리 시스템이 비교적 큰 용적의 막들을 포함한다는 사실을 고려하면 상기 막들의 비용은 전체 배터리 비용의 상당 부분을 차지할 수 있다.
- [0009] 저비용 배터리 분리막 물질은 덴드라이트 브릿징을 방지하는 데 비효율적일 수 있으므로, 비교적 두껍게 만들어야 한다. 그러나, 이러한 두께가 상기 배터리의 내부 저항을 증가시킴으로써, 이의 효율을 감소시키며, 배터리 크기도 증가시킨다.
- [0010] 따라서, 효율적이고 저비용이며 안전하고 용이하게 사용되는 분리막 배열이 요구된다. 현재, 리튬 이온 전지용 분리막은 평균 $\sim \$2.00/m^2$ 로 고가이며, 이는 고에너지 전지에서 비용의 약 11%이고 고전력 전지 비용의 $\sim 23\%$ 이다. 리튬 이온 배터리 비용을 추가로 감소시키기 위해, 저렴한 분리막의 개발이 요구된다.
- [0011] 발명의 예시 양태의 요약
- [0012] 전기화학전지용 무기/유기 복합 필름 및 다공성 또는 비다공성 분리막 조합물이 기술된다. 이러한 필름은 무기 입자들과 중합체성 결합체의 복합체이다. 상기 복합 물질은 저비용이고, 추가로 전극에 대한 접착성이 우수하고 안전성을 개선시키며 고온에서 치수 안정성이 높은 고성능 분리막을 제공하는 기능이 있다. 상기 전극/필름 어셈블리는 상기 층들 사이의 접착성이 우수하고, 와인딩(winding)되거나 구브되거나 굴곡시키거나 기타 방식으로 변형시키는 경우에도 이의 기관(집전체)으로부터 탈층되지 않는다. 또한, 다공성 분리막은 전지 어셈블리를 용이하게 조립하도록 상기 복합 필름에 인접하게 배치된다.
- [0013] 한 양태에서, Li-이온과 같은 전기화학전지는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 다공성 무기/유기 복합층, 및 리튬염 및 비수성 용제를 포함하는 전해질을 갖는다. 상기 복합층은 무기 나노입자들과 결합체를 포함하여 나노복합 분리막(NCS)을 형성한다. 상기 복합층 이외에, 상기 전기화학전지는 상기 2개의 NCS 피복된 전극들 사이에 다공성 또는 비다공성 분리막을 포함한다.
- [0014] 또 다른 양태에서, 전기화학전지에서 사용하기 위한 전극/분리막 어셈블리가 제공된다. 상기 어셈블리는 집전체, 및 상기 집전체에 부착된 다공성 복합 전극을 포함한다. 상기 전극은 적어도 전기활성 입자들과 결합체를 포함한다. 상기 어셈블리는 또한 중합체 매트릭스 중에 실질적으로 균질하게 분포되어 나노기공을 형성하는 무기 입자들을 포함하는 다공성 복합층을 포함하며, 상기 복합층은 복합층과 전극층 사이의 계면에서 용제 접착제(solvent weld)에 의해 상기 전극층에 고정된다. 상기 용제 접착제는 상기 결합체와 상기 중합체의 혼합물을 포함한다. 다공성 또는 비다공성 분리막은 상기 NCS 피복된 전극들 사이에 배치된다.
- [0015] 한 양태에서, 상기 복합 필름은 전기화학적으로 안정한 중합체 매트릭스 중에 입자 크기가 1 μ m 미만인 전기화학적으로 안정한 무기 입자들을 포함하며, 상기 복합 필름은 적어도 이형(bimodal) 기공 분포를 가지며, 이때 제1의 보다 작은 크기의 기공은 상기 층 중에서 실질적으로 균질하게 분포하며, 하나 이상의 보다 큰 기공 크기는 상기 층 중에서 랜덤하게 분포한다. 상기 기공들의 치수는 나노미터 범위이다.
- [0016] 한 양태에서, 제1의 보다 작은 크기의 기공은 약 5 내지 100nm의 범위이고, 보다 큰 기공 크기는 약 100 내지 500nm의 범위이다. 상기 입자들은 실질적으로 단분산성이며, 입자 크기가 약 10 내지 50nm 범위이다. 상기 복합층은 기공 용적 분율이 25% 초과이다.
- [0017] 한 양태에서, 상기 결합체는 무기/유기 복합체 조성물의 5 내지 60%이다. 상기 복합층은 무기 입자들과 중합체 결합체를 약 95:5 내지 약 40:60의 무기 입자들:중합체의 중량 비로 가질 수 있다.
- [0018] 한 양태에서, 상기 필름의 무기 재료는 실리카, 알루미늄, 산화티탄, 천연 및 합성 제올라이트 및 적합한 입자 크기의 기타 전기화학적으로 안정한 무기 입자로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0019] 한 양태에서, 상기 다공성 분리막은 직경이 50 내지 100Å인 기공을 갖는 미세다공성 폴리올레핀 분리막이며,

폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 중의 하나 이상으로 이루어진 필름 또는 이들의 라미네이트를 포함한다.

- [0020] 한 양태에서, 상기 분리막은 폴리에틸렌 옥사이드를 포함한다.
- [0021] 한 양태에서, 상기 다공성 분리막은 마찰, 응집 및 점착 중의 하나 이상에 의해 함께 지지되는 섬유로부터 제조된 부직포(non-woven textile) 물질이다. 상기 다공성 분리막은 두께가 약 9 내지 15 μm 의 범위이고, 상기 복합 필름은 두께가 약 2 내지 16 μm 의 범위일 수 있다.
- [0022] 또 다른 양태에서, 분리막 배열은 한개 또는 두개의 전극들 위에 배치된 복합층을 포함하는 전기화학전지에 제공된다. 상기 복합층은 중합체 매트릭스 중에 약 10 내지 약 200nm 범위의 입자 크기를 갖는 세라믹 입자들을 포함한다. 상기 입자들은 전형적으로 직경이 1 μm 미만일 수 있으며, 보다 전형적으로 15 내지 30nm이다. 일부 양태에서, 상기 층은 적어도 일정 기공 분포를 가지며, 여기서 제1의 보다 작은 크기의 기공은 상기 층에서 실질적으로 균질하게 분포되며, 하나 이상의 보다 큰 기공 크기는 상기 층에 랜덤하게 분포되며, 이들 기공은 양쪽 다 나노미터 크기이다. 다공성 분리막은 상기 복합층과 전극들 사이에 배치된다.
- [0023] 또 다른 양태에서, 전기화학전지용 전극/분리막 어셈블리의 제조방법이 제공된다. 상기 방법은 적어도 전기활성 입자들과 결합제를 포함하는 다공성 복합 전극층을 제공하는 단계; 및 피복 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 상기 피복 용액은 중합체, 상기 중합체용 용제 시스템, 및 상기 용제에 분산된 무기 입자를 포함하며, 여기서 상기 용제 시스템은 전극층의 결합제에 대해 적어도 어느 정도의 용해도를 갖도록 선택된다. 상기 방법은 상기 전극층의 표면을 상기 피복 용액 층으로 피복하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 피복 용액은 상기 전극층의 두께의 일정 비율에 침투하여 상기 결합제의 일부를 용해시킨다. 상기 용제를 상기 피복 용액 층으로부터 제거하여 다공성 분리막 층을 침착시킨다. 상기 복합층은 중합체 중에 실질적으로 균질하게 분포된 무기 입자들을 포함하며 기공 용적 비율이 25% 이상이다. 상기 용제 접착제는 상기 다공성 전극층과 상기 다공성 복합층 사이의 계면에 형성된다. 다공성 또는 비다공성 분리막은 상기 다공성 복합층에 인접하게 제공된다.
- [0024] 상기 방법의 양태에서 피복 용액 중의 무기 입자들과 중합체의 중량비는 약 65:35 내지 약 45:55이다. 상기 피복 용액은 상기 전극층 두께의 90%까지 침투하고 분무 피복, 닥터 블레이딩, 슬롯 다이 피복(slot die coating), 그라비어 피복(gravure coating), 잉크 제트 인쇄, 스핀 피복, 침지 피복 및 스크린 인쇄로 이루어진 그룹으로부터 선택된 기술 또는 기타 기술들에 의해 수행될 수 있다. 상기 전극 표면의 분무 피복은 상기 전극의 표면 상의 복수의 피복 용액 층의 분무 피복을 포함할 수 있다. 본 발명의 추가 양태에 따라, 상기 피복된 층은 각각의 분무 피복 단계 사이에서 건조될 수 있다. 상기 용제의 제거는 상기 용제를 증발시키고/시키거나 상기 용제를 상기 중합체에 대해 비용제인 물질로 추출하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0025] 도면의 간단한 설명
- [0026] 본 발명은 하기 열거한 도면을 참조로 기술되며, 이는 예시용으로만 제공되며 본 발명을 제한할 의도는 없다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 하나 이상의 양태에 따르는 다공성 분리막을 포함하는 전기화학전지의 도식도이다.
- [0028] 도 2a는 본 발명의 하나 이상의 양태에 따르는 다공성 분리막을 포함하는 전기화학전지의 도식도이다.
- [0029] 도 2b는 본 발명의 하나 이상의 양태에 따르는 다공성 분리막을 포함하는 전기화학전지의 도식도이다.
- [0030] 도 3은 본 발명의 하나 이상의 양태에 따르는 스테킹된 전기화학전지를 도시한 횡단면도이다.
- [0031] 도 4는 분리막을 제조하기 위한 하나 이상의 양태에서 사용되는 분무 피복 공정의 흐름도이다.
- [0032] 도 5는 본 발명의 한 측면에 따르는 분리막 배열의 현미경 사진을 포함한다.
- [0033] 도 6은 본 발명의 한 측면에 따르는 시험 전지와 비교용 전지를 나타낸 온도 차트이다.
- [0034] 도 7은 본 발명의 한 측면에 따르는 시험 전지와 비교용 전지에 대한 방전 용량(mAh) 대 전력의 플롯이다
- [0035] 도 8은 본 발명의 한 측면에 따르는 시험 전지 및 비교용 전지에 대한 방전 용량(mWh) 대 전력의 플롯이다.
- [0036] 도 9는 본 발명의 한 측면에 따르는 시험 전지 및 비교용 전지에 대한 방전 용량(mAh) 대 사이클의 플롯이다.
- [0037] 도 10은 본 발명의 한 측면에 따르는 시험 전지 및 비교용 전지에 대한 방전 용량(mAh) 대 사이클의 플롯이다.

- [0038] 예시 양태의 상세한 설명
- [0039] 무기/유기 다공성 필름들은 전극 상에 피복되어 Li-이온 배터리에서 분리막으로 사용될 수 있다. 이들은 전지 비용을 현저하게 감소시키고 전지 안정성을 개선시키는 이들의 잠재력으로 인해 바람직할 수 있다. 무기 충전제 및 중합체 결합체의 복합물인 나노복합 분리막(NCS)은 본원에 참조로 인용되는, 각각 2007년 8월 21일 및 2008년 8월 21일자로 출원되고 발명의 명칭이 "전기화학전지용 분리막 및 이의 제조방법"인 미국 특허원 제 60/957,101호 및 제12/196,203호에 기술되어 있다. 상기 NCS는 실질적으로 무균열 필름 및 피복된 엷지를 통한 누출 전류를 감소시켜야 할 필요성을 제기하면서 다공성 막 대체용으로 고려되어 왔다. 현저한 진보가 이루어져 왔지만(이는 별도의 특허원의 주제이다), 또 다른 해법은 전극들 중의 하나 또는 둘 다에 상기 NCS 피복 기술을 시행하고 추가로 다공성 분리막을 사용하는 것이다. 상기 피복된 전극(들)과 다공성 또는 비다공성 분리막이 전기화학전지용으로 고안되었다. 예시되는 다공성 분리막은 미세다공성 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 필름을 포함한다. 상기 분리막은 다공성 대신 완전 치밀할 수 있으면서, 예를 들면, 폴리에틸렌 옥사이드를 포함할 수 있다. 상기 NCS 피복층은 애노드 또는 캐소드 상에서 사용될 수 있다.
- [0040] 캐소드 활성층(11), 캐소드 기판 또는 집전체(12), 애노드 활성층(13) 및 애노드 기판 또는 집전체(14)를 포함하는 예시 전기화학전지(10)을 도시한 도 1을 참조한다. 상기 캐소드 및/또는 애노드 활성층은 전형적으로 전극 활성 물질, 전도성 첨가제 및 중합체 결합체를 포함하는 다공성 입자상 복합체를 포함한다. NCS 층(15) 및 다공성 분리막(17)은 상기 전극층을 분리시킨다. NCS 층은 도 1에 도시한 바와 같은 단 하나의 전극 위에 제공될 수 있으며, 이는 동일하게 애노드 또는 캐소드일 수 있다. 대안으로, NCS 층(15 및 15')은 도 2a에 나타낸 바와 같이 양쪽 전극 위에 제공될 수 있다. 액체 전해질은 상기 NCS 층(15 및 15') 및 다공성 분리막(17)을 투과한다. 상기 집전체는 이의 각각의 전극층과 접촉하여 상기 전기화학전지의 충전 및 방전 사이클 동안 전류가 흐르게 한다. 상기 전지는 함께 스택되거나 와인딩되어 프리즘형 또는 나선상 권선형 배터리를 형성할 수 있다. 이러한 경우, 상기 전극은 양면이 전기활성층으로 피복될 수 있다. 도 2b는 캐소드(11) 위에만 NCS 층(15')을 보여준다.
- [0041] 상기 NCS의 중합체 결합체는 특정 배터리 시스템의 화학적 특성과 상용성인 중합체들로부터 선택된다. 상기 중합체는 전기 절연성이어야 하며, 전해질 용제 중에서의 용해도가 낮아야 하며, 상기 전지 중에서 화학적으로 및 전기화학적으로 안정해야 한다. 리튬 및 리튬 이온 배터리 시스템 뿐만 아니라 기타 배터리 시스템에서도 유용한 중합체들의 한 그룹은 스티렌 부타디엔 및 기타 스티렌계 중합체들과 같은 불소화 중합체 및 라텍스 중합체를 포함한다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체 조성물은 특정 유용성을 갖는 중합체들의 한 그룹이다. 다양한 상기 물질이 당분야에 공지되고 입수 가능하며, 이러한 물질들은 필수적으로 균질한 PVDF 뿐만 아니라 블렌드 및 공중합체를 포함할 수 있다. 한 특정 물질은 상표 쿠레하(Kureha) 7208하에 판매된 PVDF 물질이다. 기타 등가물 및 유사한 물질이 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 NCS의 무기 성분은 상기 막이 혼입되는 특정 배터리 시스템 및 화학적 특성과 상용성인 다양한 천연 및 인공 물질로부터 선택될 수 있다. 둘 이상의 적합한 무기 성분들의 혼합물은 고려된다. 상기 무기 성분은 세라믹 물질일 수 있다. 세라믹 물질 중의 한 특정한 그룹은 실리카를 포함하며, 폼드(fumed) 실리카가 사용될 수 있는 실리카의 한 특정한 형태이다. 폼드 실리카는 표면적이 높고, 일반적으로 고순도 실리카 물질이다. 폼드 실리카는 일반적으로 친수성이고, 대부분의 전해질 용제 및 다수의 극성 중합체에 의해 용이하게 습윤될 수 있다. 하나 이상의 양태에서 사용되는 물질은 표면적이 약 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 상기 입자들은 매우 작으며, 전형적으로 직경이 200nm 미만이고, 보다 전형적으로 약 10 내지 20nm, 예를 들면, 약 14nm이다. 하나 이상의 양태들에서, 상기 세라믹 물질은 입자 크기 분포가 좁고 실질적으로 구 형태인 폼드 실리카이다. 폼드 실리카는 사염화규소(SiCl_4)를 주의 깊게 제어 반응시켜 제조할 수 있으며, 이로써 고도로 제어가능하고 좁은 입자 크기 분포가 생성된다. 한 양태에서, 입자 크기가 약 14nm인 폼드 실리카가 사용될 수 있다.
- [0043] 예를 들면, 본원 명세서의 맥락에서 세라믹 물질인 것으로 고려되는 다면 올리고머성 실세세스퀴옥산(POSS)과 같은 기타 규소 화합물이 상기 막의 세라믹 성분으로서 사용될 수 있다. 기타 세라믹 물질은 천연 및 합성 제올라이트, 알루미늄나 등을 포함한다. 상기 세라믹 물질들은 단독으로 사용되거나 역시 균일하거나 혼합된 크기 및 형태로 배합해서 사용될 수 있다.
- [0044] 중합체 및 세라믹의 비율은 비교적 광범위하게 가변적일 수 있지만, 일부 양태에서 상기 세라믹 물질은 생성된 분리막의 주요 성분이다. 일부 경우, 세라믹 대 중합체의 비는, 중량 기준으로, 95:5 내지 40:60의 범위일 수 있다. 한 특정 경우, 상기 막은 중량 기준으로 약 65%의 폼드 실리카와 35%의 PVDF를 포함할 것이다. 상기 세라믹 물질 및 중합체는 용제 시스템에서 배합되어, 상기 용해된 중합체/용제 시스템 중에 균질한 분포의 세라믹

입자들을 형성한다. 상기 피복 용액 중의 중합체와 세라믹의 분포가 고도로 균질하면 상기 생성된 막 중의 중합체와 세라믹 물질의 분포가 고도로 균질하다.

- [0045] 상기 NCS 층(15)은 무기 나노입자들과 결합체를 포함한다. 상기 NCS 층은 전기화학적으로 안정한 중합체 매트릭스 중의 입자 크기가 1 μ m 미만인 전기화학적으로 안정한 무기 입자들을 포함할 수 있으며, 이점 기공 분포를 포함할 수 있고, 이때 제1의 보다 작은 크기의 기공은 상기 층 중에서 실질적으로 균질하게 분포하며, 하나 이상의 보다 큰 기공 크기는 상기 층 중에서 랜덤하게 분포한다. 상기 기공들의 치수는 나노미터 범위이다. 한 양태에서, 제1의 보다 작은 기공 크기는 약 5 내지 100nm의 범위이고, 보다 큰 기공 크기는 약 100 내지 500nm의 범위이다. 한 양태에서, 상기 입자들은 실질적으로 단분산성이며, 입자 크기가 약 10 내지 50nm의 범위이다. 상기 복합층은 기공 용적 분율이 25%를 초과할 수 있다. 상기 NCS 층의 결합체는, 한 양태에서, 무기/유기 복합 조성물의 5 내지 60%이다. 상기 복합층은 무기 입자들과 중합체 결합체를 약 95:5 내지 약 40:60의 무기 입자들:중합체의 중량 비로 포함할 수 있다.
- [0046] 한 양태에서, 폼드 실리카는 두 가지 용제의 혼합물 중의 중합체성 결합체와 함께 분산된다. 사용된 폼드 실리카는 일반적으로 표면적이 약 200m²/g인 친수성 실리카이다. 전형적으로, 상기 결합체는 쿠레하 7208과 같은 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)이다. 상기 분리막 중의 실리카 대 결합체의 정확한 비는 약 50:50 내지 약 95:5의 범위일 수 있다. 전형적인 제형은 약 65:35이다. 상기 용제 시스템은 NMP를 함유하는 2원 블렌드이다. 상기 공용제 및 고형분 부하량은 사용되는 피복 기술의 유형에 따라 가변적으로 선택한다. 예를 들면, 콤마 (comma) 및 다이-슬롯 피복시, 프로필 아세테이트 및 5 내지 10% 고체 용액이 사용되며; HVLP 또는 초음파 분무 피복시, 아세톤 및 약 2 내지 4% 고체 용액이 사용된다.
- [0047] 상기 다공성 분리막(17)은 통상 성형물, 직물, 부직물, 미세다공성 물질, 결합된 물질, 종이 또는 라미네이트로 분류되는 분리막 부류 중의 임의의 것이다. 이들 물질을 본 발명에 따라 분리막(17)으로서 작동시키려면, 이들은 전자 절연성이어야 하며 최소한의 이온 저항을 가져야 할 뿐만 아니라 전해질에 의해 용이하게 습윤되어야 한다. 상기 분리막(17)은 물리적 특성 및 기계적 특성이 균일해야 하고 기계적 안정성과 치수 안정성을 제공해야 할 뿐만 아니라 전지 환경 내에서 화학적 안정성과 전기화학적 안정성을 제공해야 한다.
- [0048] 예시되는 분리막은 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 또는 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 라미네이트로서 제조되는 기공이 50 내지 100Å을 초과하는 미세다공성 폴리올레핀 분리막이다. 부직 분리막은, 예를 들면, 시트 또는 매트 형태로 펼쳐져 마찰, 응집 및 점착 중의 하나 이상에 의해 서로 지지되는 섬유로부터 제조된 직물 제품을 포함한다.
- [0049] 예시 양태에서, 상기 미세다공성 또는 부직 분리막(17)은 두께가 9 내지 15 μ m의 범위이다. 이러한 두께는 일정 크기에 대해 용량을 최대화시키기 때문에 유리하다. Li-이온 배터리에 요구되는 기계적으로 견고한 속성을 갖기 위해 실질적으로 9 내지 15 μ m 범위의 미세다공성 또는 부직 분리막(17)을 사용하는 것이 기존에는 고려되지 않았다. 그러나, 본 발명의 한 측면은 이전에는 Li-이온 배터리 용도에 허용되지 않았던 두께를 갖는 얇은 다공성 분리막(17)을 사용하는 것이다. 상기 NCS(15)와 상술한 분리막(17)을 조합시키면 NCS만을 사용하는 경우 요구되었던 완전 비균열 NCS를 제공해야할 필요성이 경감된다.
- [0050] 또 다른 예시 양태에서, 비다공성 분리막(17)은 두께가 9 내지 15 μ m의 범위이다. Li-이온 배터리에 요구되는 기계적으로 견고한 속성을 갖기 위해 비다공성 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 치환된 폴리포스파젠 또는 유사한 이온 전도성 중합체 필름을 사용하는 것 또한 기존에는 고려되지 않았다. 그러나, 본 발명의 한 측면은 상기 NCS 층을 갖는 얇은 비다공성 분리막을 사용하는 것이다. 상기 NCS(15)와 상술한 분리막(17)을 조합시키면 NCS만을 사용하는 경우 요구되었던 완전 비균열 NCS를 제공해야할 필요성이 경감된다.
- [0051] 상기 NCS 층은 도 1, 도 2a 및 도 2b에 도시한 바와 같이 애노드, 캐소드 또는 이들 둘 다 일 수 있다. 본 발명의 한 측면은 전기화학적 전지 또는 배터리의 크기를 과도하게 증가시키지 않으면서 기계적으로 견고한 특징을 제공하는 것이다. 이는 상기 NSC 층(15)과 소정 범위의 두께를 갖는 다공성 또는 비다공성 분리막(17)의 조합물을 제공함으로써 달성된다. 상기 NSC 층(15)의 두께 범위는 약 2 내지 16 μ m이다. 마찬가지로, 추가의 NSC 층(15')이 제공되는 경우, 조합된 모든 NCS 층의 총 두께는 약 2 내지 16 μ m이다. 상기 다공성 또는 비다공성 분리막(17)은 두께가 약 9 내지 15 μ m의 범위이다.
- [0052] 상기 언급한 바와 같이, 상기 NSC 층(15)은 다공성 분리막(17)을 따라 캐소드 및 애노드 중의 단 하나에 제공될 수 있다. 이러한 배열이 적용되는 경우, NSC 층(15)과 다공성 분리막(17)의 합한 두께는 약 11 내지 25 μ m의 범위이고, 약 25 μ m보다 더 두꺼우면 안된다. 대안으로, NSC 층 둘 다(15 및 15')가 사용될 수 있으며, 하나는 캐

소드 상에 배치되고 나머지 하나는 대면하는 애노드 상에 배치되며, 상기 다공성 분리막(17)이 도 2a에 도시한 바와 같이 그 사이에 배치된다. 이러한 배열에서, 상기 다공성 또는 비다공성 분리막(15)에 추가해서, NSC 층들(15 및 15')의 합한 두께는 약 11 내지 25 μ m의 범위이다.

[0053] 본 발명의 양태는 NCS(15)와 특정하게 선택된 다공성 분리막(17)과의 상승작용적 조합을 제공하여 제조 적성 및 경제적 이점을 제공하는 것이다. 세라믹을 함유하는 분리막을 선행 기술에서 사용할 때는 균열로부터 보호하고 적절하게 밀봉하기 위해 고도의 주의를 필요로 했다. 이는 고가의 물질과 엄격한 품질 제어 과정의 사용을 필요로 하여, 파편을 증가시키고 생산량을 감소시키는 결과를 초래한다. 본 발명은 또한 선행 기술의 분리막 배열의 엄격한 품질 제어 요구 없이 약 25 μ m 이하의 두께로 제조될 수 있는 보다 저렴한 분리막(17) 및 NCS 층(15)을 사용할 수 있게 한다. 본 발명은 또한 상기 NCS(15)와 다공성 분리막(17)을 조합시킴으로써 텐드라이트 천공 및 단락에 대해 더 잘 보호한다.

[0054] 상기 NCS(15)와 분리막(17)을 조합함으로써, 완전 비균열 필름에 대한 의무/요구가 NCS 분리막만을 갖는 전지에 비해 경감된다. 비균열 피복은 두께가 두꺼울수록 어려워지기 때문에 요구되는 두께가 분리막(17)을 사용함으로써 얇아짐에 따라 피복 기술을 시행하는 것이 보다 용이하다. 애노드/캐소드 계면에서의 단락 또한 감소된다.

[0055] 전기화학전지 라미네이트를 제조하기 위해, 전극-피복된 집전체들과 분리막들이 스테킹되어 도 3(여기서, 유사한 구성 요소들은 유사하게 번호가 매겨 있다)에 도시한 바와 같은 스테킹된 어셈블리(90)를 제공할 수 있다. 따라서, 양면에 애노드층(13)을 갖는 집전체(14)는 본원에 기술된 바와 같이 한면에 침착된 NCS 층(15)을 가질 수 있다. 양면 위에 캐소드층(11)을 갖는 집전체(12)는 또한 NCS 층(15 및 15'), 및 본원에 기술된 바와 같이 침착된 다공성 또는 비다공성 분리막(17)(분리막 어셈블리 형성)을 가질 수 있다. 상기 스테킹된 어셈블리는 다양한 성분들을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 스택은 캐소드/분리막 어셈블리를 포함할 수 있으며, 이후 이는 애노드층들과 함께 스테킹되어 상기 스테킹된 어셈블리를 형성할 수 있다. 다른 양태에서, 애노드/분리막 어셈블리는 캐소드층과 조합하여 상기 스테킹된 어셈블리를 형성한다. 또 다른 양태에서, 캐소드/분리막 어셈블리 및 애노드/분리막 어셈블리가 사용된다. 이 경우, 상기 분리막 두께를 조절하여 애노드 어셈블리와 캐소드 어셈블리 둘 다를로부터 상기 분리막 어셈블리를 제공한다. 임의 개수의 캐소드층 및 애노드층이 상기 스택에 포함될 수 있다.

[0056] NCS 층을 도포하는 피복방법은 도 4를 참고로 하여 기술한다. 단계 200에서, 용제, 용제 가용성 또는 용제 혼화성 중합체 및 무기 입자들을 포함하는 피복 용액을 제조한다. 하나 이상의 양태에서, 상기 중합체, 액체 용제 및 무기 성분들을 초기 기간 동안 성분들이 완전히 습윤 및/또는 용해될 때까지 저전단하에 혼합한다. 상기 중합체 및 무기 성분을 우선 N-메틸 피롤리디논(NMP) 중에 혼합시켜 고도의 분산을 달성한다. 이어서, 제2 용제를 첨가한 후, 상기 혼합물을 목적하는 유동학적 특성이 수득될 때까지 고전단 혼합시킬 수 있다. 바람직한 슬러리는 대형 응집물을 함유하지 않으며, 정지시 중합체 영역과 무기 물질 영역을 분리하기 위해 신속하게 상 분리하지 않으며, 그 대신 잘 분산된 상태를 유지한다. 특정한 작동 모드 또는 이론에 결부되지 않지만, 상기 용제의 유동학적 특성은 입자 크기 분포 및 응집 거동 뿐만 아니라 총 입자 농도까지도 지시하는 것으로 사료된다. 형태가 복잡하고 비대칭일수록, 그리고 입자 개수가 많을수록, 용액의 점도가 증가하는 경향이 있다. 이러한 슬러리 특성은 상기 층의 최종 구조에서 일익을 담당할 수 있다.

[0057] 이후, 상기 피복 용액을, 단계 220에서 지시한 바와 같이, 전극 물질의 하나 이상의 표면 위에 피복한다. 상기 전극 위에 피복된 층의 두께는 상기 피복 용액의 특정 조성 및 상기 전기화학전지에서 바람직한 최종 두께에 따라 좌우될 것이다. 혼합된 세라믹 및 입자 조성물을 포함하는 조성물을 침착시킬 수만 있다면 기타 피복 기술이 본 발명의 하나 이상의 양태에 따라 사용될 수 있다. 예시되는 기술은 닥터 블레이딩, 롤 피복, 슬롯 다이 피복, 잉크 제트 인쇄, 스펀 피복 및 그라비아 피복, 스크린 인쇄, 침지 피복 또는 기타 피복방법을 포함한다. 피복은 전형적으로 복합 분리막층과 인접한 전극층 사이에 용제 접착제를 제공하는 조건하에 수행된다.

[0058] 하나 이상의 양태에서, 피복은 상기 어플리케이션 피복 용액의 하나 이상의 피복물을 상부에 분무시킴으로써 달성될 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막층은 약 3 내지 5개의 피복 단계로 도포될 수 있으며, 각각의 피복 단계는 총 분리막층 두께의 약 1/3 내지 1/5를 도포한다. 상기한 바와 같이, 다수회의 침착은 전극 다공층 내로의 용제 침투를 감소시키며 탈층 감소에 도움이 될 수 있다. 놀랍게도, 상기 분리막층의 다단계 도포는 최종층에 형성된 결함의 수를 현저하게 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 결함은 1 μ m를 초과하는 치수를 갖는 대형 기공, 또는 필름 내의 균열로서 정의된다. 상기 침착 단계는 유사한 두께의 층 도포를 요구하지 않는다. 따라서, 제1 피복 단계는 제1 두께의 층을 침착시킬 수 있고, 제2 단계는 제2의 상이한 두께를 침착시킬 수 있다. 그러나,

상술한 NCS 층(15)과 다공성 또는 비다공성 분리막(17)의 조합은 이러한 결합을 상쇄시킬 수 있는 상승작용을 일으키는 기계적 속성을 제공하며, 이로써 모든 가능한 결합을 바로잡는 데 통상 필요한 추가의 단계를 필요로 하지 않아 보다 효율적인 제조공정을 허용한다.

[0059] 상기 피복 단계에 이어서, 단계 230은 상기 용제가 상기 피복 혼합물로부터 제거되어 상기 전극 상에 중합체/세라믹 입자들의 다공성 고형체를 남긴 것을 설명한다. 상기 용제는 증발에 의해 제거될 수 있으며, 이러한 증발은 가열 및/또는 저압 조건을 사용하여 조장할 수 있다. 일부 경우, 상기 용제는 상기 중합체에 대해 비용제인 추출 용제를 사용함으로써 추출할 수 있다. 하나 이상의 양태에서, 상기 용제는 임의로 각각의 분무 피복 단계 후 제거되어, 분무 피복 단계가 여러 번 사용되는 경우 용제 제거 단계를 여러 번 수행할 수 있다.

[0060] 하나 이상의 양태에서, 상기 NCS의 중합체는 열가소성이며 유리 전이 온도(T_g)를 갖고, 용점(T_m)을 갖거나 갖지 않을 수 있다. 하나 이상의 양태에서, 상기 지지체 위에 층을 피복한 후, 상기 층은 경화에 의해 층 내의 응력이 감소되도록 처리된다. 상기 중합체들은 이들의 유리 전이 온도 또는 용점보다 높은 온도로 처리함으로써 경화되어 물리적 특성이 개질되거나 향상될 수 있다(단계 240). 경화는 당 분야에 공지된 바와 같이 가열에 의해 달성될 수 있다. 상기 건조 단계 및 경화 단계는 연속 단계로 수행될 수도 있고 연속 단계로 수행되지 않을 수도 있다. PVDF와 같은 열가소성 중합체의 경우, 경화는 상기 주요 중합체 T_m 을 초과하는 온도로 상기 복합체를 가열시킨 다음, 이를 냉각시킴으로써 수행한다. 다른 양태에서, 상기 층은 상기 중합체 결합체의 유리 전이 온도 또는 이보다 높은 온도에서 가열된다.

[0061] 다단계 피복 접근법은 분리막 필름에서 대형 균열의 개수를 줄이는 것으로 사료된다. 특정한 작동 모드 또는 이론에 결부되지는 않지만, 제2의 피복은 초기 피복에서 생성된 틈을 채워 어떠한 균열의 결함도 고칠 수 있다. 상기 다공성 또는 비다공성 분리막(17)은 상기 NCS 층(15)에 인접하게 배치된다(단계 242). 다공성 분리막은 잘 수립된 와인딩 기술을 사용하여 피복된 전극과 함께 와인딩되어 스택을 형성한다. 다공성 분리막을 갖는 전지에 대해 와인딩시의 변화는 요구되지 않는다. 비다공성 분리막이 상기 분리막 필름으로서 사용되는 경우, 통상적인 와인딩 과정이 사용될 수 있다.

[0062] 그럼에도 불구하고, 본원에서 기술되는 NCS 층(15)과 다공성 또는 비다공성 분리막(17)의 조합은 균열 허용도가 더 크면서 여전히 기계적 및 물리적으로 견고한 분리막 어셈블리를 제공한다. 예를 들면, NCS 층(15)만을 사용하는 경우 허용될 수 없었던 특정한 균열이 본원에서 기술되는 다공성 또는 비다공성 분리막(17)을 포함하는 조합으로 인해 허용되며, 이로써 선행 기술의 단점에 대해 효과적인 해결책이 제공된다.

[0063] 실시예 1. HVLP 분무를 사용한 피복

[0064] 30:70 NMP:아세톤 용제 혼합물 중의 3중량% 고형분 부하량은 우선 PVdF(쿠레하)와 폼드 실리카를 균질하게 혼합한 다음 아세톤을 첨가하고 케도형 혼합기를 사용하여 추가로 혼합함으로써 제조한다. 상기 분리막 전구체 슬러리는 분무 건을 사용한 일련의 통과로 애노드 또는 캐소드에 도포될 수 있다. 약 $20\mu\text{m}$ 의 두께가 3 내지 5회의 피복으로 달성될 수 있다. 이중 분리막 접근법의 경우, 예를 들면, 분리막과 NCS 둘 다 사용하는 경우, 2회의 통과를 통해 약 $10\mu\text{m}$ 만이 필요하다. 일단 목적하는 두께가 달성되면, 상기 전극은 1시간 동안 80°C 에서 진공 건조된 다음, 주변 압력에서 15분 동안 200°C 에서 경화된다.

[0065] 실시예 2. 콤팩트 피복을 사용한 피복

[0066] 공용제를 첨가하기 전 PVdF와 폼드 실리카를 동일하게 예비혼합시켜 제조한 전구체 슬러리는 고형분이 5 내지 10%이며, 상기 필름은 오버헤드 대류 없이 하부로부터 복사열을 사용하여 100°C 에서 건조시킨다.

[0067] 피복된 전극을 리튬 이온 전지에서 시험하면 잘 작용한다. NCS 분리막($20\mu\text{m}$)만을 혼합시킨 350mAh 프리즘형 전지는 제한된 사이클 수명과 rate 성능 시험 둘다에서 막 분리된 전지에 필적하게 작용한다. NCS 분리된 전지는 연장된 사이클 수명, 높은 전력, 및 수동 피복 시스템에 대한 우수한 재현성을 나타낸다.

[0068] 파우치 전지(pouch cell)로서 예시되는 이중 분리막 전지 설계는 하기 구성을 포함한다:

[0069] · 5μ NCS 피복된 흑연 애노드/셀가드 2320/M1 캐소드

[0070] · 5μ NCS 피복된 M1 캐소드/셀가드 2320/흑연 애노드

- [0071] · 셀가드 2320을 갖는 2 μ NCS 피복된 애노드 및 3 μ NCS 캐소드
- [0072] · 셀가드 M824를 갖는 10 μ NCS 피복된 애노드(12 μ 두께)
- [0073] · 셀가드 M825를 갖는 9 μ NCS 피복된 캐소드(16 μ 두께)
- [0074] · 미피복 흑연 애노드/셀가드 2320/미피복 M1 캐소드(기준)

[0075] NCS(15) 및 분리막(17)의 조합은 서로의 물리적 속성을 보충하는 NCS(15) 및 분리막(17)으로 인해 안전성을 증가시킨다. 도 5는 100% 충전 상태(SOC)로 충전된 다음, 뭉툭한 못(blunt nail)에 의해 관통되어 대규모 내부 단락이 야기된다. 전체 전지를 용융시키고 일체형 매스로 전환시킨다 - 기술된 샘플은 외부 전극으로부터 취하여 상기 전지로부터 와인딩 인출된다. 좌측 그림은 초기 상태의 NCS 미세구조의 주사 전자 현미경(SEM)을 나타낸다. 우측 그림은 상기 못에 의해 관통되어 180 $^{\circ}$ C를 초과하는 온도에 노출된 후 본 발명에 따르는 NCS 미세구조 배열의 SEM 이미지를 나타낸다. 상기 묘사되는 미세구조의 흐름/변화의 결여는 NCS 피복층과 다공성 분리막 배열에 의해 제공된 안전성 증가를 설명한다. 상기 NCS 중에 세라믹을 사용하면 폴리올레핀 다공성 분리막 또는 비다공성 폴리에틸렌 옥사이드 또는 기타 전도성 중합체 분리막을 보호하기 위한 추가층이 형성되며, 이러한 보호가 없으면 상기 분리막은 용융될 수 있다.

[0076] 도 6은 기준(baseline) 배열에 대해 상이한 전지 배열을 플롯팅한 그래프이다. 상기 "애노드 세미" 배열은 애노드 상에 배치된 NCS 층(15)을 포함하는 반면, 다공성 분리막(17)은 추가로 사용되는 NCS 층(15)에 인접한다. 이러한 배열의 예시 양태는 도 1에 나타내었다. "캐소드 세미" 배열은 캐소드(11) 상에 배치된 NCS 층(15')을 포함하는 반면, 다공성 분리막(17)은 도 2b에 나타낸 바와 같이 NCS 층(15')에 인접한다. "양쪽 세미" 배열은 도 2a에 나타낸 바와 같이 다공성 분리막(17)의 양면에 NCS 층(15 및 15')을 사용한다. "기준" 배열은 NCS 층을 사용하지 않는 대신, 애노드와 캐소드 사이에 표준 다공성 분리막만을 제공한다.

[0077] 각각의 상이한 배열, 예를 들면, 애노드 세미, 캐소드 세미, 양쪽 세미 및 기준 배열에 대해, 5개의 전지 1 내지 5를 100% SOC에서 뭉툭한 못 관통 시험을 수행하고, 상기 전지들의 최대 표면 온도를 기록한다. 각각의 그룹에서, 전지 "1"은 가장 좌측의 데이터 컬럼이고 전지 "5"는 가장 우측의 데이터 컬럼이다. "애노드 세미", "캐소드 세미" 및 "양쪽 세미" 배열 각각은 표준 "기준" 전지와 비교하는 경우 보다 낮은 평균 최대 표면 온도를 제공하므로, 본 발명의 NCS 및 다공성 분리막 배열에 의해 제공되는 안전성 개선을 나타낸다.

[0078] 도 7은 기준 1 및 기준 2 전지에 대해 "애노드 세미", "캐소드 세미" 및 "양쪽 세미"를 플롯팅한 그래프이다. 좌측 그래프는 20 μ m 다공성 분리막 및 NCS 피복층을 사용하는 경우 전지의 총 전력이 강하됨을 보여준다. 우측 차트는 활성 영역으로 표준화된 경우 상기 전력이 기준과 세미-NCS 전지 둘 다에서 동일하게 유지됨을 보여준다. 이러한 데이터는, NCS 층을 사용하는 긍정적인 유리한 측면이 매우 얇은 분리막이 사용되는 경우(예를 들면, 20 μ 미만의 폴리올레핀) 에너지 밀도의 견지에서 추가로 개선될 수 있음을 추가로 제한한다.

[0079] 도 8은 20 μ 다공성 분리막을 갖는 400mAh 프리즘형 10 μ NCS 전지를 사용하여 자동차 산업에서 사용되는 전력 시험인 고펠스 전력 특성화 시험(HPPC)의 결과를 나타낸다. 상기 NCS 데이터는 그래프 상의 상부 라인으로 나타낸다. 상기 NCS 전지는 기준 폴리올레핀 분리막 전지보다 고전력 방전에서 더 많은 에너지를 보유하며, 이는 10 μ NCS 층에 의해 형성된 층 분리막 두께의 추가의 10 μ 가 전력을 감소시키지 않음을 설명한다. 보다 얇은 다공성 분리막이 사용되는 경우, 상기 에너지/용적은 본 실시예에 비해 더 높다. 이러한 시험을 위해, 상기 NCS를 상기 캐소드 위에 배치되며, 10 μ m 두께의 분리막 두께를 갖고, 상술한 65:35 제형을 사용하였다.

[0080] 도 9는 NCS 층은 없지만 20 μ 두께의 분리막은 있는 기준 배열에 대해 20 μ m 두께의 분리막을 갖는 65:35 제형을 갖는 세미-NCS 또는 "캐소드 세미"를 사용하는 실온 고전력 사이클 시험(1.5C/-10C)으로부터의 데이터를 플롯팅한 그래프이다. 상기 데이터는 세미-NCS와 기준 둘 다에 대해 2개의 전지의 평균을 나타낸다. 상기 세미-NCS 데이터는 그래프 상에 약간 낮은 라인으로 나타낸다. 상기 전지는 +1.5C/-10C에서 사이클링된다. 평균적으로, 상기 세미-NCS 전지는 초기 용량의 80% 이하로 기준 전지에 비해 더 빨리 강하하지 않는다. 예를 들면, 상기 페이딩(fading)에 대해 동일한 기울기이다. 마찬가지로, DC 저항은 양쪽 전지에서 필적하는 것으로 밝혀졌다. 이는 사이클링 동안 고성능을 유지하면서 증가된 안전성 인자를 제공하는 본 발명의 능력을 나타낸다.

[0081] 도 10은 NCS 층이 없는 기준 배열에 대해 65:35 NCS 제형 10 μ 및 20 μ 다공성 분리막을 갖는 세미-NCS 배열을 사용하는 실온 저전력 사이클링 시험(1.5C/-2.5C)으로부터의 데이터를 플롯팅한 그래프이다. 상기 데이터는 세미-NCS와 기준 둘 다에 대해 2개의 전지의 평균을 나타낸다. 상기 캐소드-NCS 데이터는 그래프 상에 약간 낮은 라인으로 나타낸다. 상기 전지는 +1.5C/-2.5C에서 사이클링된다. 상기 세미-NCS 전지는 기준 전지에 비해 대

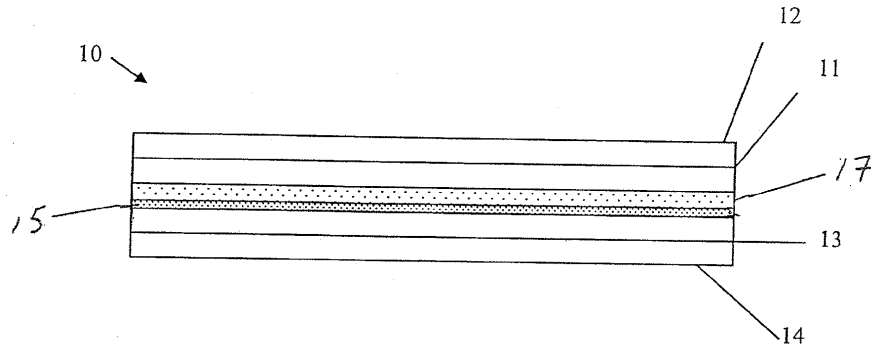
체로 더 빨리 페이딩되지만, 두 전지 모두 500사이클 후 초기 용량의 80%를 초과한다.

[0082]

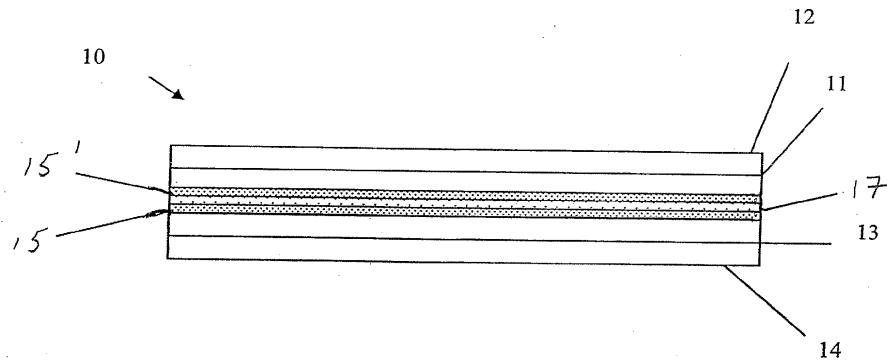
위에서 본 발명의 예시 양태들을 설명하였다. 본 발명의 기타 개질 및 변형은 본원에 제공된 교시를 토대로 당업자에게 용이하게 이해될 것이다. 상기 기재는 설명을 위함이지 본 발명을 실행시 이를 제한할 의도는 없다. 본 발명의 범위를 한정하는 것은 후술되는 특허청구범위이며, 여기에는 모든 등가물이 포함된다.

도면

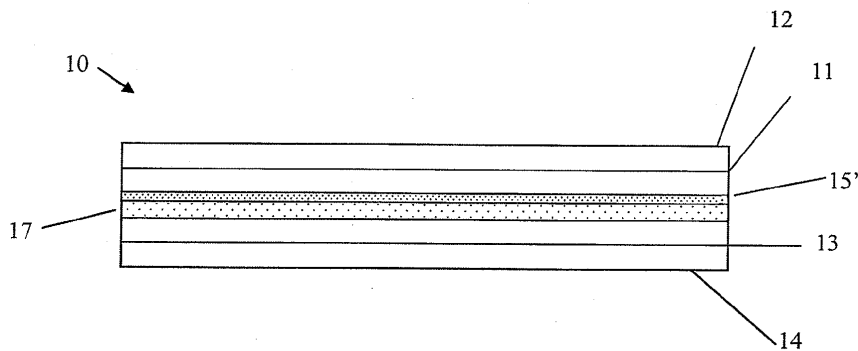
도면1



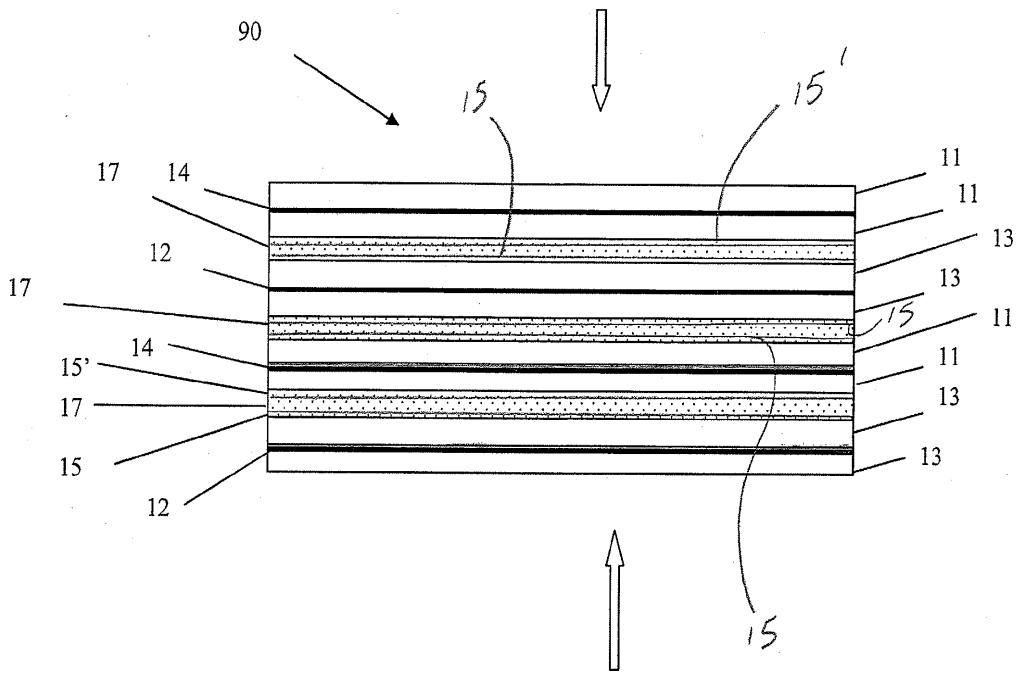
도면2a



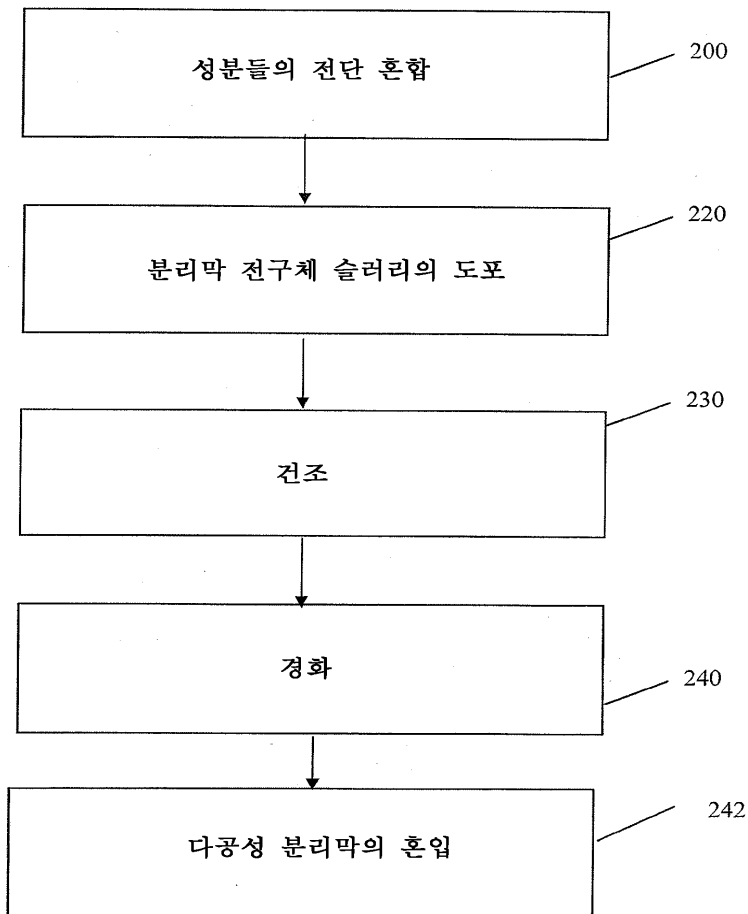
도면2b



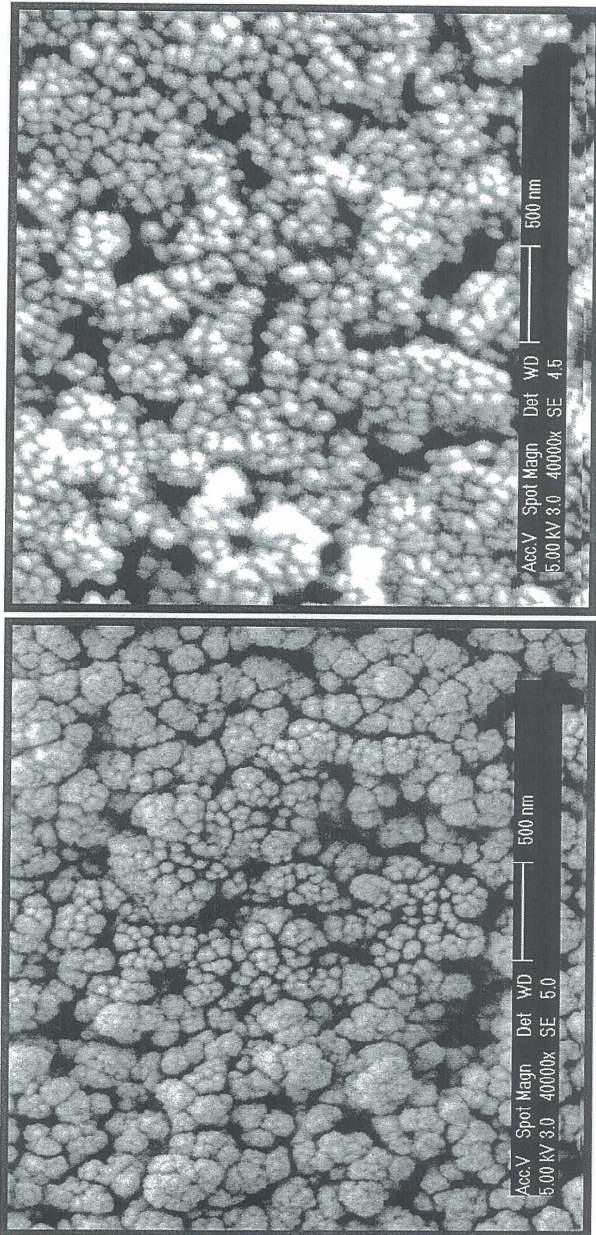
도면3



도면4

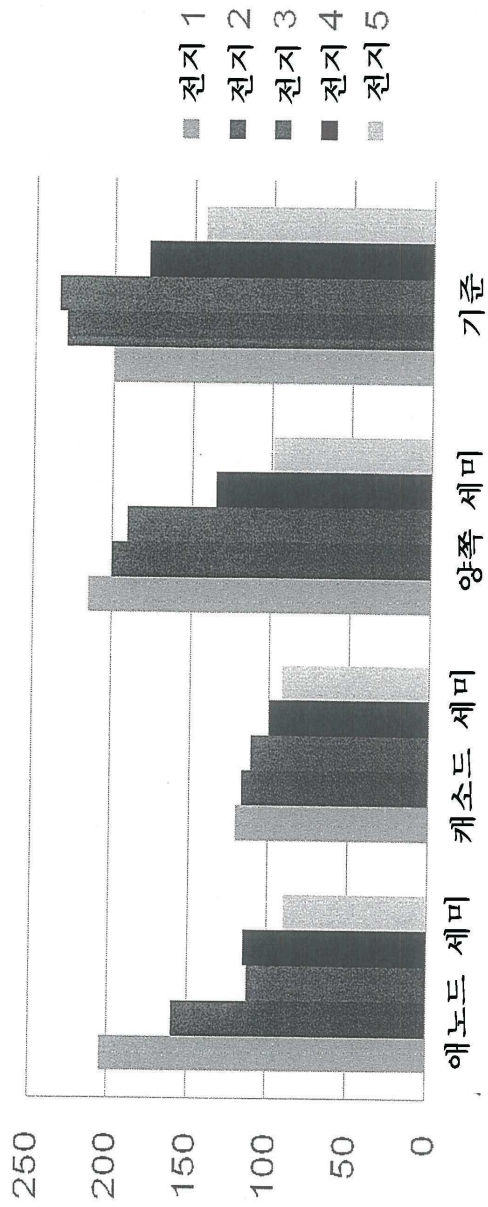


도면5

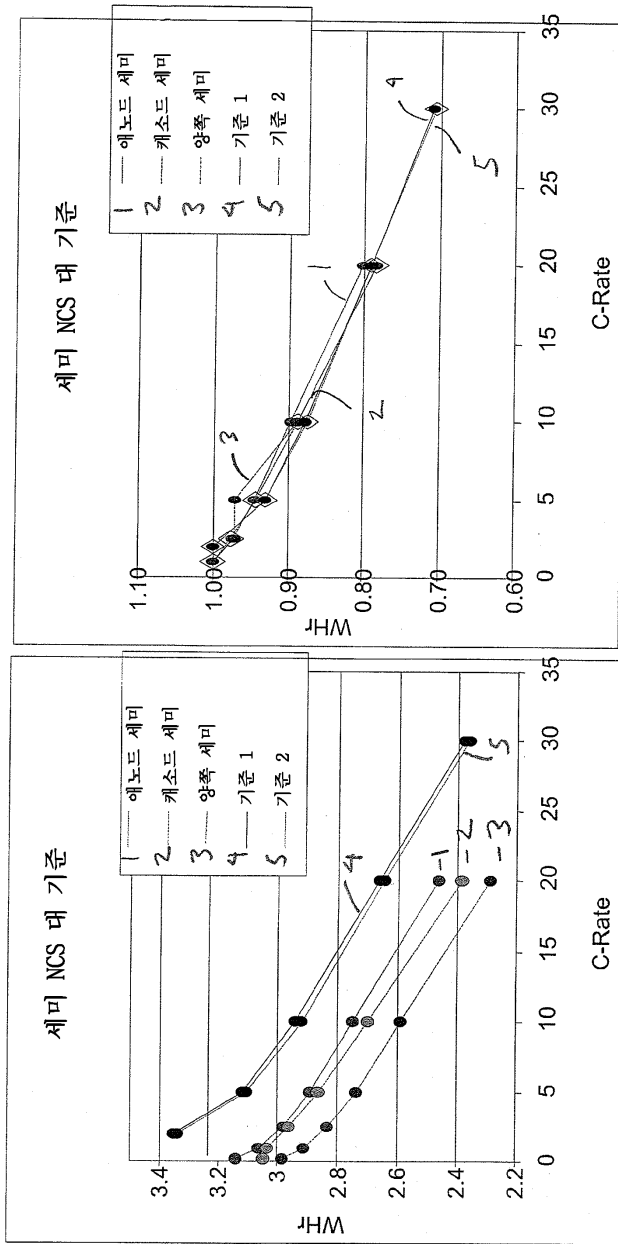


도면6

몽퉁한 못 관통
(표면에서의) 최대 전지 온도

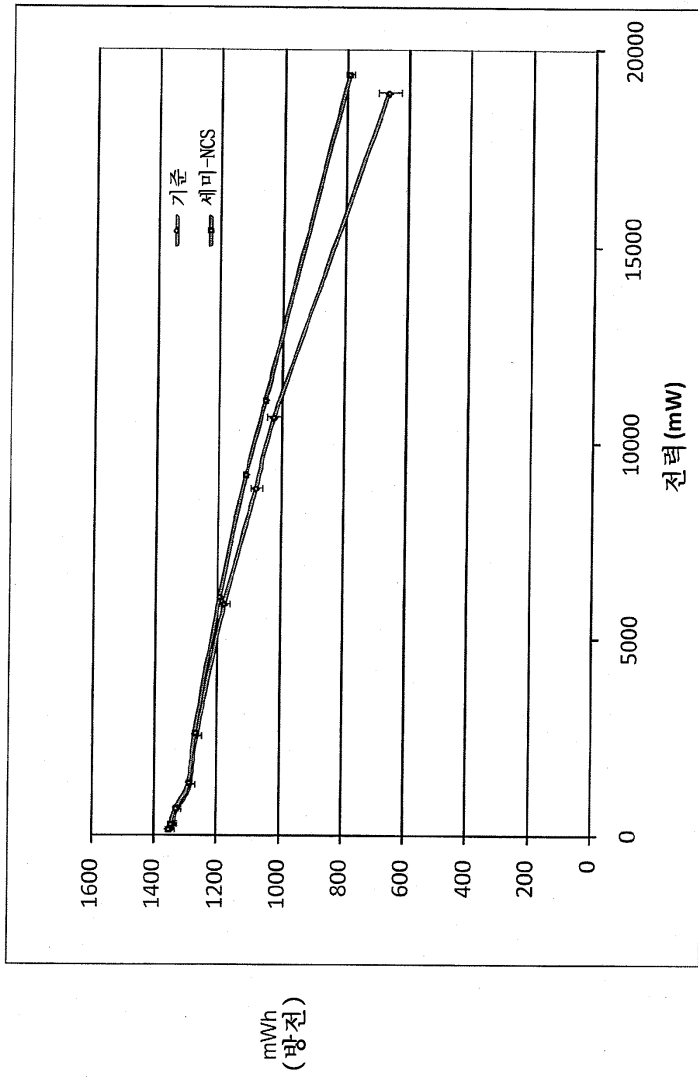


도면7

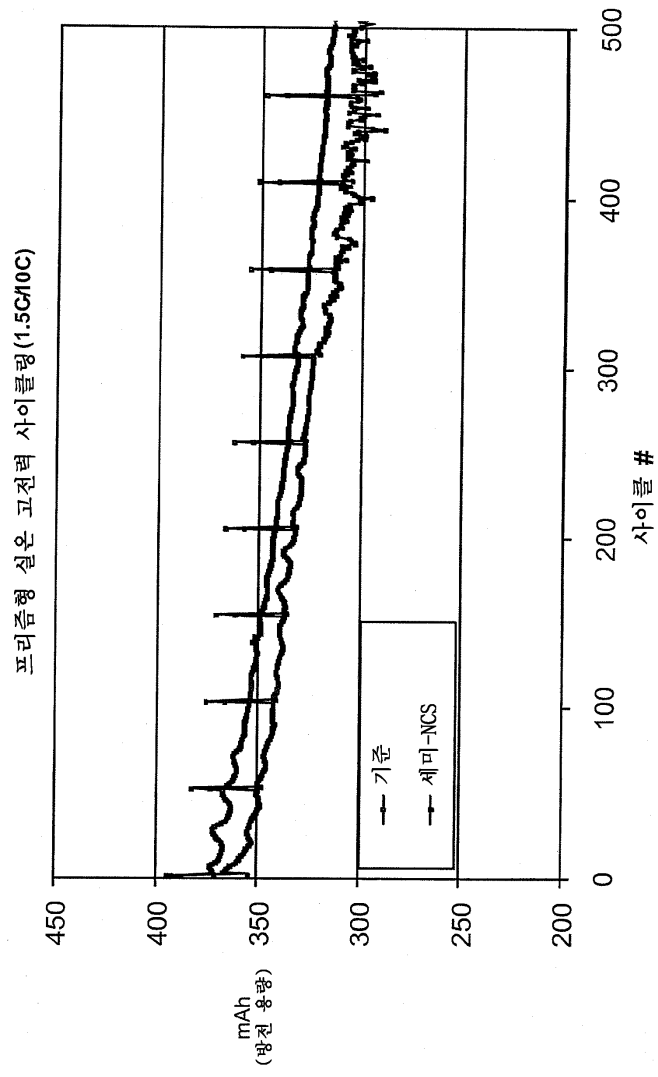


도면8

HPPC Rate 시험



도면9



도면10

평균 프리즘형 사이클 오버레이.
실은 저전력(1.5C/-2.5C) 사이클링

