

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 4/38

(11) 공개번호 특1998-073911
(43) 공개일자 1998년11월05일

(21) 출원번호	특1997-009505
(22) 출원일자	1997년03월20일
(71) 출원인	한국타이어제조 주식회사 홍건희
(72) 발명자	서울특별시 강남구 역삼동 647-15번지 현오영
	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 107-201 임형택
(74) 대리인	대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 108-101 이범일, 김윤배

심사청구 : 있음

(54) 단락방지용 절연층이 있는 리튬 폴리머 2차 전지

요약

본 발명은 단락방지용 절연층이 있는 전극으로 이루어진 리튬 폴리머 2차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 폴리머 2차 전지를 이루는 각각의 전극의 가장자리에 절연층을 만들어 적층함으로써 미세 단락을 최소화한 보다 안전한 리튬 폴리머 2차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따라 리튬 폴리머 2차 전지를 제조하는데 있어서 전극의 가장자리에 절연층을 만들어 미세 단락을 방지하여 보다 안전한 전지를 제조할 수 있고, 전지 성능의 안전성과 신뢰성이 크게 향상된 전지를 제조함으로써 리튬 폴리머 2차 전지의 실용화를 용이하게 할 수 있다.

대표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 절연층이 형성된 전극이 적층된 리튬 폴리머 2차 전지의 사시도이고,
도 2는 본 발명에 따른 가장자리에 절연층이 형성된 리튬 폴리머 2차 전지전극의 평면도이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1:집전체 2:양극
3:음극 4:폴리머 전해질
5:절연층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 절연층이 형성된 전극으로 이루어진 리튬 폴리머 2차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 폴리머 2차 전지를 이루는 각각의 전극의 가장자리에 절연층을 형성하여 적층함으로써 미세 단락이 방지되고 보다 안전한 리튬 폴리머 2차 전지에 관한 것이다.

최근 정보산업이 비약적으로 발전하여 모든 전자기기의 소형화, 경량화 및 박막화가 가능하게 됨에 따라 휴대가 가능하고, 에너지 밀도가 높은 2차 전지의 필요성이 크게 대두되고 있다.

휴대용 소형 전자기기에 많이 사용되고 있는 2차 전지로는 Ni-Cd, Ni-MH 전지 등이 있으나, 이들 전지의

작동 전압은 1.2V로 낮고, 무게가 무거워서 단위 무게당 에너지 밀도가 리튬 전지에 비해

$\frac{1}{2}$

내지

1 3

정도로 작다.

이와 비교하여, 리튬 2차 전지는 작동 전압이 3.6V, 에너지 밀도가 300Wh/L로 높기 때문에 다기능과 고용량의 전원이 필요한 소형 전자기기의 이동식 전원으로 매우 적합하다.

리튬 2차 전지는 사용하는 전해질에 따라 리튬이온 2차 전지와 리튬 폴리머 2차 전지로 구분된다.

리튬이온 2차 전지는 폴리올레핀계의 미세 다공막을 격리막으로 사용하여 양극과 음극을 절연시키고, 그 사이에 비수액체 전해질을 넣어 사용한다.

폴리올레핀계열의 다공성 격리막은 단일막, 이중막, 삼중막 등의 형태로 사용될 수 있다.

리튬이온 2차 전지는 양극, 격리막, 음극, 격리막을 차례로 쌓은 후 감아서 원통형으로 만든다. 이렇게 구성된 전극층을 원통형의 캔 전지에 넣어 원통형의 전지를 만들거나, 감긴 전지를 납작하게 만들어 각형의 전지캔에 넣어서 각형 전지를 제조한다.

리튬이온 2차 전지에서 사용하는 전지캔은 스테인레스, 강판 또는 알루미늄 등으로 제조되며, 전지조리체를 캔 내부에 넣고, 전지 내부의 공기를 진공으로 제거한 후, 액체 전해액을 넣는다. 필요에 따라, 원심분리기를 혼용하여 액체 전해액을 넣는 경우도 있다. 전해액 주입 과정은 리튬이온 2차 전지 제조과정중 시간소모가 가장 많은 공정이며 불량품이 발생하기 쉬운 공정이기도 하다.

전해액을 넣은 후 세이프티 벤트(safety vent)와 PTC가 설치된 캡을 사용하여 전지를 완전히 밀봉하여 제품을 만든다.

리튬이온 2차 전지의 액체 전해질로는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 유기용매에 알칼리염인 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등을 용해시킨 것을 사용한다.

리튬이온 2차 전지는 과충전으로 전압이 4.5V 정도로 상승하면 카보네이트 계통의 전해질이 분해되면서 이산화탄소나 일산화탄소 등의 가스가 방출되어 전지 내부의 압력을 상승시키고 폭발의 가능성이 있다. 또한 과방전이나 단락 등으로 인해서 과전류가 흐르면 전지 내부의 온도가 상승하고, 디에틸카보네이트나 디메틸카보네이트 등의 비점이 낮은 유기용매가 기체로 변환하여 전지 내부 압력의 상승과 리튬염의 분해된 HF 가스가 발생할 수 있다. 실제로, 리튬이온 2차 전지는 전지의 압력 상승과 전지에서의 발화로 인해 안전성 문제가 크게 거론된 적도 있다.

한편, 전극 제조시에는 활물질과 금속집전체 사이의 결합을 위해서 폴리비닐리덴 플루라이드(Polyvinylidene fluoride, 이하 PVDF라 함)나 합성체를 결합제로 사용하고 있다. 그러나 리튬이온 2차 전지에서 액체 전해질을 많이 사용하고 있기 때문에 극성을 띄고 있는 PVDF는 극성 유기 전해질에 쉽게 용해되어 용출되는 현상이 존재하여 사이클 수명이나 용량 감소 등의 원인이 될 수 있는 극부단락을 발생시킬 수 있다.

리튬 폴리머 2차 전지는 격리막 대신에 이온 전도성 고분자를 전해질로 사용하여 격리막 역할과 전해질 역할을 동시에 수행하게 하는 전지이다. 전극층을 원통형으로 감아서 제조하는 리튬이온 2차 전지에 비해 전극을 여러겹 겹쳐서 각형으로 제조한다. 리튬 폴리머 2차 전지는 격리막과 액체 전해액을 주입하는 공정이 필요없으므로 제조공정이 간단하고, 전해액의 누액과 폭발의 위험성이 적어도 리튬이온 2차 전지보다 발전된 차세대 전지이다.

리튬 폴리머 2차 전지는 양극 전극과 음극 전극을 제조한 후, 전극의 양면에 이온 전도성 고분자와 염, 전해액이 함유된 전해질을 코팅하여 리튬 이온 2차 전지와 같이 감아서 전지캔에 넣거나, 또는 양극, 전해질, 음극의 순서로 여러장을 적층하여 각형으로 제조된다. 적층된 전극은 금속화 폴리에틸렌주머니에 넣어 전공 밀봉기를 이용하여 밀봉하여 완제품으로 제조되는데, 안전을 위해서 배기장치나 기타 안전장치를 설치할 수도 있다.

리튬 폴리머 2차 전지는 원통형보다는 여러 장의 전극을 겹쳐서 제조하는 것이 제조 공정상 간편하고 폴리머 전지에 적합하다.

리튬 폴리머 2차 전지는 고분자 전해질에 전해액, 염 등이 함유될 뿐 별도의 액체 전해액을 넣을 필요가 없기 때문에 제조 시간이 단축되고 불량률이 크게 감소되며 누액의 문제나 폭발의 위험성이 거의 없다.

또한, 리튬 폴리머 2차 전지는 리튬이온 2차 전지에 비해 안정성이 크게 향상된 전지로서, 유기용매의 사용량이 리튬이온 2차 전지에 비해 훨씬 적고, 유기용매 자체도 폴리머 전해질 내부에 함침되어 액체 형태로는 존재하지 않는다. 따라서, 리튬이온 2차 전지에 비해 과충전, 과방전으로 인한 가스발생 확률이 대폭 감소되고 안전성도 크게 향상된다. 또한, 결합제 용출이 없으므로 집전체와 활물질 사이의 강한 결합으로 전도도 유지 및 사이클 수명이 리튬이온 2차 전지에 비해 뛰어나다.

그러나, 리튬 폴리머 2차 전지는 양극과 음극을 일정한 크기로 절단하고 여러장 겹쳐 각형으로 제조되는데, 이때 고분자 전해질로 코팅된 양극 또는 음극 전극의 가장자리는 눈에 띄지 않는 아주 작은 바늘 모양의 날카로운 부분이 존재하여 전극을 적층하면 이 부분에서 미세한 내부 단락이 발생하여 전지의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 특히, 가장자리는 고분자 전해질을 코팅할 때도 불규칙한 면이 안쪽보다 많이 때문에 골고루 코팅이 되지 않아 단락이 발생할 가능성이 높다. 또한 전극을 적층할 때 아래 위층의 전극이 조금이라도 벗어나게 되면 양극과 음극의 단락이 발생할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 리튬 폴리머 2차 전지가 여러 면에서 리튬이온 2차 전지보다 안전성이 뛰어나고 제조공정

도 간단하며 사이클 수명이 우수하지만, 상기한 바와 같이 제조공정에서 발생할 수 있는 단락 등의 종래 기술 상의 문제점을 해결하기 위하여 예의 연구한 결과, 각각의 전극 가장자리에 절연층을 코팅하여 적층함으로써 단락을 방지하고, 안정성이 향상된 전지를 제조할 수 있음을 알게 되어 본 발명에 이르게 되었다.

본 발명은 가장자리에 절연층이 형성된 전극으로 이루어진, 미세 단락을 방지하여 보다 안전한 리튬 폴리머 2차 전지를 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 리튬 폴리머 2차 전지에 있어서, 가장자리에 $50\mu\text{m}$ 이하의 두께와 5mm 이하의 넓이로 절연층이 형성되어 있는 전극을 적층하여 제조되는 절연층이 형성된 전극으로 이루어진 리튬 폴리머 2차 전지인 것이다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 의해, 리튬 폴리머 2차 전지는 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 등의 리튬 산화물을, 음극 활물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 탄소, 탄소섬유, 코크스 등을 사용할 수 있다.

양극 전극은 활물질과 아세틸렌블랙, 케천블랙, 흑연 등의 도전재, 결합재를 혼합하여 슬러리를 만들고, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 80 내지 $120\mu\text{m}$ 두께로 양면 코팅하고 건조하여 알맞은 크기로 절단하여 제조한다.

음극 전극은 흑연을 사용할 경우는 도전재가 필요없으나, 탄소 계통은 도전재를 반드시 첨가해야 하며, 결합재를 넣고 슬러리를 만든 후 10 내지 $12\mu\text{m}$ 두께에 동박에 코팅하여 양극과 비슷한 두께로 만들어 양극과 음극의 무게비는 대략 2:1이 되게 한다.

도 1에는 본 발명에 따른 가장자리에 절연층이 형성된 전극을 적층하여 제조된 리튬 폴리머 2차 전지를 예시하였다. 리튬 폴리머 2차 전지는 양극(2), 폴리머 전해질(4), 음극(3)의 순서로 반복하여 포개어진 집전체(1)로 이루어진다.

리튬 폴리머 2차 전지에서는 극성 유기용매인 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등에 이온 전도성이 있는 PEO , 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 고분자와 알칼리염인 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등을 용해시켜 직접 전극에 코팅하거나, 또는 알맞은 점도의 필름으로 제조하여 전해질로서 사용한다.

본 발명에 따르면, 리튬 폴리머 2차 전지를 제조하는데 있어서 전극에 고분자 전해질을 코팅한 후 건조하고 가장자리 부분에 얇은 절연용 종이를 대거나, 또는 리튬이온 2차 전지에 사용하는 미세 다공성 격리막을 두어 절연층을 형성시킨 후 전극을 적층하여 전지를 제조한다.

도 2는 본 발명에 따라 가장자리에 절연층(5)이 형성된 전극(2,3)을 나타낸 것이다.

또한, 본 발명에 따르면 전극을 고분자 전해질로 코팅하기 전에 실리콘 고무 접착제를 이용하여 얇게 가장자리를 코팅한다.

실리콘 고무는 금속이나 기타 다른 물질에 잘 입혀지기 때문에 전극에 아주 얇게 코팅하는 것이 가능하며 절연 효과가 뛰어나다. 고분자 전해질의 두께는 20 내지 $40\mu\text{m}$ 이며 실리콘을 절연 코팅하면 전해질층의 두께증가가 거의 없다. 또한 극성인 액체 전해액이나 고분자 전해질에 포함된 액체 전해질에서도 아주 안정하기 때문에 전지의 성능에는 전혀 영향을 미치지 않고 소기의 목적을 달성할 수 있다. 또한 고분자 전해질을 코팅하기 전에 가장자리를 처리하기 때문에 제조 방법이 간단하다.

실리콘 고무는 경화할 때 반드시 수분이 필요하기 때문에 전극의 활물질내에 포함된 미량의 수분이나 전해질 내에 함유된 수분을 제거하는 효과도 있다.

본 발명에 있어서는 전극의 가장자리에 상기한 실리콘 고무 대신 전해액에 안정한 EPDM(Ethylene propylene diene monomer), NBR(Nitrile butyl rubber), SBR(Styrene butadiene rubber) 등의 고무를 적절한 용매로 녹인 용액을 코팅할 수도 있다.

절연층의 두께는 전지 전체의 두께 증가를 최소로 할 수 있는 최대한 얇은 절연막이 바람직하며, 바람직하기로는 그 두께는 $50\mu\text{m}$ 이하이다.

절연층의 넓이는 전지의 용량에 영향을 주지 않기 위해서 작을수록 좋으나 최소한의 넓이는 필요하며, 바람직하기로는 5mm 이하이다.

본 발명에 따라 고분자 전해질이 코팅되는 전극의 가장자리에 폴리올레핀계 미세 다공막, 절연 종이, 실리콘 고무 및 전해액에 안정한 고무류로 절연층을 형성시킴으로써 리튬 폴리머 2차 전지의 제조과정에서 전극의 절단시 전극의 가장자리가 날카롭게 되어 전극을 적층하였을 때 발생할 수 있는 내부 단락과 이 부분의 고분자 전해질의 코팅이 불규칙하여 발생할 수 있는 단락을 방지할 수 있다.

[실시예]

이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

다음의 실시예 및 비교예에서는 양극 전극은 활물질로 LiMn_2O_4 , 도전재로는 아세틸렌 블랙, KS6(Timcal 상품명)등을 넣고, 결합제로 PVDF를 사용하여 슬러리를 만들어 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄박에 코팅하여 준비되었다.

음극은 탄소재료와 PVDF를 사용하여 $12\mu\text{m}$ 두께의 동박에 코팅하여 준비하였다.

전해질 은 PAN과, LiClO_4 를 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트를 넣어 충분히 혼합시키고, 120°C 에서 용해시켜 제조하였다.

미리 준비된 양극과 음극의 전극에 양면 코팅하여 원하는 용량에 맞게 전극의 수를 결정하여 전지를 제조하였다.

전지는 $7 \times 4.5\text{cm}^2$ 크기는 양극 11장, 음극 10장을 준비하여 용량 1000mAh 이상의 전지를 제조하였다.

실시예 1

전극을 고분자 전해질로 코팅한 후 폴리올레핀계의 다공막을 3mm 넓이로 절단하여 양극, 음극 교대로 가장자리에 대어 절연층을 형성하였다.

이렇게 절연층이 형성된 전극을 적층하여 리튬 폴리머 2차 전지 30개를 제조하였다.

그 결과, 단락의 발생은 없었으나 전지의 전체 두께가 절연층이 삽입된 수 만큼 증가되었다.

실시예 2

음극 전극의 가장자리 양면을 실리콘 고무로 약 3mm정도의 넓이로 코팅하여 경화시킨 후 고분자 전해질을 코팅하였다. 얻어진 음극 전극을 준비된 양극 전극과 적층하여 리튬 폴리머 2차 전지 30개를 제조하였다.

그 결과, 30개 모두 단락의 발생이 없었고 전체 전지의 두께 증가도 보이지 않았으며 0CV도 200mV이상이었다.

비교예

전극의 가장자리에 절연층을 형성하지 않고 고분자 전해질만 코팅하여 리튬 폴리머 2차 전지를 30개 제조하였다.

그 결과, 30개중 14개가 단락되어 전지 조립 직후의 0CV가 0V였으며, 나머지 중 5개가 가스의 발생으로 전지팩이 부풀었다.

발명의 효과

본 발명에 따라 리튬 폴리머 2차 전지를 제조하는데 있어서 전극의 가장자리에 절연층을 형성함으로써 미세 단락을 방지하여 보다 안전한 전지를 제조할 수 있고, 전지 성능의 안전성과 신뢰성이 크게 향상된 전지를 제조함으로써 리튬 폴리머 2차 전지의 실용화를 용이하게 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

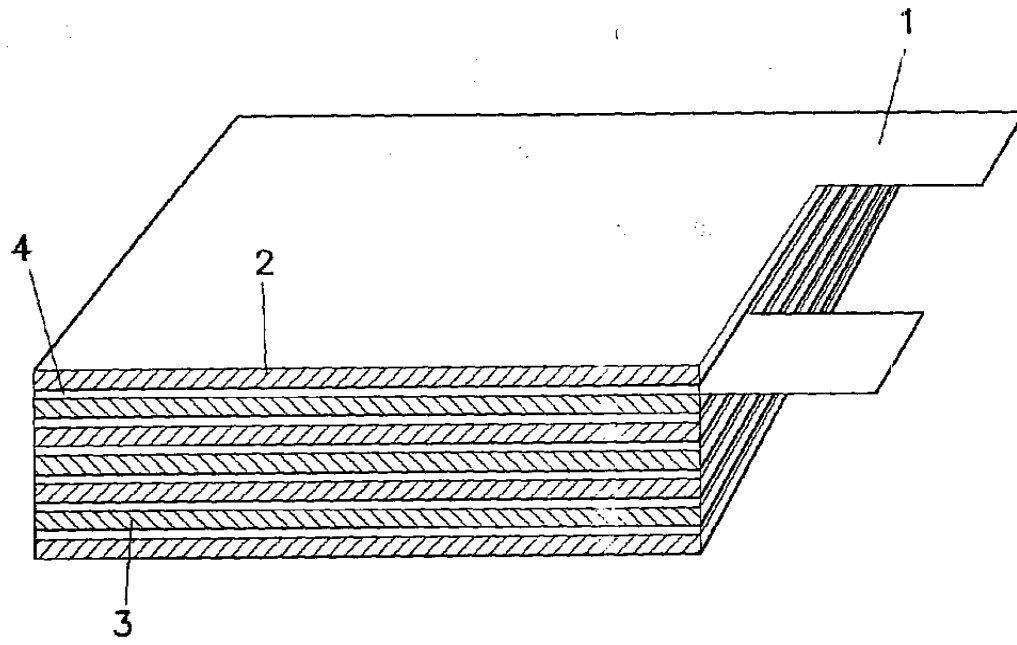
리튬 폴리머 2차 전지에 있어서, 가장자리에 $50\mu\text{m}$ 이하의 두께와 5mm 이하의 넓이로 절연층이 형성되어 있는 전극을 적층하여 제조되는 절연층이 형성된 전극으로 이루어진 리튬 폴리머 2차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 절연층이 절연용 종이, 폴리올레핀계의 미세다공막, 실리콘 고무 또는 EPDM, NBR, SBR 등의 고무용액으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 절연층이 형성된 전극으로 이루어진 리튬 폴리머 2차 전지.

도면

도면1



도면2

