

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 6/00

(11) 공개번호 특2000-0055680
(43) 공개일자 2000년09월 15일

(21) 출원번호	10-1999-0004434
(22) 출원일자	1999년02월09일
(71) 출원인	주식회사 엘지화학 성재갑
(72) 발명자	서울특별시 영등포구 여의도동 20번지 김형진
	대전광역시유성구도룡동381-4엘지아파트6동101호
	정재식
	경기도성남시분당구야탑동선경아파트109호601호
	유승일
	경상북도구미시원남동432-21호
(74) 대리인	김성기, 송병옥

심사청구 : 없음

(54) 온도 특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 전지 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 온도 특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 전지에 관한 것으로서, 특히 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머 재질의 전해질 및 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지에 관한 것이다.

본 발명은 중앙에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 음극 바인더를 포함하는 음극, 음극의 외부 양면에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 전해질과 전해질의 외부 양면에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 양극 바인더를 포함하는 양극이 위치하여 양극-전해질-음극-전해질-양극의 구조로 열접합된 라미네이트 전지 기재 및 전지 기재에 충전된 전해액을 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지 및 그의 제조 방법을 제공한다.

본 발명으로 제조되는 리튬 이온 폴리머 전지는 전해액에 함침하여도 안정하고 특히 디메틸카보네이트를 포함하는 전해액에 함침시켜도 용해되지 않는 우수한 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)를 기재로 하는 전해질과 전극 바인더를 포함하여 제조되므로 저온 및 고온에서의 온도 특성이 우수하며, 특히 고온 특성이 우수하여 60 °C에서 C rate 속도로 50 회 충방전 후의 용량이 초기 상온 용량의 92 %를 유지하는 우수한 특성을 나타내었다.

대표도

도4

색인어

리튬이온폴리머전지, 전해질, electrolyte, 폴리비닐리덴플루오라이드, 호모폴리머, PVdF, homopolymer, 디메틸카보네이트, 온도특성, 집전체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 집전체와 전극 필름을 상하에 히팅 롤이 설치된 라미네이트 접합기에서 열접합하여 전극을 제조하는 공정을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 음극 전극의 구조를 도식화한 것이다.

도 3은 본 발명의 양극 전극의 구조를 도식화한 것이다.

도 4는 본 발명의 리튬 이온 폴리머 전지 구조를 도식화한 것이다.

도 5는 본 발명의 리튬 이온 폴리머 전지를 60 °C에서 C 속도로 충방전한 전지 특성을 도식화한 것이다.

도면부호 1 은 전극 필름이며; 2 는 초벌 도포된 집전체이며; 3 은 히팅 롤이며; 4는 열접합 진행방향이며; 5는 열접합된 전극이며; 6은 초벌 도포된 동 집전체이며; 7은 음극 필름이며; 8은 초벌 도포된 알루미늄 집전체이며; 9는 양극 필름이며; 10은 전해질이며; 11은 열접합된 음극이며; 12는 열접합된 양극이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 온도 특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 전지에 관한 것으로서, 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머 재질의 전해질 및 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

일반적으로 휴대형 전자 기기에 사용되는 전지는 상온 특성뿐 아니라 사용 조건에 따라서 고온과 저온에서도 특성이 우수해야 한다. 휴대형 전자 기기에서 전지는 대부분 전자기기 내부에 들어 있거나 전자 기기에 부착되어 있다. 전자기기는 작동 중에 필연적으로 열을 발생하게 되어 온도가 올라가게 된다.

이렇게 전자 기기 내부의 온도가 상승되면 전지에 큰 영향을 미치게 된다. 특히 사용 전류가 많은 장비의 경우에는 전자기기 뿐 아니라 전지 자체에서도 흐르는 전류에 의해서 많은 열이 발생되어 온도가 상승되는데, 이것이 전지의 성능에 큰 영향을 미치고 있다고 보고되고 있다. 현재 노트북 컴퓨터의 경우에는 사용 전류량이 많아서 온도가 많이 상승되기 때문에 사용하는 전지에 제한이 되고 있다. 그러므로 고온에서 우수한 특성을 가진 전지의 개발이 절실히 요구되고 있다.

이러한 요구에 부응하는 전지는 전압이 높아서 전류량을 적게 할 수 있는 리튬 전지가 기존의 니카드 전지와 니켈 수소전지에 비해 우수하며, 리튬 전지 중에서는 전지 내에 전해액 양이 상대적으로 적은 폴리머 전지가 고온에서 안전하고 고온 특성도 우수하다.

본 발명에서는 이러한 요구에 부합하는 온도 특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 전지를 제공하는 것이다.

리튬 이온 폴리머 전지는 양극, 음극, 고분자 전해질 및 전해액로 구성되어 있다. 전극은 집전체와 전극 필름으로 구성되며, 전극 필름은 전극 활물질, 도전제와 전극 바인더로 구성되고, 전해질은 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)와 불활성 충전제로 구성되며, 전지에는 전해액이 함침되어 있다.

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)는 화학적, 전기화학적으로 안정하기 때문에 리튬 이온 전지의 전극 바인더와 리튬 이온 폴리머 전지의 전극 바인더와 전해질로 사용되고 있다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(이하 PVdF 라함)는 코폴리머(copolymer)와 호모폴리머(homopolymer)로 분류할 수 있는데, PVdF 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드(PVdF)와 육불화프로필렌(hexa fluoro propylene, HFP)이 공중합된 것으로서 리튬 이온 폴리머 전지에서 전해질 및 리튬 이온 전지의 전극 바인더로 사용하고 있고, PVdF 호모폴리머는 리튬 이온 전지에서 전극 바인더로 사용되고 있다.

전지의 온도 특성이 우수하려면 온도에 상관없이 높은 이온 전도도를 가지고, 전극에 안정한 전해액을 사용하여야 한다. 리튬이온 전지에서 사용하는 전해액으로 단독으로 이런 특성을 가진 것이 없기 때문에 혼합용매를 사용하고 있다.

전해액은 저온에서는 점도가 높아지게 되어 이온 전도도가 떨어지게 되는데, 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate)를 포함하는 전해액은 점도가 낮아서 저온에서도 이온 전도도가 우수하다.

그러나 우수한 온도 특성을 갖는 디메틸카보네이트(DMC)는 리튬 이온 폴리머 전지에 사용하는데 문제가 있다. 왜냐하면 리튬 이온 폴리머 전지에서는 PVdF 코폴리머를 사용하고 있는데, 이것은 디메틸카보네이트를 포함하는 전해액에 함침되면 전해액을 과량 흡수하게 되어 부풀어오르기 때문이다. 특히 전지의 온도가 40 °C 이상으로 올라가면 전해액 흡수량이 더욱 늘어나고 이로 인하여 전지가 팽창하게 되고 결국 전극과 전지의 구조가 깨지는 문제를 야기한다. 이 때문에 리튬 이온 폴리머 전지에서는 전해액 선정에 보다 큰 제한이 가해지게 된다.

다른 한편으로 전극은 활물질, 도전제와 이들의 지지체인 폴리머로 구성되어 있는데, 전극에 전해액이 들어가면 흡수하여 부풀어오르게 된다. 전극의 바인더가 부풀게 되면 활물질, 도전제, 폴리머 사이의 결합력이 약하게 되고, 거리가 멀어지게 된다. 이렇게 되면 전극의 부피가 증가할 뿐 아니라 전극의 전자 전도도가 급격히 떨어져 전지 성능이 치명적으로 나빠지게 된다.

바인더의 전해액에 대한 함침 부풀림 정도는 호모폴리머 보다는 코폴리머가 더 크기 때문에 전극의 바인더로는 호모폴리머가 유리하다. 특히 고온의 경우 코폴리머는 부풀림이 아주 크기 때문에 사용하기 곤란하다.

상기 문제점은 PVdF 코폴리머 기재를 PVdF 호모폴리머 기재로 바꾸면 해결된다. 왜냐하면 PVdF 호모폴리머는 디메틸카보네이트를 포함하는 대부분의 전해액에 안정하고, 특히 고온에서도 전극의 바인더가 안정하기 때문이다.

이에 대한 선행기술에는 츠시다(Tsuchida) 등이 발표한 문헌(Electrochimica Acta, Vol. 28, No. 5, pp 591-599, 1983 및 No. 6, 833-837, 1983)이 있다. 저분자량의 PVdF 호모폴리머를 사용하였는데, 제조 공정이 어렵고, 필름이 매우 불균일하며, 물리적 강도가 너무 약하기 때문에 PVdF 호모폴리머를 고분자 전해질에 적용하는 것은 불가능한 것으로 생각하였었다.

그 이후 츠시다 등은 PVdF 호모폴리머 대신에 PVdF-PTFE 코폴리머를 사용하여 고분자 전해질을 제조하였으나 역시 전해질 필름이 결정화되고 불균일하며, 물리적 강도가 약해서 전지에 적용하기가 부적절하였

다.

그 이후 미국의 벨코아(Bellicore)사의 미국 특허 제5,296,318호에 기재된 것으로서 PVdF를 사용한 혼성 폴리머 전해질(hybrid polymeric electrolyte)이 알려졌다. 그들은 PVdF 호모폴리머와 PVdF 코폴리머를 이용하여 실험하였으나 결과는 좋지 않았다.

또한 미국 특허 제5,418,091호에는 보다 우수한 성능의 전지 제조방법이 기재되어 있는데 폴리머는 PVdF 코폴리머를 사용한 것이다. 여기서는 가소제를 사용해서 전극과 전해질 필름을 만들고 열접합하여 전지를 제조한 후 추출 용매로 가소제를 추출하여 미세 기공을 만든 다음에 이 미세 기공에 전해액을 함침시켜 전지를 제작한 것이다. 즉 폴리머는 PVdF 코폴리머를 사용하고, 가소제로는 디부틸프탈레이트(DBP)를 사용하였으며, 필름의 기계적 강도를 높이기 위하여 불활성 충전제인 흙드 실리카(fumed silica)를 첨가하여 전해질 필름을 제조하였는데, 여러 온도에서 균일하고 기계적 강도가 우수하였으며, 이온 전도도가 상온에서 10^{-3} S/cm 이상으로 우수하다고 설명하고 있다.

그 이후에도 벨코아 사에서는 이 특허와 연결하여 미국 특허 제5,470,357호 등의 여러 특허를 출원하고 있는데 그 내용들은 이런 형태의 전해질을 이용하여 폴리머 전지에 적용한 것에 대하여 설명하고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 상기 선행기술들은 PVdF 호모폴리머 자체로 우수한 성능의 전해질을 제조하기가 불가능하여 폴리머를 PVdF 코폴리머로 대체하여 우수한 특성의 전해질과 전지를 제조한 것임을 알 수 있다. 그러나 PVdF 코폴리머는 저온에서 우수한 이온 전도도를 나타내는 디메틸카보네이트를 포함하는 전해액을 사용하지 못할 뿐아니라 고온에서는 여러 가지 문제점이 나타나고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

선행기술의 예에서는 PVdF 호모폴리머를 이용하여 혼합 용액을 제조하면 코팅과정에서 온도가 낮아지면 젤로 굳어서 필름을 제조하기 어려우며, 온도가 낮아지기 전에 필름을 제조하더라도 전해질에서 결정화가 일어나 리튬염이 분리되어 균일한 필름을 만들 수가 없었다. 온도특성이 우수한 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하기 위해서는 PVdF 호모폴리머를 이용해야하며, 이 경우 조성이 균일하고, 제조공정이 용이한 필름의 제조방법이 요구되는 것이다.

본 발명은 상기 선행기술들의 문제점과 요구조건들을 해결하고, 고온 특성이 우수하고 전해액 선택이 자유로운 PVdF 호모폴리머 기재의 전해질, 음극, 양극의 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2 차 전지 및 그의 제조방법을 제공하는 것이 목적이다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

본 발명은 PVdF 호모폴리머 기재의 전해질, 음극, 양극의 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2 차 전지의 제조방법을 제공한다.

상세하게 설명하면 본 발명은 도 2에 나타난 음극필름-동 집전체-음극필름의 라미네이션 접합체인 음극, 도 3에 나타난 양극필름-알루미늄 집전체-양극필름의 라미네이션 접합체인 양극과 전해질 필름 및 전해액으로 구성되는 리튬 이온 폴리머 전지의 제조 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 도 4에 나타난 것과 같은 양극-전해질-음극-전해질-양극의 형태를 갖는 라미네이션 접합체에 전해액이 함침된 리튬 이온 폴리머 전지의 제조 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 PVdF 호모폴리머의 용해도 특성을 이용하여 상온에서도 젤 상태로 굳지 않고 안정한 코팅 혼합 용액을 제조하고, 이 혼합 용액으로부터 필름을 제조하고, 이 필름으로부터 전지를 제조하여 이들로 부터 전해액을 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하는 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 PVdF 호모폴리머 기재의 전해질과 PVdF 호모폴리머 기재의 음극, 양극의 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 2 차 전지를 제공한다.

이러한 본 발명의 방법은 혼합 용액 제조시 용매 선정에 있어서 PVdF 호모폴리머에 대한 용매의 용해도를 반영하여 용해도가 높은 용매를 선정하고, 다른 면으로는 비등점이 낮은 용매를 선정하여 이 두 가지 용매를 혼합하여 혼합 용매로 상기 폴리머를 용해하므로써 각 용매의 특성을 살리는 시너지 효과를 이용하여 필요한 전해질 필름과 전극 필름을 제조하게 한 것이다.

이 방법으로 제조된 혼합 용액은 상온에서도 용해도가 높아서 안정하며, 코팅 후 필름의 건조온도가 낮아서 필름 제조가 용이할 뿐 아니라 필름내 가소제가 건조 과정에서 증발하는 것도 방지할 수 있었다. 또한 이렇게 만든 고분자 전해질 및 전극 바인더는 비결정성이며 매우 균일한 필름이고 기계적 강도가 우수하며 이온 전도도가 우수하다.

또한 이들 전해질과 전극 바인더와 전해액을 포함하여 제조된 리튬 이온 폴리머 전지는 저온 및 고온 특성이 모두 우수하다.

이를 위하여 본 발명은

- PVdF 호모폴리머 기재의 음극 바인더를 포함하는 음극을 제조하는 단계;
- PVdF 호모폴리머 기재의 양극 바인더를 포함하는 양극을 제조하는 단계;
- PVdF 호모폴리머 기재의 전해질 필름을 제조하는 단계;
- 음극의 외측 양면에 전해질 필름을 위치시키고 상하로 히팅 롤이 설치된

라미네이트 접합기에서 135~140 °C의 온도로 열접합하여 음극과 전해질

필름의 접합체를 제조하는 단계;

e) 음극과 전해질 필름의 접합체 양면에 양극을 위치시키고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이트 접합기에서 접합온도 135~150 °C로 열접합하여 전지 기재를 제조하는 단계;

f) 열접합된 전지 기재의 필름에 포함되어 있는 가스제를 용매 추출하여 전지 기재의 필름에 미세기공을 형성시켜서 미세기공이 형성된 열접합 전지 기재를 제조하는 단계;

g) 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스(glove box)에서 미세기공이 형성된 열접합 전지 기재를 전해액에 함침시켜서 주입함으로써 전지를 제조하는 단계; 및

h) 전해액이 함침된 전지를 포장팩으로 포장하고 실링(sealing)하는 단계를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지의 제조 방법을 제공한다.

상기 a) 단계의 음극은

i) PVdF 호모폴리머를 혼합 용매에 용해한 후 가스제, 도전성 카본 및 활물질을 용액에 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서 80~95 °C의 온도로 건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계; 및

iii) 전처리된 집전체의 외부 양면에 코팅 필름을 위치시키고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터 접합기에서 접합온도 140~160 °C로 열접합하여 음극을 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것이다.

상기 음극 제조방법의 i) 단계에 있어서, PVdF 호모폴리머의 분자량은 100,000~1,000,000의 것이며; 혼합용매는 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매, 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되며; 상기 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤 혼합 용매의 혼합 비율은 부피% 비로 5 : 95 ~ 50 : 50 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 부피%비로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 상기 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)의 아세톤 혼합 용매의 혼합 비율은 부피% 비로 5 : 95 ~ 40 : 60 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 부피%비로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 가스제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate), 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate)로 이루어진 군에서 선택되며; 활물질은 그라파이트(graphite), 하드카본인 코크(coke)로 이루어진 군에서 선택되며; 혼합 용액 조성비는 PVdF 호모폴리머 8~18 중량%, 가스제 10~26 중량%, 도전성 카본 3~7 중량%, 활물질 52~79 중량%이며, 혼합 용액의 고형분 농도는 35~65 중량%이 바람직하다.

상기 음극의 제조방법의 ii) 단계에 있어서 코팅 필름의 두께는 100~160 μm 가 바람직하다.

상기 음극의 제조방법의 iii) 단계에 있어서 전처리된 집전체는 구리 익스펜디드 메쉬(Cu expended mesh)이며, 전처리는 구리 메쉬를 아세톤으로 세척한후, 강산의 에칭 용액에 담지하여 표면을 산화시킨 후 증류수로 세척하고 건조하는 세척과 PVdF 호모폴리머 40~75 중량%, 가스제 10~30 중량%, 도전성 카본 5~30 중량%, 옥살산 0.5~3 중량%를 포함하는 조성의 고형분 농도가 0.5~5 중량%인 혼합 용액을 두께 10 μm 이하로, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하로 스프레이 코팅하고 100~250 °C의 온도로 열풍 건조하는 초벌 도포(primer coating)를 실시하는 방법이 바람직하다.

상기 b) 단계의 양극은

i) PVdF 호모폴리머를 혼합 용매에 용해한 후 가스제, 도전성 카본 및 활물질을 용액에 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서 85~95 °C의 온도로 건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계; 및

iii) 전처리된 집전체의 외부 양면에 코팅 필름을 위치시키고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터 접합기에서 접합온도 140~160 °C로 열접합하여 양극을 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된 것이다.

상기 양극의 제조방법의 i) 단계에 있어서, PVdF 호모폴리머의 분자량은 100,000~1,000,000의 것이며; 혼합용매는 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매, 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되며; 상기 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤 혼합 용매는 혼합 비율이 부피% 비로 5 : 95 ~ 50 : 50 이 바람직하며,

더욱 바람직하게는 부피%로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 상기 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)의 아세톤 혼합 용매의 혼합 비율이 부피%로 5 : 95 ~ 40 : 60 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 부피%로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 가소제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate), 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate)로 이루어진 군에서 선택되며; 활물질은 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂), 리튬망간옥사이드(LiMn₂O₄)로 이루어진 군에서 선택되며; 혼합 용액 조성비는 PVdF 호모폴리머 8~17 중량%, 가소제 10~25 중량%, 도전성 카본 5~12 중량%, 활물질 51~78 중량%이며, 혼합 용액의 고형분 농도는 35~65 중량%이 바람직하다.

상기 양극의 제조방법의 ii) 단계에 있어서 코팅 필름의 두께는 80~140 μm 가 바람직하다.

상기 양극의 제조방법의 iii) 단계에 있어서 전처리된 집전체는 알루미늄 익스펜디드 메쉬(Al expended mesh)이며, 전처리는 알루미늄 메쉬를 아세톤으로 세척한후, 강산의 에칭용액에 담지하여 표면의 산화물을 제거한 후 증류수로 세척하고 건조하는 세척과 PVdF 호모폴리머 40~75 중량%, 가소제 10~30 중량%, 도전성 카본 5~30 중량%를 포함하는 조성을 갖고 고형분 농도가 0.5~5 중량%인 혼합 용액을 두께 10 μm 이하로, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하로 스프레이 코팅하고 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열풍 건조하는 초벌도포(primer coating)를 실시하는 방법이 바람직하다.

상기 c) 단계의 전해질은

i) PVdF 호모폴리머를 혼합 용매에 용해한 후 가소제와 불활성 충전제를

그 용액에 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서

건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계;

를 포함하는 방법으로 제조된 것이다.

상기 전해질 제조방법의 i) 단계에 있어서, PVdF 호모폴리머의 분자량은 100,000~1,000,000의 것이며; 혼합용매는 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매, 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되며; 상기 디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤 혼합 용매는 혼합 비율이 부피%로 5 : 95 ~ 50 : 50 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 부피%로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 상기 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)의 아세톤 혼합 용매의 혼합 비율이 부피%로 5 : 95 ~ 40 : 60 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 부피%로 15 : 85 ~ 40 : 60 이며; 가소제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되며; 그 혼합량은 PVdF 호모폴리머 100 중량부에 대하여 75~120 중량부이며; 불활성 충전제는 흙드실리카(fumed silica), 알루미나, 제오라이트로 이루어진 군에서 선택되며, 그 혼합량은 PVdF 호모폴리머 100 중량부에 대하여 3~30 중량부이며, 불활성 충전제의 표면이 소수성기로 치환된 것이 더욱 바람직하다.

상기 전해질 제조방법의 ii) 단계에 있어서 코팅 필름의 두께는 20~50 μm 가 바람직하다.

상기 f) 단계의 용매 추출은 용매로서 디에틸에테르(diethyl ether)를 사용하며, 제조된 전지 기재를 용매에 넣고 30 분동안 추출한 후 다시 새로운 용매로 30 분 동안 추출한후 건조하는 방법이다.

상기 g) 단계의 전해액은 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 혼합액으로 이루어진 군에서 선택되며, 육불화인리튬(LiPF₆)염을 0.5~2 몰 포함한 것이다.

또한 본 발명은 중앙에 PVdF 호모폴리머 기재의 음극 바인더를 포함하는 라미네이트 음극이 위치하고, 그 음극 외부 양면에 PVdF 호모폴리머 기재의 전해질 필름이 각각 위치하고, 그 전해질의 외부 양면에 PVdF 호모폴리머 기재의 양극 바인더를 포함하는 라미네이트 양극이 위치되어 있는 전지 기재에 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 혼합액으로 이루어진 군에서 선택되며, 육불화인리튬(LiPF₆)염을 0.5~2 몰 포함한 전해액이 충전되어 있는 리튬 이온 폴리머 전지를 제공한다.

상기에서 음극은 내부에 동 집전체가 위치하고 그 외부 양면에 그라파이트 또는 하드카본인 활물질 68~88 중량%, 도전성 카본 5~12 중량% 및 PVdF 호모폴리머 8~21 중량 %를 포함하는 음극이 위치하여 열접합된 것이며, 양극은 내부에 알루미늄 집전체가 위치하고 그 외부 양면에 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂) 또는 리튬망간옥사이드(LiMn₂O₄)로 이루어진 군에서 선택되는 활물질 68~87 중량%, 도전성 카본 6~14 중량 % 및 PVdF 호모폴리머 7~21 중량%를 포함하는 양극이 위치하여 열접합된 것이다.

본 발명의 상기 목적과 본 발명의 특성 및 장점들은 이하의 상세한 설명으로부터 명백하게 된다.

본 발명은 PVdF 호모폴리머 기재의 전해질과 전극 바인더를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하는데 있어서 선행기술의 문제점들 해소하고자 하였다.

본 발명의 제조방법으로 제조된 리튬 이온 폴리머 전지의 특성을 파악한 결과 양극에서 활물질로 리튬코발트옥사이드를 사용하고, 음극에서 활물질로 그라파이트를 사용한 것은 전지의 내부 저항이 30~45 Ω/cm^2 수준이며, 싸이클 특성은 C/5 속도로 4.2~3.0 V의 범위로 100 회 충방전 후에 초기 용량의 92 %를 유지하였다. 음극에서 활물질로 하드 카본(coke)을 사용하고, 양극에서 활물질로 리튬망간옥사이드를 사용한 것은 내부 저항이 35~55 Ω/cm^2 로 높아 졌다.

그리고 음극에서 활물질로 하드카본을 사용하고, 양극에서 활물질로 리튬망간옥사이드를 사용한 것은 전

지의 사이클 특성이 C/5 속도로 4.5~2.5 V 범위에서 100회 충.방전 후에 초기 용량의 84 %를 유지하였다.

또한 전지의 온도 특성에서는 저온, 고온 특성이 모두 우수하였으며 특히 고온 특성이 우수하였다. 즉 60 °C에서 C rate 속도로 50 회 충방전 후 초기 상온 용량의 92 %를 유지하는 우수한 특성을 나타내었다.

본 발명은 이하의 실시예, 제조에 및 비교예에 의하여 더욱 구체적으로 설명하며, 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 본 발명이 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

본 발명의 실시예에서는 PVdF 호모폴리머는 비교적 분자량이 높은 PVdF 호모폴리머(Solef사 Solef 1015 또는 Elf Auto chem사 301F)를 선정하여 사용했으며, 가소제는 일반적인 디부틸프탈레이트(DBP)를 사용하였으며, 전해질의 충전제로는 표면이 소수성기로 치환되어 있는 흄드 실리카(Cabot사 TS-530 또는 Degusa사 Aerosil R202)를 사용한 예만을 기재하였다. 또한 불활성 충전제(inert filler) 및 전극 제조용 원료는 모두 사용 전에 진공 건조로에서 24 시간 이상 건조하여 함유 수분을 완전히 제거하고 사용하였다.

또한 반응 용기는 질소 가스로 밀폐되고 반응 온도를 일정하게 유지하기 위하여 오일중탕(oil bath)을 사용했고, 실험량이 500 ml 이상이 되면 교반기(Ika Mixer)를 사용하고, 완전히 밀폐되며 온도를 일정하게 유지되는 반응 용기를 사용하였고, 도포기(Coater)는 마티스(Mathis)사의 도포기(Lab dryer)를 사용하였다.

전해질 필름의 특성을 측정하기 위한 기기로서 전해질 필름의 크기 변화는 0.1 mm까지 정확히 측정할 수 있는 자를 사용하였고, 필름의 두께는 1 μm 까지 측정이 가능한 두께 측정기를 사용했다. 또한 이온 전도도 측정은 포텐시오미터(EG& G사의 Potentiometer Model 273)와 임피던스 분석기(Solartron SI 1260 Impedance Analyzer)를 이용하였다.

전극의 특성은 반쪽 전지 평가와 충방전 시험으로 확인하였고, 전지의 특성은 충방전 시험으로 하며, 싸이클릭 볼타 미터, 임피던스 분석기, 충방전 시험기를 사용하였다.

실시예 1

전해질 필름의 제조

밀폐 반응 용기에 PVdF 호모폴리머(solvey사 solef 1015) 9 g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 혼합비가 부피비로 25 : 75인 혼합 용매 100 ml에 넣어 주고 교반하면서 온도를 60 °C로 유지되게 하여 폴리머를 용매에 용해시켜서 투명한 용액을 제조한 후, 여기에 가소제로서 디부틸프탈레이트 10 g, 불활성 충전제로 흄드 실리카 1 g 첨가하고 상기 온도를 유지하면서 30~60 분 동안 더 교반하여 균일하게 분산된 투명한 용액을 얻고, 상기 온도를 그대로 유지하면서 반응 용기의 뚜껑을 열어서 상기 용액 내에 남아 있는 기포를 완전히 제거하여 혼합 용액을 제조하였다.

상기 기포가 제거된 용액을 도포기(coater)를 이용하여 실리콘으로 표면처리된 이형지 위에 코팅하여 도포하고, 이를 건조로에서 건조한 후 이형지를 제거하여 필름을 제조하였다. 여기에서 도포기(mathis사 lab dryer)는 도포기의 좌우측에 마이크로 두께 측정기(micro thickness meter)를 이용하여 두께가 일정하게 되도록 조절하였고, 도포는 필름에 핀홀(pin hole)이 발생되지 않도록 하면서 0.5~1 m/min의 도포 속도로 건조 후의 도막 두께를 40 μm 가 되도록 도포하였다.

음극 필름의 제조

밀폐 반응 용기에 PVdF 호모폴리머(solvey사 solef 1015) 10 g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 혼합비가 부피비로 25 : 75인 혼합 용매 100 ml에 넣어 주고 교반하면서 온도를 60 °C로 유지되게 하여 폴리머를 용매에 용해시켜서 투명한 용액을 제조한 후, 여기에 가소제 디부틸프탈레이트 16 g, 도전성 카본(super-P) 2.5 g 첨가하여 분산시키고, 계속하여 활물질로 그래파이트(오사카가스사 제조 MCMB 10-28) 40 g을 5 g씩 나누어 5 분 간격으로 첨가하고 상기 온도를 유지하면서 30~60 분 동안 더 교반하여 균일하게 분산된 혼합 용액을 제조하였다.

상기 기포가 제거된 용액을 도포기(coater)를 이용하여 실리콘으로 표면처리된 이형지 위에 코팅하고, 이를 건조로에서 건조한 후 이형지를 제거하여 필름을 제조하였다. 여기에서 도포기(mathis사 lab dryer)는 도포기의 좌우측에 마이크로 두께 측정기(micro thickness meter)를 이용하여 두께가 일정하게 되도록 조절하였고, 도포는 필름에 핀홀(pin hole)이 발생되지 않도록 하면서 0.5~1 m/min의 도포 속도로 건조 후의 도막 두께는 120 μm 가 되도록 도포하였다.

제조된 음극 필름을 평가하기 위하여 전해질 필름에서와 같이 가소제를 용매 디에틸에테르로 추출하고, 전해액에 함침시켜 전해액 함침량, 함침후 필름의 크기를 측정하였다. 시험 결과 전해액 함침량은 150~180 %를 나타내었고, 필름의 크기 복원력인 함침후 필름의 크기는 99~100 %를 나타내었다.

양극 필름의 제조

밀폐 반응 용기에 PVdF 호모폴리머(solvey사 solef 1015) 10 g을 디메틸아세트아마이드와 아세톤의 혼합비가 부피비로 25 : 75인 혼합 용매 100 ml에 넣어 주고 교반하면서 온도를 60 °C로 유지되게 하여 폴리머를 용매에 용해시켜서 투명한 용액을 제조한 후, 여기에 가소제 디부틸프탈레이트 14 g, 도전성 카본(super-P) 5.5 g 첨가하여 분산시키고, 계속하여 활물질로 평균 입자 크기가 10 μm 인 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂) 40 g을 5 g씩 나누어 5 분 간격으로 첨가하고 상기 온도를 유지하면서 30~60 분 동안 더 교반하여 균일하게 분산된 혼합 용액을 제조하였다.

상기 기포가 제거된 용액을 도포기(coater)를 이용하여 실리콘으로 표면처리된 이형지 위에 코팅하여 도포하고, 이를 건조로에서 건조한 후 이형지를 제거하여 필름을 제조하였다. 여기에서 도포기(mathis사 lab dryer)는 도포기의 좌우측에 마이크로 두께 측정기(micro thickness meter)를 이용하여 두께가 일정하게 되도록 조절하였고, 도포는 필름에 핀홀(pin hole)이 발생되지 않도록 하면서 0.5~1 m/min의 도포

속도로 건조 후의 도막 두께는 85~90 μm 가 되도록 도포하였다.

제조된 양극 필름을 평가하기 위하여 전해질 필름에서와 같이 가소제를 용매 디에틸에테르로 추출하고, 전해액에 함침시켜 전해액 함침량, 함침후 필름의 크기를 측정하였다. 시험 결과 전해액 함침량은 130~160 %를 나타내었고, 필름의 크기 복원력인 함침후 필름의 크기는 모두 100 %를 나타내었다.

집전체 전처리

음극용 집전체는 구리 익스펜디드 메쉬(Cu Expanded Mesh)를, 양극 집전체는 알루미늄 익스펜디드 메쉬(Al Expanded Mesh)를 각각의 음극 필름, 양극 필름과 잘 접착되게 하기 위하여 세척 및 초벌도포(primer coating) 한다.

세척은 각 집전체를 아세톤으로 세척하여 표면에 흡착되어 있는 유기물을 제거한 후에 강산의 에칭 용액에 담지하여 표면을 산화시키고 바로 순수로 여러 번 세척해서 산을 완전히 제거하고 건조한다.

초벌도포는 조성이 도전성 카본(Super-P) 15 중량%, 바인더 폴리머로 PVdF 호모폴리머(Autochem사 제조 Kynar 761) 60 중량%, 가소제로 디부틸프탈레이트 (DBP) 25 중량%이고, 고형분 농도가 0.1~5 중량%인 혼합 용액을 상기 세척된 집전체에 코팅 두께가 5 μm 이하로 스프레이 코팅하고 열풍식 건조기에서 건조온도 240~250 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조하였다.

음극 집전체는 상기 혼합 용액에 유기 약산인 옥살산(oxalic acid)를 1~3% 더 첨가하여 스프레이 코팅하였다.

음극 제조

상기 구리 익스펜디드 메쉬(Cu expanded mesh)에 세척 및 초벌도포(primer coating) 전처리한 집전체에 상기에서 제조된 음극 필름을 음극필름-동 집전체-음극 필름의 라미네이트 형태로 열접합하였다. 열접합 장치는 온도와 압력이 일정하게 조절 가능하고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터이다. 음극 접합시 전처리 된 집전체를 사이에 두고 음극 필름을 양쪽에 두어 한꺼번에 동시에 접합되게 하였다. 접합 온도는 145~155 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온되게 조절하였다. 접합시 온도를 더 높게하거나 압력을 높게하면 전극 형태가 찌그러 지기 때문에 일정하게 조절하면서 접합하였다.

이렇게 하여 만든 접합 전극인 음극은 접합이 우수하였고 전극의 비저항도 낮았다. 접합 음극은 반전지 실험으로 음극의 전지화학적 특성을 평가하였다.

양극 제조

상기 알루미늄 익스펜디드 메쉬(Al expanded mesh)에 세척 및 초벌도포(primer coating)로 전처리한 집전체에 상기에서 제조된 양극 필름을 양극필름-알루미늄 집전체-양극 필름의 라미네이트 형태로 열접합하였다. 열접합 장치는 음극 제조와 같은 온도와 압력이 일정하게 조절 가능하고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터이다. 양극 접합시 전처리된 집전체를 사이에 두고 양극 필름을 양쪽에 두어 한꺼번에 동시에 접합되도록 하였다. 접합온도는 145~155 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온되게 조절하였다. 접합시 온도를 더 높게하거나 압력을 높게하면 전극 형태가 찌그러지기 때문에 일정하게 조절하면서 접합하였다.

이렇게 하여 만든 접합 전극인 양극은 접합이 우수하였고 전극의 비저항도 낮았다. 접합 양극은 반전지 실험으로 양극의 전지화학적 특성을 평가하였다.

음극과 전해질 필름의 접합

상기에서 제조된 음극과 40 μm 의 전해질 필름을 전해질 필름-음극-전해질 필름의 라미네이트 형태로 열접합하였다.

열접합 장치는 음극 제조와 같이 온도와 압력이 일정하게 조절 가능하고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터이다.

상기 음극을 사이에 두고 전해질 필름을 양쪽에 두어 한꺼번에 동시에 접합되도록 하였다. 접합이 잘 되면 전해질 필름이 용해되어 투명하게 되며, 온도를 적정치 이상으로 올리거나 압력을 많이 주면 필름이 약해져 내부 단락의 원인이 되므로 접합온도는 130~140 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온되게 조절하고 압력을 일정하게 하였다.

전지 접합

상기에서 제조된 음극과 전해질 필름 접합체와 상기 양극을 양극-음극, 전해질 접합체-양극의 라미네이트 형태로 열접합하여 전지 기재를 제조하였다.

열접합 장치는 음극 제조와 같은 온도와 압력이 일정하게 조절 가능하고 상하로 히팅 롤이 설치되어 있는 라미네이터이다.

상기 음극과 전해질 필름 접합체를 사이에 두고 양극을 양쪽에 두어 한꺼번에 동시에 접합되도록 하였다. 접합온도는 135~150 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온되게 조절하고 압력을 일정하게 하였다.

용매 추출

상기에서 제조된 전지 기재에 용매로 디에틸에테르를 사용하여 전지 기재의 필름들이 포함하고 있는 가소제를 추출하여 필름에 미세기공이 형성되도록 하였다. 이러한 추출은 상기 전지 기재를 추출 용매에 넣고 30분간 추출하고 다시 30분간 새로운 추출용매에 넣어 완전히 추출하고 상온 진공의 조건에서 15 분동안 건조하였다.

전해액 함침

상기 가소제 추출에 의해 미세기공이 형성된 전지 기재를 내부가 아르곤 가스로 충전되어 있는 글로브 박

스에서 1 몰의 육불화인리튬(LiPF₆)염을 포함한 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합 전해액과 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트 및 디메틸카보네이트 혼합 전해액 속에 1 시간 동안 함침시키서 전지를 제조하였다.

포 장

상기에서 제조된 전지를 전지 포장팩으로 실링(sealing)하여 최종적으로 사용될 수 있는 전지를 제조하였다.

이렇게 제조된 전지의 성능은 임피던스 분석기를 이용하여 전지의 내부 저항을 측정하고, 총방전 시험기를 이용하여 전지의 온도 특성, 속도 특성 및 수명 특성을 측정하였다.

전지의 내부 저항은 전지 제조 후 포장지에 실링(sealing)하여 2 시간 경과 후에 측정하였으며, 수명 특성은 전지 평가의 표준 방법을 이용하여 C/5 속도로 4.2~3.0 V 까지 상온에서 총방전하여 50 회에서의 용량을 초기의 용량과 비교하였다. 속도 특성은 C 속도를 변환하면서 방전하여 용량을 C/5 속도에서의 용량과 비교하였다.

온도 특성은 고온 특성의 경우 C/5 속도로 상온에서 충전하고 60 °C에서 방전하여 용량을 상온 C/5 속도에서의 용량과 비교하고, 저온 특성의 경우 C/5 속도로 상온에서 충전하고 저온에서 1/10C 속도로 방전하여 용량을 상온 C/5 속도에서의 용량과 비교하였다. 그 결과는 표 1에 기재하였다.

또한 고온 특성이 우수하였는데 60 °C에서 C rate로 총방전을 수행해도 50회후 용량이 초기 용량의 92 %를 유지하는 우수한 특성을 나타내었다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

실시에 2

양극 필름의 제조에 있어서 활물질을 리튬망간옥사이드로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

이렇게 제조된 전지의 성능은 실시예 1에서와 같이 임피던스 분석기를 이용하여 전지의 내부 저항을 측정하고, 총방전 시험기를 이용하여 전지의 온도 특성, 속도 특성 및 수명 특성을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 기재하였다.

실시에 3

음극 필름의 제조에 있어서 활물질을 하드 카본으로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

이렇게 제조된 전지의 성능은 실시예 1에서와 같이 임피던스 분석기를 이용하여 전지의 내부 저항을 측정하고, 총방전 시험기를 이용하여 전지의 온도 특성, 속도 특성 및 수명 특성을 측정하였다. 그 결과는 표 1에 기재하였다.

실시에 4

음극 필름의 제조에 있어서 활물질을 하드 카본으로 변경하고, 양극 필름의 제조에 있어서 활물질을 리튬망간옥사이드로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

이렇게 제조된 전지의 성능은 실시예 1에서와 같이 임피던스 분석기를 이용하여 전지의 내부 저항을 측정하고, 총방전 시험기를 이용하여 전지의 온도 특성, 속도 특성 및 수명 특성을 측정하였다.

그 결과는 표 1에 기재하였다.

[표 1]

구 분		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
활물질 종류	음극	그라파이트	그라파이트	하드카본	하드카본
	양극	리튬코발트옥사이드	리튬망간옥사이드	리튬코발트옥사이드	리튬망간옥사이드
내부 저항 (Ω / cm^2)		30~45	40~55	35~50	40~55
수명 특성 (%)		92	87	91	86
속도 특성 (%)		88	84	90	86
고온 특성 (%)		92	86	91	87
저온 특성 (%)		83	84	85	86

발명의 효과

본 발명으로 제조되는 리튬 이온 폴리머 전지는 전해액에 함침하여도 안정하고 특히 디메틸카보네이트를 포함하는 전해액에 함침시켜도 용해되지 않는 우수한 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)를 기재로 하는 전해질과 전극을 포함한 전지를 제조하여 저온 및 고온에서의 온도 특성이 우수하다.

특히 고온 특성이 우수하여 60 °C에서 C rate 속도로 50 회 총방전 후의 용량이 초기 상온 용량의 92 %를 유지하는 우수한 특성을 나타내었다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

리튬 이온 폴리머 전지의 제조 방법에 있어서,

- a) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 음극 바인더를 포함하는 음극을 제조하는 단계;
- b) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 양극 바인더를 포함하는 양극을 제조하는 단계;
- c) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 전해질 필름을 제조하는 단계;
- d) 음극의 외측 양면에 전해질 필름을 위치시키고 상하에 히팅 롤이 설치된 라미네이트 접합기에서 135~140 °C의 온도로 열접합하여 음극과 전해질 필름의 접합체를 제조하는 단계;
- e) 음극과 전해질 필름의 접합체 양면에 양극을 위치시키고 상하에 히팅 롤이 설치된 라미네이트 접합기에서 접합온도 135~150 °C로 열접합하여 전지 기재를 제조하는 단계;
- f) 열접합된 전지 기재의 필름에 포함되어 있는 가소제를 용매 추출하여 전지 기재의 필름들에 미세기공을 형성시켜서 미세기공이 형성된 열접합 전지 기재를 제조하는 단계;
- g) 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스(glove box)에서 상기 미세기공이 형성된 열접합 전지 기재를 전해액에 함침시켜서 전해액을 주입하므로써 전지를 제조하는 단계; 및
- h) 상기 전해액이 주입된 전지를 포장팩으로 포장하고 실링(sealing)하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서

상기 a) 단계의 음극은

- i) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)를 혼합 용매에 용해한 후 가소제, 도전성 카본 및 활물질을 용액에 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
- ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서 80~95 °C의 온도로 건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계; 및
- iii) 전처리된 집전체의 외부 양면에 코팅 필름을 위치시키고 상하로 히팅 롤이 설치된 라미네이터 접합기에서 접합 온도 140~160 °C로 열접합하여 음극을 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 전극인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 i) 단계의 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)의 분자량이 100,000~1,000,000인 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 i) 단계의 혼합 용매는 혼합 비율이 부피%비로 15 : 85 ~ 40 : 60 인디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매 또는 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 i) 단계의 가소제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate) 또는 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 i) 단계의 활물질은 그래파이트(graphite) 또는 하드카본인 코크(coke)로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 i) 단계의 혼합 용액은 배합비가 폴리비닐리덴 호모폴리머(PVdF homopolymer) 8~18 중량%, 가소제 10~26 중량%, 도전성 카본 3~7 중량%, 활물질 52~79 중량%이며, 혼합 용매를 포함한 혼합 용액의 고형분 농도는 35~65 중량%인 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 iii) 단계의 전처리된 집전체는 구리 익스펜디드 메쉬(Cu expended mesh)이며, 전처리는 구리 메쉬를 아세톤으로 세척한 후, 강산의 에칭 용액에 담지하여 표면을 산화시킨 후 증류수로 세척하고 건조하는 세척과, 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 40~75 중량%, 가소제 10~30 중량%, 도전성 카본 5~30 중량% 및 옥살산 0.5~3 중량%를 포함하는 조성을 갖고 고형분 농도가 0.5~5 중량%인 혼합 용액을 두께 10 μm 이하로 스프레이 코팅하고, 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열풍 건조하는 초벌 도포(primer coating)를 실시하는 것인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 b) 단계의 양극은

i) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)를 혼합 용

매에 용해한 후 가소제, 도전성 카본 및 활물질을 용액에 혼합하고 교

반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서

85~95 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계; 및

iii) 전처리된 집전체의 외부 양면에 코팅 필름을 위치시키고 상하로 히팅

롤이 설치되어 있는 라미네이터 접합기에서 접합온도 140~160 $^{\circ}\text{C}$ 로

열접합하여 양극을 제조하는 단계

를 포함하는 방법으로 제조되는 전극인 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 i) 단계의 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)의 분자량이 100,000~1,000,000인 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 i) 단계의 혼합 용매는 혼합 비율이 부피%로 15 : 85 ~ 40 : 60 인디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매 또는 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 i) 단계의 가소제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate) 또는 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 i) 단계의 활물질은 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2) 또는 리튬망간옥사이드(LiMn_2O_4)로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 i) 단계의 혼합 용액은 배합비가 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 8~17 중량%, 가소제 10~25 중량%, 도전성 카본 5~12 중량%, 활물질 51~78 중량%이며, 혼합 용매를 포함한 혼합 용액의 고형분 농도는 35~65 중량%인 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 iii) 단계의 전처리된 집전체는 구리 익스펜디드 메쉬(Cu expended mesh)이며, 전처리는 구리 메쉬를 아세톤으로 세척한 후, 강산의 에칭용액에 담지하여 표면을 산화시킨 후 증류수로 세척하고 건조하는 세척과, 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 40~75 중량%, 가소제 10~30 중량%, 도전성 카본 5~30 중량%를 포함하는 조성을 갖고 고형분 농도가 0.5~5 중량%인 혼합 용액을 두께 10 μm 이하로 스프레이 코팅하고, 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열풍 건조하는 초벌 도포(primer coating)를 실시하는 것인 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 c) 단계의 전해질 필름은

- i) 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)를 혼합 용매에 용해한 후 가소제와 불활성 충전제를 그 용액에 혼합하고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 및
- ii) 상기 혼합 용액을 이형지 위에 도포하고, 도포된 필름을 건조기에서 건조하여 코팅 필름을 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 필름인 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 i) 단계의 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer)의 분자량이 100,000~1,000,000인 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 i) 단계의 혼합 용매는 혼합 비율이 부피%비로 15 : 85 ~ 40 : 60 인디메틸포름아마이드(dimethylformamide)와 아세톤의 혼합 용매 또는 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide)와 아세톤의 혼합 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 i) 단계의 가소제는 디부틸프탈레이트(dibutylphthalate), 디메틸아디페이트(dimethyl adipate), 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate) 또는 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate)로 이루어진 군에서 선택되며, 혼합 용액에 대한 혼합량은 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 100 중량부에 대하여 75~120 중량부인 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 i) 단계의 불활성 충전제는 표면이 소수성기로 치환되거나 또는 치환되지 않은 흄드실리카(fumed silica), 알루미늄나, 제오라이트로 이루어진 군에서 선택되며, 혼합 용액에 대한 혼합량은 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 100 중량부에 대하여 3~30 중량부인 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 f) 단계의 용매 추출이 상기 e) 단계에서 제조된 전지 기재를 디에틸에테르(diethylether) 용매에 넣고 30 분동안 추출한 후 다시 새로운 용매로 30 분 동안 재추출한 후 건조하는 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 g) 단계의 전해액은 육불화인리튬(LiPF_6)염을 0.5~2 몰 포함하며, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합액 또는 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 혼합액으로 이루어진 군에서 선택되는 방법.

청구항 23

리튬 이온 폴리머 전지에 있어서,

a) 중앙에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재

의 음극 바인더를 포함하는 음극;

b) 음극의 외부 양면에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 전해질; 및

c) 전해질의 외부 양면에 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 양극 바인더를 포함하는 양극

이 위치하여 양극-전해질-음극-전해질-양극의 구조로 포함되는 열접합된 라미네이트 전지 기재와 전지 기재 내에 충전된 전해액을 포함하는 전지.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 음극은 내부에 동 집전체가 위치하고, 그 외부 양면에 그래파이트 또는 하드카본인 활물질 68~88 중량%, 도전성 카본 5~12 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 8~21 중량%를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 음극이 위치하여 열접합된 라미네이트 전극인 리튬 이온 폴리머 전지.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 양극은 내부에 알루미늄 집전체가 위치하고 그 외부 양면에 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2) 또는 리튬망간옥사이드(LiMn_2O_4)로 이루어진 군에서 선택되는 활물질 68~87 중량%, 도전성 카본 6~14 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 7~21 중량%를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 호모폴리머(PVdF homopolymer) 기재의 양극이 위치하여 열접합된 라미네이트 전극인 리튬 이온 폴리머 전지.

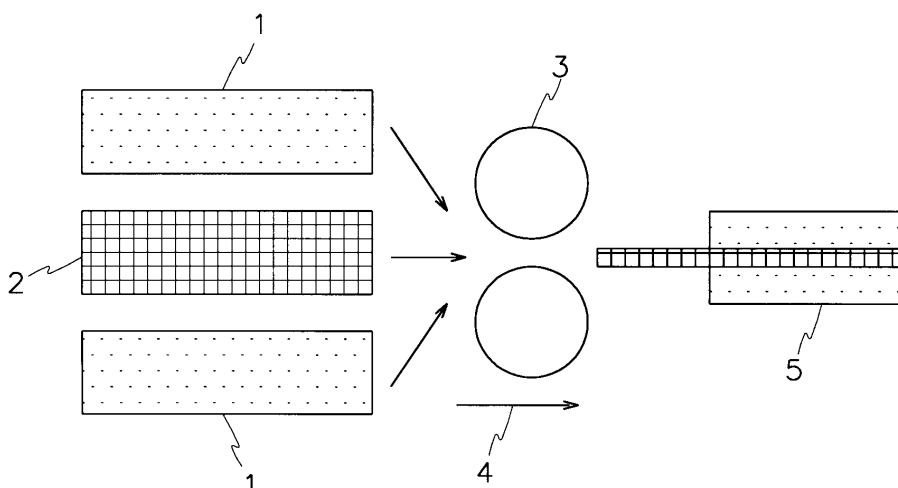
청구항 26

제 23 항에 있어서,

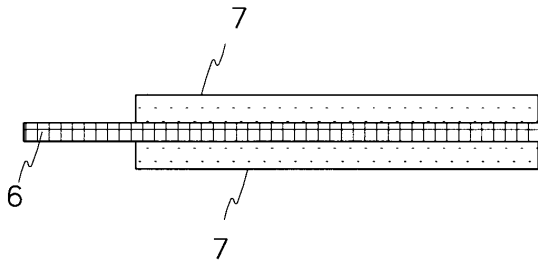
상기 전해액은 육불화인리튬(LiPF_6)염을 0.5~2 몰 포함하며, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합액, 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트의 혼합액 또는 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트의 혼합액으로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 이온 폴리머 전지.

도면

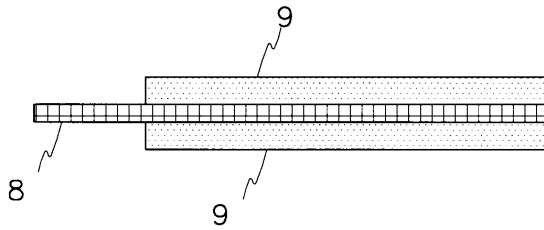
도면1



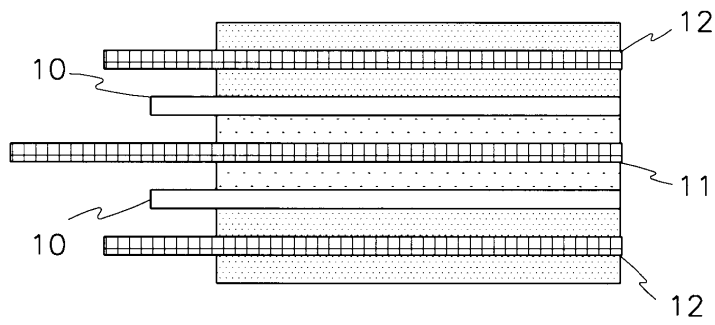
도면2



도면3



도면4



도면5

