



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월25일
(11) 등록번호 10-0870604
(24) 등록일자 2008년11월19일

(51) Int. Cl.

H01M 10/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-0025433

(22) 출원일자 2002년05월09일

심사청구일자 2007년04월04일

(65) 공개번호 10-2002-0090117

(43) 공개일자 2002년11월30일

(30) 우선권주장

10125619.1 2001년05월25일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000077418 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

미크로바테리에 게임베하

독일, 하노버 30419, 암 라이노이퍼 51

(72) 발명자

벌커-살람, 파티마

독일, 일완젠테-73479, 반호프스트라쎄8

조아스, 알폰스

독일, 탄하우센테-73497, 보프핑거스트라쎄12

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강명구, 강석용

심사관 : 최병철

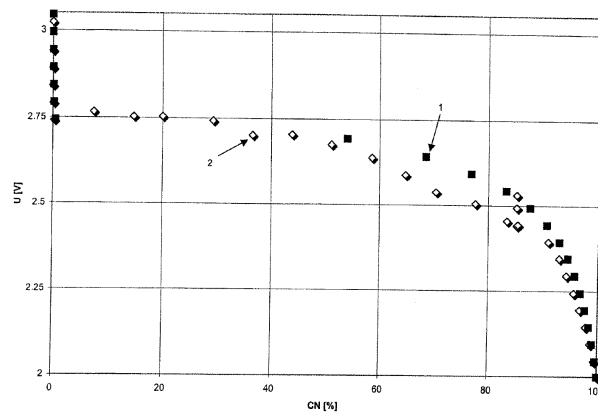
(54) 전기화학적 구성성분용 세퍼레이터/전극 어셈블리를제조하는 방법

(57) 요약

적어도 한 개의 리튬-삽입 전극을 보유하는 전기화학적 구성요소를 위한 세퍼레이터/전극 어셈블리를 생산하는 방법에서, 상기 전극의 중합체 매트릭스에 불용성 전극 활물질이 세밀하게 분산되고, 전극 활물질을 포함하는 중합체 매트릭스는 세공성 세퍼레이터 재료, 또는 고체 이온 전도체로 구성되는 층에 직접적으로 도포하고 건조시킨다. 불화폴리비닐리덴과 헥사플루오르프로필렌은 중합체로 사용된다.

전기화학적 구성요소를 생산하기 위하여, 본 발명에 따른 방법에 따라 만들어진 세퍼레이터/전극 어셈블리 또는 전극/세퍼레이터/전극 어셈블리는 적어도 한 개의 출력 전도체 전극 또는 전극에 적층하고, 이후 적층된 스택에 액체 유기 전해질을 주입한다.

대표도



(72) 발명자

벌커, 페터

독일, 일완겐데-73479, 반호프스트라쎄8

스테이그, 헤인리히

독일, 로젠베르그데-73494, 부켄스트라쎄18

홀, 콘라드

독일, 알렌-데완겐데-73434, 스피트작케링23

일릭, 데잔

독일, 일완겐데-73479, 올란트스트라쎄8

특허청구의 범위

청구항 1

다음 단계들을 포함하는, 적어도 한 개의 리튬-삽입성 전극을 보유하는 전기화학적 구성요소용 세퍼레이터/전극 어셈블리 제조 방법:

PVDF/HFP 중합체 매트릭스에 리튬-삽입성 전극을 위한 불용성 전극 활물질이 미세하게 분산되어, 음극 활물질을 함유하는 페이스트 또는 65 내지 98 중량%의 양극 활물질을 함유하는 페이스트를 형성하는 단계,

상기 페이스트를 세공성 폴리올레핀 세퍼레이터에 직접적으로 도포하는 단계, 및

상기 페이스트를 건조시키는 단계.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 용매로서 N-메틸 1-2 피리미딘 또는 아세톤이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 양극 활물질로서 망간 화합물이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 음극 활물질로서 리튬 금속이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 음극 활물질로서 흑연화된 변형 탄소가 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 음극 페이스트는 55 내지 95wt%의 탄소 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서, 페이스트는 50 내지 75wt%의 용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 양극 페이스트에서 PVDF/HFP 비율은 99.5 내지 0.5이고, PVDF/HFP의 분자량 비율은 3.2 내지 2.8인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 음극 페이스트에서 PVDF/HFP 비율은 99.5 내지 0.5이고, PVDF/HFP의 분자량 비율은 3.2 내지 2.8인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 초기 페이스트의 점도는 1 내지 10 파스칼인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 방법으로 생산되는 적어도 한 개의 전극/세퍼레이터 어셈블리를 보유하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 구성요소.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 세퍼레이터/전극 어셈블리 또는 전극/세퍼레이터/전극 어셈블리는 적어도 한 개의 출력 전도체 전극 또는 전극에 적층되고, 이후 적층된 스택은 액체 유기 전해질이 주입되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 구성요소.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 리튬-삽입성 물질을 보유하는 전극으로 박막 셀을 생산하기 위한 다양한 방법이 공지되어 있다.
- <3> 가령, WO 00/57504는 박막 셀을 개시하는데, 여기서 양극(positive electrode)은 예로써 MnO_2 , 탄소, 전해질로 구성되는 페이스트(paste) 혼합물로부터 만들어지고, 상기 페이스트 프레임에 붙인다. 이후, 세퍼레이터는 프레임에 위치시키고 상대적으로 높은 온도에서 페이스트 전극에 압착시킨다. 이런 방법은 양극 물질의 페이스트 형태가 이미 전해액을 함유하고 있고, 따라서 나머지 처리과정을 가능한 빠르고 특별한 조건, 특히 건조 지역에서 실시해야 하는 단점이 있다.
- <4> EP 954 042 A1은 리튬-이온 재충전가능한 배터리를 개시하는데, 여기서 시트형의 양과 음 전극은 접착-촉진 수지층에 의해 세퍼레이터에 연결된다. 접착-촉진층 역시 전극과 세퍼레이터 사이에 불필요한 절연을 초래하고, 따라서 내부 저항을 증가시킨다. 이에 더하여, 이런 층은 원치않는 물질이 셀에 들어가도록 야기할 수 있다.
- <5> EP 1056 142는 리튬-이온 셀을 개시하는데, 여기서 겔 전해질은 양과 음의 전극 시트사이에 정렬된다. 겔은 특히, 불화폴리비닐리덴 또는 불화폴리비닐리덴의 공중합체로 구성된다. 이런 셀의 생산은 복잡한데, 그 이유는 건조 지역에서 전극 및 겔 전해질을 처리해야 하기 때문이다. 이에 더하여, 이런 전해질은 대부분의 경우에 충분한 전도력을 달성하지 못한다.
- <6> WO/0069010은 리튬-이온 셀을 개시하는데, 여기서 폴리올레핀 세퍼레이터는 양극과 음극사이의 세퍼레이터로 사용되고, 전극에 사용되는 것과 동일한 교결 중합체로 피복된다. 이런 과정은 복잡한데, 그 이유는 먼저 화학적 가습 수단으로 세퍼레이터를 피복하고, 이후 이를 적층해야 하기 때문이다.
- <7> DE 19 916 041 A1은 흑연을 포함하는 페이스트 혼합물 및 페이스트 형태의 중합체 혼합물과 SiO_2 로 구성되는 세퍼레이터 스트립을 물리적으로 튼튼한 담체 시트, 예를 들면 구리 시트에 도포하고 처리하여 시트를 만드는 방법을 개시한다. 겔-유사 세퍼레이터 스트립을 통한 활물질과의 접촉을 예방하기 위하여, 이들 방법에서 상대적으로 두꺼운 세퍼레이터 층이 필요한데, 이로 인해 세포의 내부 저항이 증가하고 에너지 밀도가 감소하게 된다.
- <8> 전극과 출력 전도체 전극 사이뿐만 아니라 전극과 세퍼레이터 사이의 접착은 전기화학적 구성요소의 기능성의 핵심이다. 하지만, 전기화학적으로, 접착은 전해질에서 전극 팽창의 결과로, 또는 분해에 따른 가스 발생에 기인한 물리적 접촉 상실에 의해 소멸될 수 있다. 이런 경우에 가스 발생에 의한 접촉의 자발적인 상실이 없는 적층된 셀이 바람직하는데, 이런 형태적 요인은 더 큰 에너지 밀도의 달성을 가능하게 한다. 게다가, 생산 공정의 측면에서 라미네이트(laminate)는 일반적으로 팽창에 대한 저항력이 좀더 크다.
- <9> 이런 라미네이트는 통상적으로, 화학적 가습 수단에 의해 만들어진 시트에 기초하는데, 여기서 상당한 함량, 일반적으로 70wt% 이상의 활물질이 분해된 교결 중합체에 부유되고 와이퍼에 의해 시트로 압출성형된다. 현탁액은 또한, 유연제 및 전도를 개선하는 약물을 함유할 수 있다. 셀 어셈블리는 전극 시트를 시트-유사 출력 전도체 전극에 적층하여 만들고, 이런 방식으로 만들어진 어셈블리는 추가적인 적층 단계에서 세퍼레이터에 연결된

다. 적층 온도는 일반적으로 110 내지 140℃이고, 스트립 라미네이터에서 실시한다.

<10> 하지만, 활성 전도체 전극은 화학적 가습 수단으로 방출하여 시트를 만들고, 이는 이후 뜨거운 상태에서 적층할 수 있다. 일부 시트는 이들을 생산하는데 사용된 방법에 따라, 전술한 방식으로 생산할 수 없다. 그럼에도 불구하고 적층 능력을 달성하는 한가지 방법은 유연제를 첨가하는 것이다. PVDF와 HFP 중합체의 경우에, 디부틸 프탈레이트를 유연제로 사용되는데, 이는 적층 과정이후에 반드시 추출해야 한다.

<11> 특히, 저렴한 비용, 환경 친화성, 우수한 정전 용량으로 인해 많은 주목을 받고 있는 이산화망간 또는 침정석(가령, LiMn_2O_4)과 같은 망간에 기초한 전극 재료는 어렵긴 하지만 전술한 방법을 이용하여 처리할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 본 발명은 전기화학적 구성성분용 세퍼레이터/전극 어셈블리를 제조하는 방법에 관한데, 상기 구성성분은 적어도 한 개의 리튬-삽입성 전극을 보유하고, 상기 전극의 중합체 매트릭스에서 중합체에 불용성인 전극 활물질이 미세하게 분산된다. 또한, 본 발명은 상기 방법으로 만들어진 세퍼레이터/전극 어셈블리를 보유하는 전기화학적 구성성분에 관한다.

발명의 구성 및 작용

<13> 본 발명의 목적은 앞서 언급한 유형의 세퍼레이터/전극 어셈블리를 용이하게 생산하는 방법에 기초하는데, 특히 상기 방법은 광범위한 전극 재료 및 소요의 환경에서 실시할 수 있다.

<14> 앞서 언급한 유형의 방법에서, 이런 목적은 본 발명의 특허청구범위 제 1항에서 청구한 바와 같이 달성한다. 상기 방법의 이점 및 상기 방법을 이용하여 만들어진 전극/세퍼레이터 어셈블리를 보유하는 전기화학적 구성요소는 종속항에 명시한다.

<15> 상기 방법에서, 전극 활물질 및 기질 모두의 가습 능력 및 유효 표면 영역(BET 표면 영역)은 매우 중요하다. 가령, 활물질의 BET 표면 영역에서 재료의 표면 특성으로 인해 결합 중합체가 침하된다면, 매끄러운 결합 베이스에 대한 결합에 어려움이 발생한다. 이런 효과는 특히 형광처리된 교결 중합체와 함께 MnO_2 또는 침정석 LiMn_2O_4 가 사용되는 경우에 발생한다.

<16> 본 발명에서, 이런 문제는 활물질이 실리는 담체가 세공을 갖는다는 점에서 해결된다. 공지된 폴리올레핀 세퍼레이터는 이런 특성을 보유한다. 이는 생산동안 예로써 폴리에스테르로 구성되는 중간단계 베이스 시트를 필요로 하지 않고, 적층 과정에 앞서 전극의 교결 중합체와 상보적인 층으로 세퍼레이터를 처리할 필요가 없다는 점에서 유리하다. 따라서, 이전에는 특별한 조치없이는 층으로 조합하는 것이 불가능했던 재료 혼합물을 조합하는 것이 가능하다.

<17> 불화폴리비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌은 본 발명에 따른 세퍼레이터/전극 어셈블리에 적합하다. N-메틸 1-2 피리미딘 또는 아세톤은 용매로서 사용할 수 있다. 세공성 세퍼레이터 재료는 특히 폴리올레핀, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌으로 구성되거나, 또는 이들 재료의 다수 변이체로부터 생산할 수 있다.

<18> 리튬 금속 또는 흑연화된 변형 탄소는 음극 재료로 사용할 수 있고, 양극은 리튬-삽입성 재료로 망간 화합물, 예를 들면 전해질성 이산화망간을 함유한다.

<19> 음극 페이스트는 55 내지 95wt%, 바람직하게는 65 내지 85wt%의 탄소 물질을 함유한다. 양극 페이스트는 65 내지 98wt%, 바람직하게는 65 내지 95wt%의 양극 활물질을 함유한다. 본 발명에 따른 페이스트 혼합물은 50 내지 75wt%, 바람직하게는 55 내지 95wt%의 용매를 함유한다. 양극 페이스트에서 PVDF/HFP 비율은 최대 99.5와 최소 0.5, 바람직하게는 최대 80과 최소 20이다. PVDF/HFP간의 분자량 비율은 3.2 내지 2.8, 바람직하게는 2.3 내지 2.5이다.

<20> 음극 페이스트에서, PVDF/HFP 비율은 99.5 내지 0.5, 바람직하게는 85 내지 15이다. 분자량 비율은 3.2 내지 2.8, 바람직하게는 2.3 내지 2.5이다.

<21> 본원에 따른 물질은 초기 페이스트의 점도가 1 내지 10 파스칼, 바람직하게는 3 내지 6 파스칼이 되도록 생산한다.

<22> 전기화학적 구성요소를 생산하기 위하여, 본 발명에 따른 방법에 따라 만들어진 세퍼레이터/전극 어셈블리 또는 전극/세퍼레이터/전극 어셈블리는 적어도 한 개의 출력 전도체 전극 또는 전극에 적층하고, 이후 적층된 스택은

액체 유기 전해질을 주입한다.

<23> 실시예

<24> 페이스트 물질은 360℃에서 열적으로 활성적인 이산화망간(전해질 MnO_2) 77wt%, 흑연(KS 6, Timcal) 6wt%, 전도성 수트(soot)(SuperP, Sedema) 2wt%, 불화폴리비닐리덴/헥사플루오르프로필렌(Kynar Flex 2801, Elf Atochem) 7wt%, 아세톤에 녹인 탄산프로필렌(Merck) 8wt%를 완전히 혼합하고, 이런 방식으로 수득된 물질을 폴리올레핀 세퍼레이터(프로필렌, Celgard 2500)에 바르고, 용매를 증발시키고, 이런 방식으로 수득된 스트립을 진공(110℃, 48시간)하에 건조시키고, 이를 유기 리튬 전해질에 주입하고, 세퍼레이터/전극 어셈블리 조각을 1.6 x 2.3 cm로 타출하고, 이들을 구리 시트 하우징에 삽입하고, 여기서 상기 하우징의 상부에 리튬을 가압하고 하부에 흑연-기초의 전도력 개선제를 제공하고, 구리가 합쳐지는 절연층으로 상부와 하부를 초음파-용접하여 생산한다.

발명의 효과

<25> 본 발명의 목적은 앞서 언급한 유형의 세퍼레이터/전극 어셈블리를 용이하게 생산하는 방법에 기초하는데, 특히 상기 방법은 광범위한 전극 재료 및 소요의 환경에서 실시할 수 있다.

<26> 앞서 언급한 유형의 방법에서, 이런 목적은 본 발명의 특허청구범위 제 1항에서 청구한 바와 같이 달성한다. 상기 방법의 이점 및 상기 방법을 이용하여 만들어진 전극/세퍼레이터 어셈블리를 보유하는 전기화학적 구성요소는 종속항에 명시한다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따라 만들어진 평평한 셀(곡선, 검은색으로 채워진 사각형)의 백분율인 정규화된 정전 용량 CN의 함수로 전압 U를 도시하고, 산업 표준 생산 방법(양극 태블릿과 세퍼레이터에서 가압)을 이용하여 만들어진 버튼 셀(button cell)의 정전 용량을 비교 대상으로 도시하는데, 이는 평평한 셀과 동일한 전기화학 및 양극층 두께에 기초한다(곡선 2, 검은색 배경에 백색 다이아몬드). 상기 곡선으로부터, 이들 전압 범위에서 평평한 셀이 유도할 수 있는 파워면에서 훨씬 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 전류 밀도는 0.27mA/cm²이다.

도면

도면1

