(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
H01M 6/18

(45) 공고일자 1999년12월01일
(11) 등록번호 10-0233394
(24) 등록일자 1999년09월11일

(21) 출원번호	10-1996-0702755	(65) 공개번호	특1996-0706203
(22) 출원일자	1996년05월25일	(43) 공개일자	1996년11월08일
번역문제출일자	1996년05월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 94/13246	(87) 국제공개번호	WO 95/15015
(86) 국제출원일자	1994년11월22일	(87) 국제공개일자	1995년06월01일
(81) 지정국	EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 캐나다 체크 일본 대한민국 폴란드		
(30) 우선권주장	8/157500 1993년11월26일 미국(US)		

(73) 특허권자 모토로라 인코포레이티드 비센트 비.인그라시아
미합중국 일리노이 60196 샤움버그 이스트 앨공퀸 로드 1303
(72) 발명자 아나니 아나바 에이.
미합중국 33351 플로리다주 로더힐 엔. 더블류. 50스트리트 7911
(74) 대리인 주성민

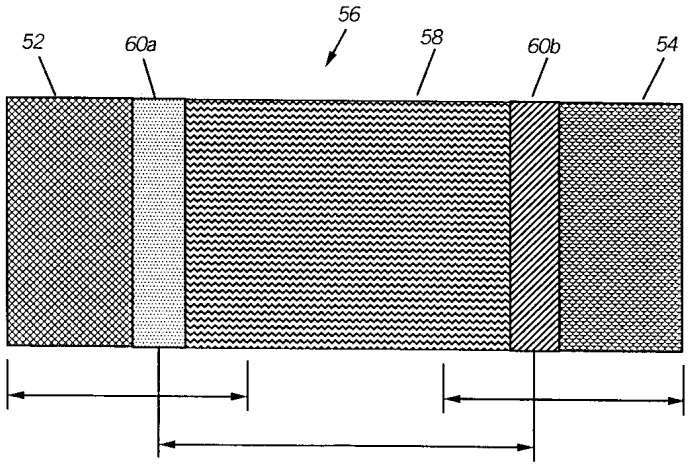
심사관 : 김준학

(54) 다층화된 전해질 및 그것을 사용하는 전기 화학 셀

요약

재충전가능한 전기 화학 셀용 박막 다층 전해질 및 상기 전해질을 포함하는 재충전가능한 전기 화학 셀. 다중 전해질은 한 표면 상에 배치된 적어도 하나의 이차 전해질 물질을 갖는 일차 전해질 물질로 구성된다. 이차 전해질 물질은 일차 전해질의 분해를 방지하기에 충분한 전위 안정성 윈도우를 갖도록 선택되는데, 전기 화학 셀의 전극의 표면 상에 이온적 비도전성 물질의 형성 원인이 되는 화학 반응을 방지한다. 재충전가능한 전기 화학 셀은 포지티브와 네가티브 전극 사이의 다층 전해질 물질을 배치함으로써 제조된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

다층화된 전해질 및 그것을 사용하는 전기 화학 셀

[기술 분야]

본 발명은 일반적으로 재충전가능한 전기 화학 셀 분야에 관한 것으로, 특히 전해질을 포함하는 전기 화

학 배터리 셀에 관한 것이다.

[발명의 배경]

단지 몇가지만 명명한 것으로, 무선 통신, 인공 위성, 휴대용 컴퓨터 및 전기 차량용 에너지를 저장하기 위한 보다 효율적인 방법을 개발하는데 많은 관심이 대두되고 있다. 따라서, 향상된 성능 특성을 갖는 고에너지, 경제적 비용의 배터리 셀의 개발에 대한 노력이 이루어지고 있다. 셀에서 발생하는 화학 반응이 유용한 전기 에너지로 변환될 수 있기 때문에, 전기 화학 배터리 셀은 이들 응용에서 양호하게 널리 사용된다. 전기 화학 배터리 셀은 일반적으로 포지티브 및 네가티브 전극인 반응 소자를 사용하여, 전류를 발생시킨다. 상기 전극들은 2개의 전극 사이의 이온 전도의 동시 흐름을 유지하는 전해질에 의해 서로 분리된다. 전자는 외부 전류를 통해 하나의 전극에서 다른 전극으로 흘러 회로를 완성한다.

재충전가능, 또는 이차 셀은 관련된 화학 반응이 가역될 수 있기 때문에 일차(비 재충전)셀보다 더 바람직하다. 따라서, 이차 셀의 전극은 여러번 재생(즉, 재충전)가능해야 한다. 진일보한 재충전가능 배터리 셀의 개발은 디자인에 따라 그리고 전극 및 전해질용으로 적절한 물질을 선택함에 따라 좌우된다.

최근, 셀은 전기 반응 종류로서 알칼리 금속 및 이온을 사용한다. 이들 셀들은 네가티브 전극이 0가 금속일 때 최대 전압을 얻는다. 리튬 합금 및/또는 카본과 같은 다른 저전압 삽입 물질은 때때로 네가티브 전극의 반응 성분으로서 사용된다. 최신식의 포지티브 전극은 실험 식 AxMyOz를 갖는 물질로 제조될 수 있는데, 여기에서, A는 주기율표의 IA 또는 IIA 그룹으로부터 선택된 금속이고, M은 전이 금속이며, O는 산소이고, x,y 및 z는 각 성분의 상대적인 결합비를 표시한다. 일반적으로, 종래에 공지된 다른 종류의 포지티브 전극 물질도 사용될 수 있다.

일반적으로, 포지티브와 네가티브 전극 사이에 배치된 전해질은 용매로 염이 주입된 폴리-에틸렌-옥사이드(poly-ethylene-oxide : PEO)와 같은 폴리머를 포함한다. 양호한 염으로는, 예를 들면 $LiPF_6$ 을 포함한다. 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 이들의 화합물은 용매로서 사용된다. 종래 기술 셀의 개략도는 제1도에 도시되어 있다. 특히, 제1도는 여기에 상술한 바와 같이 포지티브 전극(10) 및 네가티브 전극(20)을 도시한다. 상기 포지티브와 네가티브 전극 사이에는 전해질층(30)이 배치된다. 포지티브 전극/전해질 인터페이스(32)는 포지티브전극(10)과 전해질(30) 사이의 경계에 형성된다. 유사하게, 네가티브 전극/전해질 인터페이스(34)는 네가티브 전극(20)과 전해질(30)의 경계에서 형성된다. 제1도에서 알 수 있는 바와 같이, 전해질은 네가티브 및 포지티브 전극에 직접적으로 접촉하고 있다.

그러나, 최근 최신식의 폴리머 전해질 배터리는 종종 전극/전해질 불친화성(incompatibilities)에 의해 곤란을 받게된다. 예를 들면, 네가티브 전극/전해질 인터페이스(34)에서, 네가티브 전극 및 전해질 용매는 반응하여 네가티브 전극 물질의 표면 상에 이온적 절연층을 형성한다. 이 이온적 절연층은 액티브(active)물질 반응 위치를 차단하여, 효과적으로 네가티브 전극을 절연시킨다. 그 결과는 사이클링(즉, 반복된 셀 충전/방전)되는 성능이 감소하고, 사이클 수명이 단축된다.

포지티브 전극/전해질 인터페이스(32)에서, 문제점은 포지티브 전극의 전극 전위가 높기 때문에, 전해질의 열역학적 불안정성을 포함한다. 이것은 전해질 분해와 전해질 아웃가스를 발생시킨다. 아웃가스 및 분해의 결과는 내부 셀 압력을 증가시키고, 셀 성능을 감소시켜, 결국 폭발성(explosive) 셀 고장이 발생된다.

아직까지, 전해질 분해의 문제점은 포지티브 전극의 절반 셀 전위보다 낮은 셀을 동작시킴으로써 극복하여 왔다. 그것은 전해질이 안정하게 유지되는 잠정적인 것이다. 그러나, 이것은 에너지 밀도가 감소되고, 사이클 당 전하가 감소된다.

따라서, 전해질의 도전율을 증가시킬 필요가 있고, 네가티브 및 포지티브 전극/전해질 인터페이스에서 발생하는 유독한 반응 생성물의 발생이 감소된다.

[발명의 요약]

간단하게, 본 발명에 따르면, 재충전가능한 전기 화학 셀의 다층 전해질이 제공된다. 전해질은 이들의 한 측 상에 배치된 적어도 하나의 이차 전해질층을 갖는 일차 전해질층으로 구성된다.

본 발명의 다른 실시예에서, 다층 전해질은 2개의 이차 전해질 사이에 효과적으로 배치된 일차 전해질을 포함한다. 다층 전해질은 전기 화학 셀의 포지티브와 네가티브 전극 사이에 배치된다. 제1 이차 전해질층은 일차 전해질 및 네가티브 전극 사이에 배치되어, 이들과 직접 접촉되어 있다. 제1 이차 전해질층은 네가티브 전극 존재하에 화학적으로 안정화된 물질로 제조되고, 일차 전해질 전위 안정성 윈도우의 하단부에 겹치는 전위 안전성 윈도우를 갖고 있다. 제2 이차 전해질층은 일차 전해질 및 포지티브 전극 사이에 배치되어 이들과 접촉되어 있다. 제2이차 전해질층은 일차 전해질의 분해를 방지하기에 충분히 낮은 포지티브 전극의 최고 동작 전위에서 안정화하기에 충분히 높은 전위 안정성 윈도우를 갖는 물질로 제조될 수 있다. 이차 전해질 물질의 제1 및 제2 층은 동일 또는 다른 물질 중 하나로 제조될 수 있다.

본 발명의 또 다른 실시예에서, 네가티브 전극을 포함하는 리튬, 리튬과 대비하여 전극 전위가 높은 물질로 제조된 포지티브 전극, 및 네가티브와 포지티브 전극 사이에 동작적으로 배치된 다층 전해질 물질을 포함하는 리튬 폴리머형 이차 전기 화학 셀이 기술되어 있다. 다층 전해질은 여기에 상술된 형태이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 박막 리튬 폴리머-전해질 전기 화학 셀의 종래 기술의 개략도.

제2도는 본 발명에 따라 박막 2차 전해질이 일차 전해질의 각 측에 배치되고, 박막 리튬 폴리머 전기 화학 셀의 네가티브 및 포지티브 전극과 접촉한 다중 전해질을 도시하는 개략도.

[바람직한 실시예의 설명]

본 발명은 전기 화학 셀용 전해질 구조 및 이들 전해질 구조를 포함하여 제조된 셀에 관련된다. 제2도를 참조하면, 네가티브 및 포지티브 전극 및 본 발명의 일차 및 이차 전해질을 포함하는 전기 화학 셀(50)에

대해 설명되어 있다. 전기 화학 구조(50)은, 예를 들면 리튬 원소로 제조된 네가티브 전극(52)를 포함한다. 물론, 음극 전극용으로 사용하기 위한 다른 물질로, 예를 들면 aL/LiAI, Li_xSi, 우드 합금, 리튬 처리 카본 및 공식 Li_xMN_y(여기에서, M은 전이 금속이고, N은 산소, 황산 또는 실리콘 중에서 선택됨)를 갖는 물질과 같은 다른 저 전위 삽입 물질(low potential intercelation material)인 리튬 합금이 선택될 수 있다.

또, 전기 화학 셀은, 예를 들면 리튬과 대비하여 전극 전위가 높은 물질로 제조된 포지티브 전극(54)를 포함한다. 이들 물질의 특징적인 예는 Li_xNiO_y, Li_xVO_y, $LiMnO_y$, $LiCoO_y$ 및 $LiTiS_y$와 같은 전이 금속의 리튬 옥사이드를 포함한다. 기본적인 리튬과 다른 물질이 네가티브 전극으로서 사용될 때, 포지티브 전극도 변경될 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 예를 들면 네가티브 전극이 리튬 처리 카본으로 제조될 때, 포지티브 전극은 Li_xCoO_y일 수 있다. 네가티브 전극 및 포지티브 전극 물질의 다른 화합물은 본 기술 분야의 일반 숙련자라면 명백히 이해될 수 있을 것이다.

동작적으로, 네가티브 전극(52)와 포지티브 전극(54) 사이에는 각각 일차 전해질(58) 및 제1 및 제2 이차 전해질(60a 및 60b)를 포함하는 다층 전해질(56)이 배치되어 있다. 셀(50)이 리튬 셀인 경우에, 일차 전해질(58)은, 예를 들면 여기에 주입된 리튬 처리 염을 갖고, 용매 물질을 더 포함하는 폴리에틸렌 옥사이드 물질일 수 있다. 용매의 일예로는 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 폴리에틸렌 옥사이드 폴리머에 주입된 리튬처리 염은, 예를 들면 리튬헥사플로우로포스 페이트(lithium hexaflourouphos-phate), 리튬 헥사플로우르-아소우에이트(lithiumhexaflouro-arsouate) 또는 리튬아미드 염(lithium amide salt)을 포함할 수 있다. 다른 물질들은 이 분야에서 숙련된 기술자에 의해 명백히 이해될 수 있을 것이다.

일차 전해질(58)과 네가티브 전극(52) 사이에는 네가티브 전극(52) 및 일차 전해질(58)에 직접적으로 접촉하여 제1 이차 전해질(60a)가 동작적으로 배치되어 있다. 유사하게, 제2 이차 전해질(60b)는 일차 전해질(58)과 포지티브 전극(54)사이에 직접 접촉하여 동작적으로 배치된다. 제2도는 일차 전해질의 각 측에 배치된 이차 전해질층을 도시하고, 이것은 한 측에만 배치될 수 있음을 알 수 있다.

이차 전해질로서 작용하기 위한 전위 물질을 식별할 때 고려되어야 하는 몇가지 선택 특성이 있다. 이들은 아래와 같은 내용을 포함한다.

1. 선택된 이차 전해질 물질은 이온 도전율이 일차 전해질의 이온 도전율에 상당하며 박막이어야 한다.

2. 이 물질은 이차 전해질층을 통해 전자 터널링을 방지하기에 충분한 두께로 증착될 수 있어야만 하고, 그러나 이온 도전율을 허용하는데 충분한 박막이어야 한다.

3. 이차 전해질의 전자 도전율은 제로 또는 제로에 가까워, 전기 화학 셀의 우수한 성능을 보증할 수 있다.

4. 네가티브 전극/일차 전해질 인터페이스에서,

a. 이차 전해질은 특히 리튬에 대해 화학적으로 안정적이어야 하므로, 네가티브 전극의 표면 상에 이온적으로 비도전층이 증착되는 사이드 반응을 피할수 있고;

b. 이차 전해질은 2 사이의 화학 및/ 또는 전기 화학 반응을 피하기 위해 일차 전해질 윈도우의 하단부를 겹치는 전위 안정성 윈도우를 가져야 하므로, 열역학 및 전기 화학 안정성을 보증한다.

5. 포지티브 전극/일차 전해질 인터페이스에서, 이차 전해질은

a. 포지티브 전극이 최대 전위에서 지속될 때, 전해질 분해를 제거하거나 본질적으로 감소시키기에 충분히 높은 전위 안정성 윈도우를 갖고;

b. 일차 전해질의 분해를 방지하기에 충분히 낮은 전위 제한을 갖어야 한다는 점이다.

이차 전해질의 바람직한 전위 안전성 윈도우는 제2도에 설명되어 있다. 제2도에 도시된 전위 크기에서, 라인 표시된 PE는 일차 전해질 전위 안전성 윈도우를 표시하고, 라인 표시된 SE1은 제1 이차 전해질의 전위 안정성 윈도우를 표시하며, 라인 표시된 SE2는 제2 이차 전해질의 전위 안정성 윈도우를 표시한다. 제2도로 부터 알 수 있는 바와 같이, PE는 -ve 리미트로서 식별된 네가티브 전극의 전체 억세스가능한 전위 범위를 커버할 수 없다. 유사하게 PE는 +ve 리미트로 라벨된 포지티브 전극의 상위 리미트에 도달하지 않는다. 결과적으로, 일차 전해질은 입의의 조건으로 불안정하여, 상술한 문제를 발생시킨다.

그러나, 제1 이차 전해질은 SE1로 표시된 네가티브 전극의 최하위 전위 범위에서 안정화되고, PE에 의해 정의된 하위 범위까지 안정화된다. SE1에 의해 정의된 바와 같은 전위 안정성 윈도우를 갖는 제1 이차 전해질을 사용하므로, 유독한 반응 생성 물질없이 열역학적으로 안정되고 호환성 있는 인터페이스를 제공한다. 유사하게, SE2는 제2 이차 전해질의 전위 안전성 윈도우가 안정한 인터페이스를 달성하기 위해 PE를 어떻게 겹쳐야 하는지를 정의한다.

상술한 선택 특성을 사용하기 위해, 네가티브 전극/일차 전해질 인터페이스에서 이차 전해질로서 유리하게 사용될 수 있는 예비 물질은 한정되지는 않지만, $LiAlEt_4$, $LiI(Al_2O_3)$, $LiIXCH_3OH$, Li_3N, LiI 및 이들의 화합물을 포함한다. 유사하게, 포지티브 전극/일차 전해질 인터페이스에서 이차 전해질로서 유리하게 사용될 수 있는 물질은 한정되지는 않았지만, LiF, $Li_xPO_y(N)$ 및 Li-S 기재 글라스와 같은 물질을 포함한다.

여기에서 설명된 다층 전해질 구조는 다수의 공지된 기술에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 예를 들면 이차 전해질 물질은 한 물질로서 제조될 수 있고, 일차전해질 물질에 직접적으로 적층된다. 반대로, 이차 전해질 물질은 임의의 다수의 공지된 기술에 의해 일차 전해질 물질 상에 코팅으로서 증착될 수 있다. 이들 증착 기술의 예는 전기 화학 증착, 스퍼터링 및 글로우 방전을 포함하는데, 단지 몇 개만 명명했다. 이차 전해질 구조를 적용하는 방법에도 불구하고, 두께는 그 결과 전자 터널링을 방지하기에 충분해야 한다. 따라서, 이차 전해질 물질의 두께는 약 1 내지 20 미크론 정도일 수 있고, 더 바람직하게는 약 5 내

지 10 미크론이다. 이 경우, 이차 전해질 물질의 두께는 이온 도전율을 방지할 만큼 그리 두껍지 않다.

발명의 상세한 설명의 항에서 구체적인 실시 상태 또는 실시예는 어디까지나 본 발명의 기술 내용을 명확하게 하는 것으로, 그와 같은 구체 예에서만 한정하여 협의하게 해석되어야 하는 것도 없고, 본 발명의 정신과 다음에 기재하는 특허 청구 사항의 범위 내에서 여러 가지로 변경하여 실시할 수 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

네가티브 전극을 포함하는 리튬; 리튬에 대비하여 전극 전위가 높은 물질로 제조된 포지티브 전극; 및 상기 네가티브와 상기 포지티브 전극 사이에 동작적으로 배치되고, 일차 전해질층 및 적어도 하나의 이차 전해질층을 포함하는 다층 전해질을 포함하되, 상기 일차 전해질층은 상기 이차 전해질층과 다른 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학 셀.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다층 전해질은 상기 이차 전해질의 2층 사이에 동작적으로 배치된 일차 전해질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학셀.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2개의 이차 전해질층은 다른 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학 셀.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 일차 전해질과 상기 포지티브 전극 사이에 배치된 상기 이차 전해질은 LiF로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학 셀.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 일차 전해질과 상기 네가티브 전극 사이에 배치된 상기 이차 전해질은 일차 전해질 전위 안전성 윈도우(potential stability window)의 하단부에 겹치는 전위 안전성 윈도우를 갖도록 적용되는 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학 셀.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 일차 전해질과 상기 네가티브 전극 사이에 배치된 상기 이차 전해질은 $LiAlEt_4$, $LiI(Al_2O_3)$, Li_3N, LiI 및 이들의 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 폴리머 전기 화학 셀.

청구항 7

네가티브 및 포지티브 전극을 포함하는 재충전가능한 전기 화학 셀에 사용하는 다층 전해질에 있어서, 내부에 주입된 액티브 종(active species)을 갖는 적어도 하나의 폴리머 기판을 포함하는 일차 전해질층; 상기 네가티브 전극 및 상기 일차 전해질 사이에 이들과 접촉하여 배치되고, 상기 이차 전해질과 다르고 상기 네가티브 전극에 직면해서도 화학적으로 안정화된 물질로 제조되는 제1 이차 전해질층; 및 상기 포지티브 전극 및 상기 일차 전해질과 접촉하여 이들 사이에 이들과 접촉하여 배치되고, 상기 포지티브 전극의 동작 전위에서 화학적으로 안정된 물질로 제조된 제2 이차 전해질층을 포함하되, 상기 제1 및 제2 이차 전해질은 다른 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 다층 전해질.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 일차 전해질은 산화 리튬 처리 염(lithiated salt) 및 용매가 주입된 폴리머 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 다층 전해질.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 일차 전해질과 상기 포지티브 전극 사이에 배치된 상기 이차 전해질은 LiF로 제조된 것을 특징으로 하는 다층 전해질.

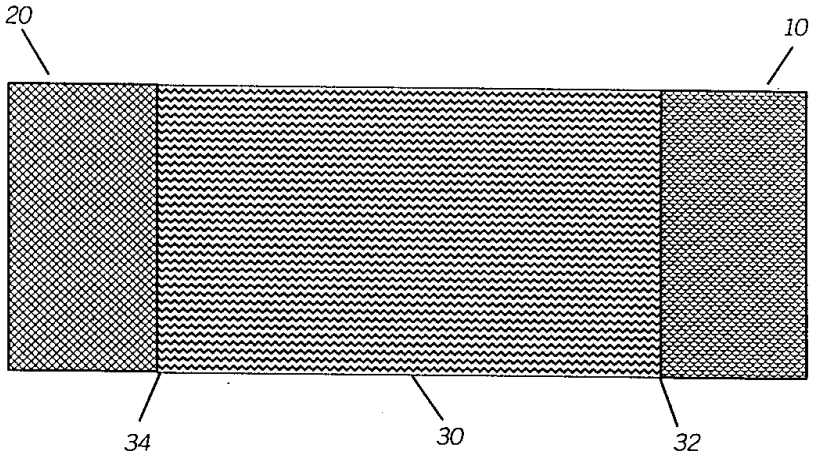
청구항 10

제7항에 있어서, 상기 일차 전해질과 상기 네가티브 전극 사이에 배치된 상기 이차 전해질은 $LiAlEt_4$, $LiI(Al_2O_3)$, Li_3N, LiI 및 이들의 화합물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 물질로 제조된 것을 특징으로 하는 다층 전해질.

도면

도면1

(종래 기술)



도면2

