



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0052425
(43) 공개일자 2016년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/02 (2015.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/029 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0153427
(22) 출원일자 2015년11월02일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020140149858 2014년10월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 아모그린텍
경기도 김포시 통진읍 김포대로1950번길 91
(72) 발명자
노승윤
경기도 화성시 노작로4길 25-11 (반송동)
최원길
경기도 군포시 고산로 643번길 9, 1232동 203호(산본동, 우방한국공영아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온, 특허법인리온

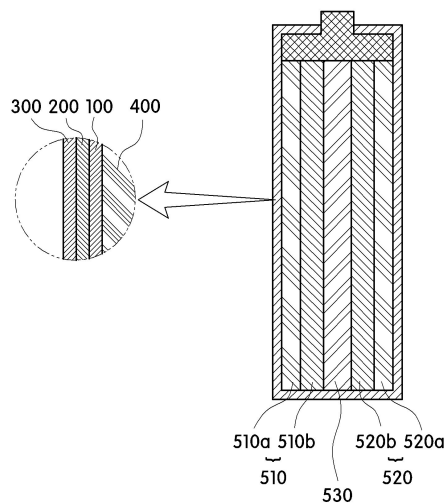
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 단열막을 포함하는 배터리

(57) 요약

본 발명은 단열막을 포함하는 배터리에 관한 것으로, 상기 배터리는 전극 조립체, 내부에 상기 전극 조립체를 수용하고 전해액이 주입될 수 있는 배터리 케이스, 및 상기 전지케이스의 표면 상에 배치되는 단열막을 포함함에 따라 배터리의 내부에서 발생하는 열 또는 외부에서 배터리에 가해지는 열의 이동을 차단하여 배터리를 포함하는 전자기기의 기능 및 내구성 향상시킬 수 있다. 또한, 열로 인해 배터리 내에 기체를 발생시키거나, 전해 물질이 열팽창되는 것을 방지하여 배터리 내부 전해 물질 외부로 누출되는 것을 억제할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/0292 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

조현우

충청남도 천안시 서북구 두정중3길 14, 601호(두정동, 신화오피스텔)

남지현

충청남도 천안시 서북구 성정6길 8-10, 203호(성정동)

장주희

경기도 의정부시 동일로510번길 20(신곡동)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 조립체;

내부에 상기 전극 조립체를 수용하고 전해액이 주입될 수 있는 배터리 케이스; 및

상기 배터리 케이스의 표면 상에 배치되는 단열막;을 포함하는 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 배터리 케이스 및 단열막 사이에 접착제층을 더 포함하는 배터리.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 접착제층은 폴리프탈레이트, PPa(acid modified polypropylene) 또는 PEa(acid modified polyethylene) 중에서 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 배터리.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 배터리 케이스는 내부에 수용되는 전극조립체를 기준으로 내측에서 수지층 및 금속층이 순차적으로 적층된 배터리.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수지층은 PPa(acid modified polypropylene), CPP(casting polypropylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 에폭시 수지 및 페놀 수지 중 선택된 1종의 단일층으로 형성되거나 2종 이상이 적층되어 구성되는 배터리.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속층은 알루미늄, 구리, 인청동(phosphorbronze, PB), 알루미늄청동(aluminium bronze), 백동, 베릴륨-구리(Beryllium-copper), 크롬-구리, 티탄-구리, 철-구리, 코르손 합금 및 크롬-지르코늄 구리 합금 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 배터리.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단열막은 공기를 수용할 수 있는 다수의 미세기공이 형성된 다공성 기재 및 단열필름 중 1 종 이상을 포함하는 배터리.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 다공성 기재는 섬유웹, 부직포, 직물 및 편물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 기재를 포함하고, 상

기 기재를 형성하는 섬유는 유기섬유 및 무기섬유 중 어느 하나 이상의 섬유를 포함하는 배터리.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 섬유웹은 전기방사를 통해 형성된 나노섬유웹이며,

상기 나노섬유웹을 형성하는 나노섬유는 폴리아크릴로니트릴 나노섬유, 폴리비닐리덴플루오라이드 나노섬유 및 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드의 복합나노섬유 중 어느 하나 이상을 포함하는 배터리.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 복합나노섬유는 모노사 내에서 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드가 6:4 ~ 8.5:1.5의 중량비로 혼합된 배터리.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 나노섬유웹은 평량이 2 ~ 6 g/m²이며, 기공도가 40% 이상인 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배터리에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 배터리 표면의 우수한 단열성을 갖도록 하여 열에 의한 배터리의 손상을 방지할 수 있는 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근들어 전자제품의 디지털화 및 고성능화로 인해 소형화, 박형화, 경량화, 및 고에너지 밀도를 만족할 수 있는 고용량 전원 공급 장치의 개발이 활발하다.

[0003] 따라서, 최근에는 전술된 조건을 만족시키기 위해 고에너지 밀도 및 대용량을 갖는 리튬이온 이차배터리, 리튬이온 고분자배터리, 슈퍼커패시터(전기이중층 커패시터 (Electric double layer capacitor) 및 수도 커패시터 (Pseudo capacitor)) 등과 같은 전원 공급 장치가 개발되고 있다.

[0004] 하지만, 배터리의 경우 배터리 외부에서 가해지는 열 또는 배터리 내의 비정상적인 에너지 변환에 따른 온도상승에 의해 각종 화학반응이 유발된다. 이로 인해 배터리의 내구성을 저하시킬 뿐만 아니라 배터리의 열이 전자기기로 전도되어 전자기기의 기능을 저하시킬 수 있다. 또한, 위와 같이 발생된 열은 배터리 내에 기체를 발생시키거나, 전해 물질을 열팽창시켜 전해 물질 누출을 야기하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 2014-0118264 A

(특허문헌 0002) KR 2014-0121205 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로, 배터리의 내부에서 발생하는 열 또는 외부에서 배터리에 가해지는 열의 이동을 차단하여 전자기기의 기능 및 내구성을 향상시킬 수 있는 배터리를 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0007] 또한, 본 발명은 열로 인해 배터리 내에 기체를 발생시키거나, 전해 물질이 열팽창되는 것을 방지하여 배터리 내부 전해 물질 외부로 누출되는 것을 억제할 수 있는 배터리를 제공하는 데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 배터리는 전극 조립체; 내부에 상기 전극 조립체를 수용하고 전해액이 주입될 수 있는 배터리 케이스; 및 상기 배터리 케이스의 표면 상에 배치되는 단열막;을 포함한다.

[0009] 또한, 상기 배터리 케이스 및 단열막 사이에 접착제층을 더 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 접착제층은 폴리프탈레이트, PPa(acid modified polypropylene) 또는 PEa(acid modified polyethylene) 중에서 선택된 1종 이상을 함유할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 배터리 케이스는 내부에 수용되는 전극조립체를 기준으로 내측에서 수지층 및 금속층이 순차적으로 적층될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 수지층은 PPa(acid modified polypropylene), CPP(casting polypropylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 에폭시 수지 및 페놀 수지 중 선택된 1종의 단일층으로 형성되거나 2종 이상이 적층되어 구성될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 금속층은 알루미늄, 구리, 인청동(phosphorbronze, PB), 알루미늄청동(aluminium bronze), 백동, 베릴륨-구리(Beryllium-copper), 크롬-구리, 티탄-구리, 철-구리, 코르손 합금 및 크롬-지르코늄 구리 합금 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 단열막은 공기를 수용할 수 있는 다수의 미세기공이 형성된 다공성 기재 및 단열필름 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 다공성 기재는 섬유웹, 부직포, 직물 및 편물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 기재를 포함하고, 상기 기재를 형성하는 섬유는 유기섬유 및 무기섬유 중 어느 하나 이상의 섬유를 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 섬유웹은 전기방사를 통해 형성된 나노섬유웹이며,

[0018] 상기 나노섬유웹을 형성하는 나노섬유는 폴리아크릴로니트릴 나노섬유, 폴리비닐리덴플루오라이드 나노섬유 및 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드의 복합나노섬유 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 복합나노섬유는 모노사 내에서 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드가 6:4 ~ 8.5:1.5의 중량비로 혼합될 수 있다.

[0020] 또한, 상기 나노섬유웹은 평량이 2 ~ 6 g/m²이며, 기공도가 40% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 의한 배터리는 배터리의 내부에서 발생하는 열 또는 외부에서 배터리에 가해지는 열의 이동을 차단하여 배터리를 포함하는 전자기기의 기능 및 내구성 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 의한 배터리는 열로 인해 배터리 내에 기체를 발생시키거나, 전해 물질이 열팽창되는 것을 방지하여 배터리 내부 전해 물질 외부로 누출되는 것을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리의 단면을 도시한 도면,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 단열막을 구비하는 배터리의 단면을 도시한 도면,

도 3은 파우치형 배터리의 외부 형태의 개략도,

도 4는 원통형 배터리의 외부 형태의 개략도, 그리고

도 5는 각형 배터리의 외부 형태의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0025] 도 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리는 전극 조립체(500), 내부에 상기 전극 조립체(500)를 수용하고 전해액이 주입될 수 있는 배터리 케이스(100) 및, 상기 배터리 케이스(100)의 표면 상에 배치되는 단열막(300)을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리 패키지는 단열막(300)을 포함함에 따라 배터리의 내부에서 발생하는 열 또는 외부에서 배터리에 가해지는 열의 이동을 차단하여 전자기기의 기능 및 내구성 향상시킬 수 있다. 또한, 열로 인해 배터리 내에 기체를 발생시키거나, 전해 물질이 열팽창되는 것을 방지하여 배터리 내부 전해 물질 외부로 누출되는 것을 억제할 수 있다.
- [0026] 상기 배터리가 2차 배터리일 경우 서로 대향 배치된 양극 조립체(510) 및 음극 조립체(520), 상기 양극 조립체(510)와 음극 조립체(520) 사이에 배치되는 분리막(530)으로 이루어진 전극 조립체와 전해액을 배터리 케이스(100) 내에 수용시킨 후, 캡 플레이트(미도시)를 이용하여 상기 전극 조립체(500)를 수용한 배터리 케이스(100)를 밀폐시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0027] 먼저, 양극 조립체(510) 및 음극 조립체(520)를 설명하면 다음과 같다.
- [0028] 상기 양극 조립체(510) 및 음극 조립체(520)는 박형 형태를 가질 수 있는 배터리에 적합한 시트형태를 가질 수 있다.
- [0029] 상기 양극 조립체(510)는 양극 집전체(510a) 및 상기 양극 집전체(510a)에 도포되는 양극 활물질(510b)을 포함할 수 있고, 음극 조립체(520)는 음극 집전체(520a) 및 상기 음극 집전체(520a)에 도포되는 음극 활물질(520b)을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 양극 집전체(510a) 및/또는 음극 집전체(520a)는 박형의 금속 호일로 이루어질 수 있고, 일방향으로 길게 이어진 띠 형상으로 형성되며 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 니켈, 티타늄, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금 및 이들의 조합에 의하여 제조되는 금속 호일로 이루어질 수 있다.
- [0031] 상기 양극 집전체(510a) 및/또는 음극 집전체(520a)는 0.5 ~ 2 μ m 두께로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 양극 활물질(510b)은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , V_6O_{13} , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이 금속 산화물, NCM(Lithium Nickel Cobalt Manganese)계 활물질 중 하나를 사용할 수 있고, 이들의 1종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0033] 음극 활물질(520b)은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 섬유, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질, 주석 산화물, 이들을 리튬화한 것, 리튬, 리튬합금 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0034] 다음으로, 분리막(530)은 전해액의 함침성을 최적화시킬수 있는 복합 다공성 분리막을 적용할 수 있다. 상기 복합 다공성 분리막은 지지체(matrix)로서 사용되며 미세 기공을 갖는 다공성 부직포와, 다공성 부직포의 양 측면에 박막으로 적층되며, 방사 가능한 고분자 물질로 형성되어 전해액을 함침하고 있는 다공성 나노섬유 웹일 수 있다.
- [0035] 마지막으로, 전해액은 분리막의 기공에 함습된 겔 상태의 겔 폴리머 전해질이 바람직하며, 기존의 액체 전해액의 누액을 개선할 수 있고, 특히 벤딩시에 가스나 누액이 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0036] 상기 전해액은 비수성 유기용매와 리튬염의 용질이 포함된 유기 전해액을 사용할 수 있다.
- [0037] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 부티로락톤(BL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로

락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐케톤이 있으나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 그 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 유리수이다.) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 배터리 케이스(100)는 전술된 전극 조립체(500) 및 전해액을 수용할 수 있는 수용공간이 형성될 수 있는 케이스이다. 상기 배터리 케이스(100)는 합성 수지 소재 또는 금속 소재일 수 있다.

[0040] 이때, 상기 배터리 케이스(100)는 내부에 수용되는 전극 조립체(500)를 기준으로 내측에서 수지층 및 금속층이 순차적으로 적층된 형태일 수 있다.

[0041] 상기 수지층은 상기 전극 조립체(500) 실링시켜 배터리 내부에 구비되는 전해액이 외부로 누액되지 않도록 밀봉시킬 수 있는 접합부재의 역할을 담당한다. 상기 수지층은 통상적으로 배터리용 케이스에 구비되는 접합부재의 재질일 수 있으나, 바람직하게는 PPa(acid modified polypropylene), CPP(casting polypropylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene), 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 에폭시 수지 및 페놀 수지 중 하나의 단일층 구조 또는 이들의 적층 구조를 포함할 수 있고, 바람직하게는 PPa(acid modified polypropylene), CPP (casting polypropylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), LDPE(Low Density Polyethylene), HDPE(High Density Polyethylene) 중 선택된 하나의 단일층으로 구성될 수 있고, 이들 중 2종 이상이 적층되어 구성될 수도 있다.

[0042] 그리고, 상기 수지층은 평균두께가 $20\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 평균두께가 $20\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0043] 이는, 상기 수지층의 평균두께가 $20\mu\text{m}$ 미만이면 상기 전극조립체와의 접합력 이 떨어지거나 전해액의 누설을 방지하기 위한 기밀성을 확보하는데 불리할 수 있고, 평균두께가 $80\mu\text{m}$ 를 초과하게 되면 비경제적이며 박형화에 불리하기 때문이다.

[0044] 상기, 금속층은 외부로부터 전극조립체 및 전해액의 수용부 측으로 습기가 침투되는 것을 방지하고 전해액이 수용부에서 외부로 누출되는 것을 방지하기 위한 것이다.

[0045] 이를 위해, 상기 금속층은 습기 및 전해액이 통과할 수 없도록 밀도가 조밀한 금속층으로 이루어질 수 있다. 상기 금속층은 포일(foil)류의 금속박판 상에 통상의 공지된 방법, 예를 들어 스퍼터링, 화학기상증착 등의 방법을 통해 형성되는 금속증착막을 통해 형성될 수 있고, 바람직하게는 금속박판으로 형성될 수 있으며, 이를 통해 패턴 형성시 금속층의 크랙이 방지되어 전해액이 외부로 누출되고, 외부로부터의 투습을 방지할 수 있다.

[0046] 일례로, 상기 금속층은 알루미늄, 구리, 인청동(phosphorbronze, PB), 알루미늄청동(aluminium bronze), 백동, 베릴륨-구리(Beryllium-copper), 크롬-구리, 티탄-구리, 철-구리, 코르손 합금 및 크롬-지르코늄 구리 합금 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0047] 이때, 상기 금속층은 선팽창 계수가 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-7}/\text{일}$ 수 있으며, 바람직하게는 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-7}/\text{일}$ 수 있다. 이는, 선팽창 계수가 $1.0 \times 10^{-7}/$ 미만이면 충분한 유연성을 확보할 수 없어 밴딩시 발생하는 외력에 의해 크랙(crack)이 발생할 수 있고, 선팽창 계수가 $1.7 \times 10^{-7}/$ 를 초과하게 되면 강성이 저하되어 형태의 변형이 심하게 일어날 수 있기 때문이다.

[0048] 이와 같은 금속층은 평균두께는 $5\mu\text{m}$ 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0049] 이는, 금속층의 평균두께가 $5\mu\text{m}$ 미만이면 상기 배터리 케이스 내부로 습기가 침투되거나 상기 배터리 케이스 내부의 전해액이 외부로 누수될 수 있기 때문이다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 배터리는 도 3과 같이 파우치형일 수 있고, 도 4와 같이 원통형일 수 있으며, 또는 도 5와 같이 각형일 수 있다.

- [0051] 다음으로, 상기 단열막(300)은 막이 외력에 의해 파손되지 않는 범위 내에서 박막으로 구현될 수 있고, 고열, 예를 들어 30 이상, 바람직하게는 180 이상에서 형상을 유지할 수 있는 내열성을 갖춘 공지된 단열부재인 경우 제한 없이 사용할 수 있다. 그 일 예로, 상기 단열막(300)은 공기를 수용할 수 있는 다수의 미세기공이 형성된 다공성 기재 및/또는 단열필름을 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 다공성 기재는 섬유웹, 부직포, 직물 및 편물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 기재를 포함할 수 있다. 상기 직물 및 편물은 섬유가 방향성 및/또는 규칙성을 가지고 배열된 통상의 원단을 의미한다. 또한, 상기 섬유웹 및 부직포는 섬유가 방향성을 가지지 않고 집합되어 형성된 기재를 의미하며, 상기 섬유웹은 방사와 동시에 별도의 접착제나 접착체의 투입 없이도 섬유간 융착에 의해 3차원 네트워크 구조를 형성하는 기재를 의미하며, 상기 부직포는 단섬유 간을 별도의 접착제나 열 등을 통해 부착시켜 제조하는 통상의 부직포를 의미한다. 상기와 같은 다공성 기재를 형성하는 섬유는 셀룰로오스계, 단백질, 폴리에스테르계(PET, PBT 등), 폴리아미드계(나일론6, 나일론66 등), 아크릴계(폴리아크릴로니트릴, 모다아크릴 등), 올레핀계(폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등), 비닐계(폴리비닐알코올, 폴리염화비닐 등) 및 불소계(PVDF, PCTFE, PTFE 등) 등을 포함하는 공지된 유기섬유 및/또는 유리섬유, 암면섬유 등의 무기섬유일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 포함되는 단열막(13)은 섬유웹일 수 있다. 단열막으로 섬유웹을 사용할 경우 단열효과 이외에 배터리 패키지 내의 충격을 흡수할 수 있는 효과가 있다. 이는 상기 섬유웹 내에 형성된 기공이 충격이 전파되는 것을 차단함으로써 상기 배터리 내로 충격이 흡수되는 것이다.
- [0054] 일예로 상기 섬유웹은 전기방사를 통해 형성된 나노섬유웹일 수 있다. 상기 나노섬유웹을 형성하는 나노섬유는 내열성을 갖추기 위해 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 포함할 수 있다. 또한, 나노섬유웹을 형성하는 나노섬유 자체가 접착성을 발현하여 내구성, 기계적 강도를 향상시키기 위하여 폴리비닐리덴플루오라이드 나노섬유를 포함할 수 있다. 또는 상기 나노섬유는 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드의 복합나노섬유일 수 있고, 이를 통해 내열성 및 접착성을 통한 내구성, 기계적강도를 동시에 발현시킬 수 있다. 이때, 상기 복합나노섬유는 모노사 내에서 폴리아크릴로니트릴과 폴리비닐리덴플루오라이드가 6:4 ~ 8.5:1.5의 중량비로 혼합된 복합나노섬유일 수 있다. 만일 PAN과 PVDF가 6:4 비율 미만으로 포함되는 경우 내열성이 저하되어 단열효과를 발현하는 도중에 나노섬유웹의 용융이 발생함에 따라 나노섬유웹의 기공이 현저히 감소하여 단열효과가 제대로 발현되지 않는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 만일 PAN과 PVDF가 8.5:1.5 비율을 초과하여 포함되는 경우 기계적 강도, 내구성을 발현시키기 어려우며, PAN의 비율이 높아 전기방사시에 방사성이 현저히 떨어져 생산성이 좋지 않을 수 있고, 목적하는 수준의 기공도와 공경 등을 구현하기 어려워 충분한 단열효과를 발현하는 나노섬유웹을 제조하기 어렵다.
- [0055] 또한, 나노섬유웹을 형성하는 나노섬유의 평균직경은 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 인 것을, 바람직하게는 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이때, 나노섬유의 평균직경이 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면 충분한 다공성을 확보하지 못해서 단열성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, $2\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우, 나노섬유에 의해 형성된 공극이 너무 커서 오히려 단열성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 나노섬유웹은 평량이 $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ 이며, 기공도가 40% 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 40 ~ 80%일 수 있고, 또한, 평균공경은 $300 \sim 400\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이를 통해 목적하는 단열효과를 더욱 더 향상되도록 발현시킬 수 있다. 만일 기공도가 80% 초과 및/또는 평균공경 $400\mu\text{m}$ 초과하는 경우 나노섬유웹의 기계적 강도가 약해 단열막으로써의 기능을 제대로 수행할 수 없을 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 단열필름은 공지된 단열필름을 사용할 수 있고, 필름 내부에 공기주머니를 구비하는 필름이거나 필름 내부에 공기를 함유하고 있지 않은 상태로 단열효과를 발현하는 공지의 단열필름인 경우 본 발명에서 특별히 구체적 종류를 한정하지 않는다.
- [0058] 또한, 상기 단열막(300)은 평균두께 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$, 바람직하게는 평균 두께 $15\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$, 더욱 바람직하게는 $15\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 로 형성시키는 것이 좋다. 이때, 단열막은 평균두께 $10\mu\text{m}$ 미만이면 목적하는 수준의 단열효과를 발현시킬 수 없는 문제가 있고, $50\mu\text{m}$ 를 초과하는 것은 비경제적이며, 슬립화된 플렉서블 배터리를 제조하는데 있어서 바람직하지 못할 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 일 실시예에 포함되는 단열막(300)은 제1 단열막 및 제2 단열막이 적층된 구조일 수 있고, 이때 상기 제1 단열막은 상술한 나노섬유웹일 수 있고, 제2 단열막은 부직포일 수 있다. 이때, 상기 나노섬유웹의 두께는 $3 \sim 10\mu\text{m}$ 일 수 있고, 부직포의 두께는 $10 \sim 40\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이때 상기 부직포는 그 자체가 단열막의 기능을 하는 동시에 적층되는 나노섬유웹의 기계적 강도를 보완시켜 단열막의 내구성을 더욱 향상시킬 수 있도록

하는 역할을 담당할 수 있다.

[0060] 한편, 상기 배터리 케이스(100)의 표면 및 단열막(300) 사이에 접착제층(200)을 더 포함할 수 있다. 상기 접착제층(200)은 상기 배터리 케이스(100) 및 단열막(300) 간의 접착력을 높여주는 역할을 수행한다. 동시에, 상기 접착제층(200)은 상기 배터리 케이스(100)의 표면 손상으로 인해 전해액이 배터리로부터 누출되는 경우 상기 표면 손상부를 막아 전해액이 배터리로부터 누출되는 것을 막을 수 있다. 상기 접착제층(200)은 실리콘, 폴리프탈레이트, 산 변성 폴리프로필렌(PPa, acid modified polypropylene), 및 산 변성 폴리에틸렌(Pea, acid modified polyethylene) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 특히, 상기 접착제층(200)은 산 변성 폴리프로필렌(PPa, acid modified polypropylene) 및 산 변성 폴리에틸렌(Pea, acid modified polyethylene) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 산 변성 폴리프로필렌 및 산 변성 폴리에틸렌은 말레산, 아크릭산, 유기과산화물 등의 산성분을 중합체내에 0.1 ~10wt%로 포함하는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌일 수 있고, 만일 산성분의 함량이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 배터리 케이스(100) 및 단열막(300)간의 목적하는 수준의 접착력이 발현되지 않아 층간 박리가 빈번히 발생하고 전해액이 누출되는 문제점이 있을 수 있다.

[0061] 상기 접착제층(200)은 드라이 라미네이트층(dry lamination layer)일 수 있다. 이 경우, 상기 배터리 케이스(100) 및 단열막(300) 간의 접착력을 더 강화할 수 있다.

[0062] 이때, 상기 접착제층(200)은 평균두께가 $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 일 수 있고, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이는, 상기 제1 접착층의 평균두께가 $5\mu\text{m}$ 를 초과하면 안정적인 접착력 확보가 어려울 수 있고, $30\mu\text{m}$ 를 초과하면 박형화에 불리하다.

[0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0066] <실시예 1>

[0067] 먼저, 배터리를 제조하기 위해 먼저, 양극조립체 및 음극조립체를 준비했다. 양극조립체는 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 알루미늄 재질의 양극집전체에 NCM(Lithium Nickel Cobalt Manganese)계 양극활물질을 최종 두께가 $120\mu\text{m}$ 이 되도록 양극집전체의 양면에 캐스팅하여 양극조립체를 제조하였다. 또한, 음극조립체는 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 구리재질의 음극집전체에 그라파이트 음극활물질을 최종 두께가 $115\mu\text{m}$ 가 되도록 음극집전체의 양면에 캐스팅하여 음극조립체를 제조하였다. 이후 PET/PEN 재질의 두께 $20\mu\text{m}$ 의 분리막을 준비하여, 양극조립체, 분리막 및 음극조립체를 적층시켜 전극조립체를 제조하였다.

[0068] 다음으로, 상기 알루미늄 배터리 케이스를 이용하여 상기 전극조립체 및 LiPF_6 전해액을 내부에 수용하도록 케이싱 공정을 수행했다.

[0069] 다음으로, PAN(DOLAN, N-PAN, 중량평균분자량 $85,000\text{g/mol}$)과 PVDF(Solvay/Solef 5130)가 8:2의 중량비로 혼합된 방사용액을 전기방사하여 제조한 두께가 $25\mu\text{m}$ 이고, 평량이 4.6 g/m^2 이며, 기공도가 65%이고, 평균공경이 $330\text{ }\mu\text{m}$ 인 나노섬유웹 단열막을 상기 배터리 케이스 상에 형성했다. 이때, 단열막 및 배터리 케이스 사이에 PPa 접착제층이 형성되도록 PPa 접착제를 이용하여 상기 단열막을 접착시켜 배터리를 제조했다.

[0071] <실시예 2~3>

[0072] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 단열막으로 사용된 나노섬유웹의 PAN, PVDF 함량을 하기 [표 2]와 같이 변경하여 단열막을 제조하였고, 이를 통해 하기 [표 1]과 같은 배터리를 제조하였다.

[0074] <실시예 4>

[0075] 실시예 1과 비교하여, 상기 단열막 형성 시, PEN 부직포 상에 상기 PAN 및 PVDF 혼합 방사 용액을 전기방사하여 부직포 및 나노섬유웹 일체형 단열막을 제조한 것을 제외하곤 동일한 조건 하에서 배터리를 제조하였다.

- [0077] <실시예 5>
- [0078] 실시예 1과 비교하여 접착제층을 PP로 형성한 것을 제외하곤 실시예 1과 동일하게 실시하여 배터리를 제조하였다.
- [0080] <비교예 1>
- [0081] 실시예 1과 동일하게 실시하여 제조하되, 단열막을 생략하여 배터리 패키지를 제조하여 이를 통해 하기 [표 2]와 같은 배터리를 제조하였다.
- [0083] <실험예 1>
- [0084] 실시예 1~5 및 비교예 5를 통해 제조된 배터리를 150℃ 의 열원에 30분 동안 접촉시킨 후 배터리의 성능변화 유무를 평가하기 위해 하기와 같은 물성을 평가하여 하기 [표 2]에 나타냈다.
- [0086] 1. 온도 25℃, 습도 65%의 환경에서 완전방전된 배터리를 완전 충전하여 충전용량을 측정 후 다시 완전 방전시키고, 재충전하는 과정을 총 100번 실시하여 평균 충전용량을 측정하였다. 다만, 100회 실시 전 충전용량이 0mAh가 되는 경우 최초 0mAh으로 측정되었을 때까지 측정된 충전용량의 평균을 계산하였다. 이때, 충전 및 방전 조건은 하기 [표 1]와 같다.

표 1

충전조건	Normal Current	0.2C
	Max. Current	0.5C
	CC-CV	4.2V
	Cut-Off	0.05C
방전조건	Normal Current	0.2C
	Max. Current	0.5C
	Cut-off Voltage	2.8V

- [0089] 2. 내구성 1
- [0090] 배터리내 배터리들의 단면을 광학현미경으로 관찰하여 전해액의 누액 발생 여부를 평가하였고, 평가결과 이상이 없는 경우를 , 누액이 발생한 경우 × 로 평가했다.
- [0092] 3. 내구성 2
- [0093] 배터리를 지면으로부터 1m의 높이에서 낙하시키는 과정을 반복하여 배터리로부터 단열막이 분리될 때의 낙하시킨 횟수를 기록했다.

표 2

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
단열막	PAN:PVDF 중량비	8:2	9:1	5:5	8:2	8:2	없음
	두께(μm)	25	25	25	25	25	
	평량($\text{m}/$)	4.6	6.7	4.8	4.6	4.6	
	기공도(%)	65	32	60	65	65	
	평균공경(μm)	330	123	323	330	330	
	부직포층 형성 여부	×	×	×	○	×	
접착제층 종류		PPa	PPa	PPa	PPa	PP	
물성	평균충전용량(mAh)	132	109	93	147	139	28
	내구성 1	○	○	○	○	○	×
	내구성 2	75	64	60	83	62	6

[0094]

[0095]

상기 [표 2]를 확인하면 알 수 있듯이, PAN과 PVDF가 본 발명의 바람직한 범위내의 중량비로 혼합된 방사용액으로 전기방사된 나노섬유웹을 단열막으로 구비하는 실시예 1은 충전 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0096]

이에 반하여 PAN이 더 많이 방사용액에 포함되어 제조된 단열막을 구비하는 실시예 2는 평균충전용량이 실시예 1에 비해 현저히 감소했는데, 이는 PAN의 전기방사성이 좋지 않아 섬유길이가 매우 짧거나 액적과 같은 상태로 섬유가 전기방사됨에 따라 제조된 나노섬유웹층의 기공도가 높게 제조되지 않고, 평균공경도 매우 작아서 단열 효과가 실시예 1에 비해 현저히 저하된 결과로 해석될 수 있다. 실시예 2의 경우 내구성 평가결과 누액의 발생은 없었으며, 다만 평균충전용량의 감소로 미루어 전극조립체에 이상이 발생했을 것으로 예상할 수 있다. 또한, 배터리와 단열막 간의 접착력이 약화되어 낙하 이후 배터리 팩과 배터리 간의 들뜸, 이격이 발생했음을 확인할 수 있다.

[0097]

한편, PVDF의 함량을 높인 나노섬유웹을 단열막으로 사용한 실시예 3의 경우 평균충전용량이 실시예 1 및 실시예 2보다 현저히 저하되었는데, 이는 단열막의 PVDF가 일부 용융되어 나노섬유웹의 기공을 막아 단열막의 기능을 제대로 수행하지 못한 결과로 해석할 수 있다. 다만, 실시예 3의 경우에도 누액이 발생하지 않은 것으로 미루어 보아 전극조립체에 심한 열손상에 따른 물성저하가 유발된 것으로 예상된다.

[0098]

또한, 단열막을 구비하지 않은 비교예 1에 배터리 패키지는 인서트몰딩 공정후 평균충전용량이 30 mAh에 불과하고, 내구성 평가결과가 누액이 발생하여 내구성이 현저히 좋지 못한 것을 확인할 수 있고, 단열막이 구비되지 않은 상태로 배터리의 기능저하 및 불량이 발생한다는 것을 명확히 보여주고 있다.

[0099]

또한, 단열막 및 배터리 사이에 접착제층을 형성한 실시예 4의 경우 다른 실시예와 비교하여 전기적 특성 및 기계적 특성이 모두 우수함을 알 수 있었다.

[0101]

<실시예 6>

[0102]

배터리 제조 공정 없이, 실시예 1과 동일한 조건 하에서 접착제층인 PPa를 PET 기판 상에 도포하여 접착제층을 형성했다. 이후, 접착제층 상에 실시예 1과 동일한 조건으로 제조된 단열막을 부착시켰다. 이후, 상기 기판으로부터 접착제층/단열막 형태의 접착 구조물을 탈리시켰다.

[0104]

<실시예 7>

[0105]

상기 실시예 6과 비교하여 접착제층으로 PP를 사용한 것을 제외하곤 동일한 조건 하에서 접착 구조물을 제조했다.

[0107] <실험예 2>

[0108] 접착제층에 포함된 물질에 따른 전해액 누출 시 단열막 박리 여부를 관찰했다.

[0109] 자세하게는, LiPF_6 전해액 60ml를 250℃까지 승온시킨 뒤, 상기 실시예 6 및 7에서 제조된 접착 구조물을 10분 동안 함침시킨 후, 접착제층 및 단열막의 박리 여부를 관찰하여 하기 [표 3]에 결과를 나타냈다.

표 3

[0110]

	실시예 6	실시예 7
접착제층	PPa	PP
박리여부	×	○

[0112] 상기 표 3을 참조하면, 고온의 전해액에서 PP접착제층을 사용한 실시예 7의 경우 접착제층 및 단열막의 박리가 일어났으며, 실시예 6의 경우 접착제층 및 단열막의 박리가 일어나지 않았음을 확인했다.

[0113] 이를 통해 접착제층으로 PPa를 사용하면 배터리 내부 열에 의해 전해액이 팽창되어 누액되더라도 접착제층으로부터 단열막이 박리되지 않고 안정적으로 결합되어 있음을 알 수 있다.

[0115] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예 및 실험예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예 및 실험예에 의해 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

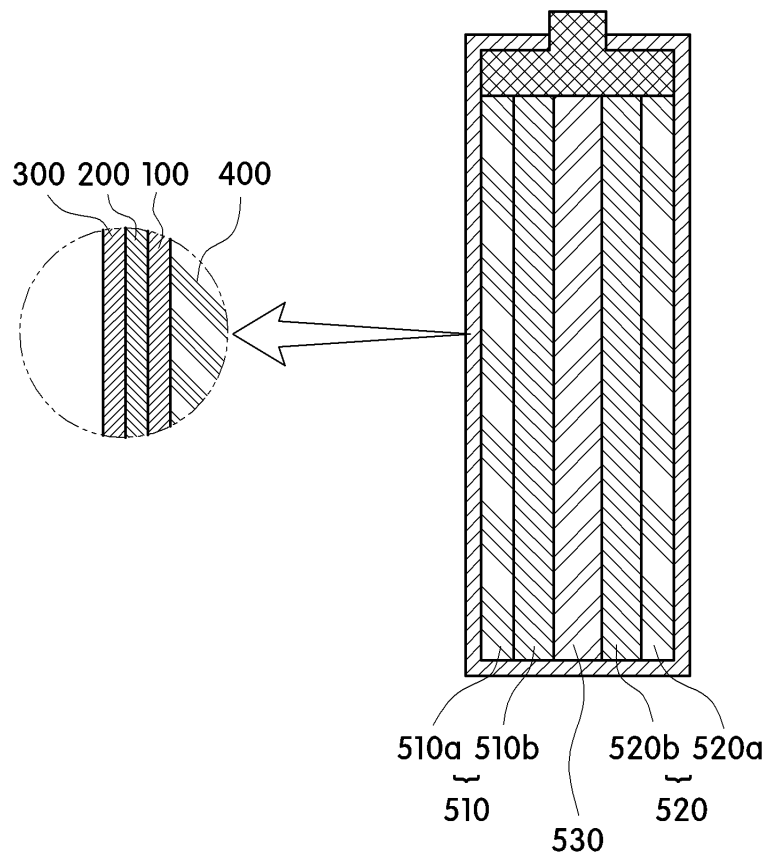
부호의 설명

[0116]

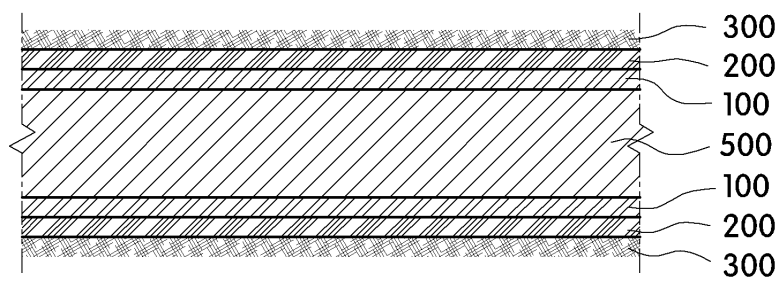
100 : 배터리 케이스 200 : 접착제층
 300 : 단열막 500 : 전극 조립체
 510 : 양극 조립체 510a : 양극 집전체
 510b : 양극 활물질 520 : 음극 조립체
 520a : 음극 집전체 520b : 음극 활물질

도면

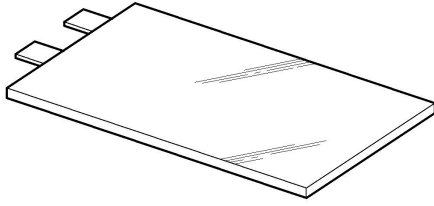
도면1



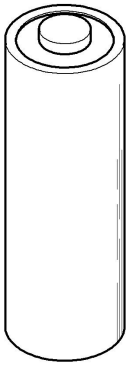
도면2



도면3



도면4



도면5

