

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 2/14

(11) 공개번호 특1999-0066849
(43) 공개일자 1999년08월 16일

(21) 출원번호	10-1998-0055651
(22) 출원일자	1998년12월 17일
(30) 우선권 주장	9/016,024 1998년01월30일 미국(US)
(71) 출원인	셀가드 엘엘씨 해머 로버트 에이치. 삼세 미국 노스 캐롤라이나 28273 찰로트 싸우스 레이크스 드라이브 13800
(72) 발명자	스푹니쯔 로버트 엠. 미국 캘리포니아 94583 샌 레온 사우스 컨트리 브룩 루프 372 웬슬리 씨. 글렌 미국 사우스 캐롤라이나 29732 록 힐 블랜더드 벤드 1573
(74) 대리인	차윤근

심사청구 : 없음

(54) 겔 전해질 배터리용 격리판

요약

겔 전해질 배터리용 배터리 격리판은 미세공 막; 및 그 위에 있는 부착성 코팅, 또는 그 위에 있는, 겔 형성 중합체 및 가소제로 이루어진 겔 형성 코팅을 포함한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 배터리의 단면 개략도.

도 2 내지 4는 코팅 특성의 그래프도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10: 배터리	40: 전해질/격리판 시스템
20: 양극	42: 미세공 막
30: 음극	44: 겔 전해질
46: 코팅	

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 겔 전해질 배터리용 격리판에 관한 것이다.

경량 재충전식 배터리는 전기를 동력으로 하는 다수의 장치, 예를 들면, 셀룰러 폰, 페이지, 컴퓨터, 및 동력 공구에 사용되고 있다. 하나의 보편적인 재충전식 배터리는 리튬 이온 배터리이다. 현재 시판되고 있는 리튬 이온 배터리는 액상 전해질을 사용한다. 이러한 전해질은 유기물질계이다. 그 결과, 리튬 이온 배터리는 전해질 누출을 방지하기 위하여 경질의 '캔'으로 밀봉시켜야 한다. 경질 캔의 제거 및 가요성이고, 경량인, 비-누출성(leak-tight) 패키징, 예를 들면, 금속화 플라스틱 또는 호일 백 쪽으로의 추이가 요망되고 있다.

캔의 제거에 제시된 하나의 방법은 고체 전해질을 사용하는 것이다. U.S. 특허 제5,296,318호; 제5,437,692호; 제5,460,904호; 제5,639,573호; 제5,681,357호; 및 제5,688,293호 참조. 고체 전해질류에는 두 유형, 즉 고체 전해질과 겔 전해질이 있다. 이들 두 유형 중에서 전도성이 더 크다는 점에서 겔 전해질이 바람직하다. 그러나, 겔 전해질은 예를 들면, 제조 중에 양극과 음극의 격리, 및 예를 들면, 과충전 상태 중에 전극의 안전한 취급에 필수적인 �utdown)능 제공에 필수적인 구조적 보전성

제공이 용이하지 않기 때문에 불완전하다.

U.S. 특허 제5,639,573호; 제5,681,357호; 및 제5,688,293호에서는, 미세공 막(또는 불활성 층)을 흡수 또는 겔 형성 중합체와 함께 격리판 시스템으로 사용할 것을 제안하고 있다. 전해질이 격리판 시스템 중으로 주입된 후, 겔-형성 중합체는 경화되어 미세공 막 주위에 겔화 전해질을 형성하고 이렇게 하여 겔 전해질의 구조적 보전성이 미세공 막의 붕괴에 의해 증진되게 된다.

전술한 배터리의 제조에 있어서, 불활성 층으로부터 흡수 또는 겔 형성 층의 표층박리 또는 분리의 발생은 유해하다. 따라서, 겔 형성 중합체에 대한 미세공 막의 부착성을 향상시키고 이에 따라 제조 중의 이들 두 성분의 표층박리 또는 분리를 감소시키는 신규 격리판이 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 개요

본 발명은 미세공 중합체 막; 및 그 위에 있는, 표면 밀도가 0.3 mg/cm^2 보다 작은 부착성 코팅, 또는 그 위에 있는, 겔 형성 중합체 및 가소제로 이루어진 겔 형성 코팅을 포함하는, 특히 겔 전해질 배터리에 유용한 배터리 격리판에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 설명을 위해서, 바람직한 형태를 도면에 도시하였으며; 그러나, 본 발명은 도시된 정확한 배치 및 수단에 국한되지 않음을 숙지하여야 한다. 도 1은 배터리의 단면 개략도이다. 도 2 내지 4는 코팅 특성의 그래프도이다.

도면에 있어서, 동 부호는 동 요소를 표시하며, 도 1에 배터리(10)를 도시하였다. 배터리(10)는 양극(20), 음극(30), 및 이들 사이의 전해질/격리판 시스템(40)을 포함한다. 전해질/격리판 시스템(40)은 미세공 막(42), 겔 전해질(44), 및 이들 사이의 부착성 코팅(46)을 포함한다.

일반적으로, 음극과 양극이 있는 배터리(10)가 익히 공지되어 있으며 본원에서 참조로 인용되는 문헌[참조: D. Linden (Ed.), Handbook of Batteries, 2d. McGraw-Hill Inc., New York, NY, (1995)], U.S. 특허 제5,296,318호; 제5,437,692호; 제5,460,904호; 제5,639,573호; 제5,681,357호; 및 제5,688,293호, 및 일본 특허 출원 제59-106556호(1984년 5월 28일 출원), 및 제61-265840호(1986년 11월 8일 출원)를 참조한다. 바람직하게는, 배터리는 리튬 이온 배터리이고, 가장 바람직하게는 겔 전해질을 갖춘 리튬 이온 배터리이다.

전해질/격리판 시스템(40)의 경우, 이의 장점은 미세공 막(42)과 전해질 겔(44) 사이에 부착성 코팅(46)을 포함한다는 점이다. 겔 형성 중합체 (및/또는 겔 형성 중합체와 전해질의 조합)는 미세공 막(42)으로부터 표층박리 또는 벗겨짐이 일어나는 경향이 있다. 따라서, 이들 간의 결합을 촉진하기 위하여 겔 형성 중합체 (및/또는 중합체와 전해질의 조합)의 적용에 앞서 부착성 코팅(46)이 미세공 막(42)의 표면에 적용된다.

미세공 막(42)은 임의의 미세공 막을 의미한다. 막(42)은 폴리올레핀 재질일 수 있다. 폴리올레핀으로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리메틸펜텐(PMP)이 있으며 이에 국한되지는 않는다. 막(42)은 건식 연신 공정(CELGARD 공정으로도 알려져 있음) 또는 용매 공정(겔 압출 또는 상 분리 공정으로도 알려져 있음)에 의해 제조될 수 있다. 막(42)은 다음과 같은 특성을 지니고 있다: 300 sec/100cc 이하(바람직하게는 200 sec/100cc, 가장 바람직하게는 150 sec/100cc)의 공기 투과성; 5 내지 500 μ (바람직하게는 10 내지 100 μ , 가장 바람직하게는 10 내지 50 μ) 범위의 두께; 0.01 내지 10 μ (바람직하게는 0.05 내지 5 μ , 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.5 μ) 범위의 세공 직경; 및 35 내지 85% (바람직하게는 40 내지 80%)의 다공성. 막(42)은 바람직하게는 섀도우 격리판이며, 예를 들면, 본원에서 참조로 인용되는 U.S. 특허 제4,650,730호; 제4,731,304호; 제5,281,491호; 제5,240,655호; 제5,565,281호; 제5,667,911호; 출원번호 제08/839,664호(1997년 4월 15일 출원); 일본 특허 제2642206호 및 일본 특허출원 제98395/1994(1994년 5월 12일 출원); 제7/56320호(1995년 3월 15일 출원); 및 U.K. 특허출원 제9604055.5호(1996년 2월 27일)를 참고한다. 막(42)은 CELGARD LLC(미국 노스 캐롤라이나 샬럿); Asahi Chemical Industry Co., Ltd.(일본 도쿄); Tonen Corporation(일본 도쿄); Ube Industries(일본 도쿄); 및 Nitto Denko K.K.(일본 오사카)에서 시판되고 있다.

겔 전해질(44)은 겔 형성 중합체와 전해질의 혼합물을 의미한다. 배터리 제조 중에, 전해질없이 겔 형성 중합체를 미세공 막(42)에 적용할 수 있거나, 또는 겔 형성 중합체와 전해질의 혼합물을 막(42)에 적용할 수 있다. 겔 형성 중합체의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF); 폴리우레탄; 폴리에틸렌옥사이드; 폴리아크로니트릴; 폴리메틸아크릴레이트; 폴리아크릴아미드; 폴리비닐아세테이트; 폴리비닐피롤리돈; 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트; 이들의 공중합체, 및 이들의 배합물이 있으며 이에 국한되지는 않는다. 전해질은 배터리용에 적당한 어떠한 전해질도 사용될 수 있다.

부착성 코팅(46)은 막(42)의 표면, 바람직하게는 외면과 세공 내면 모두에 적용되고, 막(42)과 겔 전해질(44) (또는 겔 형성 중합체) 사이에 삽입되며, 이온 전도성에 악영향을 미치지 않으며(예를 들면, 세공 봉쇄에 의해), 막 두께의 증가 또는 막 가요성의 감소를 실질적으로 초래하지 않으며, 막(42)과 겔 전해질(44) (또는 겔 형성 중합체) 간의 접착력을 증가시키거나 이의 표층박리를 감소시킨다. 본 발명의 이러한 일면에서, 코팅(46)이 겔 형성 중합체 층 (또는 겔 전해질)에 덧붙여 사용되며 이에 대한 대응은 아니다.

코팅(46)은 활성성분과 용매의 희석 용액 형태로 막(42)에 적용될 수 있다. 코팅(46)은 적당한 접착을 달성하기 위하여, 표면밀도가 0.3 mg/cm^2 이하(바람직하게는 0.05 내지 0.3 mg/cm^2 ; 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.25 mg/cm^2 범위)여야 한다. 활성성분은 일면에 있어서, 코팅의 표면 에너지(γ_c)가 막의

표면 에너지(γ_m) 이하가 되도록 선택된다. 예를 들면, 전형적인 막 재료에는 폴리에틸렌 (γ_{PE} : 약 35 내지 36) 및 폴리프로필렌 (γ_{PP} : 약 29 내지 30)이 포함된다. 예를 들면, 문헌[참조: A.F.M. Barton, Handbook of Solubility Parameters, 2d., C.R.C. Press, (1991), P. 586] 참고. 활성 성분으로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴레이트, 및 폴리아크로니트릴, 이들의 공중합체(예를 들면, PVDF 공중합체, 및 구체적으로는 PVDF : HFP(HFP:헥사플루오로프로필렌 또는 헥사플루오로프로펜) 공중합체) 및 이들의 혼합물이 있고 이에 국한되지는 않는다. γ_{PVDF} 는 약 32이고, $\gamma_{PVDF:HFP}$ 는 25 이하이다. 용매는 활성성분을 용해시킬 수 있도록 선택된다. 용매로는 유기용매, 예를 들면, 테트라하이드로퓨란, 메틸 에틸 케톤(MEK), 및 아세톤이 있으며, 이에 국한되지는 않는다. 희석 용액은 활성성분을 10 중량% 이하 함유할 수 있다. 도 2 내지 4는 용액내 % PVDF : HFP 공중합체의 함수로서 표면밀도(mg/cm^2), MacMullin 넘버(예를 들면, U.S. 특허 제4,464,238호 참조), 및 접착력(파운드/인치)을 도시한다. 표시 'xDBP'는 활성성분에 대한 가소제(DBP)의 당량을 의미한다.

접착성 코팅을 지닌 격리판을 구비한 배터리의 제조공정은 다음과 같은 단계를 포함할 수도 있다: 활성성분과 용매의 혼합물로 미세공 막을 코팅한 후 격리판 건조; 겔 형성 중합체로 격리판 코팅; 음극, 코팅된 격리판, 및 양극을 적층시켜 전해질이 없는 배터리 형성; 배터리를 '백'(예를 들면, '캔'을 대체하는 비-누출성의 가요성 패키지)에 넣음; 전해질을 백에 첨가; 및 배터리를 경화시켜 겔 전해질을 형성시키며, 이렇게 함으로써 활성 배터리 형성.

다른 양태에서, 본원에서 참조로 인용되는 U.S. 특허 제5,639,573호; 제5,681,357호; 및 제5,688,293호에 논의된 흡수 또는 겔-형성층은 가소제를 봉입함으로써 개선된다. 가소제의 주요 기능은 조밀하게 코팅된(즉, $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이상) 흡수 또는 겔 형성 층으로 작용하는 것이다. 가소제는 층이 미세공 막에 있어서 세공을 메우거나 세공의 직경을 감소시키는 경향이 있기 때문에 조밀하게 코팅된 층에 필수적이다. 가소제로는 에스테르, 예를 들면, 디부틸 프탈레이트와 같은 프탈레이트계 에스테르가 있으며 이에 국한되지는 않는다. 겔 형성 중합체와 가소제의 코팅을 갖는 격리판을 구비한 배터리의 제조공정은 다음 단계를 포함할 수 있다: 중합체와 가소제의 용매화 혼합물로 미세공 막의 코팅; 이어서 격리판의 건조; 음극, 격리판, 및 양극을 적층시켜 전해질이 없는 배터리의 형성; 가소제의 제거(예를 들면, 적절한 용매, 예를 들면, 메탄올로 추출); 배터리를 '백'에 넣음; 및 전해질을 백에 가하고, 이렇게 함으로써 활성 배터리 형성.

발명의 효과

본 발명은 본 발명의 취지 및 근본적인 속성에서 일탈함이 없이 기타 특정 형태로 구현될 수 있으며, 따라서, 본 발명의 범위를 표시하는 것으로서 전술한 명세서 보다는 첨부된 특허청구범위를 참조하여야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미세공 막; 및

그 위에 있는, 표면밀도가 $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 보다 작은 부착성 코팅을 포함하는 배터리 격리판.

청구항 2

제1항에 있어서, 표면밀도 범위가 0.05 내지 $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 미만인 격리판.

청구항 3

제1항에 있어서, 표면밀도 범위가 0.1 내지 $0.25 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 인 격리판.

청구항 4

제1항에 있어서, 부착성 코팅이 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴레이트, 폴리아크로니트릴, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 활성성분을 포함하는 격리판.

청구항 5

제4항에 있어서, 활성성분이 폴리(비닐리덴 플루오라이드; 헥사플루오로프로필렌) 공중합체인 격리판.

청구항 6

제1항에 따른 격리판을 구비한 배터리.

청구항 7

제6항에 있어서, 리튬 이온 배터리인 배터리.

청구항 8

표면 에너지(γ_m)를 갖는 미세공 막; 및

그 위에 있는, 표면 에너지(γ_c)(여기에서, $\gamma_c \leq \gamma_m$)를 갖는 부착성 코팅을 포함하는 배터리 격리판.

청구항 9

미세공 막; 및

그 위에 있는, 흡수 또는 겔 형성 중합체 및 가소제로 이루어진 겔 형성 코팅을 포함하는 배터리 격리판.

청구항 10

제9항에 있어서, 가소제가 에스테르인 배터리 격리판.

청구항 11

제10항에 있어서, 에스테르가 프탈레이트인 배터리 격리판.

청구항 12

제11항에 있어서, 프탈레이트가 디부틸 프탈레이트인 배터리 격리판.

청구항 13

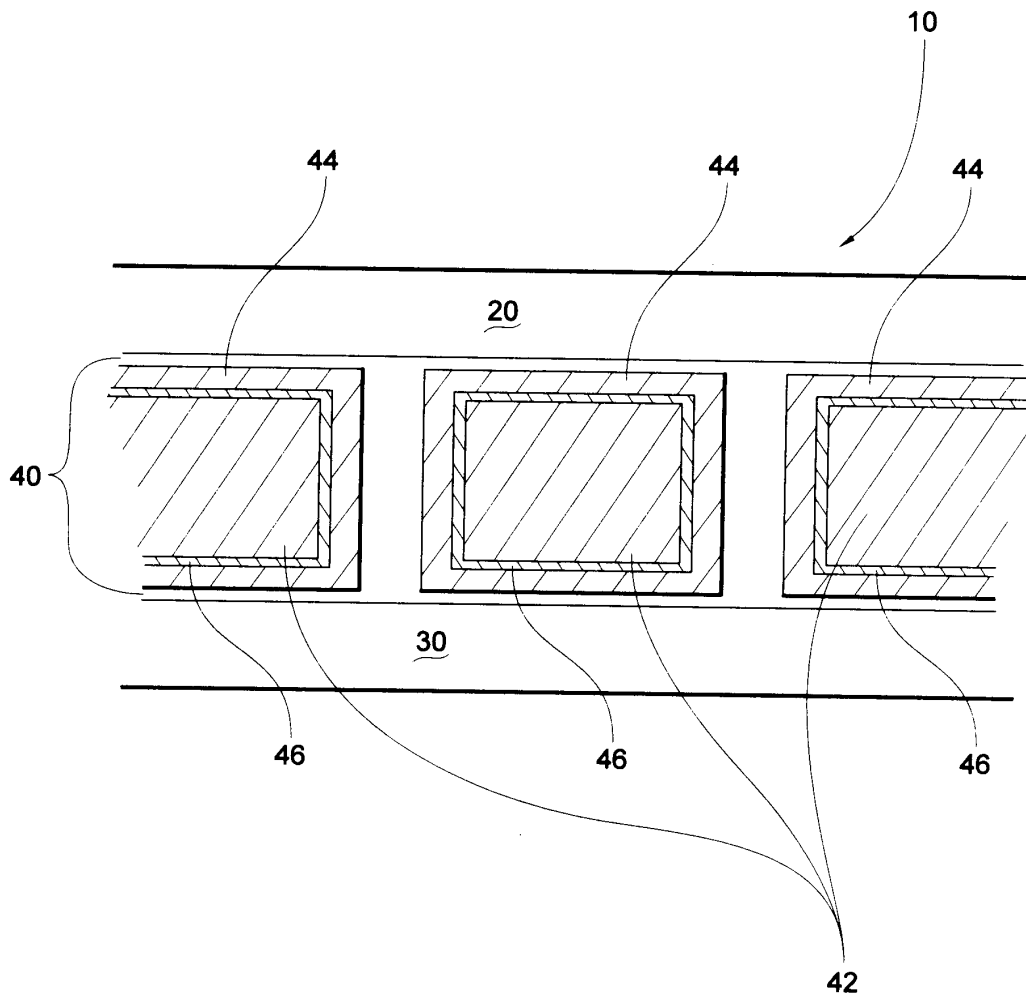
제9항에 따른 격리판을 구비한 배터리.

청구항 14

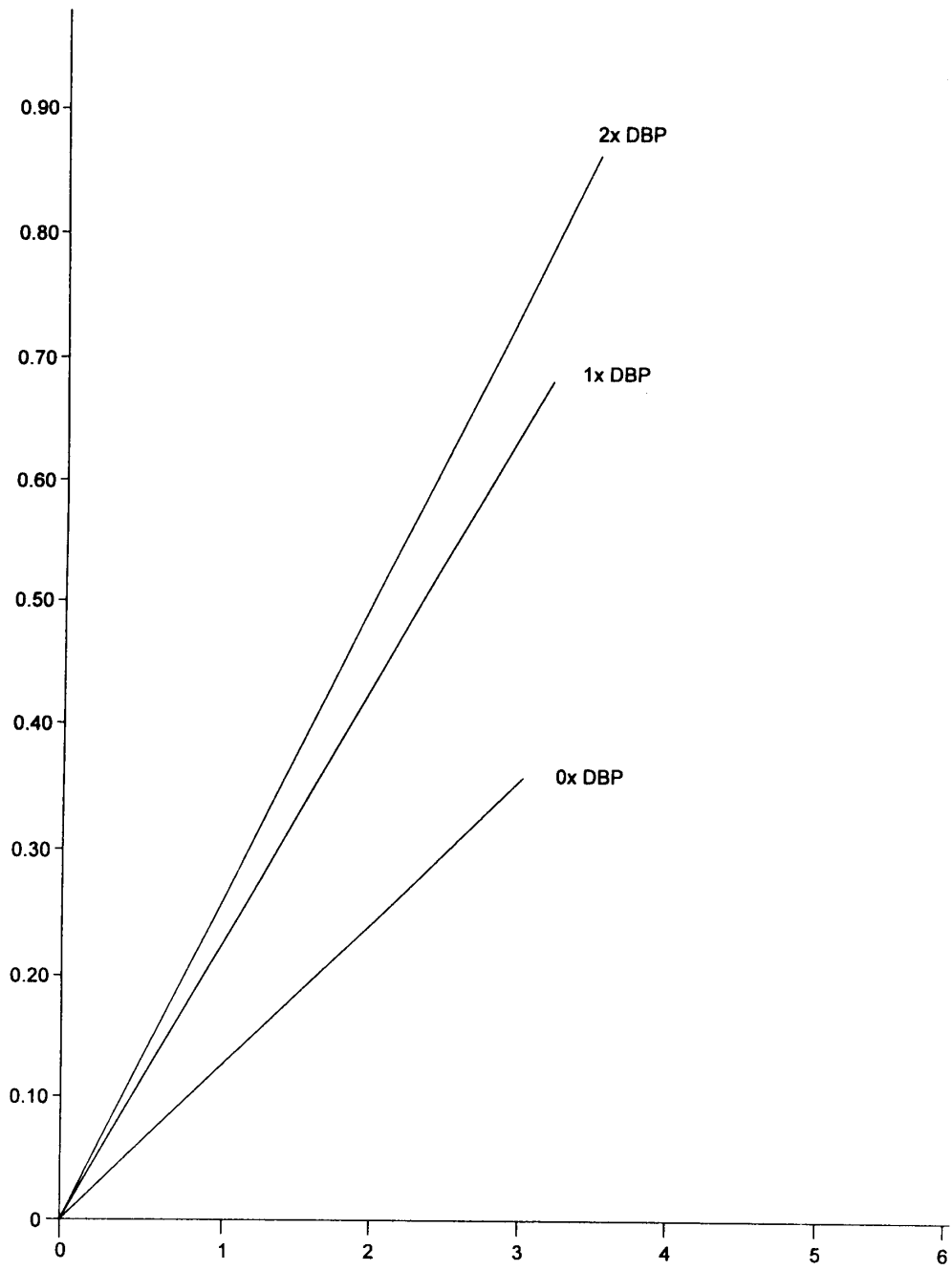
제13항에 있어서, 리튬 이온 배터리인 배터리.

도면

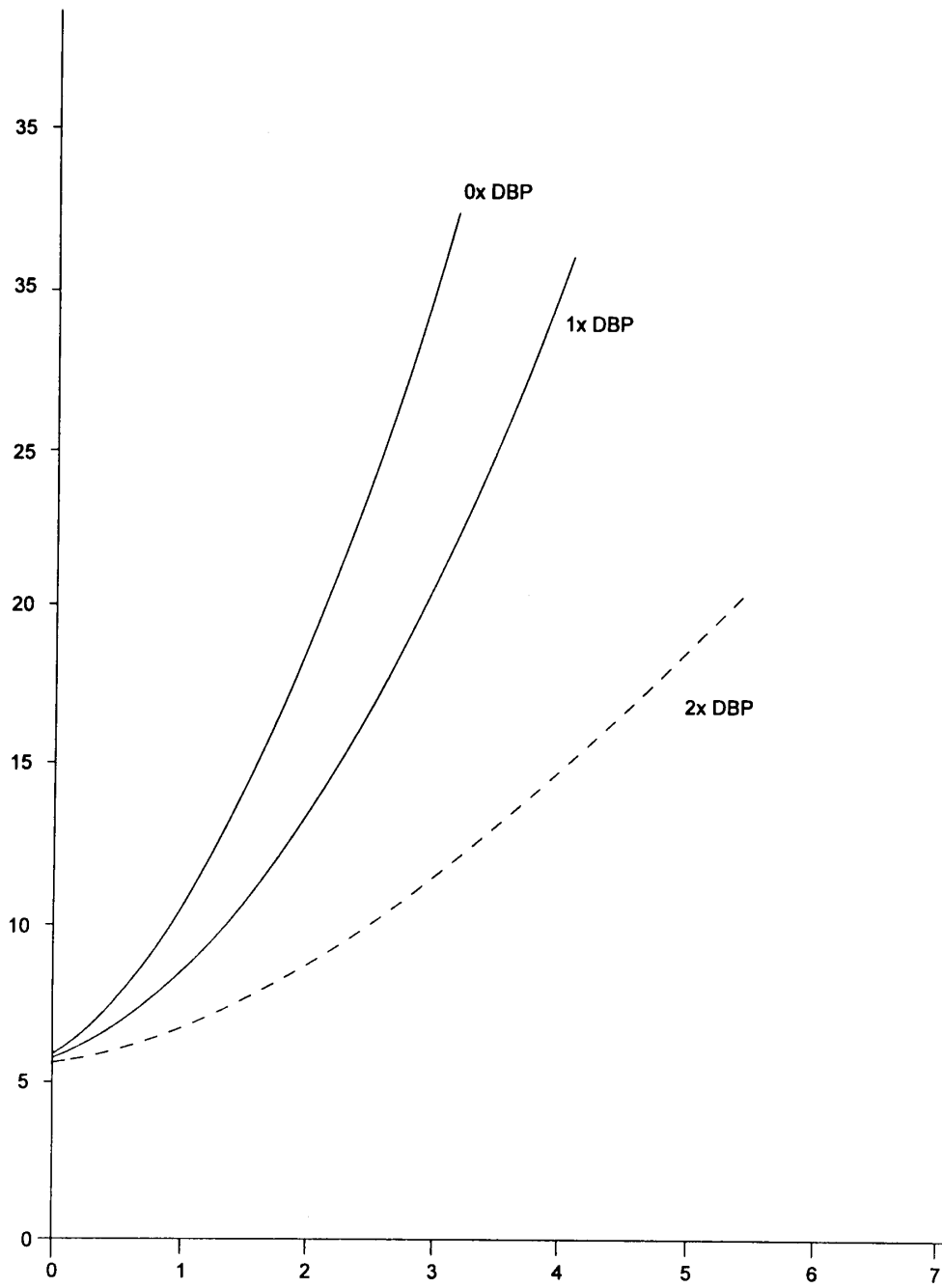
도면1



도면2



도면3



도면4

