(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[7]
H01M 6/14

(11) 공개번호 특2000-0062566
(43) 공개일자 2000년10월25일

(21) 출원번호 10-2000-0007716
(22) 출원일자 2000년02월18일
(30) 우선권주장 99-41456 1999년02월19일 일본(JP)
(71) 출원인 소니 가부시끼 가이샤 이데이 노부유끼
일본국 도쿄도 시나가와쿠 키타시나가와 6쵸메 7반 35고
(72) 발명자 시부야,마시오
일본도꾜도시나가와꾸기따시나가와6-쪼메7-35
고또,슈지
일본도꾜도시나가와꾸기따시나가와6-쪼메7-35
(74) 대리인 장수길, 구영창

심사청구 : 없음

(54) 겔 전해질 및 겔 전해질 전지

요약

본 발명은 용매의 이온 전도성이 개선되고 사이클 특성도 우수한, 매트릭스 폴리머에 비수성 전해액을 함침시켜 제조한 겔 전해질을 목적으로 한다. 이를 실현하기 위해, 본 발명의 겔 전해질은 전해질, 매트릭스 폴리머 및 비수성 용매를 함유하며, 비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)을 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30) 및 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 혼합한 혼합 용매이다.

대표도

도2

색인어

겔 전해질, 겔 전해질 전지, 사이클 특성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 고체 전해질 전지의 구조를 예시한 사시도이다.

도 2는 도 1에서 X-Y 선을 따라 자른 단면도이다.

도 3은 양극과 음극이 전극 코일을 형성한 상태를 보여주는 사시도이다.

도 4는 양극의 구조예를 보여주는 사시도이다.

도 5는 음극의 구조예를 보여주는 사시도이다.

도 6은 겔 전해질 중의 용매 조성을 보여주는 삼각위상도이다.

도 7은 겔 전해질 중의 용매 조성을 보여주는 다른 삼각위상도이다.

〈도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명〉

1 겔 전해질 전지 2 양극
3 음극 4 겔 전해질층
5 전극 코일 6 외장 필름
7 양극 단자 8 음극 단자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 매트릭스 폴리머 중에 비수성 전해질 용액이 함침되어 있는 겔 전해질 및 이 전해질을 이용한 겔 전해질 전지에 관한 것이다.

최근 휴대용 전화와 비디오 카메라, 노트북형 개인용 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 전원으로서 전지의 중요성이 점차 높아지고 있다. 전자기기의 소형 경량화에 발맞추어 용량이 클 뿐만아니라 가볍고 공간을 작게 차지하는 전지에 대한 요구가 높아지고 있다. 이런 관점에서 볼 때 휴대용 전자기기의 전원으로서는 에너지 밀도가 높고 출력 밀도가 큰 리튬 전지가 적합하다.

리튬 전지 가운데는 유연성이 있는 형태의 자유도가 큰 전지, 두께가 얇고 면적이 큰 시트형 전지, 두께가 얇고 면적이 작은 카드형 전지 등 각종 형상의 전지가 바람직하다. 금속제 외장의 캔 내부에 양극과 음극을 포함하는 전지 소자와 전해액을 함께 밀봉하는 종래의 기술은 상기한 각종 형상의 전지를 제작하는 데 어려움이 있다. 또한 전해액을 사용하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 전해액의 누출을 막기 위한 수단이 필요하다.

이런 문제를 해결하기 위해, 전기 전도성 유기 고분자와 무기 세라믹스를 사용하는 고체 전해질을 이용한 전지 또는 매트릭스 폴리머 중에 전해액을 함침시킨 겔상의 고체 전해질(이하 겔 전해질로 통칭함)을 이용한 전지가 제시되었다. 이런 전지에서는 전해질이 고정되어 있기 때문에 전극과 전해질 간의 접촉을 유지할 수 있다. 따라서 이런 전지에서는 금속 외장 캔에 전해액을 밀봉하여 전지 소자에 압력을 가할 필요가 없으며, 필름형 외장재를 사용하여 전지를 얇게 제작할 수가 있다.

고체 전해질을 이용하는 전지의 외장재로서는 고분자막과 금속 박막 등으로 구성된 다층 필름을 사용할 수 있다. 특히 열 융합 수지층과 금속박층으로 구성된 방습성 다층 필름은 핫 시일(hot seal)에 의해 용이하게 밀폐 구조를 실현할 수 있다는 점과 다층 필름 자체의 강도와 기밀성(氣密性)이 우수하며 금속 케이스보다는 가볍고 얇고 저렴하다는 점에서 외장재의 후보로 유망하다.

그러나 이런 필름을 전지 외장으로 사용할 경우 전해질 용매로 저비점 용매를 사용한다면, 전지가 고온 환경하에서 놓여질 경우 이 용매의 증기압이 상승하여 전지의 내부 압력이 높아지고 팽윤이 일어나는 경향이 있다. 따라서 필름을 전지의 외장으로 사용하는 경우에는 비점을 고려하여 용매를 선택할 필요가 있다.

또한 겔 전해질을 제조하는 경우에는 전해질 용매와 매트릭스 폴리머가 상용성이 없다면 겔을 구성할 수가 없다. 이런 이유로 용매는 매트릭스 폴리머와의 상용성을 고려하여 선택해야 한다.

리튬 이온 전지에 종래부터 사용된 저비점 용매, 예컨데 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트 등은 응고점이 높고 점도가 낮기 때문에 저온에서 전해질의 이온 전도성을 높이는 데 상당히 유효하다. 그러나 이들 용매는 상술한 상용성이나 비점에 제약이 있어서 전지 외장재로 사용되는 겔 전해질의 용매로서 사용할 수가 없다.

따라서, 겔 전해질에 있어서는 사용가능한 용매에 제약이 있기 때문에 이온 전도성이 일반적으로 용액 전해질보다 낮아서 전지의 내부 저항이 상승하게 된다. 특히 -20 ℃와 같은 한냉한 환경에서는 내부 저항이 현저하게 상승하여 거의 방전이 불가능하게 된다. 즉 겔 전해질에서 이온 전도성이 낮다는 것은 전지의 고성능화를 가로막는 문제이다.

이 문제점은 γ-부티로락톤 (GBL)을 전해액 용매에 첨가함으로써 해결할 수 있다. GBL은 고비점 용매 중에서는 점도가 작고 융점이 낮기 때문에 이온 전도성이 좋고 다량의 전류를 흐르게 할 수 있다. GBL의 이온 전도성은 낮은 온도에서도 다른 고비점 용매에 비해 양호하다. 게다가 GBL은 유전율도 크고 전해질염을 고농도로 용해시킬 수 있다.

또한 GBL은 겔 전해질의 매트릭스 폴리머로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF) 또는 PVdF와 헥사플루오로 프로필렌 (HFP)과의 공중합체와 상용성이 커서, 겔 전해질을 형성하기 위한 매트릭스 폴리머의 상용성을 고려한다고 해도 GBL은 우수한 용매이다.

그러나 GBL을 전해액 용매로 사용하는 리튬 이온 전지는 일반적으로 사이클 특성이 좋지 않다. 이는 GBL이 음극에서 환원 분해를 유발하기 때문이다. 따라서 저온 특성과 부하 특성 (대(大)전류 특성)과 겔 전해질의 안정성을 손상시키지 않으면서 사이클 특성이 만족스러운 리튬 이온 2차 전지를 제작하는 것이 어려웠다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 용매의 이온 전도성이 개선되고 사이클 특성이 우수한 겔 전해질 및 겔 전해질 전지를 제공하는 것에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 한 측면에서는 전해질, 매트릭스 폴리머 및 비수성 용매를 함유하는 겔 전해질을 제공한다. 여기서 비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)의 혼합 용매이다. 이 비수성 용매는 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30)과 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 이루어진다.

본 발명에 따른 겔 전해질에서는 겔 전해질 중의 용매 조성이 최적화되므로, 전해질 분해가 억제되어 이

온 전도성과 전기 전도성이 향상되므로 결과적으로 이 겔 전해질은 전지용 전해질로서 사용하기에 최적이다.

또다른 측면에서 본 발명은 양극 활성 물질을 포함하는 양극, 양극과 대향하고 있는, 음극 활성 물질을 포함하는 음극, 및 양극과 음극사이에 배치된 겔 전해질을 포함하는 겔 전해질 전지를 제공한다. 여기서 겔 전해질은 전해질과 매트릭스 폴리머와 비수성 용매를 함유하는 것이다. 이 비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)의 혼합 용매이다. 이 비수성 용매는 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30)과 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 이루어진다.

상술한 본 발명에 따른 겔 전해질 전지에서는 겔 전해질 중의 용매 조성이 최적화되므로, 겔 전해질의 이온 전도성과 전기 전도성이 향상되고 사이클 특성, 저온 특성, 초기 충전/방전 효율 등의 전지 특성이 양립할 수 있다.

본 발명에 따르면 전해질 분해가 최소한으로 억제된 고체 전해질은 이 전해질 내의 용매 조성을 최적화함으로써 실현될 수 있다.

또한 본 발명의 고체 전해질을 사용하면 초기 충전/방전 효율, 전지 용량, 전류 대량 방전 또는 저온 환경에서의 방전을 손상시키지 않으면서 사이클 특성 및 전체적인 전지 성능이 개선된 고체 전해질을 현실화시킬 수 있다. 본 발명의 고체 전해질 전지는 휴대용 전기 기기, 예컨데 휴대용 전화, 비디오, 카메라 또는 노트북 개인용 컴퓨터 등에 전원으로 사용하기에 유리하다.

본 발명의 바람직한 실시태양은 도면을 참조해서 상세하게 설명할 것이다.

도 1 및 2는 본 발명의 실시 형태에 속하는 겔 전해질 전지의 구성예를 보여준다. 이 겔 전해질 전지 (1)은 띠모양 양극 (2), 이것과 마주보게 배치된 띠모양 음극 (3) 및 이 양극 (2)와 음극 (3) 사이에 배치된 겔 전해질층 (4)를 갖추고 있다. 이 겔 전해질 전지 (1)에서는 양극 (2)과 음극 (3)이 그 사이에 겔 전해질층 (4)를 끼고 적층되어 있으면서 길이 방향으로 코일을 이루어 도 3에서 보인 바와 같이 전극 코일 (5)를 형성한다. 그 다음 이 전극 코일은 절연 재료로 이루어진 외장 필름 (6)로 싸여 밀폐되어 있다. 양극 단자 (7) 및 음극 단자 (8)은 각기 양극 (2) 및 음극 (3)에 접속되어 있으며, 이때 이들 양극 단자 (7) 및 음극 단자 (8)은 외장 필름 (6)의 가장자리인 밀봉 구멍 부분에 물려있다.

양극 (2)는 도 4에 나타낸 바와 같이, 양극의 활성 물질을 함유하는 활성 물질층 (2a)가 양극 집전체 (2b)의 양면에 형성되어 있다. 이 양극 집전체 (2b)로서는 예를 들면 알루미늄 등의 금속박이 사용될 수 있다.

양극 (2)의 활성 물질은 코발트산 리튬, 니켈산 리튬 또는 망간산 리튬 등의 복합 산화물, 이러한 복합 산화물의 일부를 다른 전이금속으로 치환한 것, 이산화망간, 오산화바나듐 등의 전이금속 화합물, 황화철 등의 전이금속 칼코겐 화합물을 이용할 수 있다.

도 4는 뒤에 설명한 바와 같은 겔 전해질층 (4)가 양극 2의 활성 물질층 (2a) 상에 형성되어 있는 상태를 보여준다.

음극 (3)에서는 도 5에 나타낸 바와 같이, 음극 활성 물질층 (3a)가 음극 집전체 (3b)의 양면 상에 형성되어 있다. 이 음극 집전체 (3b)로서는 예를 들면 구리박 등의 금속박이 사용될 수 있다.

음극 활성 물질에는 리튬을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 재료를 사용할 수 있다. 리튬을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 재료로는 열분해 탄소류, 코크스류, 아세틸렌 블랙 등의 카본 블랙류, 흑연, 유리상 탄소, 활성탄, 탄소 섬유, 유기 고분자소성체, 커피콩 소성체, 셀룰로오스 소성체 또는 대나무 소성체 등의 탄소 재료, 리튬 금속, 리튬 합금 또는 폴리아세틸렌 등의 전기 전도성 폴리머를 들 수 있다.

도 5에서는 음극 (3)의 음극 활성층 (3a) 상에 후술한 바와 같은 겔 전해질층 (4)가 형성되어 있는 상태를 보여준다.

겔 전해질층 (4)는 전해질염, 매트릭스 폴리머 및 가소제인 비수성 용매를 함유한다.

전해질염으로는 이런 종류의 겔 전해질의 전해질염으로 통상 사용되는 공지된 염을 사용할 수 있으나, $LiPF_6$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 중 적어도 하나를 이용하는 것이 바람직하다.

또한 이 전해질염은 Li 이온 농도로 볼 때 0.5 몰/kg 내지 1.0 몰/kg의 비율로 비수성 용매에 용해되는 것이 바람직하다. 전해질염의 농도가 0.5 몰/kg보다 낮으면, 겔 전해질 전지 (1)의 초기 충전/방전 효율이 저하된다. 전해질염의 농도가 1.0 몰/kg보다 진하면, 초기 충전/방전 효율은 약간 개선되지만 사이클 특성이나 저온 특성이 저하된다. 따라서 전해질염의 농도를 0.5 몰/kg - 1.0 몰/kg으로 맞춤으로써, 겔 전해질 전지 (1)의 초기 충전/방전 효율, 사이클 특성 및 저온 특성을 조화시킬 수 있다.

매트릭스 폴리머로는 통상적으로 이런 종류의 겔 전해질의 매트릭스 폴리머로서 사용되는 공지된 폴리머를 사용할 수 있으나, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로 프로필렌의 공중합체, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드 중 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

특히 매트릭스 폴리머로는, PVdF의 중량비로 8 % 미만이 헥사플루오로 프로필렌 (HFP)로 대체된 PVdF와 HFP의 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. PVdF와 HFP와의 공중합체를 매트릭스 폴리머로 사용하면, 비수성 용매와의 상용성이 개선되므로 안정한 겔 전해질을 구성할 수 있다. 따라서 이 PVdF와 HFP와의 공중합체의 수평균 분자량은 50만 내지 70만 정도이며, 중량평균 분자량은 21만 내지 31만 정도이며, 고유 점도는 1.7 - 2.1 정도인 것이 바람직하다.

비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)의 혼합 용매로 이루어진다. 본 발명에 따르면 비수성 용매의 조성은 도 6에 나타낸 (EC, PC, GBL)의 삼각위상

도에서 점 A (70, 30, 0), B (55, 15, 30), C (15, 55, 30) 및 D (30, 70, 0)로 둘러싸인 영역 내의 중량 조성이다.

본 발명자들은 처음에는 겔 전해질을 구성하는 비수성 용매로서 적절히 사용할 후보로서 에틸렌 카르보네이트 (EC)와 프로필렌 카르보네이트 (PC)의 혼합 용매를 선택했다. 이 EC 및 PC는 비점이 약 240 ℃ 정도로 높은 전기화학적으로 우수한 용매이다.

그러나 EC의 비율이 증가하면 사이클 특성이 좋아지지만 저온 특성을 해치게 된다. 반대로 PC의 비율이 증가하면 저온 특성은 개선되지만 사이클 특성이 나빠지고, 용매는 초기 충전시에 상당 정도 분해된다. 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)가 매트릭스 폴리머로 사용되는 경우엔 PVdF와 EC 및 PC와의 상용성이 그리 높지 않아서 겔의 안정성이 최적화되지 못한다. 따라서 겔 안정성을 높이기 위해서는 PVdF와의 상용성이 큰 제3의 용매가 필요하며, 그렇지 않으면 공중합화 등을 통해 PVdF의 용해도를 변화시킬 필요가 있다.

따라서 본 발명자들은 EC 및 PC이외에 제3의 용매로서 γ-부티로락톤 (GBL)을 선정했다. GBL은 비점이 약 200 ℃ 정도로 높고, 융점은 EC (37 ℃) 보다 낮은 -44 ℃이다. 또한 GBL은 PC만큼이나 잘 분해되지 않으며, 그것의 점도는 1.95×10^{-3} Pa·s로서 PC의 점도 (2.5×10^{-3} Pa·s)에 비해 작다. 그러나 GBL은 PC보다 저온 특성과 겔 전해질의 안정성을 향상시키면서도 사이클 특성에 대해서는 세 용매 가운데 가장 큰 영향을 준다.

따라서 본 발명자들은 EC, PC, GBL의 3 성분의 조성비를 예의 연구 검토한 결과, 비수성 용매의 조성을 도 6에 나타낸 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 A (70, 30, 0), B (55, 15, 30), C (15, 55, 30) 및 D (30, 70, 0)로 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 정하는 결론에 도달했다. 비수성 용매의 조성을 상기 범위로 정하면 사이클 특성, 저온 특성, 초기 충전/방전 효율 등의 전지 특성을 조화시킬 수 있다.

PC의 비율이 과도하게 높은 경우, 즉 도 6에 나타낸 삼각위상도에서 경계선 C-D의 바깥쪽 영역의 경우엔 사이클 특성 및 초기 충전/방전 효율이 상당히 저하된다.

EC의 비율이 지나치게 낮으면, 초기 충전/방전 효율 및 사이클 특성이 나빠진다. 또한 EC의 비율이 과도하게 높은 경우 즉, 도 6에 도시한 삼각위상도의 경계선 A-B의 바깥쪽 영역의 경우엔 저온 특성 및 부하 특성이 저하된다. 또한 이 영역에서는 EC와 GBL의 소량만이 매트릭스 폴리머와 상용성이 있기 때문에, 겔이 불안정해지고 리사이클링 특성이 좋지 않다.

GBL의 비율이 작으면, 저온 특성 및 부하 특성을 향상시킬 수 없다. 또한 GBL의 비율이 크면, 즉 도 6에 나타낸 삼각위상도에서 경계선 C-D의 바깥쪽 영역에서는 사이클 특성이 저하된다. 따라서 GBL의 비율은 0 - 30 %인 것이 바람직하다.

따라서 비수성 용매의 조성을 도 6에 나타낸 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 A (70, 30, 0), B (55, 15, 30), C (15, 55, 30) 및 D (30, 70, 0)로 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 한정하면, 전해질의 분해를 최소한으로 억제할 수 있다. 이런 비수성 용매를 사용하여 겔 전해질을 구성하면 초기 충전/방전 효율이 높고 저온 특성 및 대전류 방전이 만족스럽고, 또한 사이클 특성이 우수한 고성능 겔 전해질 전지 (1)을 실현할 수 있다.

또한 비수성 용매에는 디플루오로 아니솔을 첨가할 수 있다. 비수성 용매에 디플루오로 아니솔을 첨가하면 초기 충전/방전 특성, 저온 특성, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 이런 효과는 PC의 비율이 큰 조성 영역에서 특히 현저하게 나타난다. 비수성 용매에 디플루오로 아니솔을 첨가하는 경우 디플루오로 아니솔의 첨가량은 비수성 용매의 중량을 기준으로 0.3 - 2 중량%인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 상기 겔 전해질 전지 (1)은 한냉 환경에서도 큰 용량을 보이므로 긴 사이클 수명 특성을 갖는다. 또한 이 겔 전해질 전지 (1)은 라미네이트 필름을 외장재로 사용해도 60 ℃ 등의 고온 환경하에서 용매 증발로 인한 내부 압력 상승으로 팽윤되는 일이 없다.

따라서 겔 전해질 전지 (1)은 두께와 크기를 줄일 수 있기 때문에 노트북 개인용 컴퓨터, 휴대 전화, 비디오 카메라 등의 휴대용 전자기기의 전원으로서 가장 효과적일 수 있다.

겔 전해질 전지 (1)의 제조 방법을 아래에 설명한다.

양극 (2)에 대해서 양극 활성 물질과 결합제를 함유하는 양극 혼합물을 양극 집전체 (2b)로 작동하는, 예를 들면 알루미늄박 등의 금속박에 균일하게 도포하고, 그 위치에서 건조하면 양극 (2)를 위한 양극 활성 물질층 (2a)가 형성된 양극 시트가 제조된다. 상기 양극 혼합물을 위한 결합제로서는 공지된 적절한 결합제를 사용할 수 있다. 또한 임의의 공지된 적절한 첨가제를 양극 혼합물에 첨가할 수 있다.

그 다음 양극 활성 물질층 (2a)에 겔 전해질층 (4)를 형성시킨다. 겔 전해질층 (4)를 형성하기 위해서는 우선 전해질염을 비수성 용매에 용해시켜 비수성 전해액을 제조한다. 이 비수성 전해액에 매트릭스 폴리머를 첨가하고 교반시켜 매트릭스 폴리머를 용해시킴으로써 졸 상태의 전해질 용액을 얻는다.

본 발명에 따르면 비수성 용매로는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)이 도 6의 삼각위상도에서 점 A (70, 30, 0), B (55, 15, 30), C (15, 55, 30) 및 D (30, 70, 0)로 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 혼합된 혼합 용액이 사용된다. 비수성 용매의 조성을 이와 같은 방식으로 정함으로써 사이클 특성, 저온 특성, 초기 충전/방전 특성 등의 전지 특성이 양립가능하게 할 수 있다.

그 다음 이 전해질 용액을 양극 활성 물질층 (2a) 상에 소정량을 도포한다. 그 다음 실온에서 냉각시키면 매트릭스 폴리머가 겔화되어 양극 활성 물질 (2a) 상에 겔 전해질층 (4)가 형성된다.

그 다음 겔 전해질층 (4)가 형성된 양극 시트를 띠모양으로 자른다. 양극 집전체 (2b)에서 양극 활성 물질층 (2a)가 도포되지 않은 부분에 알루미늄 등으로 제조한 리드선을 용접하여 양극 단자 (7)로 사용

될 수 있게 했다. 이로써 겔 전해질층 (4)가 형성된 띠모양 양극 (2)가 완성된다.

음극 (3)의 경우에는 음극 활성 물질과 결합제를 함유하는 음극 혼합물을 음극 집전체 (3b)로 작동하는 구리박 등의 금속박에 균일하게 도포하고 그 위치에서 건조하여 음극 활성 물질층 (3a)가 형성된 음극 시트를 제조한다. 상기 음극 혼합물의 결합제로는 공지된 적절한 결합제를 사용할 수 있다. 상기 음극 혼합물에는 공지된 첨가제 등을 첨가할 수도 있다.

그 다음 음극 시트의 음극 집전체 (3b) 위에 겔 전해질층 (4)를 형성한다. 겔 전해질층 (4)는 상기 기재한 바와 같이 제조된 전해질 용액의 소정량을 음극 집전체 (3b) 위에 도포하여 형성한다. 이어서 실온으로 냉각시켜서 매트릭스 폴리머를 겔화시켜 겔 전해질층 (4)를 음극 집전체 (3b) 위에 형성한다.

그 후 겔 전해질층 (4)가 형성된 음극 시트를 띠모양으로 자른다. 음극 집전체 (3b)에서 음극 활성 물질층 (3a)가 도포되지 않은 부분에 니켈 등으로 제조된 리드선을 용접하여 음극 단자 (8)을 제공한다. 이로써 겔 전해질층 (4)가 형성된 띠모양의 음극 (3)이 얻어진다.

이렇게 제조된 띠모양의 양극 (2) 및 음극 (3) 여러 개를 겔 전해질층 (4)가 형성된 쪽이 서로 마주보도록 결합시켜서 전극 적층체를 만든다. 이 전극 적층체를 길이 방향에 따라 감아서 전극 코일 (5)를 형성한다.

마지막으로 이 전극 코일 (5)를 절연 재료로 이루어진 외장 필름 (6)으로 포장하고, 양극 단자 (7)와 음극 단자 (8)은 밀봉 구멍에 고정시켜 겔 전해질 전지 (1)을 완성한다.

전극 코일 (5)를 외장 필름 (6)으로 포장하는 데 있어서 외장 필름 (6)과 양극 단자 (7) 및 음극 단자 (8) 사이의 접촉 부분에 수지 조각을 배치할 수 있다. 수지 조각을 이런 방식으로 배치함으로써 외장 필름 (6)의 거친 부분으로 인한 외장 필름 (6)의 단락 (shorting)을 방지하고 외장 필름 (6)과 양극 단자 (7) 및 음극 단자 (8)과의 접촉성을 향상시킬 수 있다.

이런 실시 형태에서는 띠모양 양극 (2) 및 띠모양 음극 (3)을 적층시켜 길이 방향으로 감아서 전극 코일 (5)를 형성한다. 그러나 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니며, 직사각형 양극 및 직사각형 음극으로 이루어진 전극 적층체 또는 전극 적층체를 교대로 쌓은 적층체의 경우에도 적용할 수 있다.

이 실시 형태의 겔 전해질 전지 (1)은 실린더형, 사각형, 동전형 등일 수 있으며 특별한 제한이 없다. 또한 본 발명은 1차 및 2차 전지 모두에 적용할 수 있다.

본 발명의 유익한 효과를 확인하기 위해 겔 전해질 전지를 다음과 같이 제작하여 그 특성을 평가했다.

〈실시예 1〉

먼저 양극 및 음극을 제작했다.

양극을 제작하기 위해 코발트산 리튬 ($LiCoO_2$) 92 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 분말 3 중량% 및 흑연 분말 5 중량%를 N-메틸 피롤리돈 (NMP)에 분산시켜 슬러리를 만들고 이 슬러리를 양극 집전체인 알루미늄박의 양면에 도포했다. 생성된 물건을 감압하에서 24 시간 동안 100 ℃에서 건조시켰다. 그 다음 적당한 압력에서 롤 프레스기를 작동시켜 압축하여 양극 시트를 얻었다.

이 양극 시트를 50 mm x 300 mm의 직사각형으로 자르고, 50 ㎛ 두께의 알루미늄박으로 만든 리드선을 양극 혼합물이 도포되지 않은 양극 집전체 부분에 용접하여 양극 단자로 기능하게 했다. 이로써 양극이 제조되었다.

음극을 제조하기 위해, 인조 흑연 91 중량%와 폴리비닐리덴 플루오라이드 분말 9 중량%를 NMP에 분산시켜 슬러리를 제조했다. 이 슬러리를 음극 집전체인 구리박의 양면에 도포하고 감압하의 100 ℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. 이 건조된 것을 적당한 압력에서 작동시킨 롤 프레스기로 압축시켜 음극 시트를 얻었다.

이 음극 시트를 52 mm x 320 mm의 직사각형으로 자르고, 50 ㎛ 두께의 구리박 또는 니켈박으로 만든 리드선을 음극 혼합물이 도포되지 않은 음극 집전체 부분에 용접하여 음극 단자로 기능하게 했다. 이로써 음극이 제조되었다.

그 다음 전해질로 사용할 PVDF 기재 겔 전해질을 제조했다.

겔 전해질을 제조하는 데 있어서는 PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드)-HFP (헥사플루오로 프로필렌) 공중합체 (PVDF 7 중량%를 HFP로 대체한 것), 전해액 및 폴리머의 용매인 디메틸 카르보네이트 (DMC)를 1 : 5 : 8의 중량비로 혼합하고 75 ℃에서 교반시켜 졸 상태의 전해질 용액을 얻었다. 디플루오로 아니솔을 첨가하는 경우에는 이 때 첨가했다.

상기 전해액은 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)을 EC = 30 %, PC = 70 %, GBL = 0 %의 중량비로 혼합한 용매에 육플루오르화 인산리튬 ($LiPF_6$)을 용해시키되, 그 양을 용매에 대해 0.76 몰/kg이 되게 용해시켜 제조했다. 이 용매의 조성은 도 7의 삼각위상도에서 점 D에 일치한다.

그 다음 양극 (2)의 활성 물질층 및 음극 (3)의 활성 물질층 위에 상기 전해질 용액을 바아 코팅기를 사용하여 도포하고 70 ℃의 일정한 온도의 용기에서 용매를 증발시켜 겔 전해질층을 형성했다. 그 다음 양극과 음극을 그 사이에 겔 전해질층이 오도록 적층시키고 길이 방향으로 감아서 전극 코일을 형성했다. 마지막으로 폴리올레핀 필름 사이에 알루미늄박이 끼워져 있는 범용 라미네이트 필름으로 이 전극 코일을 진공 포장했다. 양극 단자와 음극 단자를 밀봉 구멍에 고정시켜 겔 전해질 전지를 완성했다.

〈실시예 2-32〉

겔 전해질 전지는 실시예 1과 같은 방식으로 제조했으나, 단 표 1에 나타낸 겔 전해질의 조성을 사용했다.

실시예 21의 경우에는 전해질염으로서 $LiPF_6$ 대신에 $LiN(CF_3SO_2)_2$를 사용했다.

실시예 22에서는 양극 활성 물질로서 코발트산 리튬 대신에 $LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2$를 사용했고, 음극 활성 물질로서는 인조 흑연 대신에 흑연화하기 어려운 탄소를 사용했다.

실시예 23-28에서는 디플루오로 아니솔을 용매에 대해 1 중량%의 양으로 전해질 용액에 첨가했다.

[표 1]

	EC (중량%)	PC (중량%)	GBL (중량%)	전해질염 (몰/kg)	삼각위상도에서의 위치
실시예 1	30	70	0	0.76	D
실시예 2	40	60	0	0.76	a
실시예 3	50	50	0	0.50	i
실시예 4	50	50	0	0.76	i
실시예 5	50	50	0	1.00	i
실시예 6	60	40	0	0.76	u
실시예 7	70	30	0	0.76	A
실시예 8	30	60	10	0.76	e
실시예 9	40	50	10	0.50	o
실시예 10	40	50	10	0.76	o
실시예 11	40	50	10	1.00	o
실시예 12	50	40	10	0.76	ka
실시예 13	60	30	10	0.76	ki
실시예 14	30	50	20	0.76	ku
실시예 15	50	30	20	0.76	ke
실시예 16	15	55	30	0.76	C
실시예 17	25	45	30	0.76	ko
실시예 18	35	35	30	0.76	sa
실시예 19	45	25	30	0.76	si
실시예 20	55	15	30	0.76	B
실시예 21	40	50	10	0.76	o
실시예 22	40	50	10	0.76	o
실시예 23	30	70	0	0.76	D
실시예 24	40	60	0	0.76	a
실시예 25	50	50	0	0.50	i
실시예 26	60	40	0	0.76	u
실시예 27	70	30	0	0.76	A
실시예 28	40	50	10	0.50	o
실시예 29	50	50	0	0.40	i
실시예 30	50	50	0	1.10	i
실시예 31	40	50	10	0.40	o
실시예 32	40	50	10	1.10	o

〈비교예 1 - 10〉

겔 전해질 전지를 실시예 1과 같은 방식으로 제조했으나 단 겔 전해질의 조성은 표 2에 제시한 대로 정했다.

[표 2]

	EC (중량%)	PC (중량%)	GBL (중량%)	전해질염 (몰/kg)	삼각위상도에서의 위치
비교예 1	20	80	0	0.76	su
비교예 2	20	70	10	0.76	se
비교예 3	10	60	30	0.76	so
비교예 4	10	50	40	0.76	ta
비교예 5	25	35	40	0.76	ti
비교예 6	35	25	40	0.76	tu
비교예 7	50	10	40	0.76	te
비교예 8	60	10	30	0.76	to
비교예 9	70	20	10	0.76	na
비교예 10	80	20	0	0.76	ni

위와 같이 제조된 겔 전해질 전지에 대해 사이클 특성, 초기 방전 용량 유지율, 저온 방전 특성 및 부하 특성을 평가했다.

사이클 특성의 경우에는 4.2 V, 1 C의 정전류 정전압 충전과 3 V, 1C의 차단 정전류 방전을 수행하여 방전 용량의 시간에 따른 변화를 측정했다. 평가는 300 사이클 후의 용량 유지율로 이루어졌다.

사이클 특성: (300번째 사이클에서 방전 용량)/(5번째 사이클에서의 방전 용량)

유지율이 75 % 이상이면 양호하다. 300 사이클 후에 75 %의 용량 유지율은 현재 휴대 전자기기의 명세에서 일반적으로 요구되는 값이다.

초기 방전 용량 유지율의 경우에는 4.2 V, 0.1 C의 정전류 정전압 충전 및 3 V의 차단 정전류 방전을 수행하여 충전/방전 전지 용량을 평가했다.

초기 방전 용량 유지율: (초기 방전 용량)/(초기 충전 용량)

상기 비율이 75 % 미만이면 양호하다. 초기 방전 용량 유지율이 너무 낮으면, 투입된 활성 물질의 폐기량이 상당하다.

저온 방전 특성은 -20 ℃ 및 23 ℃에서의 0.5 C 방전 용량의 비율로 평가했다.

저온 방전 특성: (-20 ℃에서의 0.5 C 방전 용량)/(23 ℃에서의 0.5 C 방전 용량)

상기 비율이 28 % 이상이면 양호하다. 이 값은 -20 ℃ 정도의 한냉 지역에서 휴대 전화 등으로 긴급 구조 통화를 적어도 1회 하는 데 필요한 용량에 상응한다.

부하 특성은 실온에서 0.5 C에서의 용량에 대한 3 C에서의 용량비로 평가했다.

부하 특성 : (3 C 방전 용량)/(0.5 방전 용량)

이 비율이 90 % 이상이면 양호하다. 휴대 전화는 펄스 방전으로 전력을 소비하기 때문에 대전류 특성이 필요하다. 90 % 이상의 부하 특성은 전화에 필요한 값을 나타낸다.

여기서 1 C은 전지의 정격 용량을 1 시간에 방전시키는 전류 값을 의미하며, 0.2 C, 0.5 C 및 3 C은 전지의 정격 용량을 각기 5 시간, 2 시간 및 20분에 방전시키는 전류 값을 의미한다.

실시예 1 -32의 전지에 대해서 수행한 사이클 특성, 초기 충전/방전 효율, 저온 특성 및 부하 특성에 대한 평가 결과를 표 3에 제시했다.

[표 3]

	사이클 특성 (%)	초기 충전/방전 효율 (%)	저온 특성 (%)	부하 특성 (%)	삼각위상도에서의 위치
실시예 1	80	75	39	95	D
실시예 2	86	79	37	94	a
실시예 3	88	80	33	92	i
실시예 4	86	84	32	93	i
실시예 5	84	86	30	91	i
실시예 6	90	87	30	92	u
실시예 7	83	88	28	90	A
실시예 8	80	80	36	94	e
실시예 9	89	80	35	92	o

실시예 10	88	84	34	93	o
실시예 11	86	86	32	91	o
실시예 12	86	84	33	92	ka
실시예 13	82	84	29	92	ki
실시예 14	82	80	35	95	ku
실시예 15	80	82	30	93	ke
실시예 16	75	75	40	97	C
실시예 17	77	77	38	96	ko
실시예 18	78	78	35	95	sa
실시예 19	78	80	31	93	si
실시예 20	78	81	29	92	B
실시예 21	88	83	34	93	o
실시예 22	90	82	34	93	o
실시예 23	83	80	42	95	D
실시예 24	89	84	40	94	a
실시예 25	92	88	35	93	i
실시예 26	92	90	33	92	u
실시예 27	84	91	31	90	A
실시예 28	92	88	37	93	o
실시예 29	79	70	26	84	i
실시예 30	74	87	20	80	i
실시예 31	79	70	27	86	o
실시예 32	75	87	23	82	o

또한 비교예 1-10의 전지에 대해서도 사이클 특성, 초기 충전/방전 효율, 저온 특성 및 부하 특성을 평가하여 그 결과를 표 4에 요약했다.

[표 4]

	사이클 특성 (%)	초기 충전/방전 효율 (%)	저온 특성 (%)	부하 특성 (%)	삼각위상도에서의 위치
비교예 1	70	66	38	96	su
비교예 2	65	73	38	97	se
비교예 3	62	69	41	97	so
비교예 4	50	64	45	97	ta
비교예 5	61	68	38	96	ti
비교예 6	65	72	33	94	tu
비교예 7	70	80	20	94	te
비교예 8	66	82	11	89	to
비교예 9	70	86	8	87	na
비교예 10	73	87	5	86	ni

표 4에 보인 바와 같이 PC의 비율이 크고, EC의 비율이 작은 경우, 즉 비수성 용매가 도 7에 보인 삼각위상도에서 점 su - 점 so로 표시한 조성을 갖는 경우에는 사이클 특성 및 초기 충전/방전 효율이 모두 낮다.

또한 GBL의 비율이 높은 경우, 즉 비수성 용매가 도 7의 삼각위상도에서 점 ta - 점 te로 표시한 조성을 갖는 경우에는 사이클 특성이 낮다.

EC의 비율이 높은 경우, 즉 비수성 용매가 도 7의 삼각위상도에서 점 to - 점 ni로 표시한 조성을 갖는 경우에는 저온 특성 및 부하 특성이 낮다. 또한 이 영역에서는 매트릭스 폴리머와 상용성이 있는 EC 및 GBL의 양은 적어서 겔이 불안정하고 사이클 특성도 나쁘다.

한편 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 비수성 용매의 조성이 도 7에 보인 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30)과 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성 즉, 점 a - 점 si로 표시한 조성인 실시예 1 내지 32에서는 사이클 특성, 초기 충전/방전 효율, 저온 특성 및 부하 특성이 최적이다.

따라서 비수성 용매의 조성이 도 7에 보인 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30)과 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성이라면 사이클 특성이 우수하고 초기 충전/방전 효율이 높고, 저온 특성 및 대전류 방전도 만족스러운 고성능 겔 전해질 전지를 얻을 수 있다.

상기한 바와 같은 조성을 갖는 비수성 용매를 사용할 때 전해질 용액의 전해질염의 농도를 Li 이온 농도

를 기준으로 0.5 몰/kg - 1.0 몰/kg로 설정한 실시예 1 - 28에서는 특히 만족스러운 특성을 얻었다. 전해질염 농도가 0.5 몰/kg 보다 낮은 실시예 29 및 31에서는 초기 충전/방전 효율이 최적이 아니다. 전해질염 농도가 1.0 몰/kg 보다 높은 실시예 30 및 32에서는 초기 충전/방전 효율은 약간 개선되었으나 사이클 특성과 저온 특성이 낮다.

실시예 1 및 23, 실시예 2와 24, 실시예 3과 25, 실시예 6과 26, 실시예 7과 27, 실시예 9와 28을 비교하면 비수성 용매에 디플루오로 아니솔을 첨가하는 것에 의해 초기 충전/방전 효율, 사이클 특성 및 저온 특성이 더 개선된다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에서는 전해질 중의 용매 조성을 최적화함으로써 전해질의 분해를 최소한으로 억제한 고체 전해질을 제공한다. 본 발명의 고체 전해질을 이용하면 사이클 특성이 향상되고, 초기 충전/방전 효율, 전지 용량, 대전류 방전, 저온 환경하에서의 방전 등의 성능을 손상시키지 않으면서 전지 성능이 전체적으로 향상시킨다. 이 고체 전해질 전지는 휴대 전화, 휴대용 비디오 카메라, 노트북 개인용 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기의 전원으로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전해질, 매트릭스 폴리머 및 비수성 용매를 포함하며,

상기 비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)을 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30) 및 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 혼합한 혼합 용매인 겔 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전해질이 $LiPF_6$ 및 $Li(CF_9SO_2)_2$ 중에서 적어도 하나를 포함하며, 상기 비수성 용매에 리튬 이온 농도를 기준으로 0.5 몰/kg - 1.0 몰/kg의 비율로 포함되는 겔 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 매트릭스 폴리머가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로 프로필렌의 공중합체, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드 중에서 적어도 하나를 포함하는 것인 겔 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 매트릭스 폴리머로서 비닐리덴 플루오라이드에 대해 헥사플루오로 프로필렌의 중량비를 8 중량% 미만으로 공중합시켜 제조한, 수평균 분자량이 50만 - 70만의 고분자를 사용하여 제조한 것인 겔 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 비수성 용매에 디플루오로 아니솔을 첨가한 겔 전해질.

청구항 6

양극 활성 물질을 포함하는 양극,

양극과 대향하여 배치된, 음극 활성 물질을 포함하는 음극, 및

상기 양극과 음극의 사이에 배치된 겔 전해질을 포함하며,

상기 겔 전해질은 전해질, 매트릭스 폴리머 및 비수성 용매를 포함하는 것이고, 비수성 용매는 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC) 및 γ-부티로락톤 (GBL)을 (EC, PC, GBL)의 삼각위상도에서 점 (70, 30, 0), 점 (55, 15, 30), 점 (15, 55, 30) 및 점 (30, 70, 0)에 의해 둘러싸인 영역 내의 중량 조성으로 혼합한 혼합 용매인 겔 전해질 전지.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전해질이 $LiPF_6$ 및 $Li(CF_9SO_2)_2$ 중에서 적어도 하나를 포함하며, 상기 비수성 용매에 리튬 이온 농도를 기준으로 0.5 몰/kg - 1.0 몰/kg의 비율로 포함되는 겔 전해질 전지.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 매트릭스 폴리머가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로 프로필렌의 공중합체, 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드 중에서 적어도 하나를 포함하는 것인 겔 전해질 전지.

청구항 9

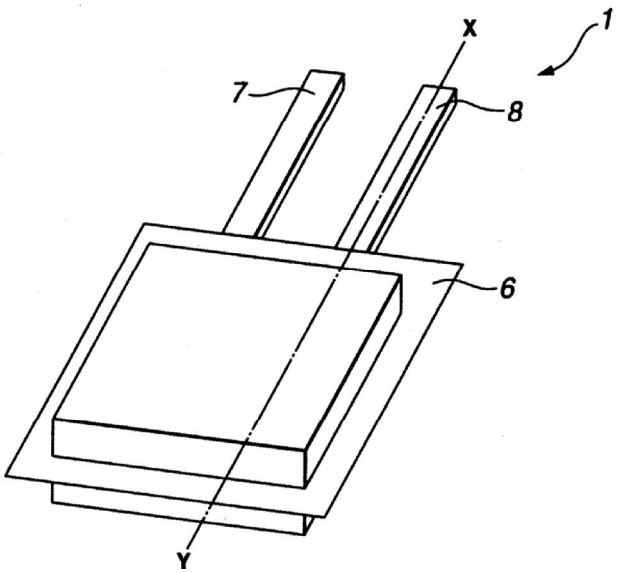
제8항에 있어서, 상기 매트릭스 폴리머로서 비닐리덴 플루오라이드에 대해 헥사플루오로 프로필렌의 중량비를 8 중량% 미만으로 공중합시켜 제조한, 수평균 분자량이 50만 - 70만의 고분자를 사용하여 제조한 것인 겔 전해질 전지.

청구항 10

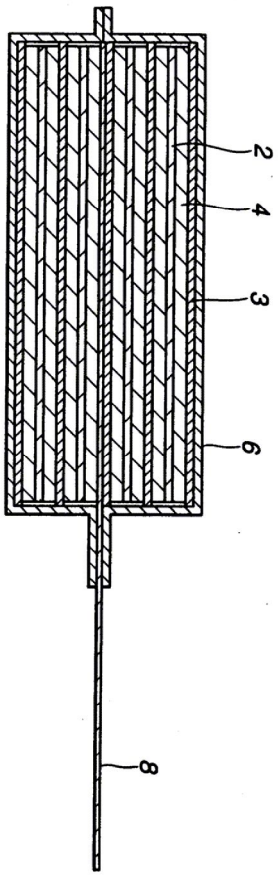
제6항에 있어서, 상기 비수성 용매에 디플루오로 아니솔을 첨가한 겔 전해질 전지.

도면

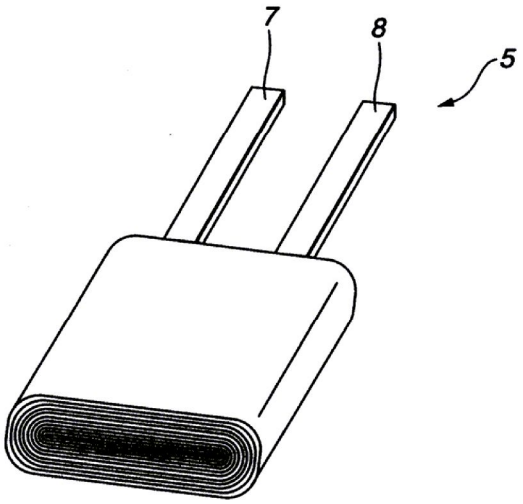
도면1



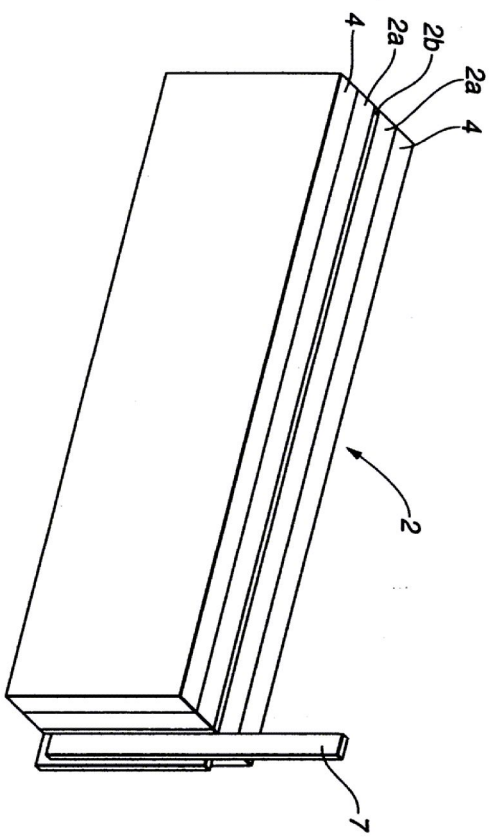
도면2



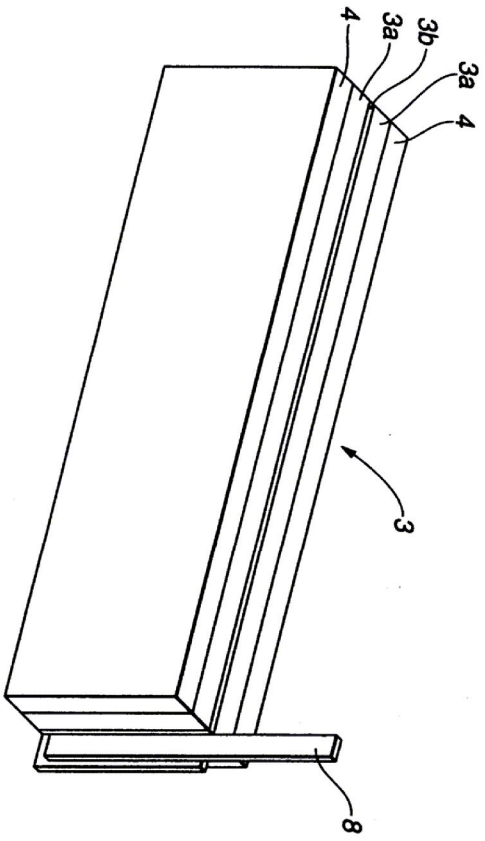
도면3



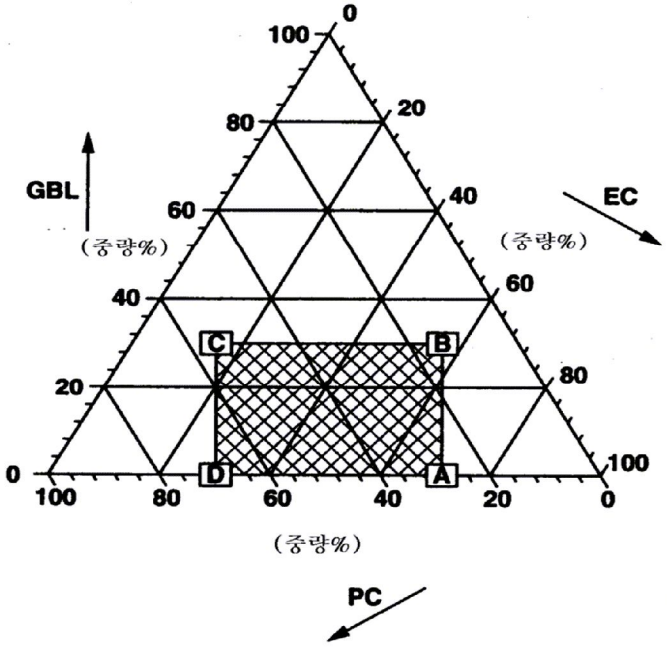
도면4



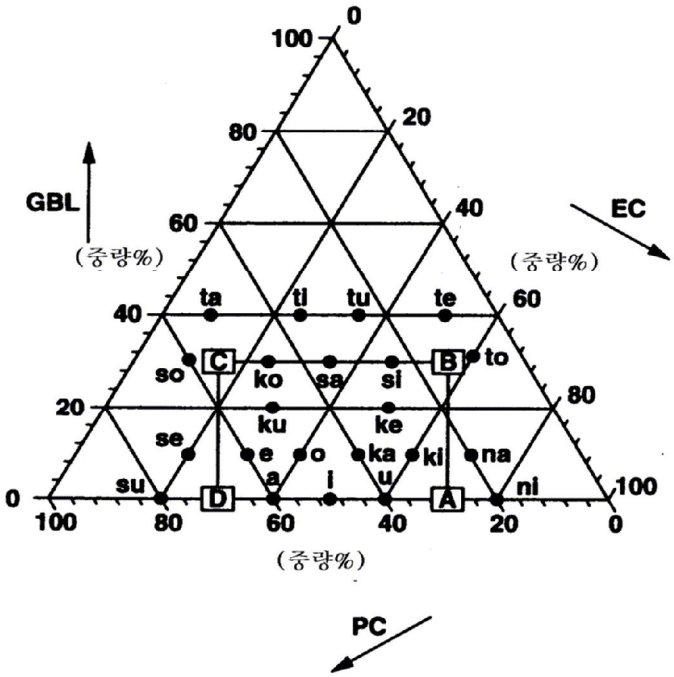
도면5


4
3a
3b
3a
4
3
8

도면6


0
100
20
80
40
60
60
40
80
20
100
0
GBL
(중량%)
EC
(중량%)
C
B
D
A
100
80
60
40
20
0
(중량%)
PC

도면7


0
100
80
20
GBL
(중량%)
60
40
EC
(중량%)
ta
ti
tu
te
40
60
C
B
so
ko
sa
si
to
20
80
ku
ke
se
e
o
ka
ki
na
a
i
u
su
ni
D
A
0
100
100
80
60
40
20
0
(중량%)
PC