



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월18일
 (11) 등록번호 10-1009551
 (24) 등록일자 2011년01월12일

(51) Int. Cl.

H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0014826
 (22) 출원일자 2008년02월19일
 심사청구일자 2008년02월19일
 (65) 공개번호 10-2009-0089581
 (43) 공개일자 2009년08월24일

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020070034038 A*
 KR1020060041649 A
 KR1020070092621 A
 KR1020050095956 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성에스디아이 주식회사
 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
 (72) 발명자
 김진희
 경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
 (74) 대리인
 서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박진

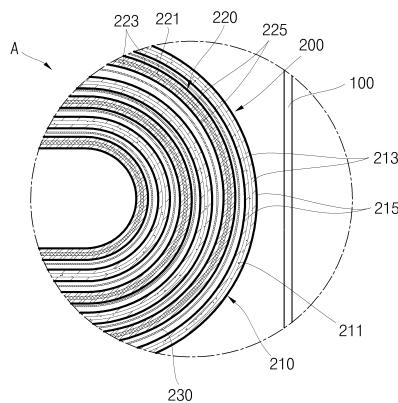
(54) 전극조립체 및 이를 구비한 이차전지

(57) 요약

본 발명은 활물질층이 전극집전체로부터 탈락되는 것을 방지하고, 세라믹층 표면의 크랙 발생을 방지하는 전극조립체 및 이를 구비하는 이차전지를 제공한다.

본 발명에 따른 이차전지는 전극조립체, 상기 전극조립체를 수용하도록 상부가 개구된 캔, 및 상기 캔의 개구된 부분을 마감하는 캡조립체를 포함하고, 상기 전극조립체는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅 형성된 세라믹층을 포함하고, 상기 세라믹층은 세라믹 분말, 바인더 및 첨가제를 포함하여 이루어지고, 상기 첨가제는 아세트산 비닐, 말레산 및 말리에이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

양극,

음극, 및

상기 양극과 상기 음극이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅 형성된 세라믹층을 포함하고,

상기 세라믹층은 세라믹 분말, 바인더 및 첨가제를 포함하여 이루어지고,

상기 바인더는 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(buthyl acrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethyl hexyl acrylate)의 중합체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하며,

상기 첨가제는 아세트산 비닐(vinyl acetate), 말레산(maleic acid) 및 말리에이트(maleate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하며,

상기 첨가제의 함량은 상기 바인더 대비 5 내지 10 wt%의 범위로 형성되는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 및 상기 음극은 각각 활물질층을 포함하고,

상기 세라믹층이 코팅되는 상기 양극 또는 상기 음극의 활물질층은 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 세라믹층은 상기 세라믹 분말에 상기 바인더, 상기 첨가제 및 용매를 혼합하여 제조한 세라믹 페이스트를 상기 양극 또는 상기 음극에 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 제올라이트, 마그네시아, 산화티탄 및 바륨산티탄을 포함하는 군에서 적어도 하나 선택되는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 8

전극조립체,

상기 전극조립체를 수용하도록 상부가 개구된 캔, 및

상기 캔의 개구된 부분을 마감하는 캡조립체

를 포함하고,
 상기 전극조립체는,
 양극,
 음극, 및
 상기 양극과 상기 음극이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅 형성된 세라믹층
 을 포함하고,
 상기 세라믹층은 세라믹 분말, 바인더 및 첨가제를 포함하여 이루어지고,
 상기 바인더는 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 부틸 아크릴레이트
 (butyl acrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethyl hexyl acrylate)의 중
 합체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하며,
 상기 첨가제는 아세트산 비닐(vinyl acetate), 말레산(maleic acid) 및 말리에이트(maleate)로 이루어진 군에
 서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하며,
 상기 첨가제의 함량은 상기 바인더 대비 5 내지 10 wt%의 범위로 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 양극 및 상기 음극은 각각 활물질층을 포함하고,

상기 세라믹층이 코팅되는 상기 양극 또는 상기 음극의 활물질층은 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸
 셀룰로오스(CMC)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 세라믹층은 상기 세라믹 분말에 상기 바인더와 용매를 혼합하여 제조한 세라믹 페이스트를 상기 양극 또는
 상기 음극에 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 세라믹 분말은 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 제올라이트, 마그네시아, 산화티탄 및 바륨산티탄을 포함하
 는 군에서 적어도 하나 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 플렉서블한 특성을 갖는 세라믹층을 전극에 형성시킨 전극조립체 및 이를 구비한 이차전지에 대한 것

[0001]

이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 이차전지는 일회용 전지와 달리 충전을 하면 반복해서 사용할 수 있는 전지로, 주로 통신용, 정보처리용, 오디오/비디오용 휴대기기의 주 전원으로 사용되고 있다. 최근에 이차전지에 대한 관심이 집중되고 개발화가 급속히 이루어지고 있는 주된 이유는 이차전지가 초경량, 고에너지밀도, 고출력전압, 낮은 자가방전율, 환경친화적 배터리 및 긴 수명을 가진 전원이기 때문이다.
- [0003] 이차전지는 전극활물질에 따라 니켈수소(Ni-MH)전지와 리튬이온(Li-ion)전지 등으로 나뉘며, 특히 리튬이온전지는 전해질의 종류에 따라 액체 전해질을 사용하는 경우와 고체 폴리머 전해질 혹은 겔 상의 전해질을 사용하는 경우로 나뉠 수 있다. 또한, 전극조립체가 수용되는 용기의 형태에 따라 캔형과 파우치형 등 다양한 종류로 나뉜다.
- [0004] 리튬이온전지는 무게당 에너지 밀도가 일회용 전지에 비해 월등히 높아 초경량 배터리의 구현이 가능하고, 셀당 평균전압은 3.6V로 다른 이차전지인 니카드전지나 니켈수소전지의 평균전압 1.2V보다 3배의 컴팩트효과가 있다. 또한, 리튬이온전지는 자가방전율이 20℃에서 한달에 약 5%미만으로 니카드전지나 니켈수소전지 보다 약 1/3수준이고, 카드뮴(Cd)이나 수은(Hg)같은 중금속을 사용하지 않음으로써 환경 친화적이며, 또한, 정상적인 상태에서 1000회 이상의 충방전을 할 수 있는 장점이 있다. 따라서, 이와 같은 장점을 바탕으로 최근의 정보통신기술의 발전과 더불어 그 개발이 급속히 이루어지고 있다.
- [0005] 종래의 이차전지는 양극판과 음극판 및 세퍼레이터로 이루어진 전극조립체를 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어진 캔에 수납하고, 캔의 상단 개구부를 캡조립체로 마감한 뒤, 캔 내부에 전해액을 주입하고 밀봉함으로써 배어셀을 형성한다.
- [0006] 이때, 세퍼레이터는 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터로 두 전극 사이에서 양극판과 음극판의 단락을 방지하기 위해 설치된다. 또한, 세퍼레이터는 자체가 전지의 과열을 방지하는 안전장치의 역할도 하게 된다. 그러나, 전지의 온도가 어떤 이유로, 가령 외부 열전이 등의 이유로 갑자기 상승할 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄됨에도 불구하고, 전지의 온도 상승이 일정 시간 계속되어 세퍼레이터의 파손이 생길 수 있다.
- [0007] 더불어, 전지의 고용량화에 따라 이차전지에서 단시간에 많은 전류가 흐르는 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄되어도 전류 차단에 의해 전지의 온도가 낮아지기 보다는 이미 발생된 열에 의해 세퍼레이터의 용융이 계속되어 세퍼레이터 파손에 의한 내부 단락이 발생할 가능성이 커지는 문제점이 있다. 또한, 세퍼레이터는 진동, 낙하에 의해 정렬이 어긋나게 되어 양극판과 음극판을 분리하는 세퍼레이터 본연의 기능을 수행할 수 없거나, 이차전지의 조립시에 빗감김이 일어날 수도 있으므로 빗감김에 의한 제품 불량 비율 상승과 같은 제조 안정성의 문제도 야기된다.
- [0008] 이러한, 필름 세퍼레이터의 열적 단점을 보완하기 위해서 전극에 세라믹 분말과 바인더와 용매로 이루어진 페이스트를 한겹 더 코팅하여 전극 위에 세라믹층을 형성함으로써 내부 단락에 대한 안전성을 향상시키는 방법이 고안되었다.
- [0009] 그러나, 세라믹 페이스트를 코팅한 후 열건조 시키는 과정에서 세라믹층에 응력이 작용하여 전극의 활물질층을 잡아 당기는 힘이 작용하고, 세라믹 페이스트의 용매에 의해 활물질층이 한번 더 젖게 되므로 세라믹층의 코팅 전보다 코팅 후의 전극집전체와 활물질층간의 접착력이 약해지는 문제가 발생한다.
- [0010] 이 경우, 활물질층이 전극집전체로부터 탈락되거나, 전해액 주입 후 전지의 충방전 진행에 따라 전극집전체로부터 활물질층이 뜨게 되어 이차전지의 저장값이 증가하는 현상이 발생할 수 있다. 또한, 세라믹층은 열건조를 거치면 딱딱해지므로 세라믹층을 코팅한 극판의 권취시에 세라믹층 표면에 크랙이 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0011] 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 세라믹층을 전극에 코팅 형성하는 경우에 활물질층이 전극집전체로부터 탈락되는 것을 방지하고, 전극에 코팅 형성된 세라믹층 표면의 크랙 발생을 방지하는 전극조립체 및 이를 구비하는 이차전지를 제공한다.

과제 해결수단

- [0012] 본 발명에 따른 전극조립체는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅 형성된 세라믹층을 포함하고, 상기 세라믹층은 세라믹 분말, 바인더 및 첨가제를 포함하여 이루어지고, 상기 첨가제는 아세트산 비닐(vinyl acetate), 말레산(maleic acid) 및 말리에이트(maleate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [0013] 이때 상기 첨가제는 상기 세라믹층의 플렉서블한 특성을 위하여 첨가되는데, 상기 첨가제의 함량은 상기 바인더 대비 5 내지 10 wt%의 범위로 형성될 수 있다. 이때, 상기 첨가제와 공중합반응을 하여 공중합물로 형성되는 상기 바인더는 아크릴레이트 고무 계열로 형성될 수 있으며, 더욱 상세하게는 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(buthyl acrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethyl hexyl acrylate)의 중합체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 형성될 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 양극 및 상기 음극은 각각 활물질층을 포함하고, 상기 세라믹층이 코팅되는 상기 양극 또는 상기 음극의 활물질층은 바인더로서 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 포함할 수 있으며, 상기 세라믹층은 상기 세라믹 분말에 상기 바인더, 상기 첨가제 및 용매를 혼합하여 제조한 세라믹 페이스트를 상기 양극 또는 상기 음극에 코팅하여 형성될 수 있다.
- [0015] 상기 세라믹 페이스트를 구성하는 세라믹 분말은 순도 99.999%이상으로 형성될 수 있는데, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 제올라이트, 마그네시아, 산화티탄 및 바륨산티탄을 포함하는 군에서 적어도 하나 선택될 수 있다.
- [0016] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 상기한 구성의 전극조립체, 상기 전극조립체를 수용하도록 상부가 개구된 캔, 및 상기 캔의 개구된 부분을 마감하는 캡조립체를 포함하여 형성될 수 있다.

효과

- [0017] 본 발명은 바인더가 플렉서블한 특성을 갖도록 소정 첨가제를 바인더에 첨가하여 세라믹층이 플렉서블한 특성을 가지므로 활물질층이 전극집전체와 접착력이 약한 바인더에 의해 결합된 경우에도 전극집전체로부터 활물질층이 탈락되는 것이 방지된다.
- [0018] 또한, 본 발명은 전극집전체로부터 활물질층이 탈락되는 것이 방지되므로 활물질층이 전극집전체로부터 뜨게되어 이차전지의 저항값이 상승되는 문제가 방지된다.
- [0019] 또한, 본 발명은 세라믹층을 플렉서블하게 형성하므로 세라믹층의 표면에 크랙이 발생하는 것이 방지된다.
- [0020] 또한, 본 발명은 전극에 내열성이 우수한 세라믹층을 코팅 형성하므로 내부 단락에 대한 열적 안정성이 현저히 높아진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명의 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있는 바와 같이, 후술하는 실시예는 본 발명의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한도내에서 다양한 형태로 변형될 수 있다. 이하에서 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어 들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어들은 관련 기술 문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다. 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 붙이도록 한다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 분해 사시도이고, 도 2는 도 1에서의 A 영역에 대한 확대도이다.
- [0023] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 캔(100), 캔(100)에 수용되고 플렉서블한 특성을 가지는 세라믹층(215,225)을 포함하는 전극조립체(200) 및 상기 캔(100)의 개구된 부분을 밀봉하는 캡조립체(300)를 포함하여 이루어진다. 한편, 도면에서는 각형 이차전지를 도시하였으나 이는 본 발명을 예시하기 위

한 것으로서 본 발명은 각형 이차전지에 한정되지 않는다.

- [0024] 캔(100)은 대략 직육면체의 형상을 가진 금속재료로 형성될 수 있으며, 그 자체가 단자역할을 수행하는 것이 가능하다. 그러나 캔(100)의 형상은 이에 한정되지 않는다. 캔(100)은 그 일면이 개구된 상단개구부(101)를 포함하며, 상단개구부(101)를 통해 전극조립체(200)가 수납된다.
- [0025] 캡조립체(300)는 전극단자(330), 캡플레이트(340), 절연플레이트(350) 및 터미널플레이트(360)를 포함하여 구성된다. 캡조립체(300)는 별도의 절연케이스(370)에 의해 전극조립체(200)와 절연되면서 캔(100)의 상단개구부(101)에 결합되어 캔(100)을 밀봉하게 된다.
- [0026] 전극단자(330)는 양극(210)의 양극탭(217) 또는 음극(220)의 음극탭(227)에 연결되어 양극단자 또는 음극단자로 작용하게 된다.
- [0027] 캡플레이트(340)는 캔(100)의 상단개구부(101)와 상응하는 크기와 형상을 가지는 금속판으로 형성된다. 캡플레이트(340)의 중앙에는 소정 크기의 단자통공(341)이 형성되며, 단자통공(341)에는 전극단자(330)가 삽입된다. 전극단자(330)가 단자통공(341)에 삽입될 때는 전극단자(330)와 캡플레이트(340)의 절연을 위하여 전극단자(330)의 외면에는 튜브형의 개스킷(335)이 결합되어 함께 삽입된다. 캡플레이트(340)의 일측에는 전해액 주입구(342)가 소정크기로 형성되고, 타측에는 안전벤트(미도시)가 형성될 수 있다. 안전벤트는 캡플레이트(340)의 단면 두께를 얇게 하여 일체로 형성된다. 캡조립체(300)가 캔(100)의 상단개구부(101)에 조립된 후 전해액 주입구(342)를 통하여 전해액이 주입되고 전해액 주입구(342)는 마개(343)에 의하여 밀폐된다.
- [0028] 전극조립체(200)는 젤리-롤(Jelly-roll) 형태로 권취되는 양극(210), 음극(220) 및 양극(210)과 음극(220)이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅 형성된 세라믹층(215)을 포함할 수 있다. 또한, 도시된 바와 같이 본 실시예에 따른 이차전지는 양극(210)과 음극(220)사이에 개재되어 함께 권취되는 세퍼레이터(230)를 더 포함할 수 있다. 그러나, 본 실시예에서는 이러한 세퍼레이터(230)가 생략될 수도 있다.
- [0029] 양극(210)은 알루미늄 박막으로 된 양극집전체(211)와 양극집전체(211)의 양면에 코팅되는 리튬계 산화물을 주성분으로 하는 양극활물질층(213)을 포함한다. 또한 도시하지는 않았지만, 양극집전체(211)상에는 양극활물질층(213)이 양극집전체(211)의 양면 또는 일면에 코팅되지 않은 영역인 양극무지부가 양극집전체(211)의 양끝단에 각각 형성된다. 양극무지부(미도시)에는 양극탭(217)이 구비된다. 양극탭(217)이 전극조립체(200)로부터 인출되는 부분에는 단락을 방지하기 위하여 절연테이프(218)가 감겨져 있다.
- [0030] 음극(220)은 박판의 구리 호일로 된 음극집전체(221)와 음극집전체(221)의 양면에 코팅된 탄소재를 주성분으로 하는 음극활물질층(223)을 포함하고 있다. 또한 도시하지는 않았지만 음극집전체(221)에는 음극활물질층(223)이 음극집전체(211)의 양면 또는 일면에 코팅되지 않은 음극무지부가 음극집전체(221)의 양 끝단에 각각 형성된다. 음극무지부(미도시)에는 음극탭(227)이 구비된다. 음극탭(227)이 전극조립체(200)로부터 인출되는 부분에는 단락을 방지하기 위하여 절연테이프(218)가 감겨져 있다. 한편, 양극활물질층(213) 또는 음극활물질층(223)은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제로 감싼후 스티렌 부타디엔 고무(SBR)와 같은 바인더로 전극집전체(211,221)에 접착할 수 있다. 그러나, 바인더 및 증점제에 대해 한정하는 것은 아니다.
- [0031] 세라믹층(215,225)은 세라믹 분말에 바인더, 첨가제 및 용매를 혼합하여 제조한 세라믹 페이스트를 양극(210)과 음극(220)이 서로 대향하는 면 중 적어도 하나의 면에 코팅하여 형성된다.
- [0032] 서로 대향하게 될 두 전극(210,220)의 전극면들 가운데 적어도 한 쪽에 세라믹 코팅층(215,225)이 형성되도록 하려면, 가령, 두 전극을 적층하고, 권취하여 이루어지는 젤리롤 형 전극조립체에서는, i) 두 전극 각각의 바깥쪽 면에 세라믹 코팅층을 형성한다. 혹은, ii) 두 전극 각각의 내측 면에 세라믹 코팅층을 형성하거나, iii) 두 전극 중 적어도 한 전극의 내측 면 및 바깥쪽 면 모두에 세라믹 코팅층을 형성할 수도 있다.
- [0033] 도 2에서는 일례로 상기 iii)의 경우로서, 양극(210) 및 음극(220)의 내측면 및 바깥쪽 면 모두에 세라믹 코팅층(215,225)을 형성한 것을 도시하고 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 위의 i), ii), iii) 모두에 해당할 수 있다.
- [0034] 이러한 세라믹층(215,225)은 PP, PE 등의 필름상 세퍼레이터(230)의 역할을 한다. 이때, 세라믹층(215,225)에 포함되는 세라믹 분말은 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 제올라이트, 마그네시아, 산화티탄 및 바륨산티탄을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 이루어지는데, 99.999%의 고순도로 형성되며, 이들의 분해온도는 1000℃ 이상이므로 이차전지를 만들었을 때 내부 단락에 대한 열적 안정성이 현저히 높아진다.
- [0035] 또한, 필름상 폴리올레핀계 세퍼레이터(230)는 100℃ 이상의 고온에서 수축 또는 용융되는 문제점이 있지만, 세

라믹층(215,225)은 내열성이 뛰어나기 때문에 이차전지의 내부단락 발생시 온도가 100℃ 이상 상승한다 하더라도 수축하거나 녹을 염려가 전혀 없다. 즉, PP,PE의 폴리올레핀계의 필름 세퍼레이터(230)는 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 더하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 녹아서 필름 세퍼레이터(230)가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 심각한 단락확대를 발생시키게 된다. 그러나, 세라믹층(215,225)을 포함하는 전극(210,220)은 내부 단락이 발생하더라도 그 부분에만 작은 손상이 있을 뿐 주변의 세라믹층(215,225)이 수축하거나 용융되는 문제가 없기 때문에 단락 부위가 확대되는 현상으로 이어지지 않는다.

[0036] 또한, 높은 공극율의 세라믹 분말을 사용함으로써 양호한 고율 충방전 특성을 가지면서 세라믹층(215,225)이 전해액을 빨리 흡수하므로 전해액의 주액 속도를 향상시켜서 생산성이 뛰어난 리튬 이온 전지를 얻을 수 있게 한다. 또한 충방전 사이클이 진행됨에 따라 극판 사이의 전해액이 분해되면서 고갈되게 되는데 흡수력이 높은 세라믹층(215)은 주위의 전해액을 빨아들여 전극에 공급해 주기 때문에 수명특성도 향상된다.

[0037] 이때, 세라믹층(215,225)이 PP, PE로 이루어진 필름 형식의 세퍼레이터(230)의 기능도 할 수 있지만 더 높은 안전성을 위해 폴리 올레핀계 필름 세퍼레이터(230)와 세라믹층(215,225)을 겸용해서 사용할 수도 있고 전술한 바와 같이 폴리올레핀계의 필름 세퍼레이터(230)를 제거하고 세라믹층(215,225)만 형성해 기존의 폴리 올레핀계 세퍼레이터(230)를 대체할 수도 있다.

[0038] 한편, 세라믹 페이스트를 이루는 용매는 NMP(N-Methyl pyrrolidone), 싸이클로 헥사논(Cyclohexanone), 물, 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene) 을 포함하는 군에서 적어도 하나를 포함하여 이루어질 수 있다. 용매는 세라믹 분말과 바인더와 첨가제의 분산을 돕는 분산매 역할을 한 후 건조 과정에서 모두 휘발되므로 최종적으로 세라믹층(215,225)을 이루는 것은 세라믹 분말과 바인더이다.

[0039] 이 경우 상기한 바와 같이, 세라믹층(215,225)은 용점이 1000℃ 이상이므로 열적으로 안정하다. 또한, 99.999% 이상의 고순도 세라믹 분말은 내화학성이 높아 리튬 이온 전지의 전해액과 반응하지 않는다. 또한 세라믹 분말과 바인더 중에서 90wt% 이상은 세라믹 분말이 차지하게 된다. 따라서, 세라믹층이 안전성과 신뢰성에 좋은 효과를 내기 위해서는 바인더의 물성이 중요하다. 바인더는 탄소를 포함하는 유기물질로서 아크릴레이트 고무계 열로 형성될 수 있고, 더욱 상세하게는 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(buthyl acrylate), 헥실 아크릴레이트(hexyl acrylate), 에틸헥실 아크릴레이트(ethyl hexyl acrylate)의 중합체 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 형성될 수 있다.

[0040] 이때, 고온에서도 세라믹층이(215,225) 양극활물질층(213) 및 음극활물질층(223) 사이의 단락을 방지하는 격리막의 역할을 잘 할 수 있기 위해서는 바인더의 내열성이 높아야 하고, 세라믹 분말끼리 연결시키고 활물질층(213,223) 위에 잘 접촉 시키기 위해서는 바인더의 접착력이 높아야 한다. 또한, 이차 전지내의 유기 전해액에 대한 내화학성과 전지의 사용전압 범위 내의 내산화성, 내환원성도 중요함은 물론이다.

[0041] 이때, 전극집전체(211,221)와 활물질층(213,223) 사이의 접착력이 아주 약한 경우에는 건조시 세라믹층(215,225)이 딱딱하게 굳은 경우의 응력 작용 및 세라믹 페이스트의 용매에 의해 활물질층(213,223)이 젖 음작용에 의해 활물질층(213,223)이 전극집전체(211,221)로부터 탈락되는 현상이 발생할 수 있다.

[0042] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극조립체는 세라믹 페이스트에 포함되는 바인더에 세라믹 페이스트의 점성을 높여 약한 접착력의 활물질층(213,223)을 커버하면서 건조 후에도 세라믹층(215,225)이 딱딱해지지 않는 첨가제를 첨가한다. 첨가제는 아세트산 비닐(vinyl acetate), 말레산(maleic acid) 및 말리에이트(maleate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0043] 활물질층(213,223)을 전극집전체에 접착하는 바인더로서 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 사용하는 경우에는 활물질층(213,223)과 집전체(211,221)의 접착력이 약하게 형성된다. 이 경우 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제를 세라믹 페이스트에 첨가시켜서 바인더와 공중합물을 형성하게 되면 바인더에 플렉서블한 특성이 부여된다. 따라서, 활물질층(213,223)의 탈락 및 건조 후 세라믹층(215,225)이 딱딱해져 크랙(crack)이 발생하는 문제가 방지된다. 또한, 첨가제의 사용으로 전극집전체와 활물질층간의 접착력이 강해지므로 활물질층이 전극집전체로부터 활물질층이 뜨게 되어 이차전지의 저항값이 증가하는 현상이 억제된다.

[0044] 이때, 첨가제의 함량은 바인더 대비 5 내지 10 wt%의 범위로 형성된다. 첨가제의 함량이 5 wt% 미만으로 형성되면 바인더의 플렉서블한 특성이 발현되지 않아 세라믹층(215,225)이 플렉서블하게 형성되지 않기 때문이고, 첨가제의 함량이 10 wt% 이상으로 형성되면, 상대적으로 바인더 및 세라믹 분말의 함량이 작아지므로 세라믹층

(215,225)의 접착력과 전해액의 흡습용량이 저해된다.

[0045] 이상과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지는 전극집전체(211,221) 위에 음극활물질(223) 또는 양극활물질(213)이 코팅되어 있는 전극(210,220)에 세라믹 분말과 기계적, 열적, 전기화학적으로 안전한 첨가제를 포함하는 바인더 및 용매로 이루어진 페이스트를 한겹 더 코팅하여 전극(210) 위에 플렉서블(flexible)한 세라믹층(215,225)을 형성하므로, 이차전지의 상온 및 고온에서의 내단락성 및 내열성 등의 안전성과 수명 등의 신뢰성이 뛰어난 이차전지를 제조할 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명의 실시예에 따라 본 발명의 실시예에 따른 세라믹층의 물성에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 본 실험에는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명은 본 실험에 한정되지 않는다.

[0047] [실험예 1]

[0048] 실험예 1에서는 세라믹층의 바인더 및 첨가제에 따른 세라믹 페이스트의 점도, 세라믹층의 코팅 후 인장하중, 세라믹층의 코팅 후 팽윤도 및 해체 후의 180도 박리강도를 측정하였다.

[0049] <세라믹 페이스트의 점도>

[0050] #62 스피들(Spindle)을 이용하여 회전수 50rpm으로 측정하였다. 점도계로는 미국 브룩필드사의 DV-2+ PRO를 사용하였다.

[0051] <세라믹층의 코팅 후 인장강도>

[0052] SBR을 바인더로 사용한 음극판 위에 세라믹층을 코팅 후 가로 2.5cm, 세로 5cm로 잘라서 인장강도기로 인장 하중과 연신 길이를 측정하였다. 이때의 로드 랜지(load range)는 50.99kgf 이고, 속도는 50mm/min으로 형성하였다. 아래의 표 2에서는 편의상 0.7cm 늘리는데 필요한 힘을 표시하였다.

[0053] <세라믹층의 코팅 후 팽윤도>

[0054] 세라믹층이 코팅된 극판을 5cm²의 크기로 자른 후 전해액에 담가 3일간 방치 후 초기 중량 대비 늘어난 중량을 %로 표시하였다.

[0055] <해체 후의 박리강도>

[0056] 세라믹층이 코팅된 극판으로 이차전지를 제작한 후 충방전 1회를 거친 다음 방전상태에서 해체하고 DMC로 극판을 세정하여 건조한 후 180도 박리강도를 측정하였다. 각 실시예 및 비교예에 따른 각각의 실험결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0057] [표 1]

[0058]

	바인더 (세라믹물질 95wt%에 바인더 5wt% 첨가)	첨가제 (바인더 대비 함 량 (wt%))	세라믹paste 점도(cps)	세라믹층 코팅 후 인장하중(Kgf)	세라믹층 코팅 후 팽윤도(%)	전지 해체 후 180도 박리강도 (gf/mm)
비교예1	ethyl acrylate	-	90	3.8	140	0.25
비교예2	methyl acrylate	-	75	2.7	135	0.10
비교예3	buthyl acrylate	-	80	2.5	130	0.15
비교예4	hexyl acrylate	-	70	3.9	120	0.30
비교예5	ethyl hexyl acrylate	-	60	3.2	125	0.45
비교예6	buthyl acrylate	Vinyl acetate 3wt%	100	2.7	132	0.2
비교예7	buthyl acrylate	maleic acid 3wt%	90	3.0	134	0.3

비교예8	buthyl acrylate	Maleate 3wt%	105	3.3	135	0.5
실시예1	ethyl acrylate	Vinyl acetate 5wt%	300	5.2	150	0.5
실시예2	ethyl acrylate	maleic acid 5wt%	500	5.1	170	2.5
실시예3	ethyl acrylate	Maleate 5wt%	400	5.3	200	5.0
실시예4	methyl acrylate	Vinyl acetate 7wt%	200	5.4	160	3.0
실시예5	methyl acrylate	maleic acid 7wt%	150	6.1	180	4.2
실시예6	methyl acrylate	Maleate 7wt%	250	4.9	190	1.6
실시예7	buthyl acrylate	Vinyl acetate 10wt%	330	4.8	180	2.3
실시예8	buthyl acrylate	maleic acid 10wt%	400	5.6	200	4.3
실시예9	buthyl acrylate	Maleate 10wt%	600	6.2	210	3.5
실시예10	hexyl acrylate	Vinyl acetate 5wt%	700	4.8	165	2.7
실시예11	hexyl acrylate	maleic acid 5wt%	680	5.0	170	3.8
실시예12	hexyl acrylate	Maleate 5wt%	460	5.3	175	4.6
실시예13	ethyl hexyl acrylate	Vinyl acetate 10wt%	550	5.4	180	2.8
실시예14	ethyl hexyl acrylate	maleic acid 10wt%	850	5.9	170	2.5
실시예15	ethyl hexyl acrylate	Maleate 10wt%	670	6.3	200	5.0

[0059] 비교예 1 내지 비교예 5는 SBR을 바인더로 사용한 음극판을 제작한 후, 알루미늄, 알킬 아크릴레이트 바인더, NMP 용매로 만든 세라믹 페이스트의 점도를 측정한 후 극판 위에 코팅한 것이고, 비교예 6 내지 비교예 8은 여기에 플렉서블 특성 향상 첨가제를 소량 첨가한 것이다.

[0060] 실시예 1 내지 15는 SBR을 바인더로 사용한 음극판을 제작한 후, 알루미늄, 알킬 아크릴레이트 바인더, 플렉서블 특성 향상 첨가제, NMP 용매로 만든 세라믹 페이스트의 점도를 측정한 후 극판 위에 코팅한 것이다.

[0061] 세라믹 페이스트의 점도와 관련하여, 알킬 아크릴레이트에 아세트산 비닐(vinyl acetate), 말레산(maleic acid) 및 말리에이트(maleate)를 첨가해 합성한 공중합물인 플렉서블 바인더로 세라믹 페이스트를 제작하면 점성이 증가함을 알 수 있다. 따라서, 비교예 1 내지 5 보다는 비교예 6 내지 8의 점도가 더욱 크게 형성되는 것을 알 수 있고, 첨가제가 바인더 대비 5wt% 이상 첨가된 실시예 1 내지 15의 경우가 점도가 더욱 크게 형성되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 세라믹 페이스트의 점도가 증가하면 접착력이 약한 활물질층을 커버해주는 작용을 하기 때문에 집전체로부터 활물질이 탈락되는 것이 방지된다.

[0062] 도 3은 인장하중 실험에서의 하중에 대한 연신길이를 나타낸 그래프이다. 세라믹층의 코팅 후 인장강도와 관련하여, 연신길이는 활물질 내부의 동박이 찢어질 때까지 늘어난 길이로 동박의 연신율에 의해 좌우되므로 세라믹층에 플렉서블 특성의 향상을 위한 첨가제의 첨가 여부에 무관하게 비슷한 값을 나타낸다. 그러나, 인장하중은 동일한 길이로 늘리기 위해서 가중된 힘을 나타내는 것으로 실시예 1 내지 15의 경우에는 플렉서블 특성을 위한 첨가제가 더 포함되므로 세라믹층이 코팅된 극판의 인장하중 값이 비교예 1 내지 8보다 더 높게 나타난다.

[0063] 이는 플렉서블한 세라믹층이 있는 극판을 늘리거나 파괴하는데 더 많은 힘이 필요하다는 것은 같은 힘을 가했을

때 플렉서블한 세라믹층이 있는 경우가 더욱 파괴되기 어렵다는 것을 나타낸다. 그것은 네일(nail) 관통이나 압축 등의 기계적 안전성의 경우 플렉서블한 세라믹층이 있는 경우가 더욱 안전하다는 것을 의미한다. 이러한 결과를 도 3에 도시하였다.

[0064] 세라믹층의 코팅 후 팽윤도와 관련하여, 실시예 1 내지 15의 팽윤도는 비교예 1 내지 8의 팽윤도보다 현저히 향상되었음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1 내지 15의 경우에는 극판 내부에 전해액을 보다 원활히 공급해 줄 수 있으므로 전지의 수명특성이 향상되었음을 알 수 있고, 세라믹층에 미세한 crack 이 생기더라도 Flexible 첨가제가 전해액을 빨아들여 팽윤하는 특성을 갖기 때문에 crack 부위가 보다 용이하게 메워져 세라믹층의 절연성이 보다 오래 유지됨을 알 수 있다.

[0065] 해체 후의 180도 박리강도와 관련하여, [표 1]에 나타낸 바와 같이 실시예 1 내지 15의 경우와 같이 세라믹층이 코팅된 극판의 박리강도 값이 비교예 1 내지 8의 박리강도에 비하여 더욱 높게 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, 첨가제에 의한 플렉서블한 바인더의 효과로 세라믹층 코팅한 후 활물질층과 전극집전체간의 접착력이 약해지거나 활물질층이 탈락되는 문제가 현저히 완화되었음을 알 수 있다.

[0066] [실험예 2]

[0067] 실험예 2에서는 세라믹층의 플렉서블 특성, 네일관통 특성, 150도 오븐 테스트 및 수명특성을 실험하였다.

[0068] <세라믹층의 플렉서블 특성>

[0069] SBR을 바인더로 사용한 음극판 위에 세라믹층을 20 μ m 두께로 코팅 후 건조하고 직경 3mm의 봉에 감아서 세라믹층 표면의 크랙여부를 전자 현미경으로 관찰하였다. 아래의 표 2에 크랙이 있는 경우는 NG로 크랙이 없는 경우는 OK로 나타내었다.

[0070] <네일관통 특성>

[0071] 실시예 및 실험예에 대해 각각 30개의 샘플을 120% 과충전하고 못으로 완전 관통시킨 후 발화/폭발 여부를 확인하였다. 아래의 표 2에 아무런 이상이 없는 경우를 OK로, 발화/폭발시 NG로 나타내었다.

[0072] <150 $^{\circ}$ C 오븐 테스트>

[0073] 실시예 및 실험예에 대해 각각 30개의 샘플을 100% 만 충전시키고 오븐에 넣어 5 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온시켜 150 $^{\circ}$ C 도달 이후 1시간 동안 유지시켜 발화/폭발여부를 확인하였다. 아래의 표 2에 아무런 이상이 없는 경우를 OK로, 발화/폭발시 NG로 나타내었다.

[0074] <수명특성>

[0075] 1C/4.2V 충전, 1C 3V 방전해서 1회 재 충전용량 대비 300회 재의 방전용량을 %로 나타내 용량 유지율을 계산하였다. 아래의 표 2에 용량 유지율 90% 미만일 때를 NG로, 80% 이상일 때를 OK로 나타내었다.

[0076] [표 2]

[0077]

	바인더 (세라믹물질 95wt% 에 바인더 5wt%첨가 한경우의 바인더 종 류)	첨가제 (종류와 바인더 대비 함량 (wt%))	Flexibility	Nail 관통Test	150 $^{\circ}$ C Oven Test	Cycle Test (at 300cycle)
비교예1	ethyl acrylate	-	NG	NG	NG	NG
비교예2	methyl acrylate	-	NG	NG	NG	NG
비교예3	buthyl acrylate	-	NG	NG	NG	NG
비교예4	hexyl acrylate	-	NG	NG	NG	NG
비교예5	ethyl hexyl acrylate	-	NG	NG	NG	NG
비교예6	buthyl acrylate	Vinyl acetate 3wt%	NG	NG	NG	NG

비교예7	buthyl acrylate	maleic acid 3wt%	NG	NG	NG	NG
비교예8	buthyl acrylate	Maleate 3wt%	NG	NG	NG	NG
실시예1	ethyl acrylate	Vinyl acetate 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예2	ethyl acrylate	maleic acid 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예3	ethyl acrylate	Maleate 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예4	methyl acrylate	Vinyl acetate 7wt%	OK	OK	OK	OK
실시예5	methyl acrylate	maleic acid 7wt%	OK	OK	OK	OK
실시예6	methyl acrylate	Maleate 7wt%	OK	OK	OK	OK
실시예7	buthyl acrylate	Vinyl acetate 10wt%	OK	OK	OK	OK
실시예8	buthyl acrylate	maleic acid 10wt%	OK	OK	OK	OK
실시예9	buthyl acrylate	Maleate 10wt%	OK	OK	OK	OK
실시예10	hexyl acrylate	Vinyl acetate 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예11	hexyl acrylate	maleic acid 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예12	hexyl acrylate	Maleate 5wt%	OK	OK	OK	OK
실시예13	ethyl hexyl acrylate	Vinyl acetate 10wt%	OK	OK	OK	OK
실시예14	ethyl hexyl acrylate	maleic acid 10wt%	OK	OK	OK	OK
실시예15	ethyl hexyl acrylate	Maleate 10wt%	OK	OK	OK	OK

[0078] 비교예 1 내지 8는 SBR을 바인더로 사용한 음극판을 제작한 후, 알루미늄, 알킬 아크릴레이트 바인더, NMP 용매로 만들 세라믹 페이스트의 점도를 측정된 후 극판위에 코팅한 것이다.

[0079] 실시예 1 내지 15는 SBR을 바인더로 사용한 음극판을 제작한 후, 알루미늄, 알킬 아크릴레이트 바인더, 플렉서블 특성 향상 첨가제, NMP 용매로 만들 세라믹 페이스트의 점도를 측정된 후 극판위에 코팅한 것이다.

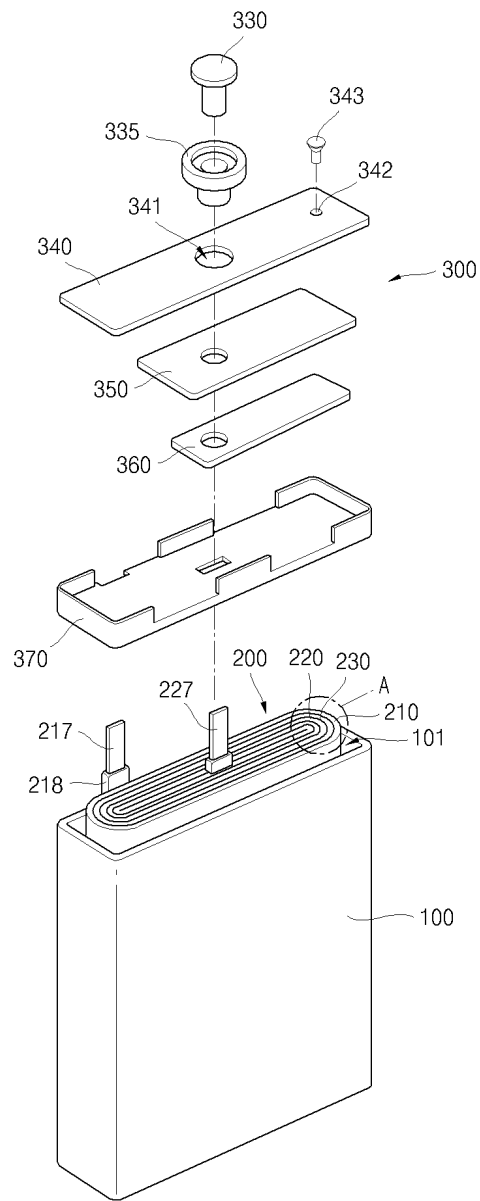
[0080] 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 15의 경우에는 비교예 1 내지 8과 달리, 활물질에 대한 접착력이 약한 극판에 세라믹층을 코팅한 경우에도 세라믹층의 플렉서블한 특성이 향상되어 세라믹층의 크랙이 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, 네일 관통시의 안전성도 크게 향상되었으며, 150도 방치의 고온 안전성도 현저히 증대된 결과를 보임을 알 수 있다. 또한, 세라믹층에 크랙이 발생하지 않으므로 이차전지의 수명에 대한 신뢰성의 확보가 가능했다.

[0081] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 전극조립체 및 이를 구비한 이차전지를 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 사상에 해당한다.

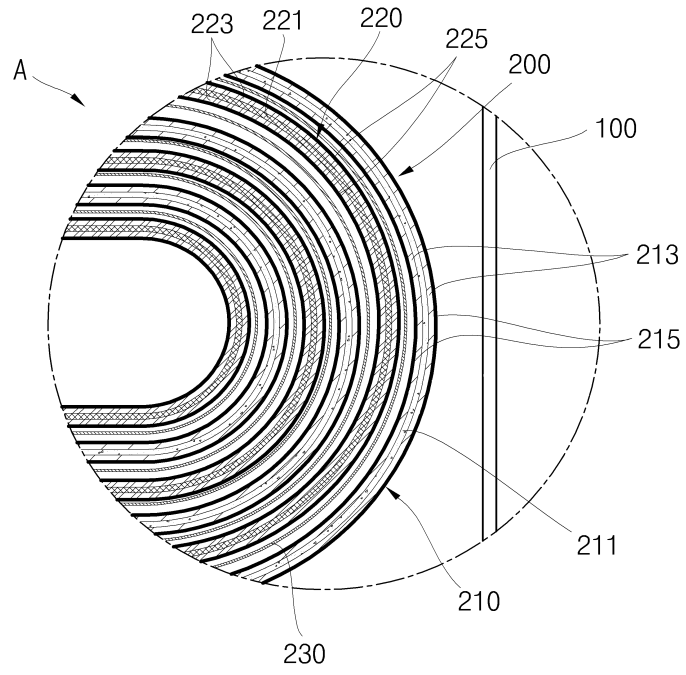
도면의 간단한 설명

도면

도면1



도면2



도면3

