

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년08월11일
<i>H01M 10/38</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0611940
	(24) 등록일자	2006년08월07일

(21) 출원번호	10-2003-0083116	(65) 공개번호	10-2005-0049208
(22) 출원일자	2003년11월21일	(43) 공개일자	2005년05월25일

(73) 특허권자	주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자	강희경 충청남도천안시청수동261청솔LG-SK102-1103 현오영 대전광역시유성구어은동한빛아파트128-304 안창범 경기도안산시선부3동1097-16301호 이향목 대전광역시유성구도룡동386-42LG사택9동204호 김경준 인천광역시옹진군영흥면선재리213-2
(74) 대리인	홍원진 함현경

심사관 : 조준배

(54) 안전성이 향상된 전기화학 전지

요약

본 발명은 전지를 구성하는 전극 중 최외각의 양 전극이 양극이고, 이 양극은 양극 집전체의 제1면이 양극 활물질로 단면 코팅되어 있으며, 양극 활물질이 코팅되어 있지 않은 양극 집전체의 제2면이 전지조립체의 바깥쪽으로 향하도록 배치되어 있고, 상기 양극 집전체의 두께는 양극 활물질 코팅층 두께의 70%~150%인 것을 특징으로 하는 전지를 제공한다. 본 발명의 전지는 침상 도체 관통 시험에서 우수한 안전성을 나타낸다.

색인어

전지, 안전성, 침상 도체 관통, 양극 집전체, 양극 활물질, 최외각 전극

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 안전성이 향상된 전기화학 전지에 관한 것이다.

최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 특히, 전기 화학 소자는 소형휴대폰, 캠코더, 및 노트북 PC 등의 휴대용 전자통신기기, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 이에 대한 연구와 개발의 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 에너지 저장 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

또한, 전자기기의 소형화경량화가 향상됨에 따라, 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지에 대해서도 소형경량화가 크게 요구되고 있다. 이에 따라 최근에는 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발이 진행되고 있다.

한국 특허 출원 제2001-5861호에는 소형 고용량의 전지를 제조하기 위하여 전극 활물질의 함량을 극대화할 수 있는 전극의 구조, 즉 풀셀(full cell)이나 바이셀(bicell)이 중첩되어 있고 그 중첩부에는 분리 필름이 개재되어 있는 구조의 중첩 전기 화학 셀이 기재되어 있다.

그러나, 한편으로는 상기와 같이 전지가 소형 고용량화가 됨에 따라 과충전, 과방전 방지나 내부단락의 방지 등의 안전성 문제가 큰 과제로 대두되고 있다. 특히, 과충전, 핫박스(hot box) 및 침상 도체 관통(nail penetration)시 안전성은 가장 시급히 해결해야 할 문제이다.

전지 안전성을 향상시키기 위한 방법으로서 보호회로 및 보호소자를 장착한 방법 또는 분리막에 의한 열폐색을 이용한 방법 등이 제안되고 있다. 그러나, 보호 회로의 이용은 전지팩의 소형화 저비용화에 큰 제약을 주고, 분리막에 의한 열폐색 기구는 발열이 급격하게 생긴 경우에는 유효하게 작용하지 않는 경우가 많다.

그외에도 전지 안전성의 문제를 해결하기 위하여 유기 전해액 첨가제를 통한 해결방법이 제시되고 있다. 예를 들면, 미국 특허 제6,074,776호에는 중합 가능한 모노머를 이용한 과충전 방지의 예가 기재되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 제2000-215909호에는 측쇄를 갖는 다환식 방향족 화합물 및 벤젠 화합물을 유기용매에 1-10 중량%로 첨가하는 예가 기재되어 있다. 그러나, 이와 같이 유기 전해액 첨가제를 사용하는 경우에는 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.

또한, 상기와 같은 전해액 첨가제와는 다른 방향의 방법으로서, 일본특허공개 제2000-164206호에는 과충전 방지 방법이 기재되어 있다. 이 방법에 의하면, 도전재인 카본 블랙류와 결합제를 미리 양극 집전체에 도포하고 그 위에 양극 활물질과 결합제를 도포하는 경우 과충전이 일어날 때 도전재층의 저항이 약 100배 정도 증가하여 전류를 차단하게 된다.

그외, 전지의 안전성을 향상시키기 위해 활물질 표면을 개질하는 방법이 개시되어 있다. 일본 특개평 제9-55210호에는 리튬-니켈계 산화물을 Co, Al, Mn의 알콕사이드로 코팅한 후 열처리하여 제조되는 양극 활물질이 기재되어 있고, 일본 특개평 제11-16566호에는 Ti, Sn, Bi, Cu, Si, Ga, W, Zr, B 또는 Mo의 금속 및 이들의 산화물로 코팅된 리튬계 산화물이 기재되어 있으며, 일본 특개평 제11-185758호에는 리튬 망간 산화물의 표면에 금속 산화물을 공침법으로 코팅한 후 열처리한 양극 활물질이 기재되어 있다.

그러나, 상기 방법들은 활물질의 표면과 전해액이 반응하는 초기온도, 즉 충전시 양극 활물질의 금속과 결합된 산소가 유리되는 온도(발열온도)를 상승시키지 못하고 발열량도 감소시키지 못하였다.

또한, 미국 특허 제5,705,291호에는 양극 활물질의 구조적 안정성을 증가시키는 방법으로서 양극 활물질의 표면을 보레이트, 알루미늄네이트, 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물로 코팅하는 방법이 기재되어 있으나 여전히 구조적인 안정성이 좋지 못한 문제점이 있다.

전지 기술 분야에는 전지의 안전성 향상을 위한 기술 개발이 계속 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 전지의 구조에 있어서 양극 집전체에 양극 활물질이 단면 코팅되어 있고 상기 양극 집전체의 두께는 양극 활물질 코팅층 두께의 70% 내지 150%인 양극을 최외각 전극으로 배치하여 전지 조립체의 양쪽 바깥면을 덮도록 하는 경우 침상 도체 관통에 대한 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다는 사실을 밝혀내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 전지를 구성하는 전극 중 최외각의 양 전극이 양극이고, 이 양극은 양극 집전체의 제1면이 양극 활물질로 단면 코팅되어 있으며, 양극 활물질이 코팅되어 있지 않은 양극 집전체의 제2면이 전지조립체의 바깥쪽으로 향하도록 배치되어 있고, 상기 양극 집전체의 두께는 양극 활물질 코팅층 두께의 70% ~ 150%인 것을 특징으로 하는 전지를 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

침상 도체 관통과 같은 전지의 안전성 평가 시험시 전지가 폭발 또는 발화하는 주된 원인은 도체 관통시 전극의 변형에 의해 양극 활물질과 음극 활물질간의 접촉 저항부에 통전되는 전류에 의한 높은 저항열 때문이다. 상기 저항열로 인하여 전지 내부 온도가 임계치 이상으로 상승하게 되면, 양극 활물질의 산화물 구조가 붕괴되어 열폭주 현상이 발생하게 되며, 이로 인해 전지의 발화 또는 폭발이 발생한다.

일반적으로 양극 활물질은 산화물이므로 전기 전도도가 낮아 음극 활물질에 비하여 저항이 크고, 침상 도체는 금속이므로 양극 또는 음극 활물질에 비하여 저항이 매우 낮다. 따라서, 침상 도체 관통시 발생하는 관통 부위의 저항을 낮추어 전지 안전성을 향상시키기 위해서는 양극 활물질의 저항을 낮추는 것이 가장 중요한 인자이다.

이에 본 발명자들은 상기와 같은 전지 조립체의 구조 변경에 의하여 침상 도체 관통시 침상 도체와 양극 활물질의 직접 접촉을 막을 수 있어 이들의 직접 접촉에 의한 저항 증가를 방지할 수 있다는 것을 밝혀내었다. 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

상기와 같은 본 발명의 구성에서는 침상 도체 관통 시험시 침상 도체가 전지 조립체 중 최외각 양극 집전체에 가장 먼저 접촉하게 된다. 이어서, 침상 도체의 관통이 계속 이루어지면 침상 도체가 양극 집전체를 관통하게 되는데, 이 때 양극 집전체가 변형되면서 침상 도체가 음극 활물질층에 닿게 된다. 이에 의하여 본 발명의 전극에서는 침상 도체 관통 시험시 침상 도체가 양극 활물질과 직접 접촉하지 않게 된다. 따라서, 본 발명에서는 침상 도체가 양극 활물질에 직접 접촉하는 경우보다 저항을 저하시킬 수 있고, 이에 의하여 전지 내부의 온도가 임계치 이상으로 상승하는 것을 막아 전지의 발화 및 폭발을 방지할 수 있다.

또한, 본 발명의 전지는 별도의 안전장치 부착 또는 화학적 첨가제의 추가적 첨가 없이 전지의 안전성을 확보할 수 있는 것으로서, 진술한 종래 기술에서와 같은 문제점이 발생하지 않는다.

본 발명에서는 최외각 양극 집전체의 두께가 양극 활물질 코팅층 두께의 70% ~ 150%인 것이 바람직한데, 그 이유는 다음과 같다. 양극 집전체의 두께가 양극 활물질 코팅층 두께의 70% 미만인 경우에는 양극 집전체가 상기와 같이 변형되지 않으므로 침상 도체와 양극 활물질이 직접 접촉하게 된다. 한편, 최외각 양극의 집전체 두께를 두껍게 하는 것은 전지 안전성 측면에서 유리하기는 하지만, 최외각 양극 집전체의 두께가 양극 활물질 코팅층 두께의 150%를 초과하는 경우에는 전지의 두께 및 전지의 무게가 그렇지 않은 전지에 비해 월등히 증가하게 되어 좋지 않다.

본 발명의 전지는 양극, 분리막, 음극, 분리막 및 양극으로 구성된 바이셀(bicell)의 구조를 가질 수도 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 전극은 한국 특허 출원 제2001-5861호에 기재되어 있는 바와 같이 양극, 분리막 및 음극으로 구성된 풀셀(full cell) 또는 양극, 분리막, 음극, 분리막 및 양극으로 구성되거나 음극, 분리막, 양극, 분리막 및 음극으로 구성된 바이셀(bicell)이 중첩되어 있고 그 중첩부에 분리 필름을 개재되어 있는 형태의 중첩 전지이어도 좋다.

실시예

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

실시예 1

최외각 전극이 단면 코팅된 양극인 중첩 전지의 제조

(양극 제조)

LiCOO₂, 카본블랙 및 PVDF를 95:2.5:2.5의 중량비로 NMP에 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅하고, 130 °C에서 충분히 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

여기서, 최외각 바이셀의 최외각에 위치할 양극은 알루미늄 호일의 한면에만 슬러리를 코팅하고, 내부에 위치할 바이셀의 양극은 알루미늄 호일의 양면에 슬러리를 코팅하였다.

단면 코팅된 양극에서 양극 집전체인 알루미늄 호일의 두께는 양극 활물질 코팅층의 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 및 100%로 하였으며, 단면 코팅 양극의 두께는 90 μm이상으로 하였다. 양면 코팅된 양극의 두께는 140 μm이었다.

(음극 제조)

그라파이트, 아세틸렌 블랙 및 PVDF를 94:1:5의 중량비로 NMP에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 구리 집전체의 양면에 코팅하였다. 이것을 80°C에서 충분히 건조한 후, 압연하여 음극을 제조하였다. 양면 코팅된 음극의 두께는 138 μm 이었다.

(분리막 : 분리필름 : 고분자 전해질용 고분자 필름의 제조)

미세 다공 구조를 갖는 두께 20 μm의 폴리프로필렌 필름을 제1 고분자막으로 하고, 솔베이폴리머사의 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 32008를 겔화 2차 고분자로 하는 다층 고분자 필름을 제조하였다. 즉, 32008의 아세톤 대비 농도를 2~4%로 하여 50~60 °C에서 용해시킨 뒤, 32008이 완전히 용해된 투명한 용액을 코팅공정에 의해서 폴리프로필렌 제 1 고분자막에 코팅하였다. 코팅된 32008의 두께는 1 μm이며, 최종 다층 고분자 필름의 두께는 22 μm이었다.

(내부에 위치하는 바이셀의 제조)

양극 활물질이 양극 집전체에 양면 코팅된 양극을 3 cm X 5 cm크기의 직사각형으로 탭을 낼 자리를 제외하고 절단하고, 음극물질이 음극 집전체에 양면 코팅된 음극을 3.1 cm X 5.1 cm크기의 직사각형으로 탭을 낼 자리를 제외하고 절단하였다.

하나의 바이셀은 상기 양면 코팅된 음극을 중앙에 위치시키고, 상기 양면 코팅된 양극을 양쪽 바깥쪽으로 구성하고, 또 다른 바이셀은 상기 양면 코팅된 양극을 중앙에 위치시키고, 상기 양면 코팅된 음극을 양쪽 바깥쪽으로 구성하여 바이셀을 제조하였다. 이들 바이셀은 이 때 각각의 양극과 음극의 사이에 상기에서 제조된 다층 고분자 필름을 3.2 cm X 5.2 cm의 크기로 잘라서 위치시킨 후 양극과 음극을 적층하고 각 전극과 분리막을 열융착하여 접착시켜서 제조하였다.

(최외각에 위치하는 바이셀의 제조)

최외각에 위치하는 바이셀은 상기에서 제조된 양극 활물질이 단면 및 양면 코팅된 양극을 각각 3 cm X 5 cm크기의 직사각형으로 탭을 낼 자리를 제외하고 절단하고, 음극 활물질이 양면 코팅된 음극을 3.1 cm X 5.1 cm크기의 직사각형으로 탭을 낼 자리를 제외하고 절단하였다. 상기 단면 코팅된 양극, 양면 코팅된 음극 및 양면 코팅된 양극을 적층하고 이들 사이에 상기에서 제조한 다층 고분자 필름을 3.2 cm X 5.2 cm 의 크기로 잘라서 위치시킨 후, 각 전극과 분리막을 열융착하여 접착하여 바이셀을 제조하였다.

(바이셀의 중첩)

상기에서 제조된 바이셀을 순서대로 적층하되 바이셀 사이에 상기에서 제조된 고분자 필름이 위치하도록 하고 100 °C의 롤라미네이터에서 열융착시켰다.

(전지 제조)

제조된 중첩 바이셀의 전지를 알루미늄 라미네이트 포장재에 넣고 1M LiPF₆농도의 EC/EMC가 1:2의 중량 조성을 갖는 액체 전해질을 주입하고 포장하였다.

비교예 1

최외각 전극이 단면 코팅된 음극인 중첩 전지의 제조

최외각 전극을 단면 코팅된 음극으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

비교예 2

최외각 전극이 양면 코팅된 양극인 중첩 전지의 제조

최외각 전극으로 양면 코팅된 양극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

비교예 3

최외각 전극이 양면 코팅된 음극인 중첩 전지의 제조

최외각 전극으로 양면 코팅된 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조한 전지를 전지 용량의 1/2 C 전류로 4.2 V, 4.25 V, 4.3 V, 4.35 V까지 충전(CC-CV, 50 mA cut-off)하고, 직경 2.5 mm의 철재 침상 도체를 관통시키는 시험을 하였다. 각 조건 별 시료수는 총 30개이었으며, 시험 결과는 침상 도체 시험시 폭발되는 시료의 수로 평가하였다. 시험 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	실시예 1						비교예 1						비교예 2	비교예 3
집전체 두께*	50%	60%	70%	80%	90%	100%	50%	60%	70%	80%	90%	100%		
4.20V	7	5	0	0	0	0	14	13	11	13	13	10	15	17
4.25V	8	8	0	0	0	0	16	17	17	16	19	15	16	17
4.3V	10	9	0	0	0	0	15	17	18	17	15	16	14	18
4.35V	10	10	0	0	0	0	15	15	15	17	19	17	19	16
* (최외각 단면 코팅된 전극의 집전체의 두께/활물질 코팅층의 두께)X100														

발명의 효과

본 발명의 전지는 침상 도체 관통 시험시 침상 도체가 양극 활물질에 직접 접촉하지 않게 함으로써 내부 단락으로 인한 전지의 발화 및 폭발을 방지하여 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나이상의 양극, 하나이상의 음극, 하나이상의 분리막을 구비하는 전지에 있어서,

최외각에 적층되어 있는 전극은 양극이고,

상기 최외각에 적층되어 있는 최외곽 양극은 양극 활물질이 집전체의 제1면에만 단면 코팅되어 있으며,

양극 활물질이 코팅되어 있지 않은 집전체의 제2면이 전지 외부쪽을 향하도록 최외곽 양극이 배치되어 있고,

전지 외부로부터 도체가 전지를 일부 또는 전부 관통할 때 상기 도체가 최외곽 양극에 존재하는 양극활물질과 접촉하는 것을 막을 수 있도록, 최외각 양극의 집전체의 두께가 양극활물질 코팅층 두께의 70% 내지 150 % 로 조절되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 전지는 양극, 분리막, 음극, 분리막 및 양극으로 구성된 바이셀(bicell)인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 전지는 양극, 분리막 및 음극으로 구성된 풀셀(full cell) 및 양극, 분리막, 음극, 분리막 및 양극으로 구성되거나 음극, 분리막, 양극, 분리막 및 음극으로 구성된 바이셀(bicell)로 구성된 군에서 선택되는 셀 단위가 중첩되어 있고 그 중첩부에 분리 필름을 개재되어 있는 구조를 갖는 중첩 전지인 것을 특징으로 하는 전지.