

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0103492 (43) 공개일자 2017년09월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)	(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)	
(52) CPC특허분류 H01M 10/4235 (2013.01) H01M 10/052 (2013.01)	(72) 발명자 이영환 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기 술연구원)	
(21) 출원번호 10-2016-0026474	(74) 대리인 특허법인필앤은지	
(22) 출원일자 2016년03월04일 심사청구일자 없음		

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 전해액이 내장된 캡슐을 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본 발명은 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극 조립체와 상기 비수 전해질을 내측에 수용하는 전지케이스를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 상기 전지케이스의 내측에 수용되고, 내부에 전해질이 내장된 캡슐을 더 포함하고, 상기 캡슐은, 상기 전기화학소자의 충방전에 의해 발생하는 상기 비수 전해액의 분해 가스와 반응하여 터짐으로써 상기 전해질이 상기 캡슐의 외부로 배출되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 상기 캡슐은, 전기화학소자의 구동시 전해액 분해 산물과 반응하여 터지는 것을 특징으로 하기 때문에, 상기 전해액 분해 산물로부터 발생하는 전기화학소자의 용량 퇴화를 방지할 수 있다. 나아가, 상기 캡슐이 터짐으로써, 내장되어 있던 전해질이 캡슐의 외부로 배출되면서 소모된 전해액을 보충하여 전기화학소자의 충방전 수명이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극 조립체와 상기 비수 전해질을 내측에 수용하는 전지케이스를 포함하는 전기화학소자로서,

상기 전지케이스의 내측에 수용되고, 내부에 전해액이 내장된 캡슐을 더 포함하고,

상기 캡슐은, 상기 전기화학소자의 충방전에 의해 발생하는 상기 비수 전해액의 분해 가스와 반응하여 터짐으로써 상기 전해액이 상기 캡슐의 외부로 배출되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 캡슐은, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, FeO, Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄의 무기화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분해 가스는, HF, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ 및 C₃H₈로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 캡슐의 평균 입경은 5 nm 내지 800 μ m인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 캡슐은 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제는, 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 및 과충전 억제 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전기화학소자의 구동시 소모되는 전해액을 보충할 수 있도록, 전해액이 내장된 캡슐을 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재한다.

[0004] 한편, 리튬 이온 전지는 지속적인 충방전 사이클 진행과정에서 발생하는 가스 및 전해액의 소모현상으로 인해, 리튬 부산물 및 덴드라이트를 형성하게 되고, 이로 인해 셀의 퇴화를 촉진하게 된다.

[0005] 특히, 셀에 존재하고 있는 수분에 의해, 전해액으로부터 HF가 발생하게 되는데, 이는 캐소드에 존재하는 망간의 분해를 촉진하고, 애노드에서의 전해액 분해의 촉매로 작용하게 되어, 용량 퇴화의 원인이 되기 때문에 문제가 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전기화학소자의 구동시 소모되는 전해액을 보충할 수 있도록, 전해액이 내장된 캡슐을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따르면, 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극 조립체와 상기 비수 전해액을 내측에 수용하는 전지케이스를 포함하는 전기화학소자로서, 상기 전지케이스의 내측에 수용되고, 내부에 전해액이 내장된 캡슐을 더 포함하고, 상기 캡슐은, 상기 전기화학소자의 충방전에 의해 발생하는 상기 비수 전해액의 분해 가스와 반응하여 터짐으로써 상기 전해액이 상기 캡슐의 외부로 배출되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.

[0008] 이때, 상기 캡슐은, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, FeO, Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄의 무기화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0009] 그리고, 상기 분해 가스는, HF, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ 및 C₃H₈로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0010] 그리고, 상기 캡슐의 평균 입경은 5 nm 내지 800 μm일 수 있다.

[0011] 한편, 상기 캡슐은 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0012] 여기서, 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제는, 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 및 과충전 억제 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전해액이 내장된 캡슐을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 캡슐은, 전기화학소자의 구동시 전해액 분해 산물과 반응하여 터지는 것을 특징으로 하기 때문에, 상기 전해액 분해 산물로부터 발생하는 전기화학소자의 용량 퇴화를 방지할 수 있다.

[0014] 나아가, 상기 캡슐이 터짐으로써, 내장되어 있던 전해액이 캡슐의 외부로 배출되면서, 소모된 전해액을 보충하여 전기화학소자의 충방전 수명이 향상될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해

용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

- [0016] 또한, 본 명세서에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0017] 본 발명에 따른 전기화학소자는, 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극 조립체와 상기 비수 전해질을 내측에 수용하는 전지케이스를 포함하는 전기화학소자로서, 상기 전지케이스의 내측에 수용되고, 내부에 전해액이 내장된 캡슐을 더 포함하고, 상기 캡슐은, 상기 전기화학소자의 충방전에 의해 발생하는 상기 비수 전해액의 분해 gas와 반응하여 터짐으로써 상기 전해액이 상기 캡슐의 외부로 배출되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 전기화학소자의 지속적인 충방전 사이클 진행과정에서 발생하는 가스 및 전해액 소모현상으로 인해, 리튬 부산물 및 덴드라이트를 형성하게 되고, 이로 인해 셀의 퇴화를 촉진하게 되며, 셀 내부에 존재하고 있는 수분에 의해, 전해액으로부터 HF가 발생하게 되는데, 이는 캐소드에 존재하는 망간의 분해를 촉진하고, 애노드에서의 전해액 분해의 촉매로 작용하게 되어, 용량 퇴화의 원인이 될 수 있다.
- [0019] 하지만, 본 발명에서 포함하고 있는 상기 캡슐은, 전기화학소자의 구동시 발생하는 분해 산물과 반응하여 터지는 것을 특징으로 하기 때문에, 상기 전해액 분해 산물로부터 발생하는 전기화학소자의 용량 퇴화를 방지할 수 있고, 특히, 상기 캡슐이 터짐으로써, 그 속에 내장되어 있던 전해액이 캡슐의 외부로 배출되면서 소모된 전해액을 보충하여 전기화학소자의 충방전 수명이 향상되는 효과가 발생된다.
- [0020] 이때, 상기 분해 gas는, HF, HF, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ 등이 있다.
- [0021] 그리고, 상기 캡슐은, 전술한 바와 같이 전기화학소자의 구동시 발생하는 분해 gas와 반응하여 터질 수 있는 재질로 이루어진 것이라면 제한 없이 사용이 가능한데, 예를 들면, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, FeO, Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄ 등의 무기화합물이 사용될 수 있다.
- [0022] 이때, 상기 전해액 분해 gas는, 상기 무기화합물과 흡착반응을 일으켜 상기 캡슐을 터지게 하기 때문에, 상기 캡슐 내부에 있던 전해액이 캡슐의 외부로 배출된다.
- [0023] 그리고, 상기 캡슐의 평균 입경은 5 nm 내지 800 μm인 것이 바람직하다. 상기 캡슐의 평균 입경이 이러한 범위를 만족하게 되면, 전극 조립체에 포함된 세퍼레이터의 기공을 막는 문제를 방지할 수 있고, 캡슐 자체의 응집 현상이 적어 분산성이 개선되고, 제조가 용이하며, 전지 케이스 내의 실장 밀도(packing density)를 높일 수 있다.
- [0024] 한편, 상기 전극 조립체는 세퍼레이터가 개재된 상태에서 캐소드와 애노드가 순차적으로 적층되어 있는 발전소자로서, 스택형 또는 스택/폴딩 구조로 이루어져 있다. 전극 탭이 전극 조립체의 각 전극 판으로부터 연장되어 있고, 전극리드는 각 전극 판으로부터 연장된 복수 개의 전극 탭과 연결되어 있다. 이 경우 전극리드는 전극 탭과 용접에 의해 각각 전기적으로 연결될 수 있으나 이에만 한정하는 것은 아니며, 전극리드는 전지케이스의 외부로 일부가 노출되어 있다. 그리고 전지케이스의 밀봉시 전극리드와 전지케이스와의 밀봉성을 확보하기 위해, 전극리드의 상하면에 절연필름이 부착될 수 있다.
- [0025] 상기 전지케이스는 일반적으로 알루미늄 라미네이트 시트로 이루어질 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 비수 전해액 및 상기 전해액은, 각각 전해질 염 및 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0027] 여기서 상기 전해질 염은 리튬 염일 수 있고, 이들의 비제한적인 예로는, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있으나 이에만 한정하는 것은 아니다.
- [0028] 그리고 상기 유기용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 고리형 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 선형 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설포란, 감마-부티로락톤, 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 테트라하이드로 퓨란, 에틸 프로피오네이트 및 프로필 프로피오네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또

는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나 이에만 한정하는 것은 아니다.

- [0029] 한편, 상기 캡슐은 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제로는 전기화학소자의 작동이나 성능 향상에 필수적으로 또는 부가적으로 요구되는 물질로서, 작동 과정에 소모됨으로 인해 지속적인 보충을 요하는 물질이라면 특별히 제한을 두지 않고 적용될 수 있다.
- [0031] 이러한 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 비제한적인 예로는, 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 과충전 억제 첨가제 등 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 고체 전해질 계면 형성용 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.
- [0033] 상기 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐 설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 전지 부반응 억제 첨가제로는 에틸렌디아민테트라아세트산, 테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘, 디피리딜, 에틸비스(디페닐포스핀), 부티로니트릴, 숙시노니트릴, 아이오딘(iodine), 할로겐화 암모늄, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.
- [0035] 상기 열안정성 개선 첨가제로는 헥사메틸디실록산, 헥사메톡시 시클로트리포스포젠, 헥사메틸포스포르아미드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 디메틸피롤, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.
- [0036] 상기 과충전 억제 첨가제로는 n-부틸페로젠, 할로겐 치환 벤젠 유도체, 시클로헥실벤젠, 및 비페닐로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.
- [0037] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 예로서 각 화합물들의 유도체로는 각 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자 중 적어도 1개가 할로겐으로 치환된 화합물을 포함한다.
- [0038] 상기 캡슐에는 한 종류의 첨가제가 포함될 수 있고, 또는 2종 이상의 첨가제가 함께 포함될 수도 있다. 또한, 1종 이상의 첨가제가 각각 포함되어 있는 2종 이상의 종류의 캡슐들이 함께 사용될 수도 있다.