



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0067012
(43) 공개일자 2019년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0166967
(22) 출원일자 2017년12월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
오필건
서울특별시 서초구 서운로 11 서초대우디오빌 71
0호
성주영
경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38 현대아파트 101동 801호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

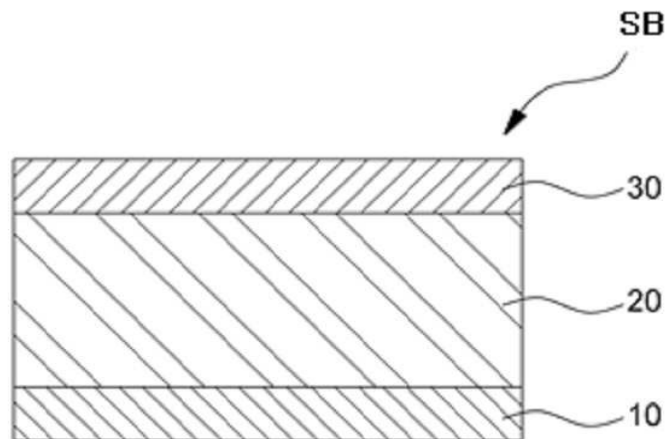
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 전고체 전지용 바인더 용액

(57) 요약

전고체 전지용 바인더 용액은 고분자 바인더, 리튬염, 황화물계 고체 전해질과 반응하지 않고, 상기 고분자 바인더를 용해하는 제1 유기 용매, 및 상기 리튬염을 용해하는 제2 유기 용매를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

윤용섭

서울특별시 강서구 화곡로68길 33 라인아파트 101동 1209호

장용준

경기도 성남시 분당구 구미로 100 무지개마을건영아파트 1002동 201호

오대양

경기도 부천시 성주로214번길 47 동남그린타워 304호

정윤석

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-25 동문굿모닝힐아파트 106동 1101호

남영진

경기도 수원시 영통구 매영로310번길 27 신나무실6단지아파트 663동 403호

정성후

경상남도 창원시 성산구 동산로 115 대동아파트 101동 1204호

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 바인더;

리튬염;

황화물계 고체 전해질과 반응하지 않고, 상기 고분자 바인더를 용해하는 제1 유기 용매; 및
상기 리튬염을 용해하는 제2 유기 용매;를 포함하는 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매의 유전 상수(Dielectric constant: ϵ) 및 상기 제2 유기 용매의 유전 상수의 차이는 0 내지 5인 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는

유전 상수가 0 내지 10이고,

거트만 도너도(Gutmann donor number: DN))는 0 내지 10인 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 유기 용매는

유전 상수가 5 내지 10이고,

거트만 도너도는 10 내지 20인 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는

톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 다이브로모메탄(Dibromomethane), 다이클로로메탄(Dichloromethane), 및 클로로포름(Chloform) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 유기 용매는

G3(Triethylene glycol dimethyl ether) 및 G4(Tetraethylene glycol dimethyl ether) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더는

NBR(Nitrile-Butadiene Rubber), PS(Polystyrene), SBR(Styrene Butadiene Rubber), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PEO(Poly(ethylene oxide)) 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염은

LiTfSA, LiFSA, 및 LiPF₆ 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전고체 전지용 바인더 용액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 바인더 용액에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전고체 전지용 바인더 용액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 충방전이 가능한 이차 전지는 전기 자동차, 전력저장시스템 등에 사용되는 대용량 전력 저장 전지 또는 휴대폰, 캠코더, 노트북 등과 같은 휴대전자기기의 소형 고성능 에너지원으로 사용되고 있다. 대표적인 이차 전지인 리튬 이온 전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비해 단위면적당 용량이 크고, 자기방전율이 낮으며, 메모리 효과가 없어 사용의 편리성에서 장점을 가진다.

[0003] 리튬 이온 전지는 탄소계 음극, 유기 용매를 함유하는 전해질 및 리튬산화물 양극으로 구성되어, 양극 및 음극에서 발생하는 화학반응을 이용하여 충전시에는 양극에서 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 탄소계 음극으로 이동하고, 방전시에는 충전 과정의 역으로 진행된다. 다만 리튬 이온 전지는 유기 용매를 함유하는 액체 전해질을 사용하기 때문에 휘발성이 높은 유기 용매의 사용에 따른 누출, 충격 등에 의한 전지의 안정성을 확보하기 어렵다. 리튬 이온 전지의 안전성 확보를 위해, 액체 전해질 대신 고체 전해질을 이용한 전고체 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 다만, 전고체 전지는 에너지 밀도 및 출력 성능이 종래의 액체 전해질을 사용한 리튬 이온 전지에 미치지 못하는 한계가 있어, 이를 해결하고자 전고체 전지의 전극을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 전고체 전지용 전극(양극 및 음극)은 전극 활물질(양극 활물질 및 음극 활물질)과 전고체 전해질을 포함한다. 전고체 전지용 전극을 형성하기 위해서는 바인더를 포함하여야 하는데, 전극 활물질과 전고체 전해질로 구성된 전극에 바인더를 함침하면 전극의 균일도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 바인더를 첨가하면 전극 내에서 이온과 전자의 균형 있는 전달 경로의 형성이 방해되고, 전극의 초기 충방전 효율이 감소하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2013-0056204호

(특허문헌 0002) 일본공개특허 제2010-146823호

(특허문헌 0003) 일본공개특허 제2013-033659호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 리튬염과 고분자 바인더가 균일하게 용해되어, 전극의 균일성을 향상시켜, 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명을 증가시킬 수 있는 전고체 전지용 바인더 용액을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액은 고분자 바인더, 리튬염, 황화물계 고체 전해질과 반응하지 않고, 상기 고분자 바인더를 용해하는 제1 유기 용매, 및 상기 리튬염을 용해하는 제2 유기 용매를 포함한다.
- [0010] 상기 제1 유기 용매의 유전 상수(Dielectric constant: ϵ) 및 상기 제2 유기 용매의 유전 상수의 차이는 0 내지 5인 것일 수 있다.
- [0011] 상기 제1 유기 용매는 유전 상수가 0 내지 10이고, 거트만 도너도(Gutmann donor number: DN))는 0 내지 10인 것일 수 있다.
- [0012] 상기 제2 유기 용매는 유전 상수가 5 내지 10이고, 거트만 도너도는 10 내지 20인 것일 수 있다.
- [0013] 상기 제1 유기 용매는 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 다이브로모메탄(Dibromomethane), 다이클로로메탄(Dichloromethane), 및 클로로포름(Chloform) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 제2 유기 용매는 G3(Triethylene glycol dimethyl ether) 및 G4(Tetraethylene glycol dimethyl ether) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 고분자 바인더는 NBR(Nitrile-Butadiene Rubber), PS(Polystyrene), SBR(Styrene Butadiene Rubber), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PEO(Poly(ethylene oxide)) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 리튬염은 LiTfSA(Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt), LiFSA, 및 LiPF₆(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide)중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액에 따르면, 리튬염과 고분자 바인더가 균일하게 용해되어, 전극의 균일성을 향상시켜, 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액으로 제조된 전극을 포함하는 전고체 전지의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0020] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0021] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모

든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0023] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0024] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 음극에 대하여 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액으로 제조된 전극을 포함하는 전고체 전지의 개략적인 단면도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액으로 제조된 전극을 포함하는 전고체 전지(SB)는 양극(10), 고체 전해질층(20), 및 음극(30)을 포함한다. 전고체 전지(SB)는 예를 들어, 운송 수단의 에너지원으로 사용될 수 있다. 운송 수단이란 물건, 사람 등의 운송을 위해 사용되는 수단을 의미하는 것일 수 있다. 운송 수단은 예를 들어 육상 운송 수단, 해상 운송 수단, 천상 운송 수단을 포함한다. 육상 운송 수단은 예를 들어, 승용차, 승합차, 트럭, 트레일러 트럭, 및 스포츠카 등을 포함하는 자동차, 자전거, 오토바이, 기차 등을 포함할 수 있다. 해상 운송 수단은 예를 들어, 배, 잠수함 등을 포함할 수 있다. 천상 운송 수단은 예를 들어 비행기, 헬기라이더, 열기구, 헬리콥터, 드론 등의 소형 비행체를 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 양극(10)은 양극 활물질을 포함할 수 있다. 양극 활물질은 예를 들어, 리튬산화코발트, 리튬인산철, 니켈코발트 알루미늄, 및 니켈코발트망간 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 양극(10)은 양극 집전체를 포함할 수 있다. 양극(10)은 고체 전해질을 포함할 수도 있다.

[0028] 고체 전해질층(20)은 양극(10) 및 음극(30) 사이에 제공된다. 고체 전해질층(20)은 예를 들어, 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 황화물계 고체 전해질이란 황화물을 포함하는 고체 전해질을 의미하는 것일 수 있다.

[0029] 음극(30)은 양극(10)과 대향한다. 음극(30)에 대해서는 보다 구체적으로 후술한다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액은 양극(10) 및 음극(30)을 제조할 때 사용할 수 있다.

[0031] 음극(30)은 음극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 및 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액을 혼합하여 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액은 고분자 바인더, 리튬염, 제1 유기 용매, 및 제2 유기 용매를 포함한다.

[0032] 활물질, 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전극을 제작하기 위해 고분자 바인더가 필요하다. 고분자 바인더는 예를 들어, NBR(Nitrile-Butadiene Rubber), PS(Polystyrene), SBR(Styrene Butadiene Rubber), PMMA(Poly(methyl methacrylate)), PEO(Poly(ethylene oxide)) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 다만 고분자 바인더는 이온과 전자의 균형있는 전달 경로의 형성을 방해하고, 전극의 초기 충방전 효율을 감소시킨다.

[0034] 고분자 바인더로 인한 이온 전달 경로를 보충하기 위해, 유기계 액체 전해질이 필요하다. 유기계 액체 전해질은 리튬염 및 제2 유기 용매를 포함한다.

- [0035] 리튬염은 예를 들어, LiTfSA, LiFSA, 및 LiPF₆ 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 제2 유기 용매는 리튬염을 용해한다. 제2 유기 용매는 G3(Triethylene glycol dimethyl ether) 및 G4(Tetraethylene glycol dimethyl ether) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 제2 유기 용매는 그 자체로는 황화물계 고체 전해질과 반응성을 갖는다. 다만 상기 G3, G4에 리튬염이 해리되면 상기 G3, G4의 비공유 전자쌍을 갖는 산소들이 리튬 이온(Li⁺)에 강하게 배위 결합을 한다. 따라서 상기 산소가 황화물계 고체 전해질의 인(P)과 황(S)의 결합을 끊지 못한다. 즉, 상기 제2 유기 용매는 리튬염을 용해하면, 황화물계 고체 전해질과 반응성을 갖지 않는다.
- [0037] 제2 유기 용매는 유전 상수가 5 내지 10이고, 거트만 도너도는 10 내지 20인 것일 수 있다. 제2 유기 용매의 유전 상수가 5 미만이면, 리튬염의 결합력을 충분히 낮출수 없어, 리튬염의 용해도가 떨어질 수 있고, 유전 상수가 10 초과이면, 제1 유기 용매와 균일하게 섞이지 않을 수 있다.
- [0038] 거트만 도너도가 10 미만이면, 리튬염의 결합력을 충분히 낮출 수 없어 제2 유기 용매와 리튬염의 용해도가 떨어질 수 있다. 반면에 20을 초과하면 황화물계 고체전해질과의 반응성이 너무 커질 수 있다.
- [0039] 리튬염이 제2 유기 용매에 과량으로 녹아 있는 솔베이트 이온 액체(solvate ionic liquid)는 i) 리튬염이 제2 유기 용매에 용해되고, 리튬 이온(Li⁺)이 용매화(solvation)되면서 생긴 폴리 양이온(poly-cation) 및 ii) 리튬염의 음이온으로 구성된다. 이에 따라 종래의 유기계 액체 전해질과 달리 열안정성이 뛰어나고, 리튬 이온 전달 상수(transfer number of Li)가 0.5이며, 제1 유기 용매에 용해성(solubility)을 나타낸다.
- [0040] 리튬염이 제2 유기 용매에 과량 녹아 있는 솔베이트 이온 액체(solvate ionic liquid)는 제2 유기 용매가 Li⁺에 용해(solvation) 되면서 폴리 양이온(poly-cation)이 된다. 이에 따라 종래의 유기계 액체 전해질과 달리 이온 전도성을 갖게 되고, 이는 제1 유기 용매에 용해성(solubility)을 나타낸다.
- [0041] 제2 유기 용매 없이, 제1 유기 용매에만 리튬염이 용해될 경우, 리튬염이 용해되지 않고 석출될 수 있다. 제1 유기 용매는 리튬염 및 제2 유기 용매를 포함하는 유기계 액체 전해질을 용해하고, 황화물계 고체 전해질과는 반응하지 않아, 유기계 액체 전해질과 고분자 바인더가 균일하게 용해될 수 있고, 이는 전극 제작시 전극의 균일성을 향상시켜, 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명을 증가시킬 수 있다.
- [0042] 제1 유기 용매의 유전 상수(Dielectric constant: ϵ) 및 제2 유기 용매의 유전 상수의 차이는 0 내지 5인 것일 수 있다. 유전 상수 차이가 5 초과이면, 유기계 액체 전해질이 제1 유기 용매에 충분히 용해되지 않을 수 있다.
- [0043] 제1 유기 용매는 전해질층(20)에 포함되는 황화물계 고체 전해질과 반응하지 않는다. 제1 유기 용매는 고분자 바인더를 용해한다.
- [0044] 제1 유기 용매는 예를 들어, 톨루엔(Toluene), 헥산(Hexane), 다이브로모메탄(Dibromomethane), 다이클로로메탄(Dichloromethane), 및 클로로포름(Chloform) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 제1 유기 용매는 유전 상수가 0 내지 10이고, 거트만 도너도(Gutmann donor number: DN))는 0 내지 10인 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 바인더 용액은 황화물계 고체 전해질과의 반응성을 줄일 수 있고, 리튬염과 고분자 바인더를 균일하게 포함한다. 이에 따라, 전극 제작시 전극의 균일성을 향상시키고, 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명을 증가시킬 수 있다.
- [0046] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

- [0047] SB: 전고체 전지 10: 양극
20: 고체 전해질층 30: 음극

도면

도면1

