



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0055325
(43) 공개일자 2017년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/0413 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0158361
(22) 출원일자 2015년11월11일
심사청구일자 2015년11월11일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
윤용섭
서울특별시 강서구 화곡로68길 33 라인아파트 101동 1209호
민홍석
경기도 용인시 수지구 성북1로 107 성남마을벽산첼시빌 504동 101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

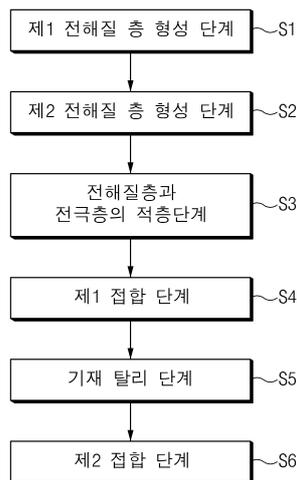
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **전고체 배터리용 전해질층 및 이를 이용한 전고체 배터리의 제조방법**

(57) 요약

본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법은 기재 위에 제1슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제1전해질층을 형성하고, 상기 제1전해질층 위에 제2슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제2전해질층을 형성하며, 상기 제2전해질층에 전극층을 적층한 후에 프레스 공정을 통해 상기 제2전해질층에 전극층을 접합하고, 상기 제1전해질층에서 기재를 탈리한다. 그리고, 상기 제1전해질층의 제1슬러리는 상기 제2전해질층의 제2슬러리 보다 바인더 함량이 적게 이루어짐에 따라 기재가 상기 제1전해질층으로부터 용이하게 탈리될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0436 (2013.01)

H01M 10/0468 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

(72) 발명자

김경수

경기도 용인시 수지구 만현로133번길 33 만현마을
9단지LG자이 910동 704호

권오민

부산광역시 남구 신선로 165 현대2차아파트 202동
805호

신동욱

경기도 성남시 분당구 성남대로 275 삼성아데나팰
리스아파트 C-301

노성우

서울특별시 송파구 양재대로 1218 올림픽선수촌아
파트 319동 101호

최락영

서울특별시 은평구 서오릉로18길 30, 하이팰리스
302호

명세서

청구범위

청구항 1

2 이상의 전해질층이 적층되고, 상기 2 이상의 전해질층은 서로 다른 바인더 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리용 전해질층.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 2 이상의 전해질층은 서로 다른 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리용 전해질층.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 2 이상의 전해질층 각각은 바인더 및 용매가 혼합된 바인더 슬루션과, 고체 전해질을 가진 슬러리에 의해 형성되고, 상기 용매는 전해질과 반응성이 없는 재질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리용 전해질층.

청구항 4

기재 위에 제1슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제1전해질층을 형성하는 제1전해질층 형성단계;

상기 제1전해질층 위에 제2슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제2전해질층을 형성하는 제2전해질층 형성단계;

상기 제2전해질층에 전극층을 적층한 후에 프레스 공정을 통해 상기 제2전해질층에 전극층을 접합하는 접합단계; 및

상기 제1전해질층에서 기재를 탈리하는 기재 탈리단계;를 포함하고,

상기 제1전해질층의 제1슬러리는 상기 제2전해질층의 제2슬러리 보다 바인더 함량이 적은 것을 특징으로 하는 전고체 배터리의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제1전해질층의 두께는 상기 제2전해질층의 두께 보다 작게 형성되는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 제1전해질층 형성단계에서, 상기 제1슬러리의 코팅은 정전기 분무법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 제2전해질층 형성단계에서, 상기 제2슬러리의 코팅은 다이코팅(die coating), 콤마코팅(comma coating), 그라비아 코팅(Gravure coating) 중에서 어느 하나의 코팅공법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리의 제조방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 기재 탈리단계 이후에, 상기 제2전해질층에 접합되는 전극층과 반대극성을 가진 전극층을 상기 제1전해질층에 접합하는 것을 특징으로 하는 전고체 배터리의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 배터리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전해질층과 전극층의 라미네이팅을 안정화시킴으로써 품질 확보가 유리한 전고체 배터리용 전해질층 및 이를 이용한 전고체 배터리의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 널리 알려진 바와 같이, 전고체 전지(all-solid state battery)는 고분자 전해액을 고체 전해질로 대체함으로써 화학적 안정성을 도모함과 더불어, 누액이나 발화 등의 문제를 해결할 수 있다.

[0003] 이러한 전고체 전지는 고체전해질의 특성 향상 및 에너지밀도의 증가를 위하여 전극층 및 전해질층에 대한 후막화가 요구되고 있다.

[0004] 이러한 전극층 및 전해질층의 후막화에 대응하기 위하여 전해질층과 전극층을 라미네이팅함으로써 전고체 배터리를 제조하는 방식이 이용되고 있다.

[0005] 이러한 라미네이팅을 이용한 전고체 배터리의 제조방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0006] 시트 또는 필름 등과 같은 기재(substrate) 위에 고체전해질 슬러리를 일정 두께로 코팅하여 건조시킴으로써 전해질층을 형성하고, 이에 전해질층의 일면에는 기재가 부착된 상태가 될 수 있다.

[0007] 그리고, 전해질층의 타면에 양극 또는 음극의 전극층을 라미네이트(적층)한 후에 전해질층과 전극층을 프레스공정을 통해 접합한다.

[0008] 그 이후에, 전해질층의 일면에 부착된 기재를 탈리(박리)하고, 전해질층의 일면에 반대극성의 전극층을 프레스공정을 통해 접합할 수 있다.

[0009] 하지만, 종래기술에 따른 전고체 배터리의 제조방법은 전해질층의 일면에서 원활하게 탈리되지 못하여 그 품질 확보가 불리하고, 또한 전해질층과 전극층 사이의 계면이 무너지는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 단점을 해결하기 위하여 연구개발된 것으로, 서로 다른 바인더 함량을 가진 2층 이상의 전해질층을 구성함으로써 라미네이팅공법 적용 시에 전해질층로부터 기재의 탈리를 원활하게 함과 더불어, 전해질층과 전극층 사이의 계면을 원활하게 형성할 수 있는 전고체 배터리용 전해질층 및 이를 이용한 전고체 배터리의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 전고체 배터리용 전해질층으로,

[0012] 2 이상의 전해질층이 적층되고, 상기 2 이상의 전해질층은 서로 다른 바인더 함량을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 2 이상의 전해질층은 서로 다른 두께를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 2 이상의 전해질층 각각은 바인더 및 용매가 혼합된 바인더 슬루션과, 고체 전해질을 가진 슬러리에 의해 형성되고, 상기 용매는 전해질과 반응성이 없는재질로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 다른 측면은 전고체 배터리의 제조방법으로,

- [0016] 기재 위에 제1슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제1전해질층을 형성하는 제1전해질층 형성단계;
- [0017] 상기 제1전해질층 위에 제2슬러리를 일정 두께로 코팅하여 제2전해질층을 형성하는 제2전해질층 형성단계;
- [0018] 상기 제2전해질층에 전극층을 적층한 후에 프레스 공정을 통해 상기 제2전해질층에 전극층을 접합하는 접합단계; 및
- [0019] 상기 제1전해질층에서 기재를 탈리하는 기재 탈리단계;를 포함하고,
- [0020] 상기 제1전해질층의 제1슬러리는 상기 제2전해질층의 제2슬러리 보다 바인더 함량이 적은 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 제1전해질층의 두께는 상기 제2전해질층의 두께 보다 작게 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 제1전해질층 형성단계에서, 상기 제1슬러리의 코팅은 정전기 분무법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 제2전해질층 형성단계에서, 상기 제2슬러리의 코팅은 다이코팅(die coating), 콤마코팅(comma coating), 그라비아 코팅(Gravure coating) 중에서 어느 하나의 코팅공법에 의해 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 기재 탈리단계 이후에, 상기 제2전해질층에 접합되는 전극층과 반대극성을 가진 전극층을 상기 제1전해질층에 접합하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0025] 이상과 같은 본 발명에 의하면, 서로 다른 바인더 함량을 가진 2 이상의 전해질층을 적층하는 구조로 전해질층을 구성함으로써 라미네이팅 공법 적용 시에 전해질층로부터 기체의 탈리를 원활하게 함과 더불어, 전해질층과 전극층 사이의 계면을 원활하게 형성할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 배터리의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- 도 2는 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 제1전해질층을 형성하는 과정을 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 제2전해질층을 형성하는 과정을 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 전해질층과 전극층을 적층하는 과정을 도시한 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 전해질층의 제2전해질층에 전극층을 접합하는 과정을 도시한 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 전해질층의 제1전해질층에서 기재를 탈리하는 과정을 도시한 도면이다.
- 도 7은 본 발명에 의한 전고체 배터리의 제조방법에서 전해질층의 제1전해질층에 전극층을 접합하는 과정을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 참고로, 본 발명을 설명하는 데 참조하는 도면에 도시된 구성요소의 크기, 선의 두께 등은 이해의 편의상 다소 과장되게 표현되어 있을 수 있다. 또, 본 발명의 설명에 사용되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의한 것이므로 사용자, 운용자 의도, 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 이 용어에 대한 정의는 본 명세서의 전반에 걸친 내용을 토대로 내리는 것이 마땅하겠다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 배터리의 제조방법을 도시한 공정도이다.
- [0029] 도 1을 참조하면, 기재(10) 위에 제1전해질층(21)을 하는 제1전해질층 형성단계(S1)와, 제1전해질층(21) 위에 제2전해질층(22)을 형성하는 제2전해질층 형성단계(S2)와, 제2전해질층(22)에 전극층(31)을 적층하는 적층단계(S3)와, 제2전해질층(22)에 전극층(31)을 접합하는 제1접합단계(S4)와, 제1전해질층(21)에서 기재(10)를 탈리하는 기재 탈리단계(S5)와, 기재(10)가 탈리된 제1전해질층(21)에 반대극성의 전극층(32)을 접합하는 제2접합단계(S6)를 포함할 수 있다.

- [0030] [제1전해질층 형성]
- [0031] 도 2을 참조하면, 기재(10) 위에 제1슬러리를 일정 두께(t1)로 코팅한 후에 건조시킴으로써 제1전해질층(21)을 형성한다(S1).
- [0032] 제1슬러리는 고체분말상태의 전해질과 제1바인더 솔루션을 포함하고, 제1바인더 솔루션은 바인더와 용매가 혼합되어 이루어질 수 있다. 이에, 제1전해질층(21)은 도 2와 같이 전해질 입자(21a)들이 바인더(21b)에 의해 결합되어 형성될 수 있다.
- [0033] 이와 같이, 기재(10) 위에 제1슬러리가 코팅된 이후에 건조되어 제1전해질층(21)이 형성됨에 따라, 제1전해질층(21)은 그 일면에 기재(10)가 부착된 상태가 된다.
- [0034] 일 실시예에 따르면, 제1슬러리를 닥터블레이드를 이용하여 기재(10) 위에 0.5~30 μ m의 일정 두께(t1)로 코팅한 후에, 수분 1ppm 이하의 분위기에서 90~130 $^{\circ}$ C, 1~6시간 동안 건조함으로써 기재(10) 위에 제1전해질층(21)을 형성할 수 있다.
- [0035] 한편, 용매는 전해질과 반응성이 없는 것으로 1.3cp@300K 이상의 점도를 가지는 재질로 이루어짐이 바람직하다.
- [0036] 일 실시예에 따르면, 용매로는 Dodecane이 이용될 수 있으며, 바인더로는 poly(ethylene-co-propylene-co-5-methylene-2-norbornene)이 이용될 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 따르면, 용매에 바인더를 0~2%의 무게비로 혼합하고, 그 혼합물을 sonication을 통하여 교반하면서 40 $^{\circ}$ C로 가열시킴으로써 제1바인더 솔루션을 제조할 수 있다. 이와 같이, 제1바인더 솔루션은 종래기술에 따른 전고체 배터리의 전해질층 보다 낮은 바인더 함량을 가지고, 이를 통해 후술하는 기재(10)의 탈리를 보다 용이하게 할 수 있다.
- [0038] 그리고, 0~0.2wt%(0을 포함하지 않음)의 제1바인더 솔루션을 고체분말상태의 전해질에 첨가하여 혼합함으로써 50~70 wt%의 고형분을 가진 제1슬러리를 제조할 수 있다.
- [0039] 그리고, 기재(10)는 Al, Ni 중에서 어느 하나의 재질로 이루어질 수 있다.
- [0040] [제2전해질층 형성]
- [0041] 도 3을 참조하면, 제1전해질층(21) 위에 제2슬러리를 일정 두께(t2)로 균일하게 코팅한 후에 건조시킴으로써 제1전해질층(21)의 타면에 제2전해질층(22)을 형성한다(S2).
- [0042] 제2슬러리는 고체분말상태의 전해질과 제2바인더 솔루션을 포함하고, 제2바인더 솔루션은 바인더와 용매가 혼합되어 이루어질 수 있다. 이에, 제2전해질층(22)은 도 3과 같이 전해질 입자(22a)들이 바인더(22b)에 의해 결합되어 형성될 수 있다.
- [0043] 이와 같이, 제1전해질층(21) 위에 제2슬러리가 코팅된 이후에 건조되어 제2전해질층(22)이 형성됨에 따라, 제2전해질층(22)의 일면에는 제1전해질층(21)이 일체로 형성되어 있고, 제2전해질층(22)의 타면에는 후술하는 제1전극층(31)이 접합되는 접합면이 형성될 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 따르면, 제2슬러리를 닥터블레이드를 이용하여 기재(10) 위에 50~80 μ m의 일정 두께(t2)로 코팅한 후에, 수분 1ppm 이하의 분위기에서 90~130 $^{\circ}$ C, 3~8시간 동안 건조함으로써 제1전해질층(21)의 타면에 제2전해질층(22)을 형성할 수 있다.
- [0045] 한편, 용매는 전해질과 반응성이 없는 것으로 1.3cp@300K 이상의 점도를 가지는 재질로 이루어짐이 바람직하다.
- [0046] 일 실시예에 따르면, 용매로는 Dodecane이 이용될 수 있으며, 바인더로는 poly(ethylene-co-propylene-co-5-methylene-2-norbornene)이 이용될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 용매에 바인더를 2~10%의 무게비로 혼합하고, 그 혼합물을 sonication을 통하여 교반하면서 40 $^{\circ}$ C로 가열시킴으로써 제2바인더 솔루션을 제조할 수 있다. 이와 같이, 제2바인더 솔루션은 종래기술에 따른 전고체 배터리의 전해질층과 유사한 바인더 함량을 가지고, 이를 통해 후술하는 전극층(31)과의 접합을 안정되고 견고하게 할 수 있다.
- [0048] 그리고, 0.5~3wt%의 제2바인더 솔루션을 고체분말상태의 전해질에 첨가하여 혼합함으로써 40~70 wt%의 고형분을 가진 제2슬러리를 제조할 수 있다.
- [0049] 위로부터 알 수 있듯이, 제1전해질층(21)의 제1슬러리는 제2전해질층(22)의 제2슬러리 보다 그 바인더의 함량이

작게 형성될 수 있다.

- [0050] 그리고, 제1전해질층(21)의 두께(t1)가 제2전해질층(22)의 두께(t2) 보다 작게 형성될 수 있다. 특히, 제1전해질층(21)의 두께(t1)는 후술하는 기재(10)의 탈리를 용이하게 함과 더불어 제2전해질층(22)과 접합력을 안정되게 유지할 수 있을 정도로 적절히 조절됨이 바람직할 것이다.
- [0051] [전해질층과 전극층의 적층단계]
- [0052] 제1전해질층(21)의 일면에 제2전해질층(22)이 일체로 형성됨에 따라 도 4에 도시된 바와 같이, 제1전해질층(21)과 제2전해질층(22)이 적층되어 전해질층(20)을 구성할 수 있다. 그리고, 전해질층(20)의 타면에 전극층(31)을 적층한다(S3). 여기서, 전극층(31)은 양극 또는 음극 중에서 어느 하나로 이루어질 수 있다.
- [0053] [제1접합단계]
- [0054] 이렇게 적층된 전해질층(20)과 전극층(31)을 5~20MPa 압력의 프레스공정을 통해 접합한다(S4).
- [0055] [기재 탈리단계]
- [0056] 전해질층(20)의 제2전해질층(22)에 전극층(31)이 접합된 상태에서, 도 6과 같이 기재(10)를 제1전해질층(21)의 일면에서 탈리한다(S5).
- [0057] [제2접합단계]
- [0058] 기재(10)가 탈리된 전해질층(20)의 제1전해질층(21)의 일면에 상술한 전극층(31)과 반대극성인 전극층(32)을 25~40MPa의 프레스공정을 통해 접합한다(S6). 예컨대, 제1접합단계(S5)에서 접합되는 전극층(31)이 양극인 경우에는 제2접합단계(S6)에서 접합되는 전극층(32)은 음극이 될 수 있고, 이와 달리 제1접합단계(S5)에서 접합되는 전극층(31)이 음극인 경우에는 제2접합단계(S6)에서 접합되는 전극층(32)은 양극이 될 수 있다.
- [0059] 한편, 전극층(31, 32)은 전해질층(20)의 형성 전에 사전에 제조될 수도 있다.
- [0060] 일 실시예에 따르면, 전극층(31, 32)은 양극 복합체 또는 음극 복합체로 이루어질 수 있다.
- [0061] 이러한 전극층(31, 32)의 제조과정을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0062] 먼저, 양극 또는 음극 활물질(50~85wt%), 고체 전해질(35~15wt%), 도전재(2~5wt%)를 tube mixer, milling 등으로 1차적으로 혼합한다.
- [0063] 그 이후에, 유발, non bubbling kneader, lanetary mixer, vortex mixer 중에서 어느 하나를 사용하여 2차적으로 혼합함으로써 전극 복합체를 형성한다.
- [0064] 이러한 전극 복합체에 바인더 솔루션(1~10wt%), 용매 등을 첨가하여 혼합함으로써 40~70 wt%의 고형분을 가진 슬러리를 형성한다. 이러한 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 기재 위에 설정 두께(100~500 μ m)로 코팅하고, 코팅된 양극 또는 음극 복합체를 90~130 $^{\circ}$ C의 온도로 진공오븐에서 1~6h 동안 건조함으로써 양극 전극층 및 음극 전극층을 제조할 수 있다. 여기서, 기재는 Al, C-Al, Ni, Cu foil 중에서 어느 하나일 수 있다.
- [0065] 한편, 제1전해질층(21)의 제1슬러리는 제2전해질층(22)의 제2슬러리에 비해 바인더 함량이 낮아 그 점도가 저하될 수 있으므로, 상술한 제1전해질층 형성단계(S1)에서는 제1전해질층(21)의 형성을 위한 제1슬러리의 코팅은 정전기 분무법(electrospray deposition)에 의해 이루어짐이 바람직할 수 있다. 이와 같이 정전기 분무법에 의해 제1슬러리의 코팅이 이루어짐에 따라 제1전해질층(21)의 두께(t1)를 균일하고 안정적으로 형성할 수 있다.
- [0066] 그리고, 제2전해질층(22)은 종래기술에 따른 전고체 배터리의 전해질층과 유사한 바인더 함량을 가지므로, 상술한 제2전해질층 형성단계(S2)에서는 제2전해질층(22)의 형성을 위한 제2슬러리의 코팅은 다이코팅(die coating), 콤마코팅(comma coating), 그라비아 코팅(Gravure coating) 중에서 어느 하나의 코팅공법에 의해 이루어질 수 있다.
- [0067] 이와 같이, 본 발명은 제1슬러리의 바인더 함량이 제2슬러리의 바인더 함량 보다 낮음에 따라 제1전해질층(21)은 제2전해질층(22) 보다 낮은 접착성을 가질 수 있고, 이를 통해 제1전해질층(21)의 일면에 부착된 기재(10)를 탈리하는 것이 보다 용이해질 수 있고, 이를 통해 라미네이션 공정의 안전성을 확보할 수 있으므로 품질 확보가 매우 유리하다.
- [0068] 그리고, 본 발명은 제1전해질층(21)과 제2전해질층(22)을 순차적으로 형성시켜 전해질층(20)을 구성함에 따라,

전해질층(20)의 두께를 균일하게 구현할 수 있고, 이를 통해 균일한 전류분포를 형성하여 배터리의 성능을 대폭 향상시킬 수 있다.

[0069] 특히, 본 발명은 바인더의 함량이 상대적으로 낮은 제1전해질층(21)의 두께를 적절히 조절함으로써 전극층(31)과 전해질층(20) 사이의 계면 저항을 최소화할 수 있다.

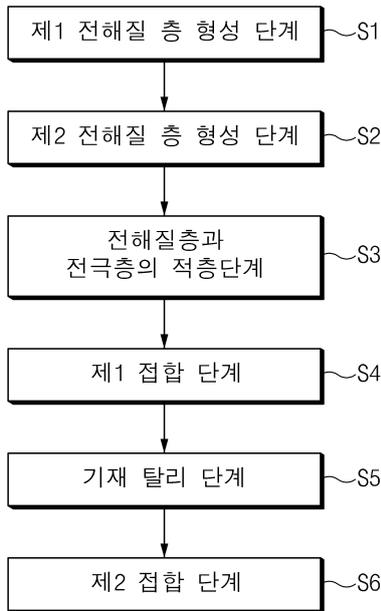
[0070] 이상, 본 발명의 구체적인 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 이 명세서에 개시된 실시예 및 첨부된 도면에 의하여 한정되지 않으며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당업자에 의하여 다양하게 변형될 수 있다.

부호의 설명

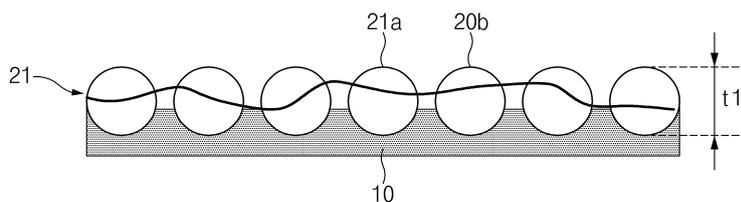
- [0071] 10: 기재 20: 전해질층
- 21: 제1전해질층 22: 제2전해질층
- 31, 32: 전극층

도면

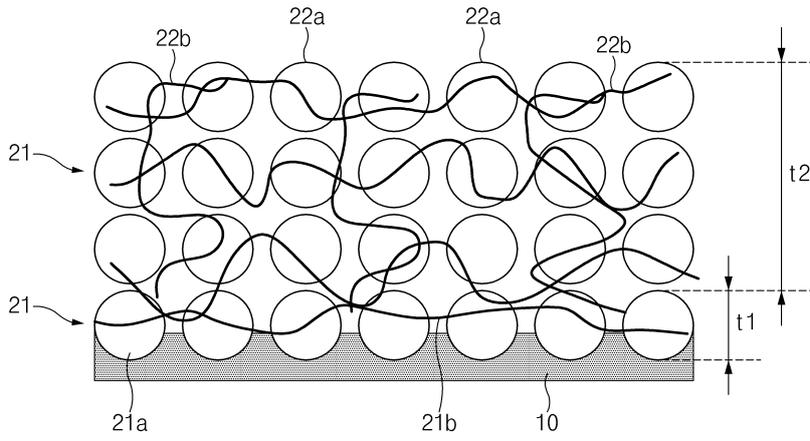
도면1



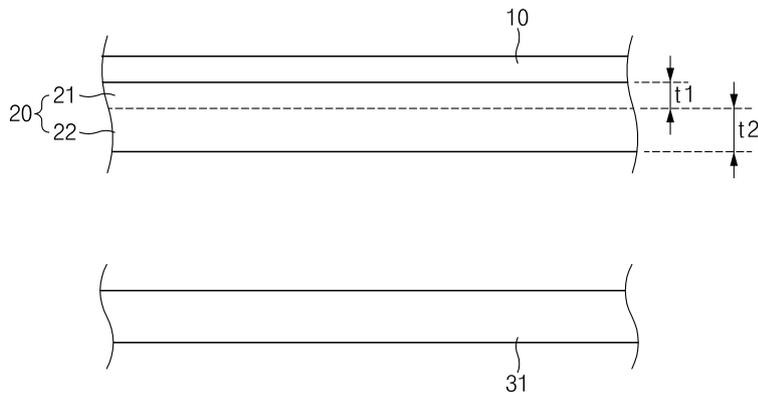
도면2



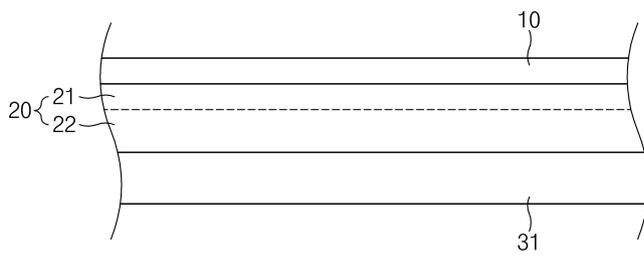
도면3



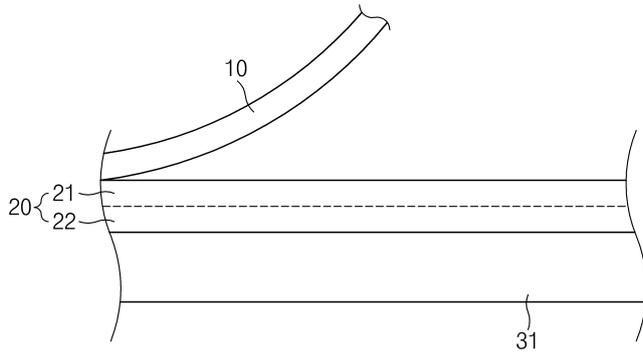
도면4



도면5



도면6



도면7

