

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 3월 13일 (13.03.2025) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2025/053668 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06221 서울특별시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM타워) (워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/013482

(22) 국제출원일: 2024년 9월 6일 (06.09.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0118217 2023년 9월 6일 (06.09.2023) KR
10-2024-0120636 2024년 9월 5일 (05.09.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

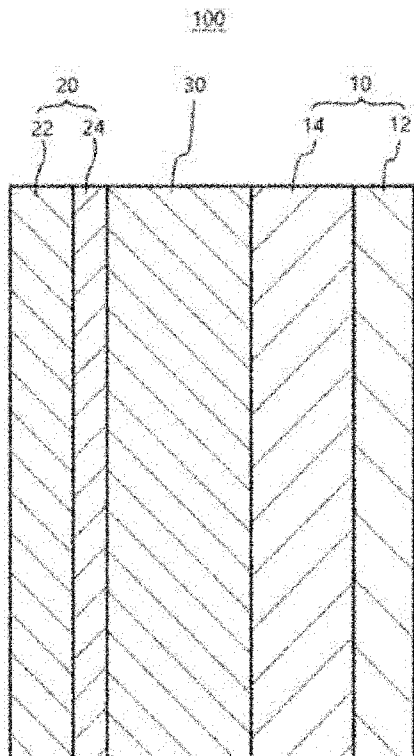
(72) 발명자: 정이진 (JUNG, Yi Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 최란 (CHOI, Ran); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 염지호 (YOM, Jeeho); 34122 대전광역시

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: ANODE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY COMPRISING ANODE

(54) 발명의 명칭: 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지



(57) Abstract: The present invention provides an anode and a lithium ion secondary battery comprising the anode, the anode comprising: a current collector and an active material layer, wherein the active material layer comprises carbon material particles and metal sulfide particles, and the metal sulfide comprises at least one selected from the group consisting of Ag_2S , MnS , and GeS .

(57) 요약서: 본 발명은 집전체 및 활물질층을 포함하며, 상기 활물질층은 탄소재 입자 및 금속황화물 입자를 포함하며, 상기 금속황화물은 Ag_2S , MnS , 및 GeS 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 음극, 및 상기 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.

WO 2025/053668 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지 기술분야

- [1] 본 출원은 2023년 9월 6일자 한국 특허 출원 제10-2023-0118217호 및 2024년 9월 5일자 한국 특허 출원 제10-2024-0120636호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 전해질로서 고체전해질을 이용한 전고체 이차전지가 주목받고 있다. 이러한 전고체 이차전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 음극활물질로 리튬을 사용하는 것이 제안되어 있다. 리튬의 용량 밀도(단위중량당 용량)는 음극활물질로서 일반적으로 사용되는 흑연의 용량밀도의 10배 정도이다. 따라서 음극활물질로 리튬을 사용하는 경우, 전고체 이차전지를 박형화하면서도 출력을 높이는 것이 가능하다.
- [4] 전고체 리튬이온 이차전지로서, 예를 들어 리튬과 합금을 형성하는 금속과 탄소재를 포함하는 음극 활물질층을 포함한 애노드리스 리튬이온 이차전지가 알려져 있다.
- [5] 상기와 같은 애노드리스 리튬이온 이차전지는 충전시에는 상기 음극 활물질층 및 상기 음극 활물질층과 집전체 사이에 금속 리튬이 석출되고, 방전시에는 해당 금속리튬이 이온화하여 양극 쪽으로 이동하는 메커니즘에 의해 구동된다.
- [6] 상기 음극 활물질층은 탄소재와 Ag 등의 금속소재로 형성되는데, 전지의 구동 특성, 수명 특성 등을 향상시키기 위하여 다양한 소재의 개발이 요구되고 있다.
- [7] [선행기술문헌]
- [8] [특허문헌]
- [9] 대한민국 공개특허 제10-2020-0052707호
- [10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 전지의 구동 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 음극 및 이를 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [13] 집전체 및 활물질층을 포함하며,
- [14] 상기 활물질층은 탄소재 입자 및 금속황화물 입자를 포함하며,

[15] 상기 금속황화물은 Ag_2S , MnS , 및 GeS 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 음극을 제공한다.

[16]

[17] 또한, 본 발명은

[18] 상기 음극; 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 게재된 전해질을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 음극은 탄소재 입자와 금속황화물 입자가 혼합된 형태의 음극 활물질층을 포함함으로써, 전지의 구동 특성 및 수명 특성을 향상시키는 효과를 제공한다.

[20] 또한, 본 발명의 리튬이온 이차전지는 상기 음극 활물질층을 포함함으로써, 우수한 구동 특성 및 수명 특성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[21] 도 1 및 2는 본 발명의 리튬이온 이차전지의 구조를 모식적으로 나타낸 단면도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[22] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[23] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[24] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결된다", "구비된다", 또는 "설치된다"고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결 또는 설치될 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 한다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결된다" 또는 "설치된다"라고 언급된 때에는 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 한편, 구성요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~상부에"와 "~상부에 직접" 또는 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.

[25] 본 명세서에서 "조합"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 혼합물, 합금, 반응 생성물 등을 포함한다.

[26]

[27] 본 발명의 음극은 집전체 및 활물질층을 포함하며,

[28] 상기 활물질층은 탄소재 입자 및 금속황화물 입자를 포함하며,

- [29] 상기 금속황화물은 Ag_2S , MnS , 및 GeS 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [30]
- [31] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 금속황화물 입자는 탄소재 입자 및 금속황화물 입자의 합산 중량 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부, 바람직하게는 12 내지 28 중량부, 더욱 바람직하게는 15 내지 25 중량부로 포함될 수 있다.
- [32] 상기에서 금속황화물이 10 중량부 미만으로 포함되는 경우, 리튬과 합금을 형성하기에 충분하지 않으므로 금속황화물 첨가에 의한 합금 활성화 에너지 (alloying activation energy)를 낮추는 이점을 구현할 수 없으며, 50 중량부를 초과하는 경우에는 리튬의 저장 능력이 감소하여 전반적인 용량 저하 및 고율방전 특성이 하락하는 문제가 발생하므로 바람직하지 않다.
- [33]
- [34] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 음극은 전지에 조립되기 전부터 금속황화물 입자를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명에서 음극은 음극활물질 제조 시 및/또는 음극활물질층 형성용 조성물(예, 슬러리) 제조시부터 금속황화물을 포함하는 것일 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 음극은 금속황화물 형태가 아닌 베이스 형태의 금속을 포함하지 않을 수 있다.
- [36]
- [37] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자는 예를 들어 비정질 탄소재 입자일 수 있다. 그러나 탄소재 입자가 비정질 입자로 한정되는 것은 아니다. 상기 비정질 탄소재의 구체적인 예로는, 아세틸렌블랙, 펄니스블랙 및 케첸블랙 등의 카본블랙, 그래핀, 또는 이들 조합을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [38] 상기 비정질 탄소재 입자가 기공들을 포함하는 경우, 상기 기공의 크기는 1 nm 이하, 바람직하게는 0.5 nm 이하일 수 있다. 그러나, 상기 비정질 탄소재 입자는 기공을 포함하지 않는 것이 더욱 바람직할 수 있다. 왜냐하면, 상기 비정질 탄소재 입자에 기공이 포함되는 경우, 상기 기공 내부에 리튬이 석출되고, 이러한 리튬이 불활성화될 수 있으며, 이와 같이 불활성화되는 리튬의 양은 충방전이 반복됨에 따라 증가될 수 있기 때문이다.
- [39] 상기 비정질 탄소재 입자의 기공 크기는 예를 들어 질소 흡착 실험을 통하여 측정하거나, 투과전자현미경을 통하여 측정할 수 있다.
- [40]
- [41] 본 발명에서 사용되는 금속황화물인 Ag_2S , MnS , 및 GeS 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상은 기존에 사용되던 TiS_2 , CoS , NiS , FeS , MoS_2 , CuS , Cu_2S , WS_2 등과 비교하여 우수한 효과를 제공하는 특징을 갖는다.
- [42] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자와 금속황화물 입자는 랜덤하게 혼합된 형태로 포함될 수 있다.

[43]

[44] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자는 입도(D50)가 10 nm 내지 150 nm, 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 20 nm 내지 60 nm 인 것이 사용될 수 있다.

[45] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 금속황화물 입자는 입도(D50)가 5 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 5 nm 내지 80 nm, 더욱 바람직하게는 10 nm 내지 60 nm 인 것이 사용될 수 있다.

[46] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자 입도(D50)와 금속황화물 입자 입도(D50)의 비는 1 : 0.03~1.5, 1 : 0.1~0.7, 또는 1 : 0.2~0.7일 수 있다. 금속황화물 입자의 입도 비가 1.5을 초과할 경우 전극 슬러리 내 분산성을 저해하여 코팅성이 감소하며, 전극의 균일성에 문제가 발생한다. 또한 금속황화물 입자의 입도의 비가 0.03 미만일 경우 탄소재 입자와 금속황화물 입자의 입자의 비표면적이 크게 증가하여 바인더 및 용매의 사용량이 크게 증가하여 용량 저하 및 저항 증가의 문제가 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[47] 본 발명에서 상기 입도는 입도분석기를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Mastersizer 3000(Malvern panalytical) 기기를 사용하여 측정될 수 있다.

[48]

[49] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자는 탄소재 입자에 포함된 전체 원소를 기준으로 3 내지 10 at%의 산소를 포함하는 탄소재 입자일 수 있다. 상기에서 산소가 3 at% 미만으로 포함되는 경우, 활물질층의 표면조도가 저하되므로 바람직하지 않으며, 10 at%를 초과할 경우 고체전해질과의 부반응으로 인한 전지의 성능저하가 발생하므로 바람직하지 않다.

[50] 상기에서 산소 함량의 하한 값은 3.5 at% 이상, 4 at% 이상, 또는 4.5 at% 이상일 수 있다. 또한, 상기 함량의 상한 값은 9.5 at% 이하, 9 at% 이하, 8 at% 이하, 7.5 at% 이하, 7 at% 이하, 6.5 at% 이하, 6 at% 이하, 또는 5.5 at% 이하일 수 있다. 상기 산소 함량은 상기 하한 값과 상한 값의 조합에 의해 구성되는 범위일 수 있다. 구체적으로, 상기 산소 함량은 5 내지 10 at%가 더욱 바람직할 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시형태에서 상기 산소는 탄소재 입자에 결합된 관능기에 포함된 형태로 존재할 수 있다. 또한, 상기 관능기는 카르복시기, 하이드록시기, 에테르기, 에스테르기, 알데히드기, 카보닐기 및 아마이드기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[52] 상기 산소가 3 내지 10 at%로 포함된 탄소재 입자는 예를 들어, 탄소재를 산화시키는 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로, 탄소재를 산으로 처리하고, 25°C 내지 60°C의 온도에서 교반하면서 반응시켜서 산소 작용기를 탄소재 표면에 도입할 수 있다. 상기 산의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 탄소재의 표면에 산소 작용기를 도입할 수 있는 것이라면 어떠한 것도 가능하다. 상기 산으로는 예를 들어, 황산, 질산 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 과망간칼륨과 같은 산화제를 사용할 수도 있다.

- [53] 상기 산소가 포함된 탄소재는 직접 제조하여 사용하거나, 구입하여 사용할 수 있다.
- [54] 상기 탄소재에 포함된 산소 및 다른 원소소의 함량은 광전자 분광기(XPS 또는 ESCA)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, K-Alpha(Thermo Fisher Scientific) 장치를 사용하여 측정될 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 산소를 포함하는 탄소재 입자의 성분은 예를 들어, 다음과 같이 구성될 수 있다.

[56] [표1]

	카본블랙 시료 1		카본블랙 시료 2		카본블랙 시료 3	
성분	평균(at%)	편차	평균(at%)	편차	평균(at%)	편차
O	5.2	0.1	2.6	0.2	1.3	0.2
C	94.5	0.1	97.2	0.2	98.3	0.2
S	0.3	0.04	0.3	0.03	0.4	0.04

- [57] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 산소는 탄소재 입자의 표면에 존재하는 것일 수 있다. 상기 표면은 탄소재 입자의 외부 표면만 의미하는 것은 아니며, 기공이 존재하는 경우, 기공의 표면을 포함한다.
- [58] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 활물질층은 탄소재 입자 60 내지 80 중량%, 금속황화물 입자 10 내지 30 중량%, 및 바인더 3 내지 20 중량%를 포함할 수 있다. 상기 바인더로는 예를 들어, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌 등의 수지재료를 들 수 있다. 상기 바인더는 이러한 수지 재료로부터 선택되는 1 종 이상으로 구성될 수 있다.
- [59] 상기 활물질층은 추가적으로 도전재를 5 내지 20 중량%로 더 포함할 수 있다. 상기 도전재로는 아래에 양극에 예시된 도전재가 사용될 수 있다.
- [60]
- [61] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 탄소재 입자 및 금속황화물 입자는 탄소재-금속황화물 복합체 형태로 포함될 수 있다.
- [62] 애노드 리스 전지에서 음극 활물질층은 마이크로 두께의 매우 얇은 박막으로 형성되는데, 종래의 활물질 복합체는 입도를 작게 형성하는 것이 매우 어렵다는 문제가 있었다. 즉, 활물질 복합체의 입도가 마이크로 두께의 박막대비 너무 클 경우 우수한 표면조도를 갖는 음극 활물질층을 형성하는 것이 어려우며, 이러한 표면조도의 저하는 전지의 구동 특성을 저하시키는 원인으로 작용한다.
- [63] 본 발명은 종래 기술의 상기와 같은 문제를 획기적으로 개선하는 효과를 제공한다. 즉, 본 발명의 탄소재-금속황화물 복합체는 종래의 탄소재를 사용하는 경우와 비교하여 입도가 현저히 작은 탄소재-금속황화물 복합체를 형성한다. 상기 복합체를 형성하는 상기 탄소재는 상기 산소가 3 at% 이상 포함되어 금속황화물 입자와 잘 혼합되고, 금속황화물 입자와 균일하게 분포되는 특성을 갖는다. 따라

서 성분 균일도가 우수한 탄소재-금속황화물 복합체를 제조하는 것을 가능하게 한다. 또한, 위와 같은 이유로 작고 균일한 입도의 탄소재-금속황화물 복합체를 제조하는 것을 가능하게 한다.

[64] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소재-금속황화물 복합체는 탄소재 입자와 금속황화물 입자의 화학 결합, 탄소재 입자와 금속황화물 입자의 반데르발스 결합, 및 탄소재 입자와 금속황화물 입자의 바인더에 의한 결합 중에서 선택되는 하나 이상의 결합에 의해 구성된 것일 수 있다. 상기 화학결합은 금속황화물 입자와 탄소재에 포함된 산소와의 결합일 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소재-금속황화물 복합체는 전체 중량을 기준으로 60 내지 80 중량%의 탄소재, 10 내지 30 중량%의 금속황화물, 및 3 내지 20 중량%의 바인더를 포함할 수 있다.

[66] 상기 바인더는 탄소재-금속황화물 복합체의 습식 제조시 탄소재 입자 및 금속황화물 입자와 함께 용제에 용해시켜 사용할 수 있는데, 이 경우, 탄소재-금속황화물 복합체에 바인더가 포함될 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 탄소재-금속황화물 복합체의 입도(D50)는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 입도의 상한 값은 $0.4\mu\text{m}$ 또는 $0.3\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[68] 또한, 상기 탄소재-금속황화물 복합체의 최대 입자 사이즈는 $3\mu\text{m}$ 이하, $2\mu\text{m}$ 이하, $1.5\mu\text{m}$ 이하, $1\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.

[69] 상기 탄소재-금속황화물 복합체의 입도가 마이크로 두께의 박막대비 너무 클 경우 우수한 표면조도를 갖는 음극 활물질층을 형성하는 것이 어려우며, 이에 따라 전지의 구동 특성도 저하되므로, 탄소재-금속황화물 복합체의 입도를 작게 제조하는 것은 매우 중요하다.

[70] 상기 전지의 구동 특성이 저하되는 이유는 음극 활물질층의 표면조도가 클 경우, 전해질 측 방향으로 전해질층과 접촉이 충분히 이루어지지 않으며, 음극 집전체 측 방향으로 리튬의 균일한 석출에 도움이 되지 않기 때문이다.

[71] 애노드 리스 리튬이온 이차전지에서 음극 활물질층의 두께는 통상적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$, 또는 $10\mu\text{m}$ 내지 $60\mu\text{m}$ 범위로 형성될 수 있으며, 구체적으로는 $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ 등의 두께로 형성될 수 있다.

[72] 예를 들어, 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 음극 활물질층을 형성하는데, 입도가 $10\mu\text{m}$ 인 탄소재-금속황화물 복합체를 사용한다면, 바람직한 표면조도를 형성하기 어려운 것은 자명하다.

[73] 상기 탄소재-금속황화물 복합체의 최대 입도가 $3\mu\text{m}$ 이하일 경우, 표면조도 향상 효과를 더 확실하게 얻을 수 있으므로 바람직하다. 반면, $3\mu\text{m}$ 를 초과할 경우에는 박막의 형성시 우수한 표면조도를 얻기 어려울 수 있다.

[74] 상기 탄소재-금속황화물 복합체의 입도는 입도분석기를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Mastersizer 3000(Malvern panalytical) 기기를 사용하여 측정될 수 있다.

[75]

[76] 또한, 본 발명은

[77] 상기 음극; 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 게재된 전해질을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.

[78] 상기 리튬이온 이차전지는 본 발명의 음극 활물질층을 포함함으로써, 향상된 구동 특성 및 수명 특성을 제공한다.

[79] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질일 수 있다.

[80] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 이차전지는 황화물계 고체전해질에 포함된 황과 상기 음극에 포함된 금속황화물이 반응하여, 황의 함량이 증가된 상태의 금속황화물을 포함하는 것일 수 있다.

[81] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 리튬이온 이차전지는 애노드리스 전지일 수 있다.

[82]

[83] 이하에서 본 발명의 실시형태를 더 구체적으로 예시한다.

[84] <전고체 리튬이온 이차전지의 구성>

[85] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전고체 리튬이온 이차전지의 개략적인 구성을 나타낸 단면도이다.

[86] 본 발명의 일 실시형태에 따른 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이를 리튬이온이 이동함으로써 충방전을 실시하는, 소위 리튬이온 이차전지이다. 구체적으로 이 전고체 리튬이온 이차전지(100)는, 도 1에서 보이는 바와 같이, 양극(10), 음극(20), 및 양극(10)과 음극(20) 사이에 배치된 고체전해질층(30)으로 구성된다.

[87]

[88] (1) 양극

[89] 도 1에 도시된 바와 같이, 양극(10)은 음극(20)을 향하여 차례로 배치된 양극 집전체(12) 및 양극활물질층(14)을 포함한다.

[90] 양극 집전체(12)는 판상 또는 포일상(foil)일 수 있다. 양극 집전체(12)는, 예를 들어, 인듐, 구리, 마그네슘, 스테인레스 스틸, 티타늄, 철, 코발트, 니켈, 아연, 알루미늄, 게르마늄, 리튬으로부터 선택되는 1 종의 금속 또는 2종 이상의 금속의 합금일 수 있다.

[91] 양극활물질층(14)은 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있다. 양극활물질층(14)은 양극활물질 및 고체전해질을 포함할 수 있다.

[92] 상기 양극활물질은 리튬의 삽입/탈리가 가능한 화합물일 수 있다. 상기 리튬의 삽입/탈리가 가능한 화합물의 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}'_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}'_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}'_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}'_a$ (상

기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}'_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $\text{LiI}'\text{O}_2$; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO); 화학식 중 어느 하나로 표현되는 것을 들 수 있다.

[93] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D'는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I'는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[94] 상기 양극활물질의 구체적인 예로는, 코발트산 리튬(이하 LCO라 함), 니켈 산 리튬, 니켈코발트산 리튬, 니켈코발트알루미늄산 리튬(이하, NCA이라 함), 니켈코발트망간산 리튬(이하 NCM이라 함), 망간산 리튬 및 리튬철인산염 등의 리튬염, 및 황화리튬 등을 들 수 있다. 양극활물질층(14)은 양극활물질로서 이러한 화합물에서 선택되는 1 종만을 포함할 수 있고, 또한 2종 이상을 포함할 수 있다.

[95] 상기 양극활물질은 상술한 리튬염 중 층상 압연형 구조를 갖는 전이금속 산화물의 리튬염을 포함할 수 있다. 여기에서, 「층상 압연형 구조」는 입방정 압연형 구조의 방향으로 산소 원자층과 금속 원자층이 교대로 규칙적으로 배열하고 그 결과 각각의 원자층이 이차원 평면을 형성하고 있는 구조이다. 또한 「입방정 압연형 구조」는 결정 구조의 1종인 염화나트륨형 구조인 것을 의미한다. 예를 들어, 「입방정 압연형 구조」는 양이온 및 음이온 각각 형성된 면심 입방 격자가 서로 단위격자의 모서리의 1/2만큼 어긋나서 배치된 구조를 나타낸다.

[96] 이러한 층상 압연형 구조를 갖는 전이금속 산화물의 리튬염으로는, 예를 들어, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) (단, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x + y + z = 1$) 등과 같은 삼원계 리튬 전이금속 산화물일 수 있다. 양극활물질층(14)은 이러한 층상 압연형 구조를 갖는 삼원계 전이금속 산화물의 리튬염을 양극활물질로 포함하여 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 에너지 밀도 및 열 안정성을 향상시킬 수 있다.

[97] 여기서, 양극활물질의 형상으로는, 예를 들어, 진구형, 타원 구형 등의 입자 형상을 들 수 있다. 또한 양극활물질의 입경은 특별히 제한되지 않으며, 통상적인

전고체 리튬이온 이차전지의 양극활물질에 적용가능한 범위이면 된다. 또한, 양극활물질층(14)에서 양극활물질의 함량도 특별히 제한되지 않고, 통상적인 전고체 리튬이온 이차전지의 양극에 적용 가능한 범위 내라면 가능하다.

[98] 물론, 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 이 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[99] 상기 코팅층의 구체적인 예로는 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 등을 들 수 있다.

[100] 양극활물질층(14)에 포함되는 고체전해질은 후술하는 고체전해질층(30)에 포함되는 고체전해질과 동종일 수도 있고 다른 것일 수도 있다.

[101] 또한, 양극활물질층(14)은 상술한 양극활물질 및 고체전해질뿐만 아니라, 예를 들어, 도전재, 바인더(결착제), 필러(filler), 분산제, 또는 이온 전도성 보조제 등의 첨가제를 적절히 배합한 것일 수도 있다.

[102] 상기 도전재로는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸(Ketjen) 블랙, 카본섬유, 또는 금속분말 등을 들 수 있다. 또한 상기 바인더(결착제)로는, 예를 들어, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride), 또는 폴리에틸렌(polyethylene) 등을 들 수 있다. 또한 상기 필러(filler), 분산제, 또는 이온 전도성 보조제 등으로는 통상적으로 전고체 리튬이온 이차전지의 전극에 사용되는 공지의 재료를 사용할 수 있다.

[103]

[104] (2) 음극

[105] 음극(20)은 양극(10)을 향해 차례로 배치된 음극 집전체(22) 및 음극 활물질층(24)을 포함할 수 있다.

[106] 음극 집전체(22)는 판상 또는 포일상(foil)일 수 있다. 음극 집전체(22)는, 리튬과 반응하지 않는, 즉 리튬과 합금 및 화합물 중 어느 것도 형성하지 않는 재료를 포함할 수 있다. 음극 집전체(22)를 구성하는 재료로는, 예를 들면, 구리, 스테인레스 스틸, 티타늄, 철, 코발트 및 니켈 등을 들 수 있다. 음극 집전체(22)는, 이들 금속 중에서 1종으로 구성되어 있을 수도 있고, 2종 이상의 금속의 합금 또는 클래드(clad, 피복) 재료로 구성되어 있을 수도 있다.

- [107] 음극 활물질층(24)은 초기 상태 또는 완전 방전후 상태에서 상기 음극 집전체(22), 상기 음극 활물질층(24), 또는 상기 음극 활물질층(24)과 고체 전해질층(30) 사이에 리튬을 포함하지 않을 수 있다. 후술하는 바와 같이, 일 구현예에 따른 전고체 리튬이온 이차전지(100)를 과충전하면, 음극 활물질층(24)이 함유하는 활물질과 양극(10)에서 이동해온 리튬이온이 합금 또는 화합물을 형성하고 도 2와 같이 리튬을 주성분으로 하는 금속층(26)이 음극(20)에 형성(석출)될 수 있다. 상기 금속층(26)은 상기 음극 집전체(22)와 상기 음극 활물질층(24) 사이, 상기 음극 활물질층(24)의 내부, 또는 이들 모두에 석출되어 배치될 수 있다. 상기 음극 집전체(22)와 상기 음극 활물질층(24) 사이에서 상기 리튬을 주성분으로 하는 금속층(26)은 상기 음극 활물질층(24) 보다 음극 집전체층(22)에 근접하여 배치될 수 있다.
- [108] 상기 음극 활물질층(24)는 탄소재 입자, 금속황화물 입자 및 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더(결착제)를 포함함으로써, 음극 활물질층(24)을 음극 집전체(22) 상에 안정화시킬 수 있다. 상기 바인더(결착제)를 구성하는 재료로서는, 예를 들어, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌 등의 수지재료를 들 수 있다. 바인더(결착제)는 이러한 수지 재료로부터 선택되는 1 종 이상으로 구성될 수 있다.
- [109] 또한 음극 활물질층(24)은 통상적인 전고체 리튬이온 이차전지에 사용되는 첨가제, 예를 들면 필러, 분산제, 도전제 등이 적절하게 배합되어 있어도 좋다. 상기 첨가제의 구체적인 예에 대해서는 전술한 양극에서 설명한 내용과 동일하다.
- [110] 상기 음극 활물질층(24)의 전체 두께는 특별히 제한되지 않지만, 1 μm 내지 100 μm , 또는 10 μm 내지 60 μm 일 수 있다. 상기 음극 활물질층(24)의 두께가 1 μm 미만인 경우, 전고체 이차전지의 성능이 충분히 개선되지 않을 수 있다. 상기 음극 활물질층(24)의 두께가 100 μm 를 초과할 경우, 음극 활물질층(24)의 저항이 높아 결과적으로 전고체 이차전지의 성능이 충분히 개선되지 않을 수 있다. 상술한 바인더를 사용하면, 음극 활물질층(24)의 두께를 적정 수준으로 용이하게 확보할 수 있다.
- [111] 한편, 상기 음극 집전체(22) 상에 리튬과 합금 또는 화합물의 형성이 가능한 재료를 포함하는 막을 더 포함하고, 상기 막은 상기 음극 집전체(22)와 상기 음극 활물질층 사이에 배치될 수 있다.
- [112] 상기 음극 집전체(22)는 리튬 금속과 반응하지 않지만 상부에 매끈한 리튬 금속층을 석출시키는 것을 어렵게 만들 수 있다. 상기 막은 리튬 금속이 상기 음극 집전체(22) 상부에 평탄하게 석출되게 하는 습윤층(wetting layer)으로도 사용될 수 있다.
- [113] 상기 막에 사용되는 리튬 금속과 합금 형성이 가능한 재료로는 실리콘, 마그네슘, 알루미늄, 납, 은, 주석, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다. 상기 막에 사용되는 리튬 금속과 화합물 형성이 가능한 재료는 탄소, 황화티타늄, 황화철, 또는 이들 조합을 포함할 수 있다. 상기 막에 사용된 재료의 함량은 전극의 전기화학적 성

질 또는/및 전극의 산화환원 전위에 영향을 미치지 않는 한도 내에서 소량일 수 있다. 상기 막은 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 충전 사이클 동안의 균열을 방지하기 위하여 상기 음극 집전체(22) 상에 평탄하게 적용될 수 있다. 상기 막의 적용은 증발 또는 스퍼터링과 같은 물리적 증착, 화학적 증착 또는 도금법 등의 방법이 사용될 수 있다.

[114] 상기 막의 두께는 1 nm 내지 500 nm일 수 있다. 상기 막의 두께는 예를 들어, 2 nm 내지 400 nm일 수 있다. 상기 막의 두께는 예를 들어, 3 nm 내지 300 nm일 수 있다. 상기 막의 두께는 예를 들어, 4 nm 내지 200 nm일 수 있다. 상기 막의 두께는 예를 들어, 5 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[115]

[116] (3) 고체전해질층

[117] 고체전해질층(30)은 양극(10)과 음극(20) 사이(예를 들어, 양극활물질층(14)과 음극 활물질층(24) 사이)에 배치되어 있다. 고체전해질층(30)은 이온을 이동시킬 수 있는 고체전해질을 포함한다. 상기 고체전해질층(30)은 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다.

[118] 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ (X는 할로젠 원소), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Z}_m\text{S}_n$ (m 및 n은 양수, Z는 Ge, Zn 또는 Ga 중에서 하나), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ (p 및 q는 양수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In 중에서 하나), 또는 이들 조합을 포함할 수 있다. 고체전해질은 이러한 황화물계 고체전해질 재료에서 선택되는 1 종의 재료로 구성되어 있을 수도 있고, 2 종 이상의 재료로 구성되어 있을 수도 있다.

[119] 상기 황화물계 고체전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 고체전해질을 포함할 수 있다:

[120] <화학식 1>

[121] $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{PS}_z\text{A}_w$

[122] 상기 화학식 1에서,

[123] x, y, z, w는 서로 독립적으로 0 이상 6이하이고;

[124] M'는 As, Ge, Ga, Sb, Si, Sn, Al, In, Ti, V, Nb, 또는 Ta 중에서 하나 이상이고;

[125] A는 F, Cl, Br, 또는 I 중에서 하나 이상이다.

[126] 고체전해질로서 상기 황화물 고체전해질 재료 중 구성원소로서 유황(S), 인(P) 및 리튬(Li)을 포함한 것을 이용할 수 있다. 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 를 포함하는 것을 이용할 수 있다. 황화물계 고체전해질 재료로서 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 를 포함하는 것을 이용하는 경우, Li_2S 와 P_2S_5 의 혼합 몰비는 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5 = 50:50 \sim 90:10$ 의 범위에서 선택될 수 있다.

[127] 또한 고체전해질은 비정질 상태일 수도 있고, 결정질 상태일 수도 있다. 또한, 비정질 및 결정질이 섞인 상태일 수도 있다.

- [128] 고체 전해질층(30)은 바인더(결착제)를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더(결착제) 재료로서 예를 들면, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 폴리에틸렌, 폴리아크릴산 등의 수지를 들 수 있다. 상기 바인더(결착제) 재료로는 양극활물질층(14)과 음극 활물질층(24) 내의 바인더(결착제)를 구성하는 재료와 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [129]
- [130] (4) 전고체 리튬이온 이차전지의 구성
- [131] 본 발명의 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 도 1에 도시된 바와 같이, 양극(10), 고체 전해질층(30), 및 음극(20)을 이러한 순서로 포함하는 전고체 리튬이온 이차전지(100)일 수 있다.
- [132]
- [133] <전고체 리튬이온 이차전지의 제조방법>
- [134] 다음으로, 상기 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 제조방법에 대하여 설명한다. 일 구현예에 따른 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 양극(10), 음극(20), 및 고체 전해질층(30)을 각각 제작한 후, 위의 각 층을 적층함으로써 얻을 수 있다.
- [135]
- [136] (1) 양극 제작공정
- [137] 양극 제작공정을 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 양극활물질층(14)을 구성하는 재료(양극활물질, 바인더(결착제) 등)를 비극성용매에 첨가하여 슬러리(또는 페이스트)를 제작한다. 이어서, 얻은 슬러리를 준비한 양극 집전체(12) 상에 도포한다. 이것을 건조시켜 적층체를 얻는다. 이어서 얻은 적층체를, 예를 들면 정수압을 이용하여 가압하여 양극(10)을 얻는다. 이 때 가압 공정은 생략된다.
- [138]
- [139] (2) 음극 제작공정
- [140] 음극 제작공정을 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 먼저, 음극 활물질층(24)을 구성하는 재료(탄소재 입자, 금속황화물 입자, 바인더 등)를 극성용매 또는 비극성용매에 첨가하여 슬러리(페이스트이어도 좋음)를 제조한다. 이어서, 얻은 슬러리를 준비한 음극 집전체(22) 상에 도포하여 음극 활물질층을 형성한다.
- [141] 상기 음극 활물질층이 추가적으로 하나 이상의 층을 더 포함하는 경우, 위와 같은 방식으로 추가의 층을 적층할 수 있다.
- [142] 이어서, 상기 방법으로 얻은 적층체를 예를 들면 정수압을 이용하여 가압함으로써 음극(20)을 제작한다. 또한 가압 공정은 생략되어도 좋다. 또한 슬러리를 음극 집전체(22)에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 스크린 인쇄법, 메탈 마스크 인쇄법, 정전 도장법, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 롤 코트법, 닥터 블레이드법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.

- [143] 상기에서 음극 활물질층을 2층으로 형성하는 방법을 설명하였으나, 추가의 층을 형성하는 경우에도 각 층을 형성할 슬러리를 제조하고, 위에 설명된 방법으로 적층 순서에 따라 순차적으로 각층을 적층하여 음극을 제조할 수 있다.
- [144]
- [145] (3) 고체전해질층 제작 공정
- [146] 고체전해질층(30)은 예를 들어, 황화물계 고체전해질 재료를 포함하는 고체전해질에 의해 제작할 수 있다.
- [147] 먼저, 용융 급냉법이나 기계적 밀링법에 의해 출발원료 (예를 들어, Li_2S , P_2S_5 등)를 처리하여 황화물계 고체전해질 재료를 얻는다. 예를 들어, 용융 급냉법을 사용하는 경우, 출발원료를 소정량 혼합하고, 펠렛상으로 한 것을 진공 중에서 소정의 반응온도에서 반응시킨 후, 급냉하여 황화물계 고체전해질 재료를 제조할 수 있다. 또한, Li_2S 와 P_2S_5 의 혼합물의 반응온도는 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$, 예를 들어 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 또한 반응시간은 0.1 시간 $\sim$ 12 시간, 예를 들어 1 시간 $\sim$ 12 시간일 수 있다. 또한 반응물의 급냉 온도는 10°C 이하, 예를 들어 0°C 이하일 수 있으며, 급냉속도는 통상 $1^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 10000^\circ\text{C}/\text{sec}$, 예를 들어 $1^\circ\text{C}/\text{sec} \sim 1000^\circ\text{C}/\text{sec}$ 일 수 있다.
- [148] 또한 기계적 밀링법을 사용하는 경우, 볼밀 등을 이용하여 출발원료를 교반시켜 반응시킴으로써, 황화물계 고체전해질 재료를 제조할 수 있다. 또한, 기계적 밀링법의 교반속도 및 교반시간은 특별히 한정되지 않지만, 교반속도가 빠를수록 황화물계 고체전해질 재료의 생성속도를 빠르게 할 수 있으며, 교반시간이 길수록 황화물계 고체전해질 재료에 원료의 전환율을 높일 수 있다.
- [149] 그 후, 얻어진 혼합원료(황화물계 고체전해질 재료)를 소정온도에서 열처리한 후, 이를 분쇄하여 입자형상의 고체전해질을 제조할 수 있다. 고체전해질이 유리전이점을 갖는 경우는, 열처리에 의해 비정질에서 결정질로 변하는 경우가 있다.
- [150] 이어서, 상기 방법으로 얻어진 고체전해질은, 예를 들면, 에어로졸 포지션법, 콜드 스프레이법, 스퍼터링법 등의 알려진 성막법을 이용하여 성막함으로써 고체전해질층(30)을 제조할 수 있다. 또한, 고체전해질층(30)은 고체전해질 입자를 가압하여 제조될 수 있다. 또한 고체전해질층(30)은 고체전해질과 용매, 바인더를 혼합하여 도포 건조 가압함으로써 고체전해질층(30)을 제조할 수 있다.
- [151]
- [152] (4) 적층공정
- [153] 양극(10)과 음극(20) 사이에 고체전해질층(30)을 배치하고, 이것을 예를 들면, 정수압 등을 이용하여 가압하여 일 구현예에 따른 전고체 리튬이온 이차전지(100)를 얻을 수 있다.
- [154] 본 발명의 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 엔드 플레이트 등을 이용하여 높은 외부 압력을 인가할 필요가 없고, 사용시에 양극(10), 음극(20) 및 고체전해질층(30)에 인가된 외부압력이 1 MPa 이하라도, 향상된 방전용량을 제공할 수 있다.

[155]

[156] <전고체 리튬이온 이차전지의 충전방법>

[157] 다음으로, 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 충전방법에 대해 설명한다.

[158] 일 구현예에 따른 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 충전방법은 전고체 리튬이온 이차전지(100)를 음극 활물질층(24)의 충전용량을 초과하여 충전(즉 과충전)하는 것일 수 있다.

[159] 충전 초기에는 음극 활물질층(24) 내에 리튬이 흡장될 수 있다. 음극 활물질층(24)의 충전용량을 초과하여 충전을 하면 도 2와 같이, 음극 활물질층(24)의 뒷면, 즉 음극 집전체(22)와 음극 활물질층(24) 사이에 리튬이 석출되고, 이 리튬에 의해 제조시에는 존재하지 않았던 금속층(26)이 형성될 수 있다. 방전시에는 음극 활물질층(24) 및 금속층(26) 중 리튬이 이온화되고 양극(10) 측으로 이동할 수 있다. 따라서 본 발명의 전고체 리튬이온 이차전지(100)에서는 리튬을 음극활물질로 사용할 수 있다. 또한, 음극 활물질층(24)은 금속층(26)을 코팅하기 때문에, 금속층(26)의 보호층으로서 기능함과 동시에, 수지상 금속리튬의 석출 및 성장을 억제할 수 있다. 이렇게 하면, 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 단락 및 용량 저하가 억제되고, 나아가 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 특성이 향상될 수 있다. 또한, 일 구현예에 따르면, 금속층(26)은 미리 형성되어 있지 않기 때문에, 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 제조비용을 줄일 수 있다.

[160] 또한, 금속층(26)은 도 2와 같이 음극 집전체(22)와 음극 활물질층(24) 사이에 형성되는 것에 한정하지 않고, 음극 활물질층(24)의 내부에 형성될 수도 있다. 또한, 금속층(26)이 음극 집전체(22)와 음극 활물질층(24) 사이 및 음극 활물질층(24)의 내부에 모두 형성되어 있을 수도 있다.

[161] 본 발명의 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 양극/세퍼레이터/음극의 구조를 갖는 단위 전지, 양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터/양극의 구조를 갖는 바이셀, 또는 단위 전지의 구조가 반복되는 적층 전지의 구조로 제작될 수도 있다.

[162] 본 발명의 전고체 리튬이온 이차전지(100)의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 뿔형 등을 예시할 수 있다. 또한 전기자동차 등에 이용하는 대형전지에도 적용될 수 있다. 예를 들어, 전고체 리튬이온 이차전지(100)는 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에도 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거 또는 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[163] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서

는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[164]

[165] 실시예 1: 음극활물질 슬러리의 제조

[166] 입경(D50)이 41nm인 카본블랙 6g, 입경(D50)이 10nm 내지 60nm인 Ag_2S 2g, PVdF 바인더(고형분 6%) 9.33g, 및 NMP 용액 6g을 Thinky mixer 용기에 넣고 1800rpm으로 3분씩 12번 믹싱하였다. 이후, NMP 용액 6g을 추가로 투입한 후 1800rpm으로 3분씩 5번 믹싱하여 실시예 1의 음극활물질 슬러리를 제조하였다.

[167]

[168] 실시예 2: 음극활물질 슬러리의 제조

[169] 상기 실시예 1에서, Ag_2S 2g 대신 10nm 내지 60nm인 GeS 2g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질 슬러리를 제조하였다.

[170]

[171] 실시예 3: 음극활물질 슬러리의 제조

[172] 상기 실시예 1에서, Ag_2S 2g 대신 10nm 내지 60nm인 MnS 2g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극활물질 슬러리를 제조하였다.

[173]

[174] 비교예 1: 음극활물질 슬러리의 제조

[175] 상기 실시예 1에서, Ag_2S 2g 대신 입경(D50)이 40nm 내지 100nm인 Ag 2g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 음극활물질 슬러리를 제조하였다.

[176]

[177] 실시예 4 내지 6 및 비교예 2: 음극의 제조

[178] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 각 음극활물질 슬러리를 SUS 호일에 $10\mu\text{m}$ 두께로 블레이드 코팅하고 건조하여 실시예 4 내지 6 및 비교예 2(0.9mAh/cm^2)의 음극을 제조하였다.

[179]

[180] 실시예 7 내지 9 및 비교예 3의 전고체 리튬이온 이차전지의 제조

[181] 양극으로는 양극활물질로서 NCM과 아지로드ایت게 전해질을 5.7:1의 중량비로 혼합하여 집전체에 6mAh/cm^2 로 로딩한 양극을 사용하고, 음극으로는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 음극을 사용하고, 전해질로는 황화물계 전고체 전해질(LPSCI 조성)을 사용하여 실시예 7 내지 9 및 비교예 3의 파우치형 모노셀을 제작하였다.

[182]

[183] 실험예 1: 전지의 특성 평가

[184] 상기 실시예 7 내지 8 및 비교예 3에서 제조된 파우치형 모노셀에 대하여 다음과 같은 실험을 실시하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[185] (1) 초기효율 평가

[186] 파우치형 모노셀을 0.1C의 속도(C-rate)로 전압이 4.25V(vs. Li)가 될 때까지 충전시킨 후 4.25V(vs. Li)를 유지하면서 0.05C의 속도에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시 전압이 3.0V(vs. Li)가 될 때까지 0.1C의 속도(C-rate)로 방전시켰다(1st 사이클). 초기 효율은 방전 용량/충전 용량 X 100(%)으로 계산하였다.

[187] (2) 방전용량 평가

[188] 파우치형 모노셀을 작동전압 범위 4.25V-3.0V 및 구동온도 60°C에서 구동시켜 사이클 특성을 평가하였다.

[189] (3) 수명성능 평가

[190] 파우치형 모노셀을 구동온도 60°C에서 0.33C의 속도(C-rate)로 전압이 4.25V(vs. Li)가 될 때까지 충전시킨 후 4.25V(vs. Li)를 유지하면서 0.1C의 속도에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시 전압이 3.0V(vs. Li)가 될 때까지 0.33C의 속도(C-rate)로 방전시켰다(1st 사이클). 상기의 충방전 시험을 20 사이클 반복하여, 방전 용량의 용량 유지율을 측정하였다.

[191] [표2]

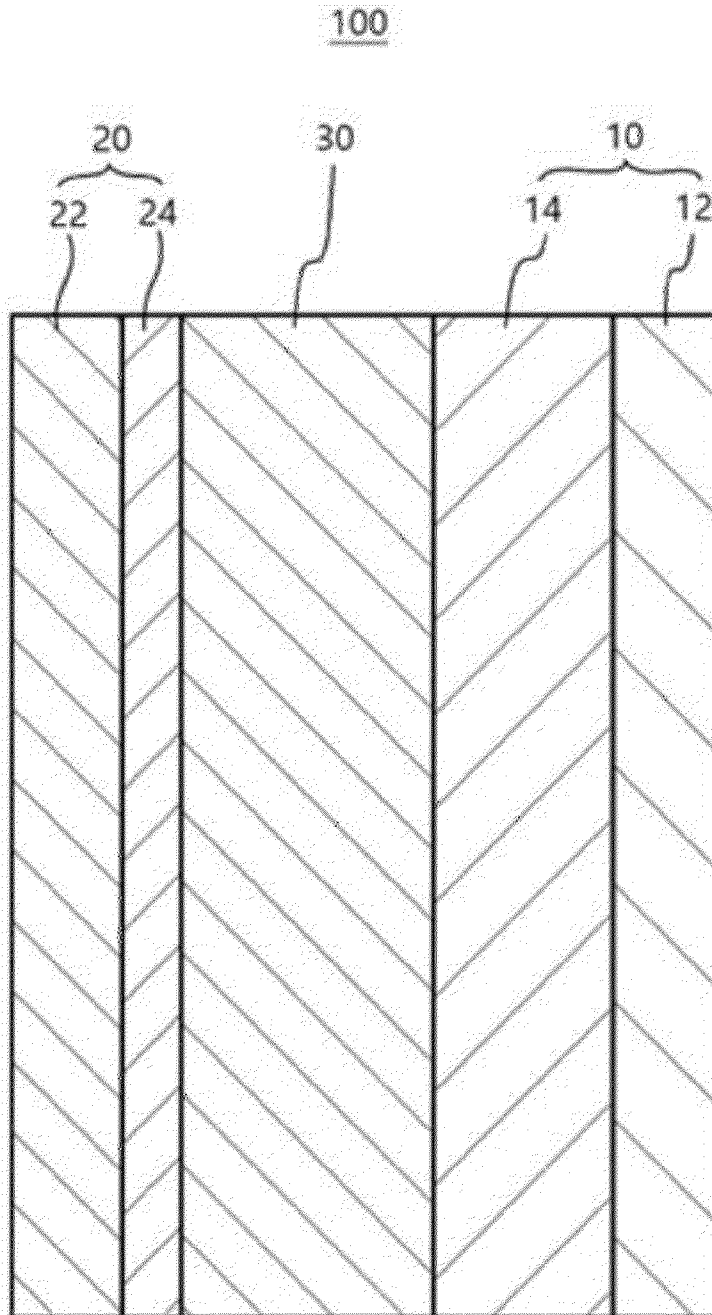
전지	활물질 소재	초기 효율 (%)	방전용량(%)				Capacity re tention@ 2 0 cycle (%)
			0.1 C	0.33 C	0.5 C	1.0 C	
실시예 7	실시예 1 제 조 활물질	87.8	100	98.8	97.5	93.8	97.21
실시예 8	실시예 2 제 조 활물질	86.3	100	98.3	96.0	90.6	95.12
비교예 3	비교예 1 제 조 활물질	86	100	95.73	92.21	82.75	93.20

청구범위

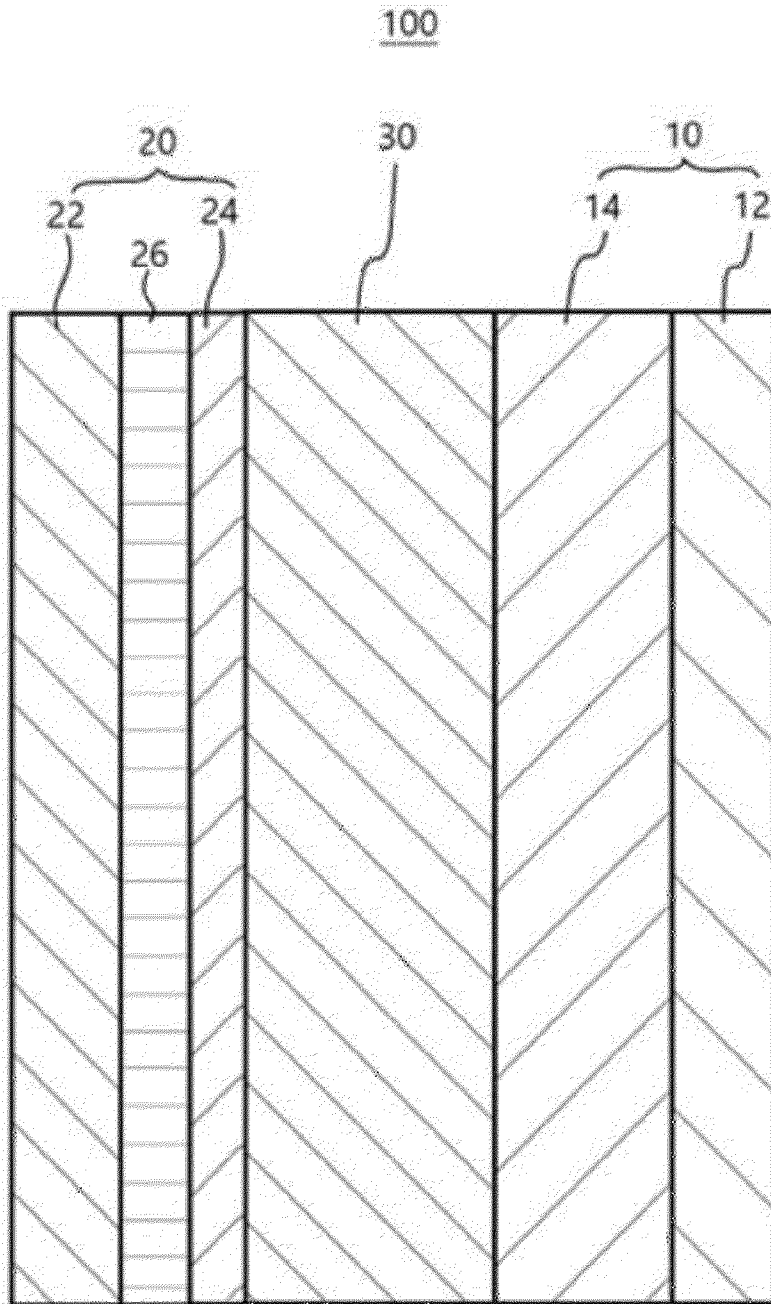
- [청구항 1] 집전체 및 활물질층을 포함하며,
상기 활물질층은 탄소재 입자 및 금속황화물 입자를 포함하며,
상기 금속황화물은 Ag_2S , MnS , 및 GeS 로 이루어진 군으로부터 선택되는
1종 이상을 포함하는 음극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속황화물 입자는 탄소재 입자 및 금속황화물 입자의 합산 중량
100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하
는 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 탄소재 입경(D50)과 금속황화물 입경(D50)의 비가 1 : 0.03~1.5인 것
을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 음극은 전지에 조립되기 전부터 금속황화물 입자를 포함하는 것을
특징으로 하는 음극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 탄소재 입자는 비정질 탄소재 입자인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 활물질층은 탄소재 입자 60 내지 80 중량%, 금속황화물 입자 10 내지
30 중량%, 및 바인더 3 내지 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 음
극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 탄소재 입자는 3 내지 10 at%의 산소를 포함하는 것을 특징으로 하는
음극.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 산소는 탄소재 입자에 결합된 관능기에 포함된 형태로 존재하는 것
을 특징으로 음극.
- [청구항 9] 제1항의 음극; 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 게재된 전해질을 포함하
는 리튬이온 이차전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 전해질은 황화물계 고체전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리
튬이온 이차전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 이차전지는 황화물계 고체전해질에 포함된 황과 상기 음극에 포함
된 금속황화물이 반응하여, 황의 함량이 증가된 상태의 금속황화물을 포
함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,

상기 리튬이온 이차전지는 애노드리스 전지인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/013482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/133(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/58(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 집전체(current collector), 활물질(active material), 탄소(carbon), 금속황화물(metal sulfide), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0144699 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 October 2022 (2022-10-27) See claim 15, and paragraphs [0019], [0027], [0032]-[0035], [0105] and [0130]-[0142].	1-12
A	KR 10-2023-0083459 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 12 June 2023 (2023-06-12) See claim 1.	1-12
A	KR 10-2023-0023210 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 17 February 2023 (2023-02-17) See claims 1, 3, 13 and 16.	1-12
A	KR 10-2023-0001509 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 January 2023 (2023-01-04) See claims 1, 20, 21 and 25.	1-12
A	KR 10-2022-0019223 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 16 February 2022 (2022-02-16) See claims 1, 3, 12, 18 and 28.	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2024		Date of mailing of the international search report 17 December 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/013482

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0144699	A	27 October 2022	US	2022-0336817	A1	20 October 2022
KR	10-2023-0083459	A	12 June 2023	CN	116231115	A	06 June 2023
				US	2023-0178752	A1	08 June 2023
KR	10-2023-0023210	A	17 February 2023	CN	118176597	A	11 June 2024
				EP	4386881	A1	19 June 2024
				JP	2024-531215	A	29 August 2024
				US	2024-0105943	A1	28 March 2024
				WO	2023-018162	A1	16 February 2023
KR	10-2023-0001509	A	04 January 2023	CN	115528295	A	27 December 2022
				EP	4109619	A1	28 December 2022
				US	2022-0416235	A1	29 December 2022
KR	10-2022-0019223	A	16 February 2022	CN	116349026	A	27 June 2023
				EP	4193412	A1	14 June 2023
				US	2022-0045354	A1	10 February 2022
				WO	2022-031009	A1	10 February 2022

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i;
H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/133(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/58(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 집전체(current collector), 활물질(active material), 탄소(carbon), 금속황화물(metal sulfide), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0144699 A (삼성전자주식회사) 2022.10.27 청구항 15, 단락 [0019], [0027], [0032]-[0035], [0105], [0130]-[0142]	1-12
A	KR 10-2023-0083459 A (현대자동차주식회사 등) 2023.06.12 청구항 1	1-12
A	KR 10-2023-0023210 A (삼성에스디아이 주식회사) 2023.02.17 청구항 1, 3, 13, 16	1-12
A	KR 10-2023-0001509 A (삼성전자주식회사) 2023.01.04 청구항 1, 20, 21, 25	1-12
A	KR 10-2022-0019223 A (삼성전자주식회사 등) 2022.02.16 청구항 1, 3, 12, 18, 28	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년12월17일(17.12.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년12월17일(17.12.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0144699 A	2022/10/27	US 2022-0336817 A1	2022/10/20
KR 10-2023-0083459 A	2023/06/12	CN 116231115 A	2023/06/06
		US 2023-0178752 A1	2023/06/08
KR 10-2023-0023210 A	2023/02/17	CN 118176597 A	2024/06/11
		EP 4386881 A1	2024/06/19
		JP 2024-531215 A	2024/08/29
		US 2024-0105943 A1	2024/03/28
		WO 2023-018162 A1	2023/02/16
KR 10-2023-0001509 A	2023/01/04	CN 115528295 A	2022/12/27
		EP 4109619 A1	2022/12/28
		US 2022-0416235 A1	2022/12/29
KR 10-2022-0019223 A	2022/02/16	CN 116349026 A	2023/06/27
		EP 4193412 A1	2023/06/14
		US 2022-0045354 A1	2022/02/10
		WO 2022-031009 A1	2022/02/10