



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071442
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0158559
(22) 출원일자 2020년11월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
노성우
서울특별시 구로구 새말로 31, 102동 1902호(구로동, 신도림롯데아파트)
성주영
경기도 수원시 영통구 광고호수공원로 277, 103동 1307호(원천동, 광고중흥에스클래스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 20 항

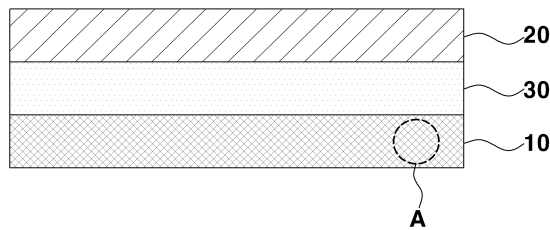
(54) 발명의 명칭 탄소계 물질 및 실리콘계 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소계 물질 및 실리콘계 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 상기 탄소계 물질은 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자 표면에 위치하고, 비정질 탄소를 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 실리콘계 물질은 SiN_x ($0 < x < 2$)로 표현되는 화합물을 포함한다.

대표도 - 도1

1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

김용구

경기도 수원시 장안구 상률로 32, 113동 1201호(울전동, 밤꽃마을뜨란채)

송인우

경기도 과천시 별양로 180, 807동 405호(부림동, 주공아파트)

민홍석

경기도 용인시 수지구 성북1로 107, 504동 101호(성북동, 성남마을벽산첼시빌2차아파트)

윤용섭

서울특별시 강서구 화곡로68길 33, 101동 1209호(등촌동, 라인아파트)

김윤성

서울특별시 강동구 상암로 11, 101동 1010호(암사동, 선사현대아파트)

장용준

경기도 성남시 분당구 정자일로 121, 104동 1803호(정자동, 더샵스타파크)

이상현

경기도 용인시 수지구 진산로66번길 10, 521동 102호(풍덕천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

하아름

울산광역시 남구 팔등로 85, 102동 601호(신정동, 울산신정푸르지오)

조재필

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

안기홍

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 물질 및 실리콘계 물질을 포함하고,

상기 탄소계 물질은 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자 표면에 위치하고, 비정질 탄소를 포함하는 코팅층;을 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 입자는 인조흑연, 천연흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $10\mu m$ 이하인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 $15nm$ 내지 $20nm$ 인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소계 물질은 상기 탄소계 입자 90중량% 내지 95중량%; 및 상기 코팅층 5중량% 내지 10중량%를 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 물질은 SiN_x ($0 < x < 2$)로 표현되는 화합물을 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 물질의 평균 입경(D_{50})은 $200nm$ 내지 $300nm$ 인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘계 물질은 비정질인 것인 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소계 물질 80중량% 내지 95중량%; 및 상기 실리콘계 물질 5중량% 내지 20중량%를 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 따른 음극 활물질; 및 고체전해질을 포함하고,
상기 실리콘계 물질이 서로 인접한 2 이상의 탄소계 물질 사이에 위치하며,
상기 실리콘계 물질과 탄소계 물질 간의 공간에 상기 고체전해질이 충전되어 있는 것인 전고체 전지용 음극.

청구항 11

탄소계 입자 표면에 탄화수소 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 탄소계 물질을 제조하는 단계;
실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법을 통해 실리콘계 물질을 제조하는 단계; 및
상기 탄소계 물질과 실리콘계 물질을 혼합하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 탄소계 입자는 인조흑연, 천연흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 평균 입경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 탄화수소 가스는 아세틸렌(Acetylene)을 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는 15nm 내지 20nm인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 탄소계 물질은 상기 탄소계 입자 90중량% 내지 95중량%; 및 상기 코팅층 5중량% 내지 10중량%를 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,
상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 포함하는 원료는 질소 원소(N)의 함량이 6at% 내지 10at%인 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서,
상기 실리콘계 물질은 상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 600℃ 내지 800℃의 온도에서 5시간 내지 7시간 동안 합성하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,
상기 합성 종료 후, 상기 실리콘계 물질을 질소 분위기에서 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함하는 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 실리콘계 물질은 SiN_x ($0 < x < 2$)로 표현되는 화합물을 포함하고, 평균 입경(D_{50})이 200nm 내지 300nm인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 실리콘계 물질은 비정질인 것인 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소계 물질 및 실리콘계 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] IoT(Internet of Things), BoT(Battery-of-Things)에 대한 시대적 수요가 급증함과 동시에 리튬 이차전지의 안전성에 대한 관심이 커지고 있다.

[0003] 현재 널리 쓰이고 있는 리튬 이차전지는 유기 용매인 액체전해질을 주로 사용하고 있으나, 액체전해질의 경우 온도 상승 또는 내부 단락으로 인한 폭발 위험이 있다. 이를 해결하기 위해서 고체전해질을 사용하는 전고체 전지에 대한 개발이 이루어졌다. 전고체 전지는 안전성이 뛰어나기 때문에 안전장치의 간소화 및 생산성에서 다른 전지들에 비해 우위를 점할 수 있다고 여겨진다.

[0004] 하지만, 액체전해질 대신 고체전해질을 적용하는 것의 큰 문제점 중의 하나는 활물질과 고체전해질 입자의 계면에서 발생하는 물리·화학적 반응에 의해 전기화학적 성능이 제대로 구현되지 않는다는 것이다.

[0005] 한편, 전고체 전지의 음극 활물질로는 흑연(graphite), 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material) 또는 산화 실리콘(SiO_x) 등의 실리콘계 물질이 사용된다.

[0006] 탄소계 물질은 이론 용량이 약 400mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점이 있다. 이에 에너지 밀도를 향상시키기 위하여 높은 이론 용량을 갖는 실리콘(silicon, Si)이나 리튬 메탈 등을 이용하기 위한 시도가 이루어지고 있으나, 높은 비가역 용량, 높은 부피 팽창률, 덴드라이트 형성 등의 어려움이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0044397호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 음극 활물질과 고체전해질의 계면 안정성이 우수한 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 질소(N)를 함유하여 전기화학적 충방전에 의한 구조적 안정성이 우수한 실리콘계 물질을 탄소계 물질과 함께 음극 활물질로 적용함으로써, 용량 및 수명이 개선된 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 음극 활물질은 탄소계 물질 및 실리콘계 물질을 포함하고, 상기 탄소계 물질은 탄소계 입자; 및 상기 탄소계 입자 표면에 위치하고, 비정질 탄소를 포함하는 코팅층;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 탄소계 입자는 인조흑연, 천연흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 탄소계 입자의 평균 입경(D_{50})은 $10\mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다.
- [0014] 상기 코팅층의 두께는 15nm 내지 20nm 일 수 있다.
- [0015] 상기 탄소계 물질은 상기 탄소계 입자 90중량% 내지 95중량%; 및 상기 코팅층 5중량% 내지 10중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 상기 실리콘계 물질은 SiN_x ($0 < x < 2$)로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 실리콘계 물질의 평균 입경(D_{50})은 200nm 내지 300nm 일 수 있다.
- [0018] 상기 실리콘계 물질은 비정질인 것일 수 있다.
- [0019] 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 물질 80중량% 내지 95중량%; 및 상기 실리콘계 물질 5중량% 내지 20중량%를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 음극은 상기 음극 활물질; 및 고체전해질을 포함하고, 상기 실리콘계 물질이 서로 인접한 2 이상의 탄소계 물질 사이에 위치하며, 상기 실리콘계 물질과 탄소계 물질 간의 공간에 상기 고체전해질이 충전되어 있는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법은 탄소계 입자 표면에 탄화수소 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하여 탄소계 물질을 제조하는 단계; 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법을 통해 실리콘계 물질을 제조하는 단계; 및 상기 탄소계 물질과 실리콘계 물질을 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 탄소계 입자는 인조흑연, 천연흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하고, 평균 입경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 이하인 것일 수 있다.
- [0023] 상기 탄화수소 가스는 아세틸렌(Acetylene)을 포함하는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 포함하는 원료는 질소 원소(N)의 함량이 6at% 내지 10at%인 것일 수 있다.
- [0025] 상기 실리콘계 물질은 상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 600°C 내지 800°C 의 온도에서 5시간 내지 7시간 동안 합성하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 제조방법은 상기 합성 종료 후, 상기 실리콘계 물질을 질소 분위기에서 800°C 내지 $1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르면 탄소계 물질에 포함된 코팅층이 탄소계 입자와 고체전해질의 직접적인 접촉을 차단하기 때문에 그 계면에서 생기는 부반응을 억제할 수 있어 전고체 전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따르면 질소(N)를 함유하여 전기화학적 충방전에 의한 구조적 안정성이 우수한 실리콘계 물질을 탄소계 물질과 함께 음극 활물질로 적용함으로써, 전고체 전지의 용량 및 수명을 크게 개선할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지를 도시한 것이다.

도 2는 도 1에 도시된 음극(10)의 일부분(A)을 확대 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 탄소계 물질(111)을 도시한 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 5a 내지 도 5c는 축적을 달리하며 제조예1에 따른 탄소계 물질에 대한 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 분석을 수행한 결과이다.

도 6a 내지 도 6c는 축적을 달리하며 비교제조예1에 따른 탄소계 물질에 대한 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행한 결과이다.

도 7a는 제조예2에 따른 실리콘계 물질에 대한 주사전자현미경(SEM) 분석 결과이다. 도 7b는 제조예2에 따른 실리콘계 물질에 대한 TEM-EDS(Transmission electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과이다. 도 7c는 제조예2에 따른 실리콘계 물질에 대한 X선 회절(X-ray diffraction) 분석 결과이다.

도 8a는 실시예1 및 비교예1의 초기 화성 평가 결과이고, 도 8b는 실시예1 및 비교예1에 따른 전고체 전지의 수명 평가 결과이다.

도 9a는 실시예1, 실시예2, 비교예1 및 비교예2의 초기 화성 평가 결과이고, 도 9b는 실시예1, 실시예2, 비교예1 및 비교예2에 따른 전고체 전지의 수명 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 본 명세서에서, "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.

[0034] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 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.

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지를 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 전고체 전지(1)는 음극(10), 양극(20) 및 상기 음극(10)과 양극(20) 사이에 위치하는 고체 전해질층(30)을 포함한다.

[0037] 도 2는 도 1에 도시된 음극(10)의 일부분(A)을 확대 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 음극(10)은 음극 활물질(11) 및 상기 음극 활물질(11)의 주변에 구비된 고체 전해질(13)을 포함할 수 있다.

- [0038] 도 2에 도시된 것과 같이 본 발명은 음극 활물질(11)로서 탄소계 물질(111)과 함께 높은 용량을 나타내는 실리콘계 물질(113)을 함께 포함하는 것을 특징으로 한다. 그에 따라 전고체 전지의 충방전 용량을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0039] 도 3은 본 발명에 따른 탄소계 물질(111)을 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 탄소계 물질(111)은 탄소계 입자(111a) 및 상기 탄소계 입자(111a) 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층(111b)을 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 상기 탄소계 입자(111a)의 표면에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층(111b)을 형성하여 상기 탄소계 입자(111a)와 고체전해질(13)의 직접적인 접촉을 차단한 것을 특징으로 한다. 특히, 상기 코팅층(111b)을 열화학 기상증착법(Thermal chemical vapor deposition)으로 제조하여 상기 코팅층(111b)이 상기 탄소계 입자(111a)의 표면에 균일하게 형성될 수 있도록 한 것을 특징으로 하는바 이에 대해서는 후술한다.
- [0041] 본 발명에 따르면 상기 코팅층(111b)에 의해 상기 탄소계 입자(111a)와 고체전해질(13)의 계면에서 부반응이 생기기 않으므로 전고체 전지의 충방전 용량 및 수명을 개선할 수 있다.
- [0042] 상기 탄소계 입자(111a)는 인조흑연, 천연흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 탄소계 입자(111a)의 평균 입경(D_{50})은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 $10\mu\text{m}$ 이하, 또는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0044] 상기 코팅층(111b)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 15nm 내지 20nm 일 수 있다.
- [0045] 상기 탄소계 물질(111)은 상기 탄소계 입자(111a) 90중량% 내지 95중량% 및 상기 코팅층(111b) 5중량% 내지 10중량%를 포함할 수 있다. 상기 코팅층(111b)의 함량이 5중량% 미만이면 상기 탄소계 입자(111a)의 표면을 균일하게 피복하지 못하거나 상기 탄소계 입자(111a)와 고체전해질(13)의 접촉을 막지 못할 수 있다. 또한, 상기 코팅층(111b)의 함량이 10중량%를 초과하면 상기 탄소계 입자(111a)의 함량이 상대적으로 줄어들기 때문에 오히려 전지의 성능이 저하될 수 있다.
- [0046] 상기 실리콘계 물질(113)은 활물질로서 높은 이론 용량을 갖는 물질이다. 한편, 본 발명은 상기 실리콘계 물질(113)로 질소 원소(N)를 함유하는 물질을 사용한 것을 특징으로 한다. 상기 실리콘계 물질(113)은 기존의 실리콘(Si), 산화규소(SiO_x) 등과 달리 질소 원소(N)를 함유하고 있기 때문에 Si-N으로 이루어진 비활성 상(Inactive phase)이 형성되어 구조적인 열화가 덜하다. 그에 따라 상기 실리콘계 물질(113)을 포함하는 전고체 전지는 충방전 용량이 향상됨과 동시에 수명이 개선된다.
- [0047] 상기 실리콘계 물질(113)은 SiN_x ($0 < x < 2$)로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 실리콘계 물질(113)은 평균 입경(D_{50})은 200nm 내지 300nm 인 나노 크기의 입자일 수 있다.
- [0049] 상기 실리콘계 물질(113)은 비정질의 것일 수 있다.
- [0050] 상기 음극 활물질(11)은 상기 탄소계 물질(111) 80중량% 내지 95중량% 및 상기 실리콘계 물질(113) 5중량% 내지 20중량%를 포함할 수 있다. 상기 실리콘계 물질(113)의 함량이 5중량% 미만이면 첨가의 효과가 미미할 수 있고, 20중량%를 초과하면 음극 활물질(11)의 부피 팽창률이 너무 커져서 전고체 전지의 내구성이 저하될 수 있다.
- [0051] 상기 고체전해질(13)은 음극(10) 내에서 리튬이온의 이동을 담당하는 구성이다. 상기 고체전해질(13)은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 산화물계 고체전해질 또는 황화물계 고체전해질일 수 있다. 다만 리튬이온 전도도가 높은 황화물계 고체전해질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0052] 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmSn}$ (단, m, n는 양의 수, Z는 Ge, Zn, Ga 중 하나), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ (단, x, y는 양의 수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga, In 중 하나), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등일 수 있다.
- [0054] 도 4는 본 발명에 따른 전고체 전지용 음극 활물질의 제조방법을 도시한 흐름도이다. 이를 참조하면, 상기 제조방법은 탄소계 입자 표면에 탄화수소 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 비정질 탄소

를 포함하는 코팅층을 형성하여 탄소계 물질을 제조하는 단계(S1), 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법을 통해 실리콘계 물질을 제조하는 단계(S2) 및 상기 탄소계 물질과 실리콘계 물질을 혼합하는 단계(S3)를 포함한다.

[0055] 상기 탄소계 물질, 실리콘계 물질에 대해서는 전술하였는바, 이에 대한 구체적인 설명은 이하 생략한다.

[0056] 본 발명은 상기 탄소계 입자의 표면에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 균일하게 형성하기 위해 탄화수소 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 상기 코팅층을 제조한 것을 특징으로 한다. 구체적으로 탄화수소 가스를 기상 열 분해시킴으로써, 상기 탄소계 입자의 표면에 얇고 균일한 비정질 탄소의 코팅층을 형성할 수 있다.

[0057] 상기 탄화수소 가스는 아세틸렌(Acetylene)을 포함할 수 있다. 이때, 상기 탄화수소 가스와 함께 캐리어 가스로서, 아르곤 가스, 수소 가스, 질소 가스 등을 더 도입할 수도 있다.

[0058] 상기 실리콘계 물질은 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 600℃ 내지 800℃의 온도에서 5시간 내지 7시간 동안 합성할 수 있다.

[0059] 이때, 상기 실란 가스 및 암모니아 가스를 포함하는 원료는 질소 원소(N)의 함량이 6at% 내지 10at%인 것일 수 있다. 원료 내의 질소 원소(N)의 함량이 10at%를 초과하면 합성시 전극 저항이 커지고 상기 실리콘계 물질의 충방전 용량이 떨어질 수 있다.

[0060] 또한, 상기 제조방법은 상기 합성 종료 후, 상기 실리콘계 물질을 질소 분위기에서 800℃ 내지 1,000℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0061] 상기 탄소계 물질과 실리콘계 물질의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않고, 건식 혼합 또는 습식 혼합일 수 있고, 믹서 등 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 장치를 사용할 수 있다.

[0063] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 제조예1 및 비교제조예1

[0066] 탄소계 입자로 평균 입경(D_{50})이 약 10 μm 인 인조 흑연을 사용하고, 탄화수소 가스로 아세틸렌을 사용하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 상기 탄소계 입자의 표면에 비정질 탄소를 포함하는 코팅층을 형성하였다. 이를 제조예1로 설정하고 이에 대한 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 5a 내지 도 5c와 같다.

[0067] 한편, 코팅층을 형성하지 않은 원래 상태의 탄소계 입자를 비교제조예1로 설정하고 이에 대한 주사전자현미경 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 6a 내지 도 6c와 같다.

[0068] 위 결과들을 통해 상기 제조예1에 따른 탄소계 물질은 인조 흑연의 표면에 비정질 탄소가 균일하게 피복되어 있으며, 입자 크기와 분포에는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 특히, 도 5c를 참조하면, 상기 비정질 탄소의 코팅층의 두께가 약 20nm 수준으로 고르게 형성되었음을 알 수 있다.

[0070] 제조예2

[0071] 실란 가스 및 암모니아 가스를 원료로 하여 열화학 기상증착법(Thermal CVD)을 통해 실리콘계 물질을 제조하였다. 상기 원료 중 질소 원소(N)의 함량은 약 10at% 정도 수준으로 조절하였고, 약 700℃의 온도에서 약 6시간 동안 합성을 진행하였다.

[0072] 도 7a는 상기 실리콘계 물질에 대한 주사전자현미경(SEM) 분석 결과이다. 도 7b는 상기 실리콘계 물질에 대한 TEM-EDS(Transmission electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과이다. 도 7c는 상기 실리콘계 물질에 대한 X선 회절(X-ray diffraction) 분석 결과이다.

[0073] 도 7a를 통해 상기 실리콘계 물질의 평균 입경(D_{50})이 200nm 내지 300nm이고, 그 크기 분포가 균일함을 알 수 있

다. 도 7b를 통해 Si와 N이 균일하게 혼재되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 도 7c에서 결정질의 Si가 나타내는 피크가 검출되지 않은 것을 통해 상기 실리콘계 물질은 비정질임을 알 수 있다.

[0075] 실시예1 및 비교예1

[0076] 상기 제조예1에 따른 탄소계 물질의 효용을 검증하기 위하여 제조예1의 탄소계 물질을 포함하는 전고체 전지의 하프 셀 평가를 수행하였다. 이를 실시예1로 설정하였다.

[0077] 구체적으로 electrochemical cell(Premium Glass Co., Ltd)을 이용하였고, 탄소계 물질, 황화물계 고체전해질, 바인더를 75:24:1의 중량비로 포함하는 혼합물을 가압하여 펠릿 상태의 음극을 만들었다. 음극의 무게와 면적에 따른 로딩 레벨은 약 $11\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 조절하였다.

[0078] 황화물계 고체전해질을 약 10MPa의 압력으로 약 10초간 가압하여 펠릿 상태로 만들었다. 이후 그 양면에 각각 양극 복합체 및 음극을 올린 뒤 약 32MPa의 압력으로 약 5분간 가압하여 셀을 완성하였다.

[0079] 초기 화성 평가를 위해 조립된 셀을 4시간 휴지시킨 뒤, 0.1C로 -0.615V까지 constant current(CC) mode로 충전한 뒤 1.38V까지 0.1C로 CC mode를 통해 방전하였다.

[0080] 비교제조예1에 따른 탄소계 물질(코팅층을 형성하지 않은 원래 상태의 탄소계 입자)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하고, 동일한 방법으로 충방전 평가를 수행하였다. 이를 비교예1로 설정하였다.

[0081] 도 8a는 실시예1 및 비교예1의 초기 화성 평가 결과이고, 도 8b는 실시예1 및 비교예1에 따른 전고체 전지의 수명 평가 결과이다. 하기 표 1은 실시예1 및 비교예1의 충방전 용량, 초기 쿨롱 효율 및 50사이클 충방전 후 용량 유지율을 나타낸 것이다.

표 1

구분	방전 용량 [mAh/g]	충전 용량 [mAh/g]	초기 쿨롱 효율 [%]	용량 유지율 [%]
실시예1	340.6	387.2	87.8	70.1
비교예1	325.8	368.0	88.5	60.5

[0083] 도 8a 및 표 1을 통해 실시예1의 전고체 전지가 충방전 용량이 높은 것을 알 수 있다. 또한, 도 8b 및 표 1을 통해 실시예1의 전고체 전지가 50사이클 충방전 후 용량 유지율이 약 10% 이상 개선되었음을 알 수 있다.

[0085] 실시예2 및 비교예2

[0086] 제조예1의 탄소계 물질과 제조예2의 실리콘계 물질을 혼합하고 상기 실시예1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 이때, 상기 탄소계 물질 83중량% 및 실리콘계 물질 17중량%를 혼합하였다. 이를 실시예2로 설정하였다.

[0087] 제조예1의 탄소계 물질과 비정질의 실리콘을 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예2와 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 이를 비교예2로 설정하였다.

[0088] 도 9a는 실시예1, 실시예2, 비교예1 및 비교예2의 초기 화성 평가 결과이고, 도 9b는 실시예1, 실시예2, 비교예1 및 비교예2에 따른 전고체 전지의 수명 평가 결과이다. 하기 표 2는 실시예1, 실시예2, 비교예1 및 비교예2의 충방전 용량, 초기 쿨롱 효율 및 50사이클 충방전 후 용량 유지율을 나타낸 것이다.

표 2

구분	방전 용량 [mAh/g]	충전 용량 [mAh/g]	초기 쿨롱 효율 [%]	용량 유지율 [%]
실시예2	531.1	641.4	82.8	65.3
실시예1	340.6	387.2	87.8	70.1
비교예1	325.8	368.0	88.5	60.5

비교예2	539.1	650.3	82.9	39.9
------	-------	-------	------	------

[0090] 도 9a 및 표 2를 통해 실시예2의 전고체 전지는 531.1mAh/g의 방전 용량을 발현하였음을 알 수 있다. 도 9b 및 표 2를 참조하면, 비교예2의 경우 충방전 용량은 높은 편이나 용량 유지율이 굉장히 좋지 않은 것에 반해, 실시예2의 전고체 전지는 50사이클 충방전 후 용량 유지율이 비교예2에 비해 약 25% 이상 개선되었음을 알 수 있다. 특히, 도 9b의 용량 감소의 기울기를 통하여 판단하여 볼 때 실시예2의 경우 실리콘계 물질에 의해 용량 감소에 대한 추가적인 부작용이 없음도 알 수 있다.

[0092] 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.

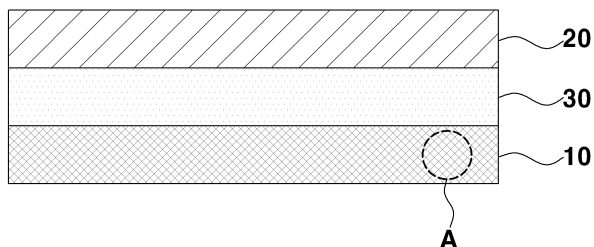
부호의 설명

[0093] 1: 전고체 전지 10: 음극 20: 양극 30: 고체 전해질층
11: 음극 활물질 13: 고체 전해질
111: 탄소계 물질 111a: 탄소계 입자 111b: 코팅층
113: 실리콘계 입자

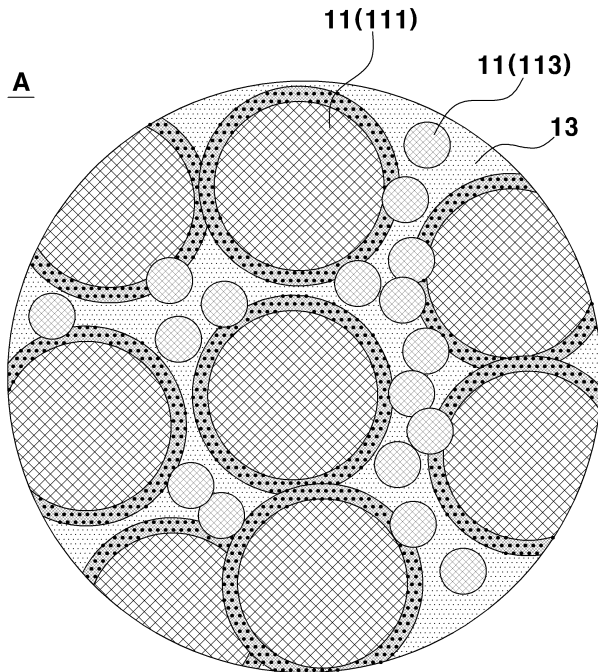
도면

도면1

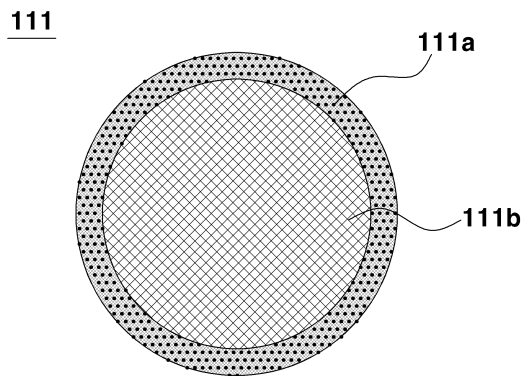
1



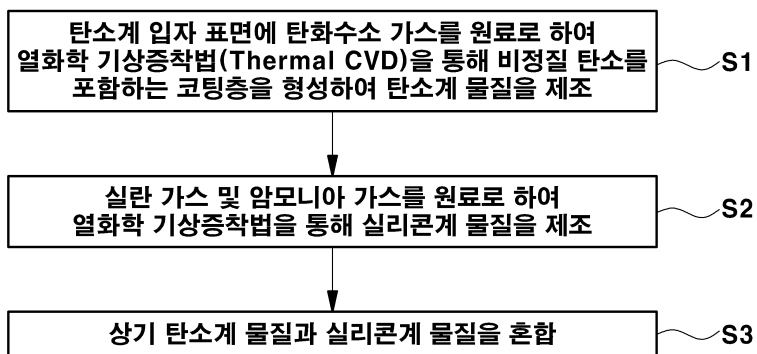
도면2



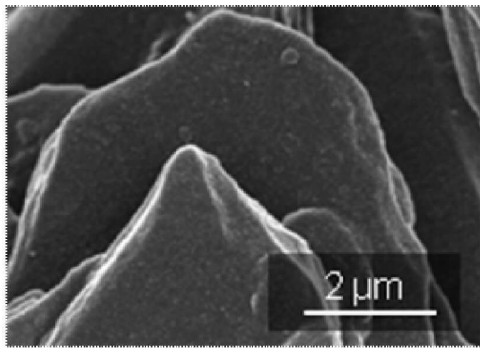
도면3



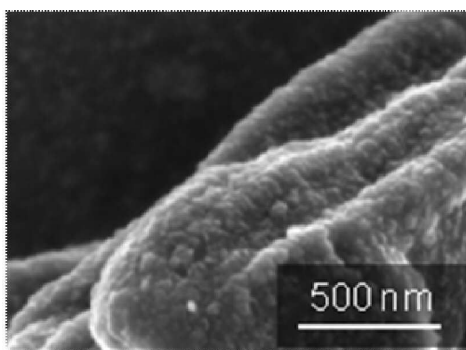
도면4



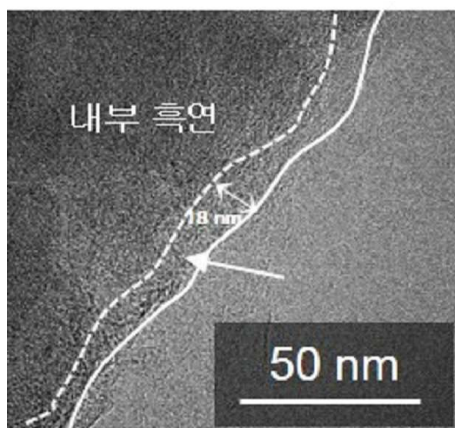
도면5a



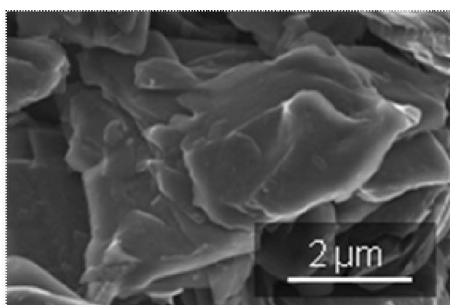
도면5b



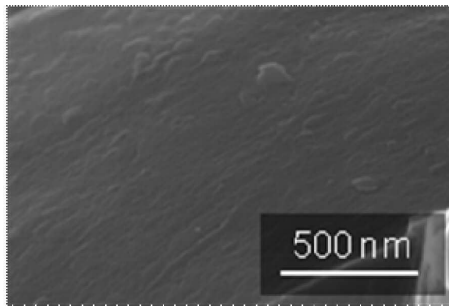
도면5c



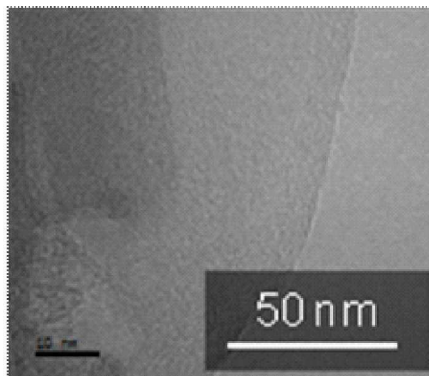
도면6a



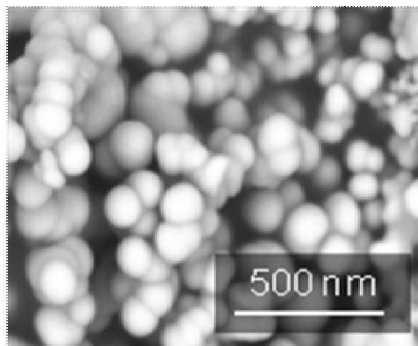
도면6b



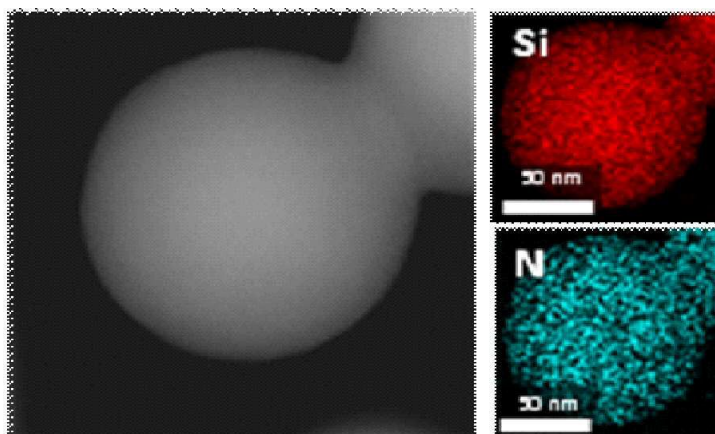
도면6c



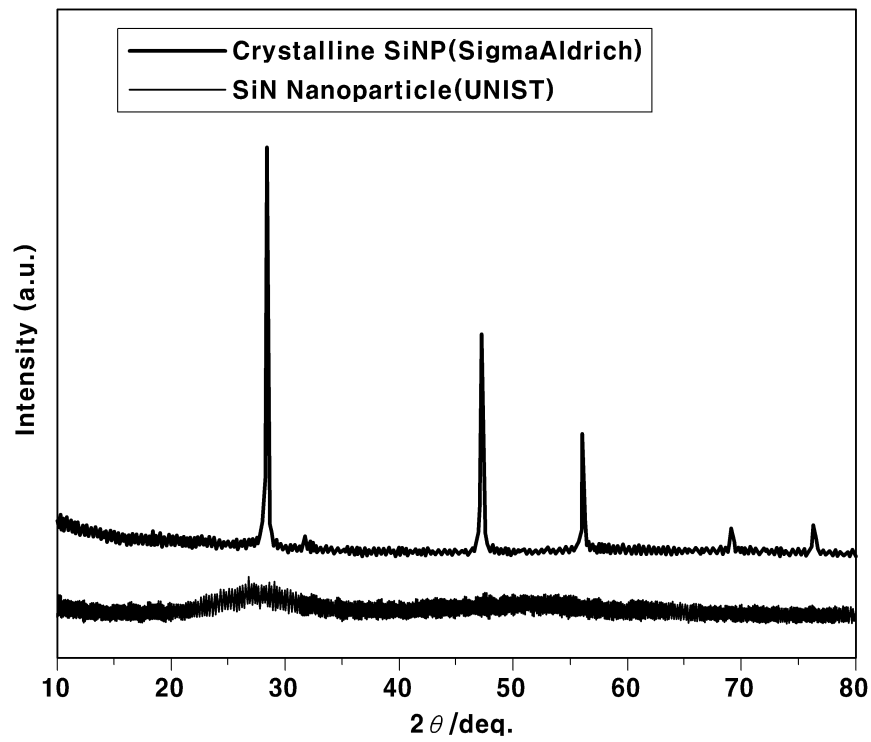
도면7a



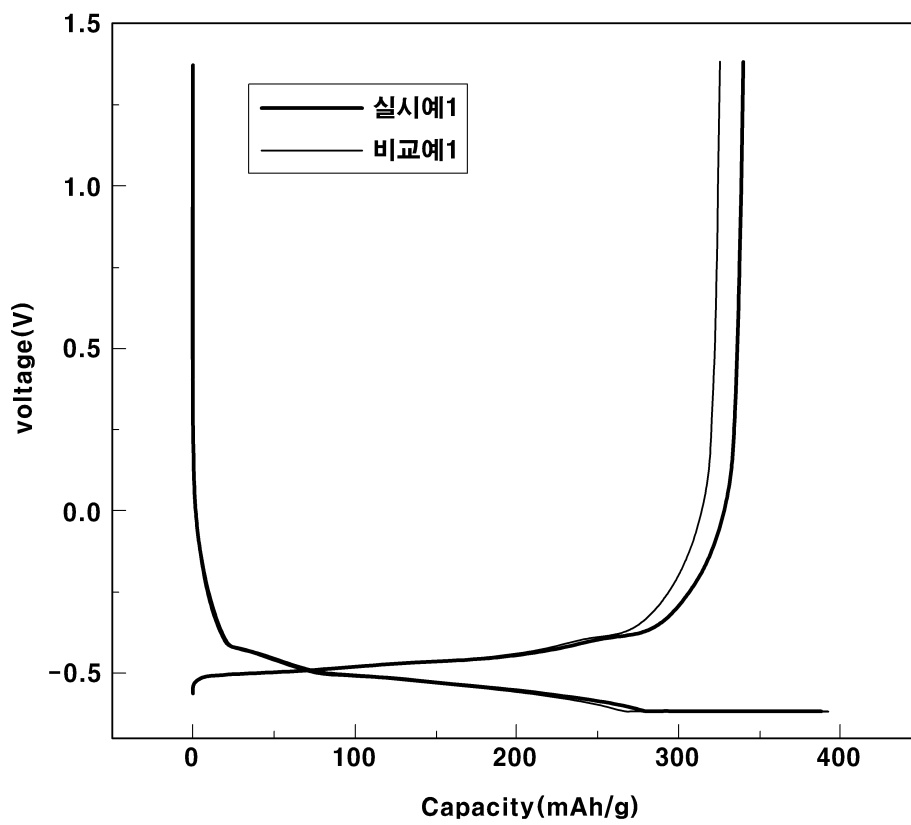
도면7b



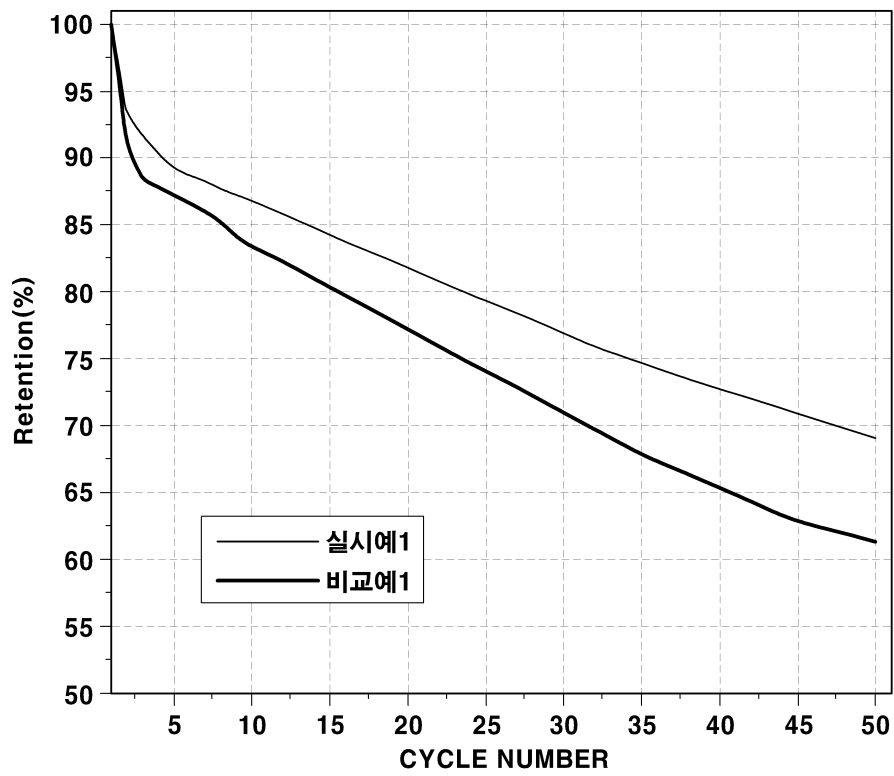
도면7c



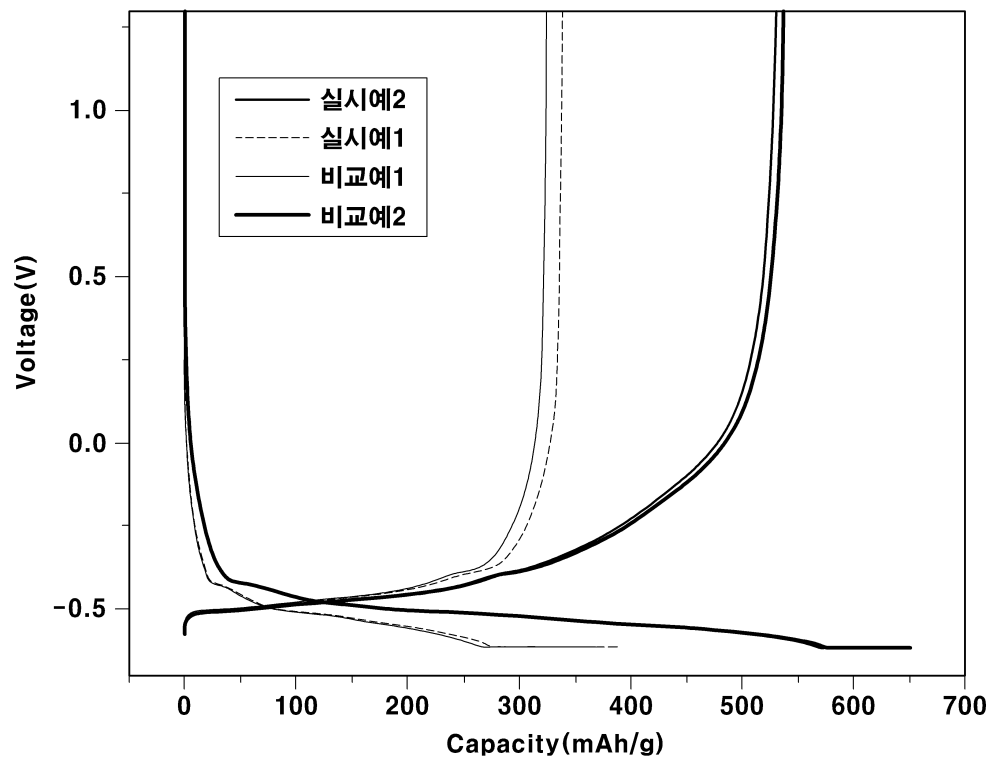
도면8a



도면8b



도면9a



도면9b

