



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0064986
(43) 공개일자 2025년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/21 (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/21 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-0150845

(22) 출원일자 2023년11월03일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

이윤광

경기도 수원시 영통구 법조로 25, B동 4001호 (하동)

김윤성

서울특별시 마포구 큰우물로 28, 103동 404호 (용강동, 래미안아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

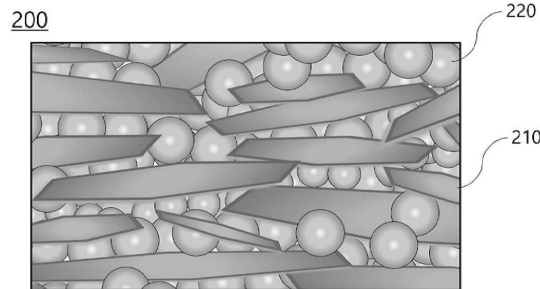
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 전고체 전지용 음극, 이의 제조방법 및 상기 음극을 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 전고체 전지용 음극, 이의 제조방법 및 상기 음극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다. 구체적으로 상기 음극은 장축 및 단축의 비율이 소정의 수치범위로 제어된 판상 탄소재 및 상기 판상 탄소재의 표면에 형성된 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 통해 수명 특성 및 방전 용량 특성을 개선할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/0428 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

임가현

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 206동 904호

이규준

서울특별시 강북구 술샘로 174, 136동 603호 (미아동, SK북한산시티아파트)

민홍석

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

이소영

경기도 수원시 영통구 영통로290번길 26, 844동 1901호 (영통동, 벽적골주공 휴먼시아8단지)

채수중

부산광역시 해운대구 세실로 174, 102동 1802호 (좌동, 삼성아파트)

고민성

부산광역시 해운대구 달맞이길 30, B동 5601호 (중동, 엘시티)

최지섭

부산광역시 남구 진남로30번길 30-1 씨즌2 501호

박성수

경상남도 창원시 마산합포구 진동면 진북산업로 58, 112동 906호 (한일유엔아이아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체; 및

상기 음극 집전체 상에 위치하고 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하며,

상기 음극 활물질은 판상 탄소재; 및 상기 판상 탄소재의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층;을 포함하고,

상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상이며,

상기 코팅층은 리튬 친화성 물질을 포함하는,

전고체 전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 판상 탄소재는 천연흑연, 인조흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는,

전고체 전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987인,

전고체 전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 판상 탄소재의 장축(a)와 단축(b)의 길이비(a/b)는 1.120 내지 2.054인,

전고체 전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 음극 집전체의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하인,

전고체 전지용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 친화성 물질은,

규소(Si), 은(Ag), 망간(Mg), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는,

전고체 전지용 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 리튬 친화성 물질은,
비정질 규소(Si)를 포함하는,
전고체 전지용 음극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는 20nm 내지 200nm 인,
전고체 전지용 음극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질의 총 중량을 기준으로 상기 코팅층을 10wt% 내지 60wt% 포함하는,
전고체 전지용 음극.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질층은 무기전해질을 포함하는,
전고체 전지용 음극.

청구항 11

제1항에 따른 전고체 전지용 음극;
상기 음극 활물질층 상에 위치하고 고체전해질을 포함하는 고체전해질층;
상기 고체전해질층 상에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층; 및
상기 양극 활물질층 상에 위치하는 양극 집전체;를 포함하는,
전고체 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 전고체 전지는 하기 식을 만족하는 것인 전고체 전지.

[식]

$$(V_{100}-V_0)/V_0 * 100 \leq 12 \%$$

(상기 V_{100} 은 충방전 사이클을 100회 반복한 이후 완전 방전 상태에서의 음극 활물질층의 부피이고, 상기 V_0 은 충방전을 수행하지 않은 음극 활물질층의 부피임)

청구항 13

판상 탄소재 및 리튬 친화성 물질의 전구체를 준비하는 단계;
상기 판상 탄소재 및 그 표면 중 적어도 일부를 피복하도록 마련된 코팅층 포함하는 음극 활물질을 합성하는 단계; 및
음극 집전체 상에 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 적층하는 단계;를 포함하며,
상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상이고,

상기 코팅층은 상기 전구체로부터 유래한 리튬 친화성 물질을 포함하는,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987인,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 음극 집전체의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하인,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,
상기 코팅층은 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 마련되는,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,
상기 전구체는 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로
부터 선택된 적어도 하나를 포함하는,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서,
상기 코팅층의 두께는 20nm 내지 200nm 인,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,
상기 음극 활물질층은 무기전해질을 포함하는,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,
상기 음극 활물질층에 포함되는 음극 활물질과 무기전해질의 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1인,
전고체 전지용 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전고체 전지용 음극, 이의 제조방법 및 상기 음극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다. 구체적으

[0001]

로 상기 음극은 장축 및 단축의 비율이 소정의 수치범위로 제어된 판상 탄소재 및 상기 판상 탄소재의 표면에 형성된 코팅층을 포함하는 음극 활물질을 통해 수명 특성 및 방전 용량 특성을 개선할 수 있다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이차전지는 소형기기부터 대형 에너지 저장 시스템까지 폭 넓게 사용되고 있으며, 최근에는 전기 자동차 시장의 폭발적인 성장으로 이차전지 시장이 본격적으로 성장하고 있다. 리튬 이차전지가 전기차용 출력원으로 사용되기 위해서는 높은 에너지 밀도와 출력 특성이 요구되며, 특히 안정성의 확보가 중요시되고 있다.
- [0003] 기존 전기 자동차용 리튬 이차전지는 가연성의 유기 용매를 포함하는 액체 전해질의 발화로 인한 화재 및 폭발의 위험성이 존재하여, 이를 안전하게 구동하기 위한 전지 관리 시스템(Battery Management System, BMS) 장치가 전지 팩, 모듈 단위에 적용되다 보니 하나의 셀이 차지하는 부피가 적지 않아 에너지 밀도가 떨어지는 단점이 존재한다.
- [0004] 이러한 문제를 해결하기 위해서 개발되고 있는 것이 차세대 전고체 전지이다. 전고체전지는 난연성의 고체전해질을 사용하여 화재 및 폭발 위험성을 원천적으로 배제하여 안전이 보장되며, 상기 전지 관리 시스템에서 화재 안전 관련 불필요한 부품들을 배제할 수 있으므로 고에너지 밀도의 전지를 개발할 수 있다.
- [0005] 현재 전고체전지용 음극 활물질은 흑연(372 mAh/g)보다 더 큰 고용량을 내기 위한 흑연-규소 복합체 개발을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 일반적인 블렌딩 방식은 규소(Si)의 큰 부피 팽창으로 인한 균열 및 탈리 문제로 상용화에 어려움을 겪고 있어서, 현재 흑연 표면에 규소(Si)를 코팅하여 흑연 이론 용량의 2~3배 이상의 고용량 음극 활물질을 개발하는 방식이 주목받고 있다.
- [0006] 그러나, 일반적인 구형의 탄소재를 사용하여 1,000 mAh/g 급 이상의 고용량을 확보하기 위해서 규소(Si)를 고용량으로 코팅하면 전고체 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 종래의 구형 탄소재가 아닌 판상 탄소재를 음극 활물질의 소재로 하고, 상기 판상 탄소재의 표면에 규소(Si)와 같은 리튬 친화성 물질을 코팅함으로써 전고체 전지의 수명 특성 및 부피 팽창률을 감소하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면에 따르면, 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하고 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질은 판상 탄소재 및 상기 판상 탄소재의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 포함하고, 상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상이며, 상기 코팅층은 리튬 친화성 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극이 제공될 수 있다.
- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재는 천연흑연, 인조흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987 일 수 있다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재의 장축(a)과 단축(b)의 길이비(a/b)는 1.120 내지 2.054 일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 친화성 물질은 규소(Si), 은(Ag), 망간(Mg), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 친화성 물질은 비정질 규소(Si)를 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 20nm 내지 200nm 일 수 있다.

- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질의 총 중량을 기준으로 상기 코팅층을 10wt% 내지 60wt% 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층은 무기전해질을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 전고체 전지용 음극, 상기 음극 활물질층 상에 위치하고 고체전해질을 포함하는 고체전해질층, 상기 고체전해질층 상에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층 및 상기 양극 활물질층 상에 위치하는 양극 집전체를 포함하는 전고체 전지가 제공될 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 전고체 전지는 하기 식을 만족할 수 있다.
- [0020] [식]
- [0021]
$$(V_{100}-V_0)/V_0 * 100 \leq 12 \%$$
- [0022] (상기 V_{100} 은 충방전 사이클을 100회 반복한 이후 완전 방전 상태에서의 음극 활물질층의 부피이고, 상기 V_0 은 충방전을 수행하지 않은 음극 활물질층의 부피임)
- [0023] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 판상 탄소재 및 리튬 친화성 물질의 전구체를 준비하는 단계, 상기 판상 탄소재 및 그 표면 중 적어도 일부를 피복하도록 마련된 코팅층 포함하는 음극 활물질을 합성하는 단계 및 음극 집전체 상에 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 적층하는 단계를 포함하며, 상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상이고, 상기 코팅층은 상기 전구체로부터 유래한 리튬 친화성 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987 일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층은 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 마련될 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체는 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 20nm 내지 200nm 일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층은 무기전해질을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질층에 포함되는 음극 활물질과 무기전해질의 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 음극은 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)가 소정의 범위로 제어된 판상 탄소재 및 상기 판상 탄소재의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 포함함에 따라, 상기 음극을 포함하는 전고체 전지의 부피 팽창률이 최소화되고, 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0032] 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

- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 음극 활물질의 사시도를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 음극 활물질의 단면도를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 음극 활물질 및 무기전해질을 포함하는 음극 활물질층을 도시한 것이다.

도 6(a) 내지 도 6(d)는 제조예 1에 따른 음극 활물질의 합성 과정에서 사용한 판상 탄소재의 측면을 촬영 위치를 달리해가며 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 7(a) 내지 도 7(d)는 제조예 1에 따른 음극 활물질의 합성 과정에서 사용한 판상 탄소재의 전면을 촬영 위치를 달리해가며 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 8(a) 내지 도 8(d)는 비교제조예 1에 따른 음극 활물질의 합성 과정에서 사용한 구형 탄소재를 촬영 위치를 달리해가며 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 9(a) 및 도 9(b)는 실시예 1에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 10(a) 및 도 10(b)는 비교예 1에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 11(a) 및 도 11(b)는 비교예 2에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 12는 실시예 1과 비교예 2에 따른 전고체 전지에 포함되는 음극 집전체에 대한 판상 탄소재의 장축(a)의 배향각을 그래프로 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행한 후 완전 방전상태에서 그 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 14는 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행한 후 완전 방전상태에서 그 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이다.

도 15는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 화성공정을 0.1C의 율속으로 수행할 때의 셀 특성을 평가한 것이다.

도 16은 도 15에 따른 화성공정을 거친 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지를 0.3C의 율속으로 충방전을 수행하여 셀 특성을 평가한 것이다.

도 17은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행하면서 용량 유지율을 평가한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 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, 부분품 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.

[0037] 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 측

정의 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.

[0038] 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.

[0040] 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지

[0041] 도 1은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 전고체 전지를 도시한 것이다. 도 1에 따르면, 음극 집전체(100), 상기 음극 집전체(100) 상에 위치하고 음극 활물질(210)을 포함하는 음극 활물질층(200), 상기 음극 활물질층(200) 상에 위치하고 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질층(300), 상기 고체 전해질층(300) 상에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층(400) 및 상기 양극 활물질층(400) 상에 위치하는 양극 집전체(500)를 포함하는 전고체 전지가 제공될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 측면에 따른 음극은 상기 음극 집전체(100) 및 상기 음극 집전체(100) 상에 위치하고 음극 활물질(210)을 포함하는 음극 활물질층(200)을 포함하며, 상기 음극 활물질(210)은 판상 탄소재(211) 및 상기 판상 탄소재(211)의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층(212)을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 음극 집전체(100)는 전기 전도성이 있는 판상의 기재일 수 있다. 구체적으로, 상기 음극 집전체(100)는 시트, 박막 또는 호일의 형태를 갖는 것일 수 있다.

[0044] 상기 음극 집전체(100)는 리튬과 반응하지 않는 소재를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 음극 집전체(100)는 니켈(Ni), 구리(Cu), 스테인레스 스틸(Stainless steel) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 음극 집전체(100)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 1 μ m 내지 500 μ m 일 수 있다.

[0045] 도 2는 본 발명에 따른 판상 탄소재(211)의 사시도를 개략적으로 도시한 것이다. 도 2를 참조하면, 상기 판상 탄소재(211)는 임의의 장축(a), 단축(b) 및 두께(c)를 가지는 판상의 형태일 수 있다. 이 때, 상기 장축(a) 및 단축(b)은 상기 판상 탄소재(211)의 넓은 면과 나란한 방향에 포함되는 축을 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 판상 탄소재(211)의 넓은 면에 포함되며 서로 직교하는 두 축 중 길이가 긴 것을 장축(a), 짧은 것을 단축(b)로 지칭할 수 있다.

[0046] 도 3은 본 발명에 따른 음극 활물질(210)의 측면 단면도를 개략적으로 도시한 것이며, 도 4는 상기 음극 활물질(210)을 포함하는 음극 활물질층(200)을 도시한 것이다.

[0047] 도 3에 따르면 상기 음극 활물질(210) 판상 탄소재(211) 및 상기 판상 탄소재(211)의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층(212)을 포함하고, 상기 코팅층(212)은 리튬 친화성 물질을 포함할 수 있다.

[0048] 구형 탄소재 및 상기 구형 탄소재의 표면 중 적어도 일부를 피복하는 코팅층(212)을 포함하는 종래의 음극 활물질은, 이를 적용한 전고체 전지의 조립 과정에서 가해지는 압력 또는 충방전 과정에서 상기 코팅층(212)의 전 방향으로의 부피 팽창에 의한 압력에 의해 형태 변형이 발생할 수 있다. 이 때, 변형된 종래의 음극 활물질 입자는 충방전 과정에서 국부적인 부피 팽창 및 수축으로 인해 공극(void)이 발생하고, 계면 저항이 상승하여 전기화학적 특성이 저하될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 음극 활물질(210)은 판상 탄소재(211)를 포함함으로써, 상기 음극 활물질(210)에 가해지는 압력을 상기 판상 탄소재(211)의 면과 나란한 방향으로 분산시켜 상기 형태 변형을 최소화할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 음극 활물질(210)을 포함하는 전고체 전지의 충방전 과정에서 국부적인 부피 팽창 및 수축을 억

제하여 수명 특성 및 초기 충방전 시 비가역적 용량 감소를 최소화할 수 있다.

- [0050] 특히, 도 4를 참조하면 상기 판상의 음극 활물질(210)은 상기 음극 활물질층(200) 내에서 수직 방향(Vertical Direction; VD)으로 적층되어 존재할 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질층(200)의 상기 수직 방향에서 포함되는 단위 길이당 리튬 친화성 물질의 양이 수평 방향(Horizontal Direction; HD)에서 포함되는 단위 길이당 리튬 친화성 물질의 양보다 많을 수 있다.
- [0051] 이에 따라, 종래의 구형 탄소재가 충방전시 모든 방향으로 부피 팽창을 하는 것에 비해, 상기 판상 탄소재(211)는 상기 수직 방향으로 부피 팽창이 집중되어 상기 음극 활물질층(200) 내에 공극(void) 형성이 억제되고, 상기 음극 활물질(210)과 고체전해질 또는 후술할 무기전해질(220) 간의 접촉성이 향상될 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987 일 수 있다.
- [0053] 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)가 4.130 미만인 경우, 본 발명이 판상 탄소재(211)를 사용하여 국부적인 부피 팽창 및 수축을 억제하고자 하는 목적을 달성하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)가 5.987을 초과하는 경우, 상기 판상 탄소재(211)가 지나치게 얇아 충방전 시에 압력에 의해 상기 판상 탄소재(211)가 파괴되어 오히려 전기화학적 특성이 감소할 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)와 단축(b)의 길이비(a/b)는 1.120 내지 2.054 일 수 있다. 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 단축(b)의 길이비(a/b)가 2.054를 초과하는 경우, 상기 장축(a) 대비 단축(b) 및 두께(c)의 길이가 지나치게 짧아 판상이 아닌 바늘 형태가 형성될 수 있다. 이 경우, 충방전 시 상기 수직 방향으로 부피 팽창을 집중시키고자 한 본 발명의 목적을 달성하기 어려울 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재(211)는 천연흑연, 인조흑연 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0056] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체(100)의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하일 수 있다. 상기 평균 배향각의 하한 값은 특별히 제한되지 않으며 예를 들어, 0° 이상일 수 있다.
- [0057] 이 때, 상기 음극 집전체(100)의 면 방향은 도 1에서 파악되는 음극 집전체(100)의 수평 방향을 의미할 수 있다. 상기 음극 집전체(100)의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)이 이루는 평균 배향각이 12° 를 초과하면, 전고체 전지의 충방전 과정에서 상기 수직 방향으로 부피 팽창을 집중시켜 수명 특성 및 전기화학적 특성을 개선하고자 하는 본 발명의 목적을 달성하기 어려울 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 친화성 물질은 규소(Si), 은(Ag), 망간(Mg), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 친화성 물질은 비정질 규소(Si)를 포함할 수 있다. 상기 리튬 친화성 물질은 리튬(Li)과 합금을 형성할 수 있는 물질을 의미할 수 있다.
- [0059] 통상적인 전고체 전지의 충전 시 양극 활물질로부터 리튬이온(Li^+)이 방출되며 상기 리튬이온(Li^+) 전도성이 높은 고체전해질층(300)을 지나 음극 활물질층에 이를 수 있다. 상기 음극 활물질층으로 이동한 리튬이온(Li^+)은 흑연 음극 활물질 사이에 삽입되거나, 리튬 금속의 형태로 석출되어 저장될 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 음극은 상기 판상 탄소재(211)의 표면에 리튬과 합금 형성이 용이한 리튬 친화성 물질을 포함함에 따라, 전고체 전지의 충전 시 상기 리튬이온(Li^+)이 상기 코팅층(212)의 표면에 합금의 형태로 저장될 수 있다.
- [0061] 일 실시예에 있어서 상기 코팅층(212)의 두께는 20nm 내지 200nm 일 수 있다. 상기 코팅층(212)의 두께가 20nm 미만이면, 상기 코팅층(212)에 포함되는 리튬 친화성 물질의 함량이 지나치게 적어 상기 전고체 전지의 용량 특성이 저하될 수 있다. 상기 코팅층(212)의 두께가 200nm를 초과하면, 전고체 전지의 부피 팽창이 심화될 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질(210)은 상기 음극 활물질(210)의 총 중량을 기준으로 상기 코팅층(212)을 10wt% 내지 60wt% 포함할 수 있다. 상기 코팅층(212)의 함량이 상기 음극 활물질(210)의 총 중량을 기준으로 10wt% 미만이면, 상기 코팅층(212)에 포함되는 리튬 친화성 물질의 함량이 지나치게 적어 상기 전고체 전지의

용량 특성이 저하될 수 있다. 상기 코팅층(212)의 함량이 상기 음극 활물질(210)의 총 중량을 기준으로 60wt%를 초과하면, 전고체 전지의 부피 팽창이 심화될 수 있다.

[0063] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층(200)은 무기전해질(220)을 포함할 수 있다. 도 5는 본 발명에 따른 음극 활물질(210) 및 무기전해질(220)을 포함하는 음극 활물질층(200)을 도시한 것이다. 도 5에 따르면, 음극 활물질(210)과 음극 활물질(210) 간에 무기전해질(220)이 충전되어 상기 음극 활물질층(200) 내에서의 리튬이온(Li^+)전도성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 상기 전고체 전지의 충방전 시 상기 코팅층(212)의 표면에 리튬 합금의 형성이 보다 용이할 수 있다.

[0064] 구체적으로, 상기 무기전해질(220)은 리튬이온 전도성이 있는 고상 전해질을 사용할 수 있다. 상기 무기전해질(220)은 산화물계 무기전해질, 황화물계 무기전해질 등을 포함할 수 있다. 리튬이온 전도도가 높은 황화물계 무기전해질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 황화물계 무기전해질은 특별히 제한되지 않으나, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZnSn}$ (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), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 포함할 수 있다.

[0065] 상기 산화물계 무기전해질은 페로브스카이트(perovskite)형 $\text{LLTO}(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3)$, 인산염(phosphate)계의 나시콘(NASICON)형 $\text{LATP}(\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3)$ 등을 포함할 수 있다. 상기 무기전해질은 후술할 고체전해질과 같거나 다른 것을 사용할 수 있다.

[0066] 이외에도 상기 음극 활물질층(200)은 도전재 및 바인더 등을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 카본블랙(Carbon black), 전도성 흑연(Conducting graphite), 에틸렌 블랙(Ethylene black), 기상 성장 카본 섬유(Vapor Grown Carbon Fiber), 그래핀(Graphene) 등일 수 있다.

[0067] 상기 바인더는 부타디엔 고무(Butadiene rubber), 니트릴 부타디엔 고무(Nitrile butadiene rubber), 수소화된 니트릴 부타디엔 고무(Hydrogenated nitrile butadiene rubber), 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 카복시메틸 셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC) 등을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 고체전해질층(300)은 상기 양극 활물질층(400)과 상기 음극 활물질층(200) 사이에 위치하고, 리튬이온 전도성이 있는 고체전해질을 포함할 수 있다.

[0069] 상기 고체 전해질은 산화물계 고체전해질, 황화물계 고체전해질 등을 포함할 수 있다. 리튬이온 전도도가 높은 황화물계 고체전해질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0070] 상기 황화물계 고체전해질은 특별히 제한되지 않으나, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZnSn}$ (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), $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등을 포함할 수 있다. 또한, 아지로드ایت형 결정구조를 갖는 황화물계 고체전해질을 포함할 있다. 상기 산화물계 고체전해질은 페로브스카이트(perovskite)형 $\text{LLTO}(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3)$, 인산염(phosphate)계의 나시콘(NASICON)형 $\text{LATP}(\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3)$ 등을 포함할 수 있다.

[0071] 상기 고체전해질층(300)에 포함되는 고체전해질은 상기 음극 활물질층(200)에 포함되는 무기전해질(220)과 같거나 다를 수 있다.

[0072] 상기 양극 활물질층(400)은 양극 활물질, 고체전해질, 도전재, 바인더 등을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬이온(Li^+)을 흡장 및 방출할 수 있는 것으로서, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiVO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 등의 암염층형 활물질, LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 등의 스피넬형 활물질, LiNiVO_4 , LiCoVO_4 등의 역스피넬형 활물질, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 등의 올리빈형 활물질, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 등의 규소 함유 활물질,

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{(0.2-x)}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$)과 같이 천이 금속의 일부를 이중 금속으로 치환한 암염층형 활물질, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ (M은 Al, Mg, Co, Fe, Ni, Zn 중 적어도 일종이며 $0 < x+y < 2$)와 같이 천이 금속의 일부를 이중 금속으로 치환한 스피넬형 활물질, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 티탄산 리튬 등을 포함할 수 있다.

- [0073] 상기 양극 활물질층(400)에 포함되는 고체 전해질, 도전제 및 바인더는 전술한 것과 실질적으로 동일하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0074] 상기 양극 집전체(500)는 전기 전도성이 있는 판상의 기재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체(500)는 알루미늄 박판(Aluminum foil)을 포함할 수 있다. 이 때, 양극 집전체(500)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 1 μm 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0075] 한편, 본 발명에 따른 전고체 전지의 부피 팽창률은 동일한 방전 용량을 구현하는 종래의 구형 탄소재를 사용하는 전고체 전지보다 작을 수 있다. 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 전고체 전지는 하기 식을 만족할 수 있다.
- [0076] [식]
- [0077] $(V_{100}-V_0)/V_0 * 100 \leq 12 \%$
- [0078] (상기 V_{100} 은 충방전 사이클을 100회 반복한 이후 완전 방전 상태에서의 음극 활물질층(200)의 부피이고, 상기 V_0 은 충방전을 수행하지 않은 음극 활물질층(200)의 부피임)
- [0079] 상기 식은 상기 전고체 전지에 대한 부피 팽창률을 의미하는 것일 수 있다. 이 때, 상기 $(V_{100}-V_0)/V_0 * 100$ 이 12%를 초과하는 경우 상기 음극 활물질층(200) 내에 리튬 덴드라이트가 비가역적으로 형성되거나, 상기 음극 활물질(210)과 음극 활물질(210) 사이에 공극(void)이 다수 형성되어 전고체 전지의 전기 화학적 특성이 저하될 수 있다.
- [0081] 전고체 전지용 음극의 제조방법
- [0082] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 판상 탄소재(211) 및 리튬 친화성 물질의 전구체를 준비하는 단계, 상기 판상 탄소재(211) 및 그 표면 중 적어도 일부를 피복하도록 마련된 코팅층(212) 포함하는 음극 활물질(210)을 합성하는 단계 및 음극 집전체(100) 상에 상기 음극 활물질(210)을 포함하는 음극 활물질층(200)을 적층하는 단계를 포함하며, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4 이상이고, 상기 코팅층(212)은 상기 전구체로부터 유래한 리튬 친화성 물질을 포함하는 전고체 전지용 음극의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0083] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층(212)은 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)을 사용하여 마련될 수 있다. 상기 화학적 기상 증착법은 고체 물질을 기체 상태로 전환시켜 임의의 모재의 표면에 상기 고체 물질을 증착시키는 공정을 의미하며, 탄소재의 표면에 리튬 친화성 물질, 예를 들어 규소(Si)를 증착시키기 위해 일반적으로 사용되는 화학적 기상 증착법이 사용될 수 있다.
- [0084] 상기 코팅층(212)이 화학적 기상 증착법을 사용하여 마련되는 경우, 상기 전구체는 상기 리튬 친화성 물질을 포함하는 기체상의 분자일 수 있다. 예를 들어, 상기 전구체는 SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , SiCl_4 , SiHCl_3 , Si_2Cl_6 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0085] 일 실시예에 있어서, 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987 일 수 있다.
- [0086] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 집전체(100)의 면 방향에 대한 상기 판상 탄소재(211)의 장축(a)이 이루는 평균 배향각은 12° 이하일 수 있다.
- [0087] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층(212)의 두께는 20nm 내지 200nm 일 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층(200)은 무기전해질(220)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 음극 활물질층(200)에 포함되는 음극 활물질(210)과 무기전해질(220)의 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1일 수 있다. 상기 음극 활물질(210)과 무기전해질(220)의 중량비가 1 : 0.5 미만이면, 무기전해질(220)의 함량이 지나치게 적어 상기

음극 활물질층(200) 내의 리튬이온(Li^+)전도성이 감소하고, 상기 음극 활물질(210)과 상기 무기전해질(220) 간의 탈리 현상이 발생할 수 있다. 상기 음극 활물질(210)과 무기전해질(220)의 중량비가 1 : 1을 초과하면, 무기 전해질(220)의 함량이 지나치게 많아 상기 전고체 전지의 에너지밀도가 감소할 수 있다.

[0089] 이외에 상기 전고체 전지용 음극의 제조방법을 통해 제조된 음극은 전술한 전고체 전지용 음극과 실질적으로 동일하므로, 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0091] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0093] 제조예 1 - 판상 탄소재, Si 코팅층

[0094] (a) 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)가 소정의 범위로 제어된 판상 탄소재(211) 및 리튬 친화성 물질의 전구체인 실란 가스(SiH_4)를 준비하였다.

[0095] (b) 상기 판상 탄소재(211)를 화학적 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition; CVD)에 사용되는 진공 반응기에 투입하고 상기 진공 반응기를 진공 상태로 만들었다. 상기 진공 반응기를 1,100℃로 가열한 후, 준비한 실란 가스(SiH_4)를 공급하여 약 30분간 상기 판상 탄소재(211)의 표면에 리튬 친화성 물질을 포함하는 코팅층(212)을 피복하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 제조예 1에 따른 음극 활물질(210)을 합성하였다.

[0096] 비교제조예 1 - 구형 탄소재, Si 코팅층

[0097] 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)가 소정의 범위로 제어된 판상 탄소재가 아닌 구형 탄소재를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일한 과정을 거쳐 음극 활물질(210)을 합성하였다.

[0098] 상기 구형 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)를 확인하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 후 도 8(a) 내지 도 8(d)에 도시하였다.

[0099] 비교제조예 2 - 판상 탄소재

[0100] 상기 제조예 1에서 준비한 것과 동일한 판상 탄소재를 음극 활물질로서 준비하였다.

[0101] 실험예 1 - 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c) 측정

[0102] 준비한 탄소재의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)를 확인하기 위해 상기 제조예 1의 (a) 단계에서 준비한 판상 탄소재(211)의 측면 및 전면을 주사전자현미경(Scanning electron microscope; SEM)으로 측정 위치를 변경해가며 각각 4회씩 촬영하였다. 상기 판상 탄소재(211)의 측면에 대한 촬영 결과는 도 6(a) 내지 도 6(d)에 도시하였고, 전면에 대한 촬영 결과는 도 7(a) 내지 도 7(d)에 도시하였다.

[0103] 또한, 상기 구형 탄소재를 주사전자현미경을 측정 위치를 변경해가며 4회 촬영한 후 도 8(a) 내지 도 8(d)에 도시하였다.

[0104] 상기 도 6(a) 내지 도 6(d)로부터 관찰되는 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 길이, 두께(c)의 길이 및 이들의 길이비(a/c)와 도 8(a) 내지 도 8(d)로부터 관찰되는 구형 탄소재의 장축(a)의 길이, 두께(c)의 길이 및 이들의 길이비(a/c)를 하기의 표 1에 기재하였다. 구형 탄소재의 경우, 서로 다른 두개의 직교하는 축 중에 긴 축을 장축(a)로 두고 짧은 축을 두께(c)로 두었다.

표 1

[0105]

구분	장축(a)(μm)	두께(c)(μm)	장축과 두께의 비(a/c)	
제조예	7.153	1.506	4.750	$4.130 \leq a/c \leq 5.987$
	5.873	0.981	5.987	
	8.475	1.526	5.554	
	8.496	2.057	4.130	

비교제조에 1	10.790	8.697	1.241	$1.189 \leq a/c \leq 1.472$
	12.743	8.655	1.472	
	11.887	9.447	1.258	
	11.863	9.980	1.189	

[0106] 표 1에 따르면, 본 발명에 따른 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 두께(c)의 길이비(a/c)는 4.130 내지 5.987의 수치범위를 갖는 것으로 확인되었다.

[0107] 한편, 상기 도 7(a) 내지 도 7(d)로부터 관찰되는 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 길이, 단축(b)의 길이 및 이들의 길이비(a/b)를 하기의 표 2에 기재하였다. 상기 장축(a) 및 단축(b)은 서로 다른 두개의 직교하는 축 중에 긴 축을 장축(a)로 두고 짧은 축을 단축(b)으로 두었다.

표 2

[0108]	구분	장축(a)(μm)	단축(b)(μm)	장축과 단축의 비(a/b)
	제조예	8.090	4.853	1.667
		6.267	4.528	1.384
		6.433	3.132	2.054
		3.690	3.296	1.120
	범위	$3.690 \leq a \leq 8.090$	$3.132 \leq b \leq 4.853$	$1.120 \leq a/b \leq 2.054$

[0109] 표 2에 따르면, 본 발명에 따른 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 단축(b)의 길이비(a/c)는 1.120 내지 2.054의 수치범위를 갖는 것으로 확인되었다.

[0110] 실시예 1

[0111] (a) 제조예 1에 따른 음극 활물질(210), 아지로드ایت(argyrodite)형 결정구조를 갖는 황화물계 무기전해질(220)인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, 바인더인 부타디엔 고무 및 도전재인 VGCF(vapor grown carbon fiber)를 58 : 39 : 2 : 1의 중량비로 준비하였다.

[0112] (b) 핵심 부티레이트 용매에 상기 음극 활물질(210), 무기전해질(220), 바인더 및 도전재를 투입한 후 혼합하여 음극 활물질(210) 슬러리를 제조하였다. 이 때, 상기 핵심 부티레이트 용매와 (a) 단계에서 준비한 음극 활물질(210), 무기전해질(220)인, 바인더 및 도전재의 중량비는 6.3 : 93.7 이었다.

[0113] (c) 상기 음극 활물질(210) 슬러리를 음극 집전체(100)인 니켈(Ni) 박막에 도포하고, 오븐에서 아르곤(Argon) 분위기 80℃ 10분, 진공상태 100℃ 2시간 이상 건조하여 음극 집전체(100) 상에 음극 활물질층(200)이 적층된 음극을 획득하였다.

[0114] (d) 상기 음극, 아지로드ایت(argyrodite)형 결정구조를 갖는 황화물계 고체전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 을 포함하는 고체 전해질층(300), 및 리튬(Li) 박막을 순서대로 적층한 후 가압하여 전고체 전지 압축셀을 제조하였다. 이 때, 제조한 전고체 전지의 방전 용량은 약 1000mAh/g가 되도록 설정하였다.

[0115] 비교예 1

[0116] 비교제조에 1에 따른 음극 활물질(210)을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 비교예 1에 따른 전고체 전지 압축셀을 제조하였다. 이 때, 제조한 전고체 전지의 방전 용량은 약 1000mAh/g가 되도록 설정하였다.

[0117] 비교예 2

[0118] (a) 비교제조에 2에 따른 음극 활물질(210), 바인더인 부타디엔 고무 및 도전재인 VGCF(vapor grown carbon fiber)를 58 : 2 : 1의 중량비로 준비하였다.

[0119] (b) 핵심 부티레이트 용매에 상기 음극 활물질(210), 바인더 및 도전재를 투입한 후 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 때, 상기 핵심 부티레이트 용매와 (a) 단계에서 준비한 음극 활물질(210), 바인더 및 도전재의 중량비는 6.3 : 93.7 이었다.

[0120] (c) 상기 음극 활물질 슬러리를 음극 집전체(100)인 니켈(Ni) 박막에 도포하고, 오븐에서 아르곤(Argon) 분위기

80℃ 10분, 진공상태 100℃ 2시간 이상 건조하여 음극 집전체(100) 상에 음극 활물질층(200)이 적층된 음극을 획득하였다.

[0121] (d) 상기 음극, 아지로드ایت(argyrodite)형 결정구조를 갖는 황화물계 고체전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 을 포함하는 고체 전해질층(300), 및 리튬(Li) 박막을 순서대로 적층한 후 가압하여 비교예 2에 따른 전고체 전지 압축셀을 제조하였다.

[0122] 실험예 2 - 전고체 전지의 구조적 특성

[0123] 도 9(a) 및 도 9(b)는 실시예 1에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 촬영한 것이며, 도 10(a) 및 도 10(b)는 비교예 1에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경으로 촬영한 것이다. 또한, 도 11(a) 및 도 11(b)는 비교예 2에 따른 전고체 전지의 단면을 배율을 달리하여 주사전자현미경으로 촬영한 것이다.

[0124] 도 9(a) 및 도 9(b)를 참조하면, 실시예 1에 따른 전고체 전지의 음극 활물질층(200)은 상기 음극 집전체(100)의 면 방향과 평행하도록 나열된 판상 탄소재(211), 음극 활물질(210) 사이에 충전된 무기전해질(220)을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0125] 도 10(a) 및 도 10(b)를 참조하면, 비교예 1에 따른 전고체 전지의 음극 활물질층(200)은 상기 음극 집전체(100)의 면 방향에 대해 무작위적으로 나열된 구형 탄소재, 음극 활물질(210) 사이에 충전된 무기전해질(220)을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0126] 도 11(a) 및 도 11(b)를 참조하면, 비교예 2에 따른 전고체 전지의 음극 활물질층(200)은 상기 음극 집전체(100)의 면 방향과 평행하되, 상기 실시예 1에 비해서는 다소 무작위적으로 나열된 판상 탄소재(211)를 확인할 수 있다. 또한, 상기 판상 탄소재(211) 사이에 형성된 공극(void)를 다수 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0127] 실험예 3 - 음극 집전체와 판상 탄소재의 배향각

[0128] 도 12는 실시예 1과 비교예 2에 따른 전고체 전지에 포함되는 음극 집전체(100)에 대한 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 평균 배향각을 그래프로 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 9(b) 및 도 11(b)로부터 확인되는 판상 탄소재(211)의 장축(a)과 음극 집전체(100)의 배향각을 측정 후 평균을 계산한 것이다.

[0129] 실시예 1로부터 확인되는 음극 집전체(100)에 대한 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 평균 배향각은 7.00° 이고, 상기 평균 배향각으로부터의 편차 값은 $-4.86^\circ \leq x_1 \leq +5.58^\circ$ 로 확인되었다. 또한, 비교예 2로부터 확인되는 음극 집전체(100)에 대한 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 평균 배향각은 12.69° 이고, 상기 평균 배향각으로부터의 편차 값은 $-10.03^\circ \leq x_2 \leq +10.39^\circ$ 로 확인되었다.

[0130] 이와 같이, 실시예 1에 따른 전고체 전지에 포함되는 음극 집전체(100)에 대한 판상 탄소재(211)의 장축(a)의 평균 배향각이 비교예 2의 평균 배향각보다 낮게 확인되었다. 즉, 더 음극 집전체(100)의 면 방향과 평행하도록 나열된 것을 확인하였다.

[0131] 이러한 결과는 상기 판상 탄소재(211)의 표면에 리튬 친화성 물질, 예를 들어 규소(Si)가 코팅됨에 따라 음극 활물질(210)의 입자 강도가 증가함에 따라, 상기 음극 활물질 슬러리에 포함되는 용매의 증발 과정에서 상기 음극 활물질(210)이 더 규칙적으로 나열된 것에 기인한 것으로 예측된다.

[0132] 실험예 4 - 음극 활물질층의 부피 팽창률

[0133] 음극 활물질층(200)의 부피 팽창률을 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0134] 우선, 충방전 사이클을 진행하지 않은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지의 음극의 두께를 마이크로미터(Mitutoyo, 293-240-30)로 측정한 후 니켈 집전체 두께 $13\mu\text{m}$ 를 제외(V_0)하였다.

[0135] 이후, 실시예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행한 후 완전 방전상태에서 그 단면을 전계 방출형 주사전자현미경(JSM-7401F, JEOL)으로 촬영하여 도 13에 도시하였고, 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행한 후 완전 방전상태에서 그 단면을 상기 전계 방출형 주사전자현미경으로 촬영하여 도 14에 도시하였다.

[0136] 상기 도 13 및 도 14로부터 파악되는 음극의 두께(V_{100})를 측정하였다. 상기 실험으로부터 파악되는 부피 팽창률

$[(V_{100}-V_0)/V_0 * 100]$ 을 계산한 후 하기의 도 3에 기재하였다.

표 3

구분	$V_0(\mu m)$	$V_{100}(\mu m)$	부피 팽창률(%)
실시예 1	39	40.1	2.8
비교예 1	41	46.1	12.4

표 3을 참조하면, 판상 탄소재(211)를 사용한 실시예 1에 따른 전고체 전지의 음극의 부피 팽창률이 구형 탄소재를 사용한 비교예 1에 따른 전고체 전지의 음극의 부피 팽창률보다 현저하게 낮은 것을 확인하였다.

실험예 5 - 전고체 전지의 전기화학적 특성

도 15는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 화성공정을 0.1C의 율속으로 수행할 때의 셀 특성을 평가한 것이다. 이 때, 0.005V - 1.5V의 Cut-off 전압 범위에서 충방전을 수행하였다.

또한, 도 16은 도 15에 따른 화성공정을 거친 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지를 0.3C의 율속으로 충방전을 수행하여 셀 특성을 평가한 것이다. 구체적으로, 0.005V - 1.5V의 Cut-off 전압 범위에서 충방전을 수행하였다. 이 때, 0.005 - 1.0V Cut-off 전압 범위에서 충방전을 수행하였다.

아울러, 전고체 전지의 수명 특성을 알아보기 위해, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전고체 전지에 대한 충방전 사이클을 100회 수행하면서 용량 유지율을 평가한 후 도 17에 도시하였다.

상기 도 15 내지 도 17로부터 파악되는 전고체 전지의 전기화학적 특성 결과를 하기의 표 4에 기재하였다.

표 4

구분	C-rate	방전용량(mAh/g)	0.3C/0.1C 방전 용량(%)	용량 유지율(% 100cyc)
실시예 1	0.1C	994	94.8	92.7
	0.3C	942		
비교예 1	0.1C	1063	87.2	66.2
	0.3C	927		

표 4를 참조하면, 실시예 1에 따른 전고체 전지의 초기 충방전 시 비가역적 용량 감소 및 수명 특성이 비교예 1에 따른 전고체 전지보다 우수한 것을 확인하였다.

이상, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

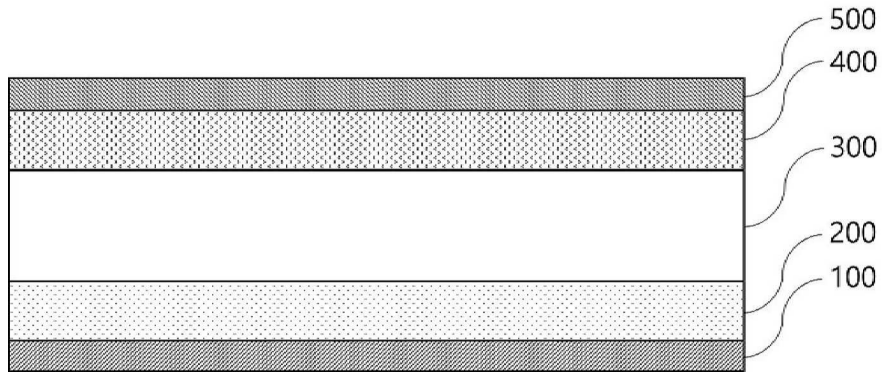
부호의 설명

- 100 : 음극 집전체
- 200 : 음극 활물질층
- 210 : 음극 활물질
- 211 : 판상 탄소재
- 212 : 코팅층
- 220 : 무기전해질

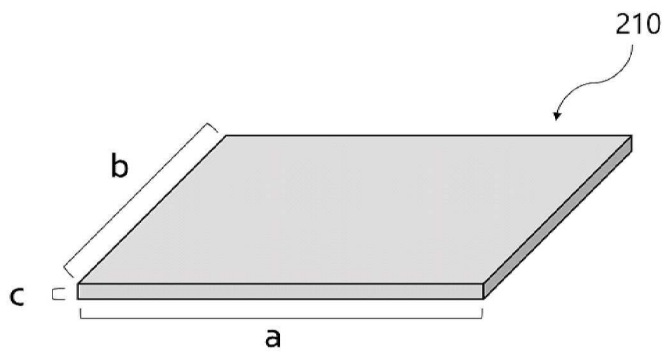
300 : 고체 전해질층
 400 : 양극 활물질층
 500 : 양극 집전체

도면

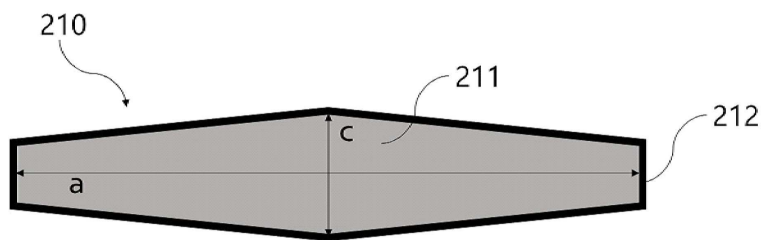
도면1



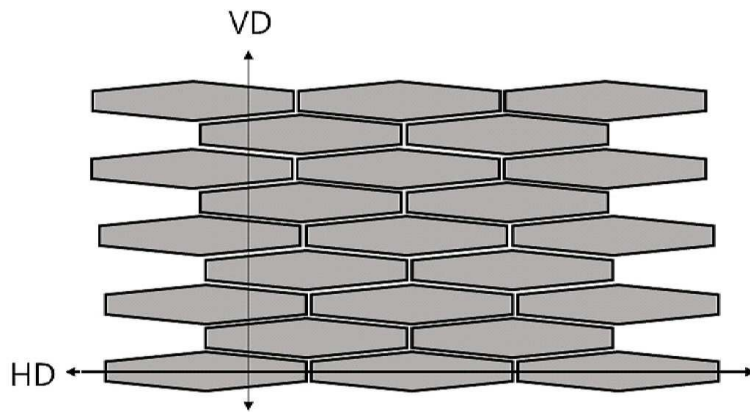
도면2



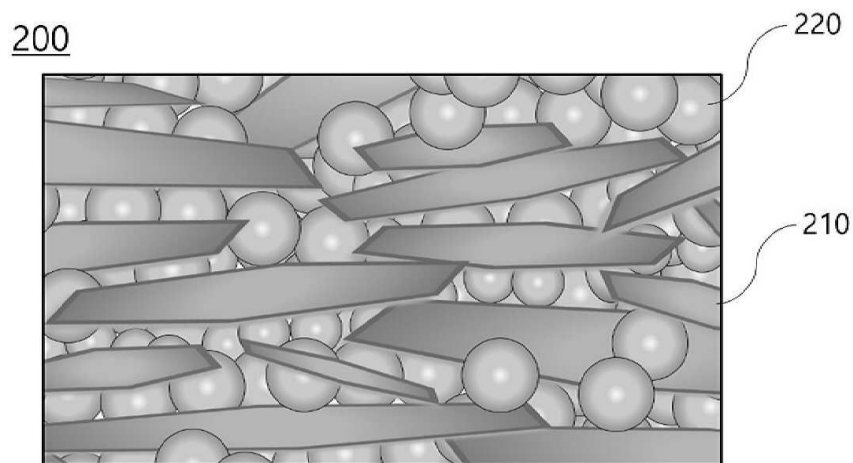
도면3



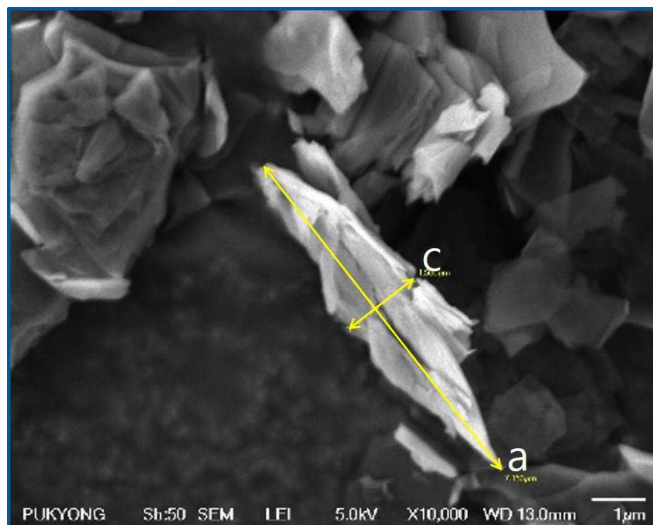
도면4



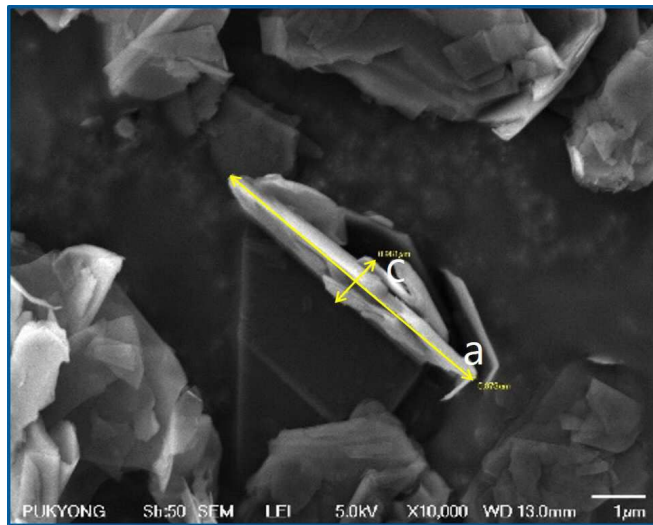
도면5



도면6a



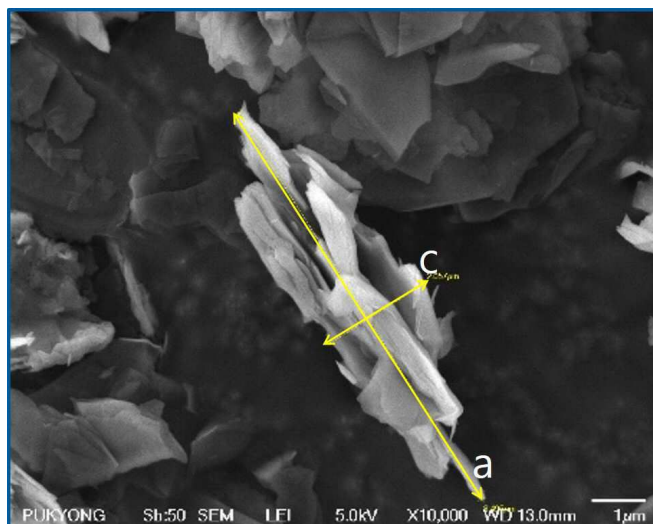
도면6b



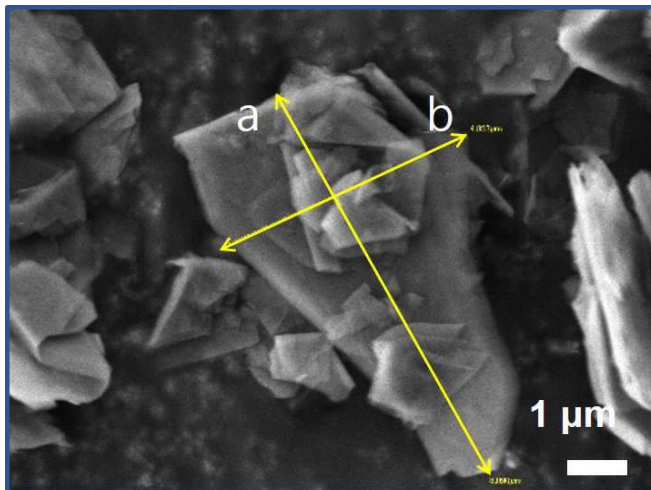
도면6c



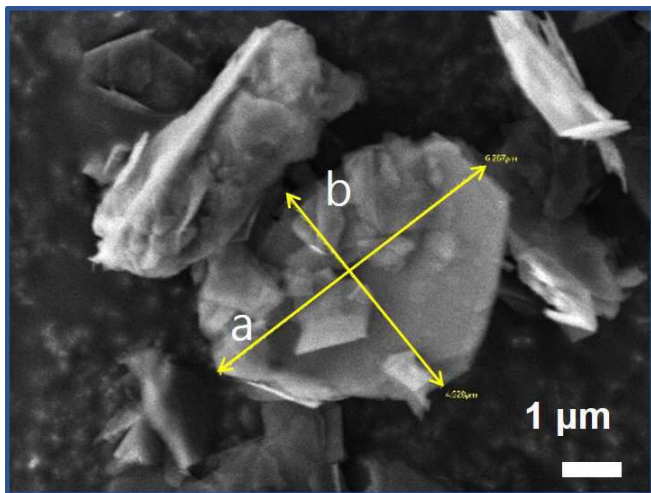
도면6d



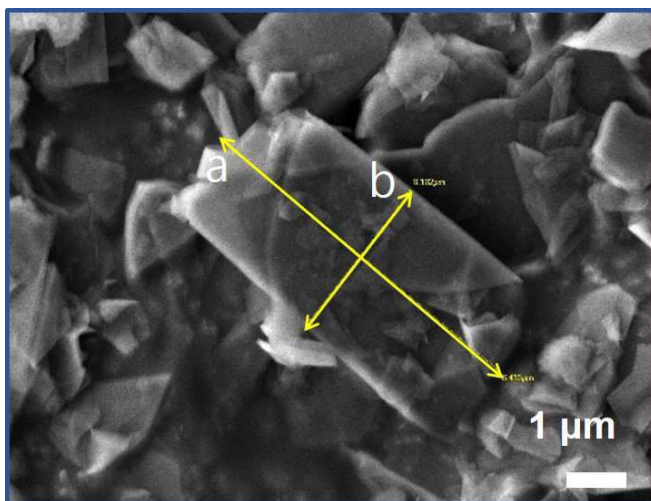
도면7a



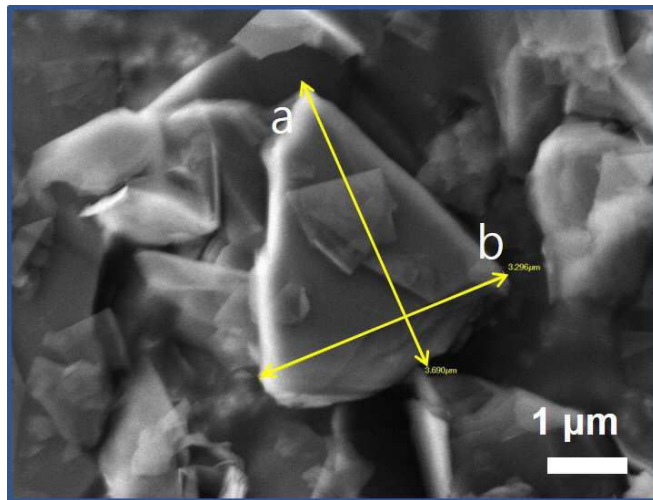
도면7b



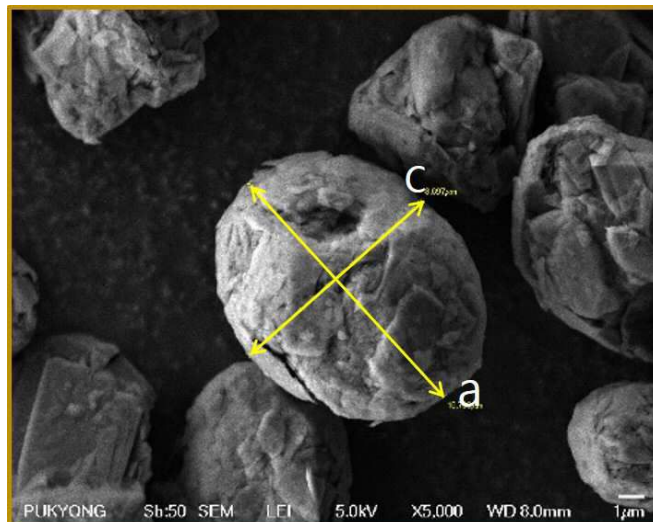
도면7c



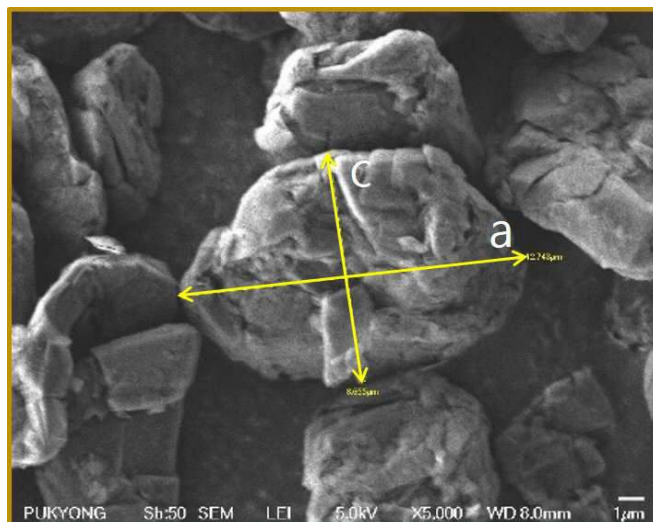
도면7d



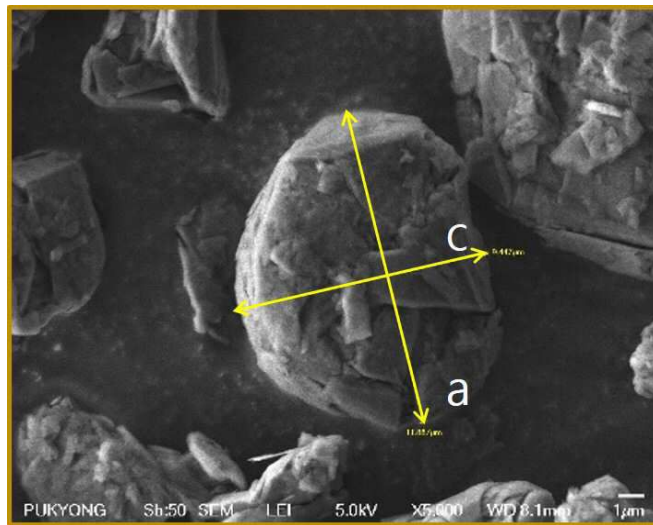
도면8a



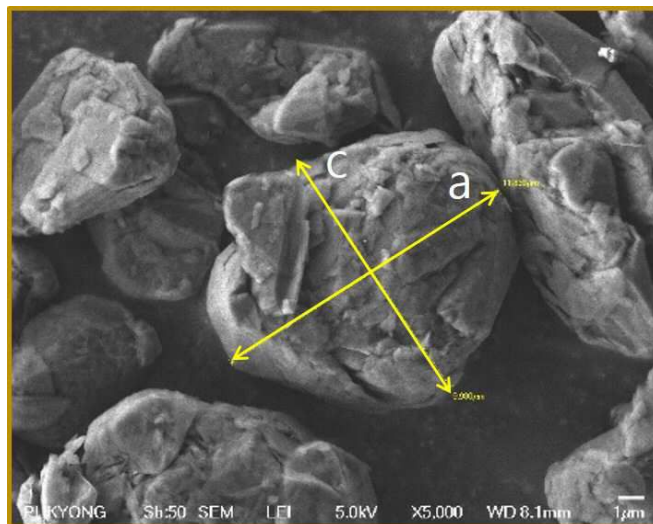
도면8b



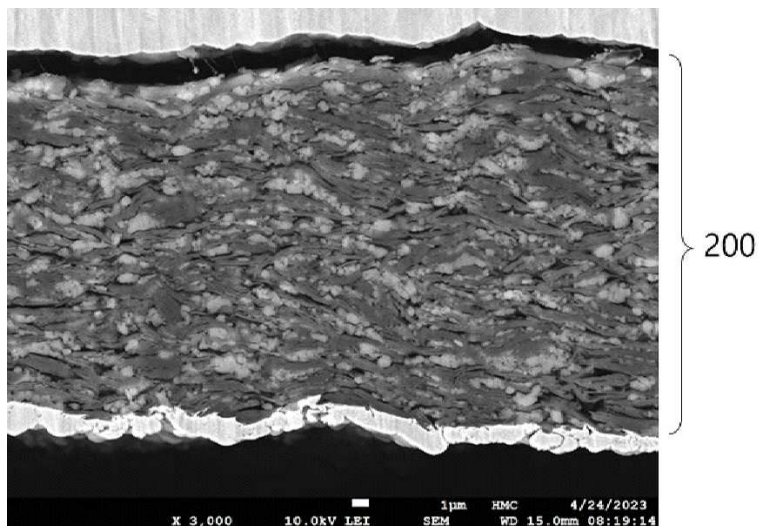
도면8c



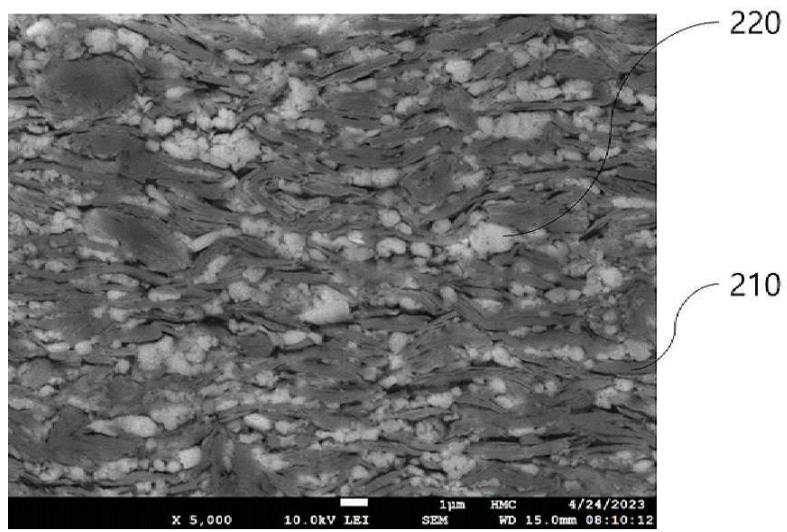
도면8d



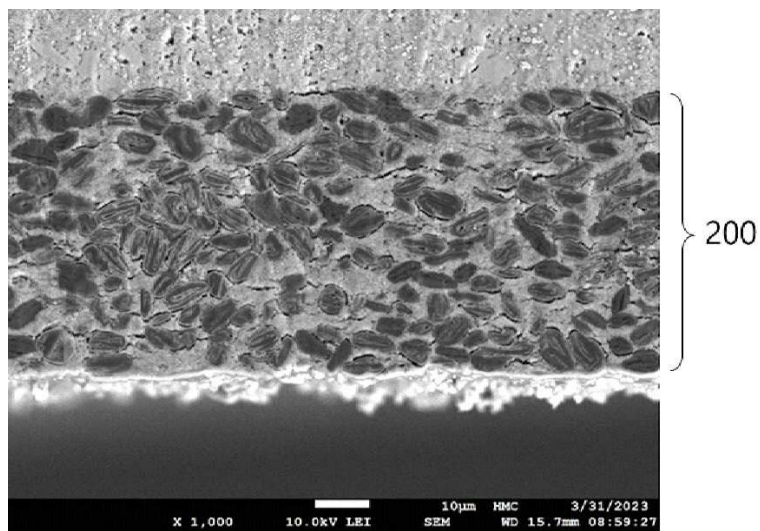
도면9a



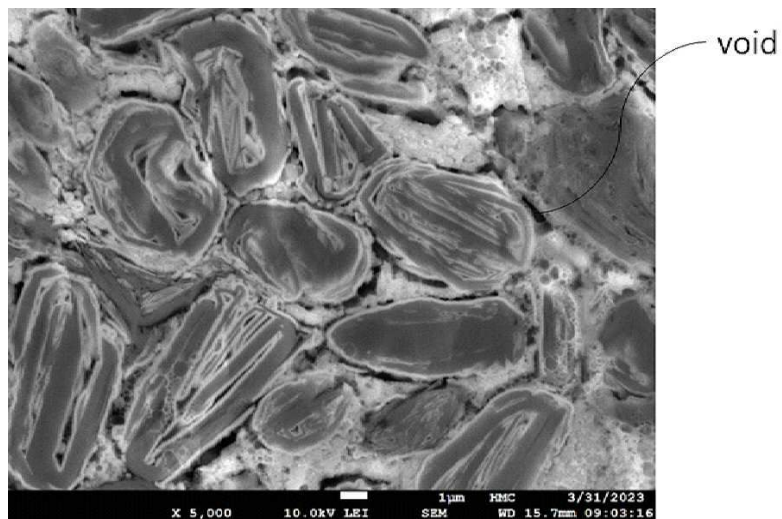
도면9b



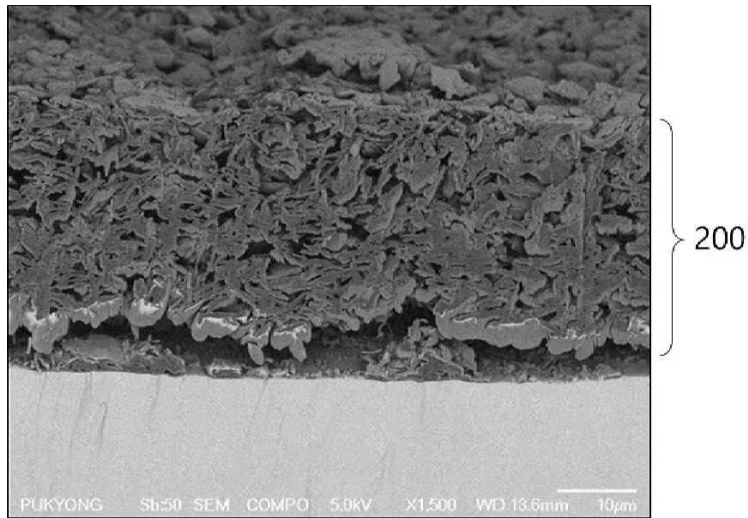
도면10a



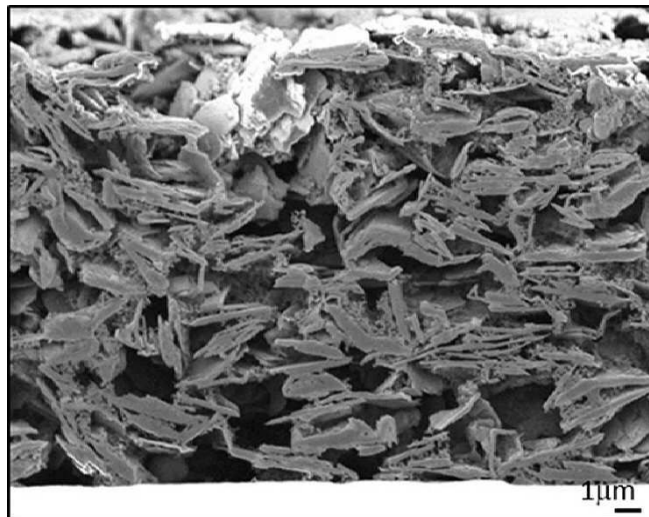
도면10b



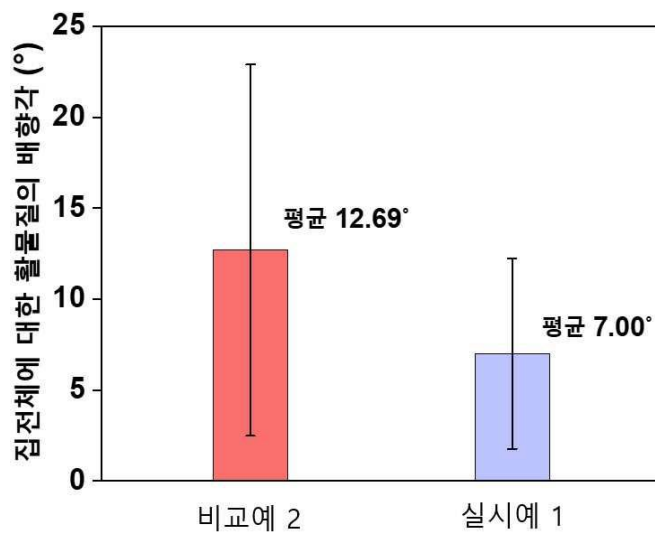
도면11a



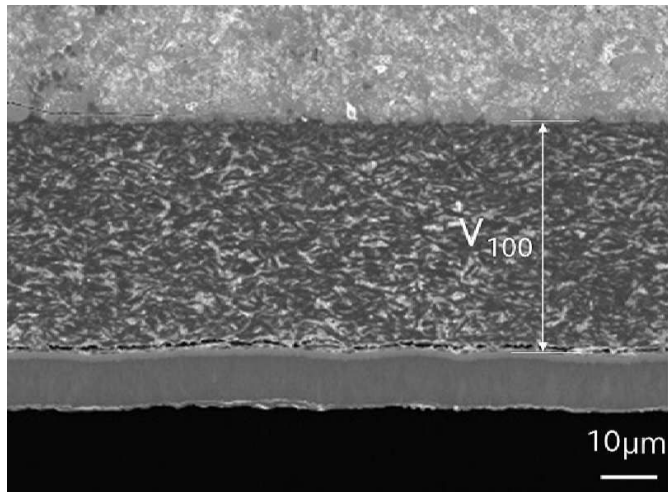
도면11b



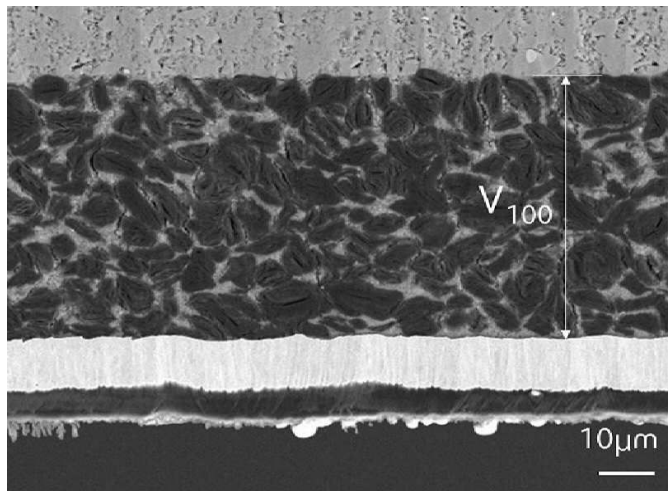
도면12



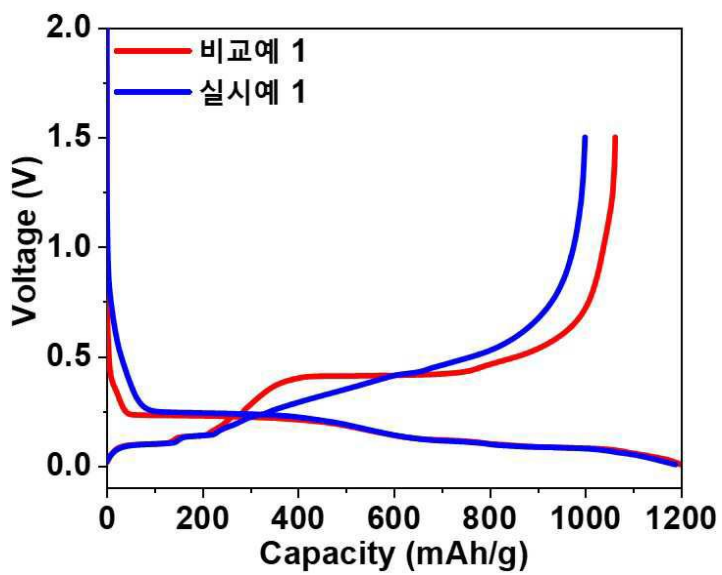
도면13



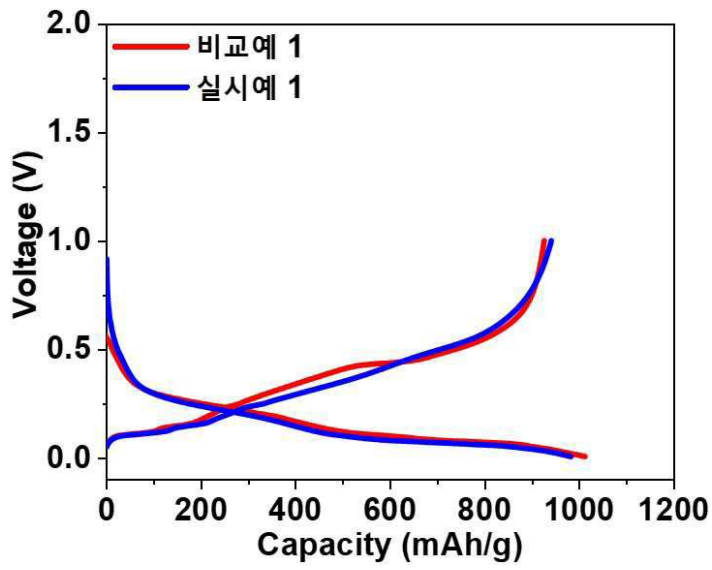
도면14



도면15



도면16



도면17

