

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0121738
(43) 공개일자 2022년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0024630

(22) 출원일자 2022년02월24일

심사청구일자 2022년02월24일

(30) 우선권주장

1020210025057 2021년02월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤우영

서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 401호(반포동, 서초그린빌라)

김병혁

충청북도 청주시 청원구 새터로23번길 30(우암동)

(74) 대리인

김연권

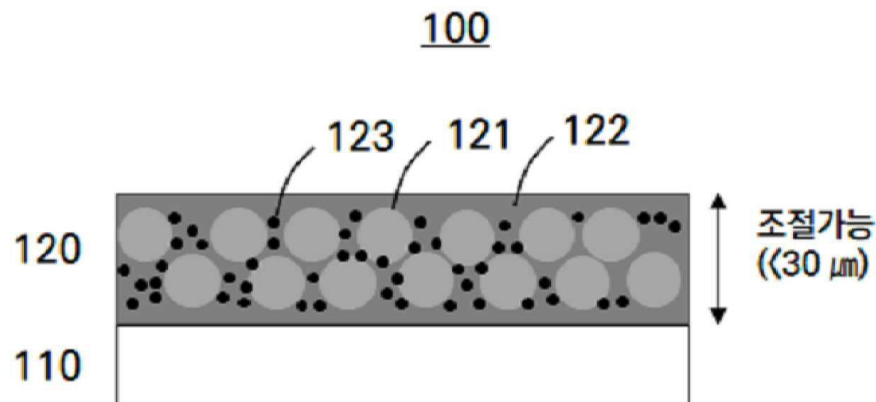
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 개시한다. 본 발명은 음극 집전체; 및 음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하고, 상기 음극층은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하며, 상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711144270
 과제번호 2020R1A2C1012838
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 리튬 금속을 직접 이용한 차세대 고용량 전고체 리튬이차전지 시스템 개발
 기 여 율 1/3
 과제수행기관명 고려대학교
 연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711126794
 과제번호 2017M3A9E2060430
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 바이오·의료기술개발(R&D)
 연구과제명 하이브리드 골지지체를 위한 응력기반 맞춤형 설계 및 금속분말 소재를 이용한 3D

프린팅 제작기술 개발

기 여 율 1/3
 과제수행기관명 고등기술연구원연구조합
 연구기간 2017.06.30 ~ 2022.06.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425154472
 과제번호 S3093231
 부처명 중소벤처기업부
 과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원
 연구사업명 산학연CollaboR&D(R&D)
 연구과제명 금속 증기 반응을 이용한 고효율 실리콘 산화물 음극재 사업화 기술 개발
 기 여 율 1/3
 과제수행기관명 주식회사 테라테크노스
 연구기간 2021.06.01 ~ 2022.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체; 및

음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하고,

상기 음극층은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하며,

상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전 고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 분말의 입자크기는 10 μm 내지 40 μm 인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이온성 세라믹은 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO), 리튬-인 황화물(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물(LGPS), 리튬 란타늄 탄탈륨 지르코네이트(LLZTO) 및 리튬 란타늄 티타네이트(LLTO) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiClO_4 , LiPF_6 , LiTNFSI , LiTFSI , LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특

징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리[(비닐리덴플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)], 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리우레탄(PU), 폴리프로필렌(PP), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(에틸렌 이민)(PEI), 폴리(에틸렌 설파이드)(PES), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리(에틸렌숙시네이트)(PESc), 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리설파이드, 실록산(Siloxane-based), 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로즈(CMC) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전도체는 케천 블랙(Ketjen Black; KB), 슈퍼 피(Super P), 탄소나노튜브(CNT), 흑연(graphite) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극.

청구항 9

리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하는 음극 슬러리를 제조하는 단계;

상기 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계는,

캐스팅 방법으로 상기 음극 집전체 상에 음극층이 형성되는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 슬러리는, 상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량% 인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법.

청구항 13

음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 형성되는 고체 전해질층을 포함하고,

상기 음극은,

음극 집전체; 및

음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하며,

상기 음극층은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하고,

상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 음극층은, 상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 리튬 포일(Li foil) 대신 리튬 분말(Li powder)를 전극으로 대체하여 고체 전해질과 음극의 접촉을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업 등이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안정성 이차전지에 대한 수요는 점차 증가되어 왔고, 특히 정밀 전기·전자 제품의 경박 단소화 및 휴대화 추세에 따라 이 분야의 안정성에 대한 문제가 제기되고 있다.

[0004] 이와 같은 요구를 크게 만족시키는 전지로 전고체전지(All Solid State Electrolyte Batteries)가 있다. 기존의 액체전해질을 고체전해질로 대체하여 폭발, 화재 등의 안정적인 문제를 해결할 수 있다. 또한 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0005] 이러한 장점이 있지만, 전고체전지의 경우 전해질과 전극, 특히 음극인 리튬포일 간의 접촉력이 약해 전지성능이 낮아지는 단점이 있다. 이 단점을 해결하기 위해 Li-Metal alloy, 3D-scaffoded solid electrolyte 등의 연구가 진행되고 있지만, 이러한 방법들은 높은 공정 온도(200℃이상)가 요구되는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1886592호, "리튬 이온 이차 전지의 음극용 분말, 및 그 제조 방법"
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0046693호, "음극 계면이 안정화된 전고체 전지"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 실시예는 리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체를 포함하는 복합리튬분말을 이용하여 음극을 형성함으로써 고체 전해질층과 음극 간의 접촉을 향상시켜 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공하고자 한다.
- [0009] 본 발명의 실시예는 상온에서 간단한 간단한 캐스팅 방법을 통해 리튬 분말을 이용하여 전고체 전지 음극을 제조하여 고체 전해질과 음극 간 접촉을 향상시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극은 음극 집전체; 및 음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하고, 상기 음극층은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하며, 상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함한다.
- [0012] 상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량%일 수 있다.
- [0013] 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%일 수 있다.
- [0014] 상기 리튬 분말의 입자크기는 10 μm 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0015] 상기 이온성 세라믹은 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO), 리튬-인 황화물(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물(LGPS), 리튬 란타늄 탄탈륨 지르코네이트(LLZTO) 및 리튬 란타늄 티타네이트(LLTO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 리튬염은 LiClO_4 , LiPF_6 , LiTFSI , LiTFSI , LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 전도성 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리[(비닐리덴플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)], 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리우레탄(PU), 폴리프로필렌(PP), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(에틸렌 이민)(PEI), 폴리(에틸렌 설파이드)(PES), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리(에틸렌술폰)(PESc), 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리설파이드, 실록산(Siloxane-based), 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로즈(CMC) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 전도체는 케천 블랙(Ketjen Black; KB), 슈퍼 피(Super P), 탄소나노튜브(CNT), 흑연(graphite) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하는 음극 슬러리를 제조하는 단계; 상기 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형

성하는 단계;를 포함하고, 상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함한다.

- [0020] 상기 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계는, 캐스팅 방법으로 상기 음극 집전체 상에 음극층이 형성될 수 있다.
- [0021] 상기 슬러리는, 상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량%일 수 있다.
- [0022] 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 형성되는 고체전해질층을 포함하고, 상기 음극은, 음극 집전체; 및 음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하며, 상기 음극층은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하고, 상기 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함한다.
- [0024] 상기 음극층은, 상기 리튬 분말, 상기 이온전도성 세라믹, 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 상기 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량%일 수 있다.
- [0025] 상기 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 상기 전도성 고분자와 상기 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량%일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 분말, 고체전해질 및 전도체를 포함하는 복합리튬분말을 이용하여 음극을 형성함으로써 고체전해질층과 음극 간의 접촉을 향상시켜 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 포일(foil) 대신 복합리튬분말을 사용하여 리튬(음극)의 양을 용이하게 조절할 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 포일보다 비표면적이 큰 리튬 분말을 사용하기 때문에 전지의 특성을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 상온에서 간단한 캐스팅 방법을 통해 리튬 분말을 이용하여 전고체전지 음극을 제조하여 고체전해질과 음극 간 접촉을 향상시켜 전지성능을 향상시킬 수 있는 전고체 전지용 복합리튬분말 음극 및 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 3a는 음극으로 구리 포일을 사용하는 전도체 전지를 도시한 개략도이고, 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지를 도시한 대략도이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 측정 이미지를 도시한 것이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 표면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이다.
- 도 6은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 고체전해질과의 계면 접촉을 확인하기 위한 단면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극

과 고체전해질과의 계면 접촉을 확인하기 위한 단면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이다.

도 8은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 임피던스 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 적용한 셀(cell)에 대한 임계 전류 밀도(critical current density)를 도시한 그래프이고, 도 10은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 적용한 셀(cell)에 대한 대칭 실험(symmetric test) 결과를 도시한 그래프이다.

도 11 및 도 12는 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극에 따른 LSV 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0036] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0037] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0038] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.
- [0039] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.
- [0040] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0041] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 도시한 단면도이다.
- [0044] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 음극 집전체(110) 및 음극 집전체(110) 상에 형성되는 음극층(120)을 포함하고, 음극층(120)은 리튬 분말(Li Powder; 121), 고체 전해질(122) 및 전도체

(123)를 포함하며, 고체 전해질(122)은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함한다.

- [0045] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 리튬 포일 대신에 리튬 분말(Li Powder; 121), 고체 전해질(122) 및 전도체(123)를 포함하는 복합리튬분말을 이용하여 복합리튬분말 음극(100)을 형성함으로써 고체전해질층과 음극 간의 접촉을 향상시켜 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 리튬 분말(121), 이온전도성 세라믹, 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 전도체(123)의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량% 일 수 있다.
- [0047] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 리튬 포일(foil) 대신 복합리튬분말을 사용하여 리튬(음극)의 양을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0048] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 음극 집전체(110)를 포함한다.
- [0049] 음극 집전체(110)은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 음극 집전체(110)는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 음극 집전체(110)는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 구체적으로는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등의 형태일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 음극 집전체(110) 상에 형성되는 음극층(120)을 포함한다.
- [0052] 먼저, 음극층(120)은 리튬 분말(Li Powder; 121)을 포함한다.
- [0053] 리튬 분말(121)은 리튬포일(Lithium foil) 대비 표면적이 증가해 전류의 국부화를 방지할 수 있으며, 이로 인해 리튬 금속 음극의 최대 단점인 수지상(dendrite) 성장을 억제하여 음극의 안정성을 높일 수 있다.
- [0054] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 리튬 포일보다 비표면적이 큰 리튬 분말을 사용함으로써 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0055] 한편, 리튬 포일(Lithium foil)을 100 μm 이하의 두께로 제조하는 것을 공정 한계상 어려운 일이며, 100 μm 이하 두께의 리튬 포일을 직접 음극으로 사용할 경우, 양극 용량 대비 과량의 리튬이 사용되고, 전지(battery) 구동 시에 리튬의 부피가 감소하게 되어 셀(cell) 전체의 접촉이 감소하며, 이로 인하여 전지 내지 전극 수명의 단축을 초래한다.
- [0056] 이에 비하여, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 복합리튬분말을 음극(100)으로 사용하며, 캐스팅(casting)의 공정을 통하여 적정량의 리튬을 음극에 사용하는 것이 가능하며, 얇은 두께의 전극 제작이 가능하고, 특히, 리튬양(두께)를 조절하여 전체적인 셀의 에너지 밀도를 높일 수 있다. 또한, 리튬 분말(121)을 다른 물질과 복합체를 형성하거나 기타 지지체를 이용하여 전극 제조하여, 이용하는 리튬의 양을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 음극의 부피가 감소하는 문제를 해소할 수 있다.
- [0057] 리튬 분말(121)의 입자크기는 10 μm 내지 40 μm 일 수 있고, 바람직하게는 20 μm 일 수 있으며, 리튬 분말(121)의 입자크기가 해당 범위를 벗어나면 혼합하는 전도성 고분자, 전도체(123)와의 입자크기 차이가 너무 커 공정 시 균일하게 혼합되지 않는 문제가 있다.
- [0058] 음극층(120)은 고체 전해질(122)을 포함하고, 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함하는 전도성 고분자를 포함한다.
- [0059] 또한, 리튬 분말(121)과 혼합하는 고체전해질(122)의 경우, 이온전도성 세라믹을 포함할 수 있고, 이온전도성 세라믹 계열의 고체전해질의 경우 이온전도도가 높은 장점이 있으나 리튬 분말과 혼합하여 전극화를 할 때 높은 경도로 인해 추가적인 바인더를 같이 혼합해 주거나 고온 고압의 처리가 필요하다.
- [0060] 리튬 분말(121)과 바인더를 혼합하는 경우, 이는 음극의 저항으로서 작용하여 전지 성능 저하의 큰 요인이 되며, 고온고압 공정은 추가적으로 소모되는 에너지와 비용이 커지는 문제가 있다.
- [0061] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 전도성 고분자와 리튬염(리튬염을 포함하는 전도성 고분자)을 리튬 분말(121)과 혼합함으로써, 추가적인 바인더 또는 고온고압의 공정이 필요 없

이 전극화를 할 수 있으며, 이온전도성 세라믹만 포함하는 세라믹 고체 전해질에 비해서도 충분한 이온전도도를 확보할 수 있다.

- [0062] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(100)은 전도성 고분자를 포함함으로써, 전극 내 리튬 이온의 확산을 도울 수 있다.
- [0063] 전도성 고분자가 리튬 입자와 입자 사이(공극)에 고르게 분포되어 리튬 이온이 전달될 수 있는 경로(path way) 역할을 하여 리튬이온 확산을 도울 수 있다.
- [0064] 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 전도성 고분자와 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량% 일 수 있고, 혼합비가 적절한 범위를 벗어나면 이온전도도와 전기전도도가 감소하는 문제가 있다.
- [0065] 이온성 세라믹은 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(LLZO), 리튬-인 황화물(LPS), 리튬-게르마늄-인 황화물(LGPS), 리튬 란타늄 탄탈륨 지르코네이트(LLZTO) 및 리튬 란타늄 티타네이트(LLTO) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0066] 리튬염은 LiClO_4 , LiPF_6 , LiTFSI , LiTFSI , LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0067] 전도성 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리[(비닐리덴플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)], 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리우레탄(PU), 폴리프로필렌(PP), 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO), 폴리(에틸렌 이민)(PEI), 폴리(에틸렌 설파이드)(PES), 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc), 폴리(에틸렌숙시네이트)(PESc), 폴리에스테르, 폴리아민, 폴리설파이드, 실록산(Siloxane-based), 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로즈(CMC) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0068] 음극층(120)은 전도체(123)를 포함하고, 전도체(123)는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 전도체(123)는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0069] 바람직하게는, 전도체(123)는 케첸 블랙(Ketjen Black; KB), 슈퍼 피(Super P), 탄소나노튜브(CNT), 흑연(graphite) 및 그래핀(graphene) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0070] 음극층(120)의 두께는 30 μm 내지 200 μm 일 수 있고, 음극층(120)의 두께가 적절한 범위를 벗어나면 혼합되는 전도성 고분자, 전도체(123)와의 입자크기 차이가 심해 공정 시 균일하게 혼합되지 않는 문제가 있다.
- [0072] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0073] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하는 음극 슬러리를 제조하는 단계(S110), 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계(S120)를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극과 동일한 구성 요소를 포함할 수 있으므로, 동일한 구성 요소에 대한 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0075] 먼저, 리튬 분말(Li Powder), 고체 전해질 및 전도체를 포함하는 음극 슬러리를 제조하는 단계(S110)를 진행한다.
- [0076] 고체 전해질은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함한다.
- [0077] 슬러리는 리튬 분말, 이온전도성 세라믹, 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량% 수 있다.

- [0078] 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 전도성 고분자와 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량% 수 있다.
- [0079] 슬러리는 선택적으로, 용매를 더 포함할 수 있고, 용매는 특별히 제한되지 않고, 당분야에 사용되는 용매가 제한없이 사용될 수 있다.
- [0080] 마지막으로, 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계(S120)를 진행한다.
- [0081] 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계(S120)는 캐스팅 방법, 파우더 도포(power coating) 방법, 스핀 코팅(spin coating) 또는 에어로졸 증착(aerosol deposition)이 사용될 수 있으나, 바람직하게는, 음극 슬러리를 음극 집전체에 코팅하여 음극층을 형성하는 단계(S120)는 캐스팅 방법으로 음극 집전체 상에 음극층이 형성될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 캐스팅 방법은 테이프 캐스팅 방법일 수 있다.
- [0082] 통상의 접착용 테이프에 복합리튬분말(리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체)을 촘촘히 배치하여 부착한 후 복합리튬분말(리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체)가 부착된 접착용 테이프를 음극 집전체 상에 배치시킨 다음, 복합리튬분말(리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체)가 부착된 접착용 테이프를 프레싱한다. 이로써, 복합리튬분말(리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체)의 일부분이 음극 집전체에 매립될 수 있다.
- [0083] 프레싱 후에는 접착용 테이프를 제거해야 하는데, 이 경우, 접착용 테이프는 300℃ 내지 500℃의 온도에서 열처리하거나 혹은 접착용 테이프를 용해시키는 용매로 녹여서 제거할 수 있다. 이때, 열처리 온도가 상기한 범위를 벗어나면, 접착용 테이프의 제거가 불충분하거나 복합리튬분말(리튬 분말, 고체 전해질 및 전도체)의 손상을 초래할 수 있으므로 주의해야 한다.
- [0084] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 상온에서 간단한 간단한 캐스팅 방법을 통해 리튬 분말을 이용하여 전고체전지 음극을 제조하여 고체전해질과 음극 간 접촉을 향상시켜 전지성능을 향상시킬 수 있다.
- [0085] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 캐스팅 방법으로 제조하며 리튬 양의 조절을 통하여 전극(음극)의 두께를 조절할 수 있으며, 이를 통하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0086] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 제조 방법은 캐스팅하는 단계(S120) 이후 진공 건조하는 단계(S130)를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 진공 건조하는 단계(S130)는 70℃ 내지 90℃에서, 12 시간(h) 내지 36 시간(h) 수행될 수 있다.
- [0088] 진공 건조하는 단계(S130)가 전술한 공정 조건을 벗어나면 복합리튬분말들과 음극 집전체가 떨어져 일정한 전기적 접촉이 일어나지 않아 저항으로 작용하여 전지의 성능을 저하되는 문제가 있다.
- [0090] 도 3a는 음극으로 구리 포일을 사용하는 전도체 전지를 도시한 개략도이고, 도 3b는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지를 도시한 대략도이다.
- [0091] 먼저 도 3b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 음극(210), 양극(230) 및 음극(210)과 양극(230) 사이에 형성되는 고체전해질층(220)을 포함한다.
- [0092] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)에 포함되는 음극(210)은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 포함할 수 있다.
- [0093] 음극(210)은 음극 집전체 및 음극 집전체 상에 형성되는 음극층을 포함하며, 음극층은 리튬 분말(211), 고체 전해질(212) 및 전도체(213)를 포함하고, 고체 전해질(212)은 이온전도성 세라믹 및 리튬염을 포함한다.
- [0094] 리튬 분말, 이온전도성 세라믹, 리튬염을 포함하는 전도성 고분자 및 전도체의 혼합비는 40 중량% : 40 중량% : 10 중량% : 10 중량% 내지 40 중량% : 20 중량% : 20 중량% : 20 중량% 일 수 있다.
- [0095] 리튬염을 포함하는 전도성 고분자는 전도성 고분자와 리튬염의 혼합비가 8 중량% : 1 중량% 내지 36 중량% : 1 중량% 수 있다.
- [0096] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지는 양극(230)을 포함한다.
- [0097] 양극(230)은 양극 집전체 상에 양극활물질 및 선택적으로 바인더, 전도체 및 용매 등을 포함하는 양극활물질 슬

러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

- [0098] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0099] 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0100] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z_1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p+q+r_1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_1+q_1+r_2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p_2 , q_2 , r_3 및 s_2 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0101] 바인더는 활물질과 전도체 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 바인더는 폴리비닐리덴폴루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0102] 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다.
- [0103] 바람직하게는, 양극(230)은 황(S), LVO 또는 공기(O_2)을 포함할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 고체전해질층(220)을 포함한다.
- [0105] 고체전해질층(220)은 음극(210) 과 양극(230) 사이에 개재되어 전고체 전지(200)의 충방전에 따른 리튬이온의 이동을 전달하는 전달체이다. 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 종래의 리튬 이차전지의 액체전해질 대신 고체전해질을 사용함으로써 고용량 및 장수명 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0106] 고체전해질층(220)은 리튬 이온의 전도성을 가지고 있으면 황화물계, 산화물계, 고분자계 고체전해질 모두 사용할 수 있다. 산화물계 또는 입자 형태를 띄는 고분자계 고체전해질에 적용하는 것이 바람직하다. 고체 전해질층(220)에 포함되는 고체 전해질은 음극(210)에서 사용한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0107] 황화물계 고체전해질은 황 원자(S)를 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것이 바람직하다. 황화물계 고체전해질은, 원소로서 적어도 Li, S 및 P를 함유하고, 리튬 이온 전도성을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 목적 또는 경우에 따라, Li, S 및 P 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다.
- [0108] 황화물계 고체전해질은 산소 원자(O)를 함유하고, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을

가지며, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

- [0109] 고분자계 고체전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질 이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.
- [0110] 바람직하게는, 고체전해질층(220)은 LLZO, LGPS, LPS 및 LLZTO 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0111] 이하에서는, 구리 포일을 사용하는 종래의 전고체 전지(10)와 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)를 비교하여 설명하기로 한다.
- [0112] 음극으로 구리 포일을 사용하는 전도체 전지(10, 도 3a 참조)는 음극(10), 양극(30) 및 음극(10)과 양극(30) 사이에 형성되는 고체전해질층(20)을 포함할 수 있고, 음극(10)으로 리튬 포일(foil)을 니켈 폼, 구리 포일 등의 기재에 압착하여 사용한다. 그러나, 리튬 포일은 200 μm 이하로 성형하기 어려워, 과량의 리튬을 이용하게 된다.
- [0113] 또한, 충방전 과정이 반복됨에 따라 불균일하고 높은 전류 밀도로 인하여 리튬금속 표면에 바늘 형태로 덴드라이트(dendrite)가 성장하며, 이로 인해 dead 리튬이 발생하는 문제점이 있다. 이는 용량과 효율의 감소를 야기하고, 지속적인 전해질과의 반응으로 Solid Electrolyte Interface(SEI)의 생성으로 전해질이 고갈되는 문제점을 야기한다. 나아가, 전고체 전지(10)의 충방전 사이클을 단축, 전극 간의 단락을 발생시키는 원인으로 작용하여, 발화 등의 안정성 문제까지 발생할 수 있다.
- [0114] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 음극(210)으로 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 사용함으로써 음극(210)에 포함되는 리튬의 양을 조절할 수 있고, 비표면적이 큰 리튬 분말(211)을 사용함으로써 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0115] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 음극(210)으로서, 리튬 포일(Li foil) 대신 리튬 분말(211)을 사용함으로써, 리튬(음극)의 양을 조절할 수 있으며, 이로 인하여 전극의 두께를 감소시킬 수 있으며, 리튬 분말(211)을 통한 고체전해질(212) 및 고체전해질층(220)과의 3차원 접촉을 가능하게 함으로써 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0116] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지(200)는 리튬 분말(211)을 이용하여 복합리튬분말 음극으로 형성시키기 때문에 고체전해질층(220)과 음극(210) 간의 접촉을 향상시켜, 전고체 전지(200)의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0117] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0119] 실시예

- [0120] 리튬분말(Li powder)($\sim 20 \mu\text{m}$), Ta가 도핑된 LLZO(Lithium lanthanum zirconium oxide)(LLZTO; $\text{Li}_6.4\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$), PEO-LiClO₄(Poly(ethyleneoxide)-Lithium perchlorate), KB(Ketchen Black)을 준비하며, PEO의 분자량(Mw)은 100,000이며, PEO-LiClO₄의 EO(ethyleneoxide)와 Li의 몰비(molar ratio)는 16 : 1이다.
- [0121] 준비된 재료를 리튬분말 : LLZTO : PEO-LiClO₄ : KB = 4 : 2 : 2 : 2의 중량(wt) 비율로 DMSO 용액에 용해시켜 슬러리를 제조한다.
- [0122] 제조된 슬러리를 구리 포일(Cu foil)에 테이프 캐스팅(casting)하여 30 μm 두께의 전극을 제조하며, 이후, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간(h) 진공 건조하여 복합리튬분말 음극을 제조한다.

[0124] 비교예

- [0125] 리튬 분말이 아닌 리튬 포일(Li Foil)을 이용하여 200 μm 두께의 전극을 상기 실시예와 동일방법으로 제조하였다.
- [0127] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 단면 주사 전자 현미경(SEM) 측정 이미지

를 도시한 것이고, 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 표면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이다.

[0128] 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극은 캐스팅 방법으로 제조되어 음극의 두께(리튬양)를 조절하여 두께 $\sim 30 \mu\text{m}$ 까지 제조 가능한 것을 알 수 있다. 특히, 구리 포일을 사용하는 음극 대비하여 얇은 두께를 가지는 전극을 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0130] 도 6은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 고체전해질과의 계면 접촉을 확인하기 위한 단면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이고, 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극과 고체전해질과의 계면 접촉을 확인하기 위한 단면 주사 전자 현미경 측정 이미지를 도시한 것이며, 도 8은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 임피던스 결과를 도시한 그래프이다.

[0131] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 고체전해질과의 계면 접촉이 저하되는 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극과 고체전해질과의 계면 접촉이 향상된 것을 확인 할 수 있다.

[0132] 특히, 도 8을 참조하면, 임피던스는 $100 \sim 10,000 \text{ Hz}$ 영역 내에서 측정하였고, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 경우 계면저항이 400Ω 으로 측정되었으며, 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극의 경우 계면저항이 700Ω 으로 측정되었는 바, 고체전해질과 복합리튬분말 음극의 계면접촉이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0134] 도 9는 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 적용한 셀(cell)에 대한 임계 전류 밀도(critical current density)를 도시한 그래프이고, 도 10은 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극을 적용한 셀(cell)에 대한 대칭 실험(symmetric test) 결과를 도시한 그래프이다.

[0135] 도 9를 참조하면, 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극(Li Foil' or 'Foil')은 1.0 mA/cm^2 의 주사속도에서 불안정한 전기화학적 특성을 보이는 반면, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(Li Powder' or 'Powder')의 경우 우수한 전기화학적 성능을 보이는 것을 알 수 있다.

[0136] 도 10을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극(Li Powder' or 'Powder')의 경우, 250 시간 이상에서도 우수한 전기화학적 성능을 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이에 비하여, 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극(Li Foil' or 'Foil')의 경우 75 시간(h) 경과 후 쇼트(short-circuit)가 발생되는 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 11 및 도 12는 비교예에 따른 전고체 전지용 리튬 포일 음극과 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극에 따른 LSV 결과를 도시한 그래프이다.

[0139] LSV 측정은 symmetric test로 진행하였으며, 도 4에서의 'Li Powder'는 실시예 상의 복합리튬분말 전극을 양쪽 전극으로 이용하였으며, 'Li Foil'는 비교예 상의 리튬포일 전극을 양쪽 전극으로 이용하였으며, 'Li Powder' 및 'Li Foil'은 전해질로서 고체전해질(LLZTO : $\text{PEO-LiClO}_4 = 1 : 1$ (molar ratio))을 이용하였다.

[0140] 도 11 및 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전고체 전지용 복합리튬분말 음극의 경우 반응면적이 약 1.5 내지 3배 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0142] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

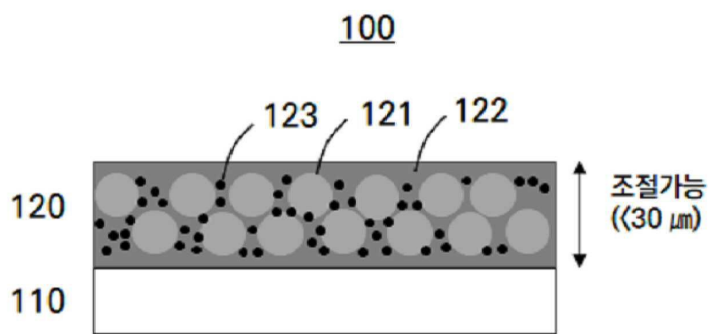
부호의 설명

[0144]

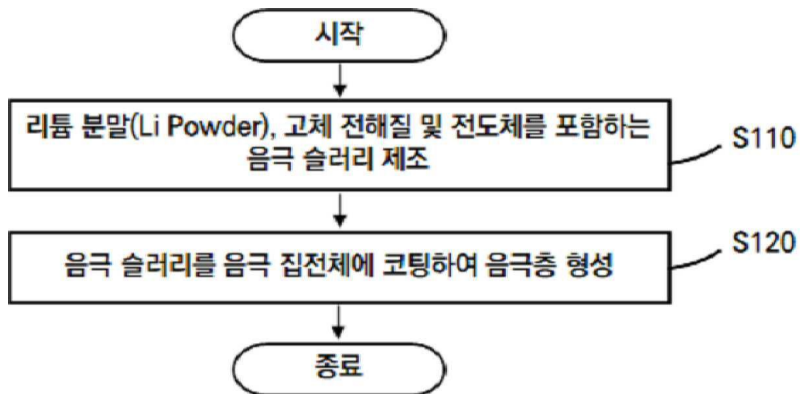
110: 음극 집전체	120: 음극층
121, 211: 리튬 분말	122, 212: 고체 전해질
123, 213: 전도체	10, 200: 전고체 전지
10, 210: 음극	20, 220: 고체 전해질
30, 230: 양극	

도면

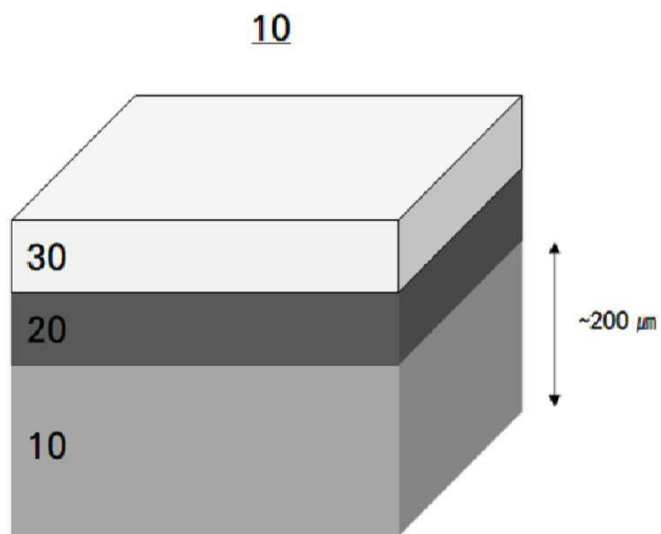
도면1



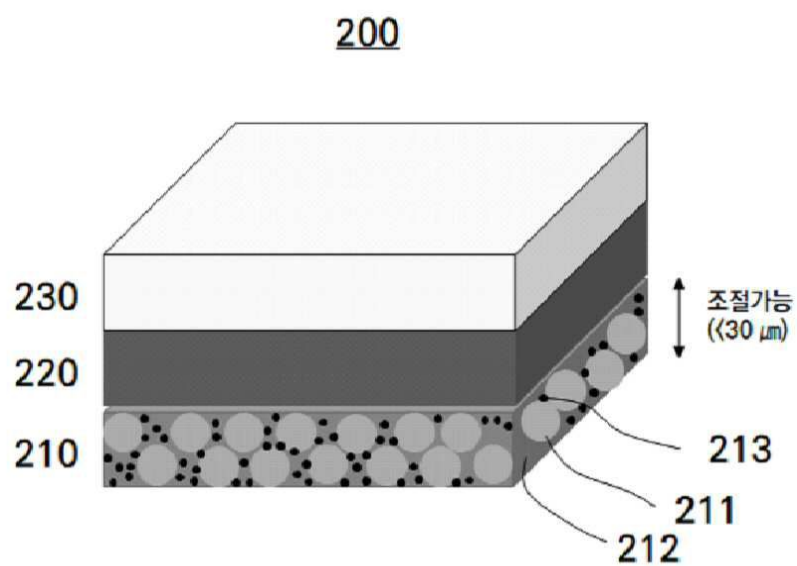
도면2



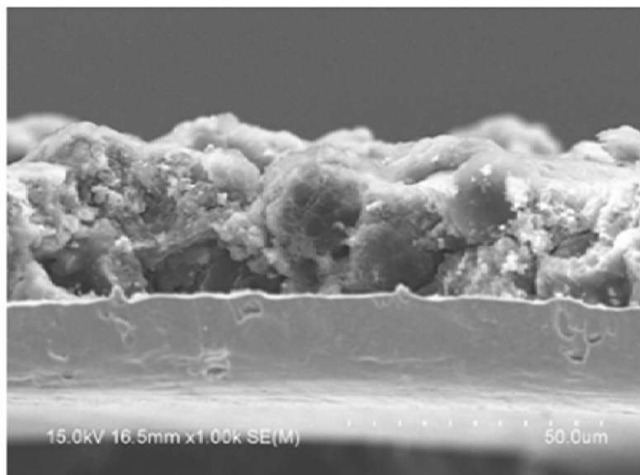
도면3a



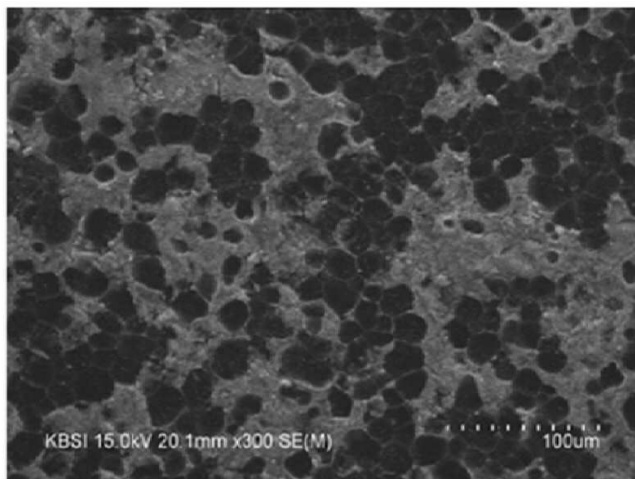
도면3b



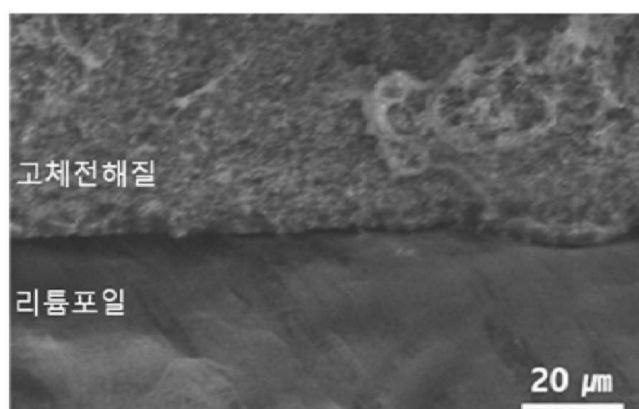
도면4



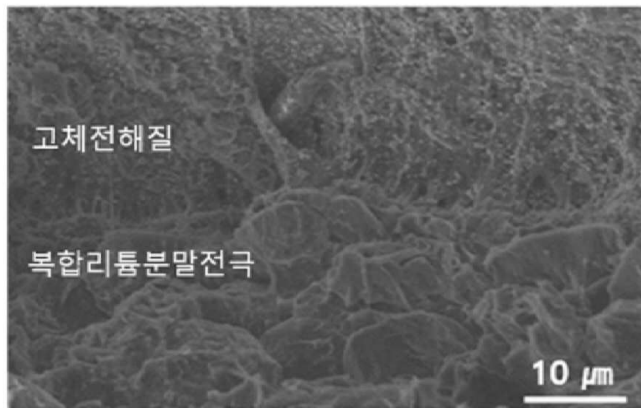
도면5



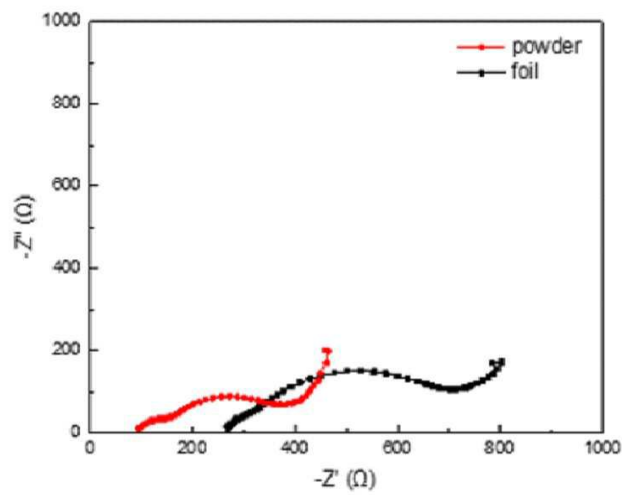
도면6



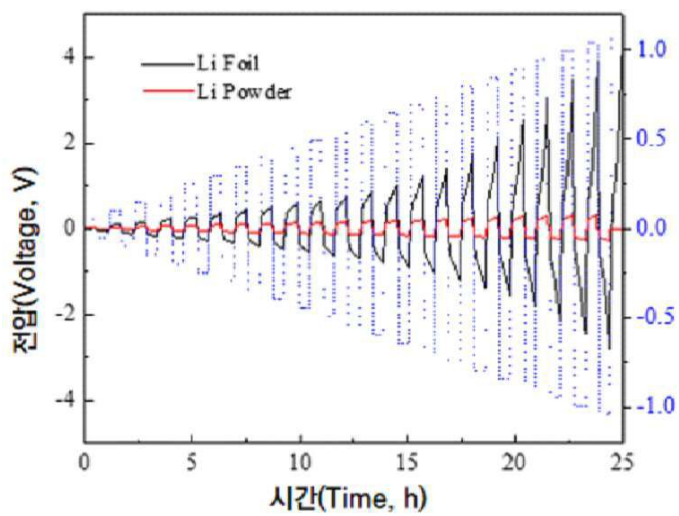
도면7



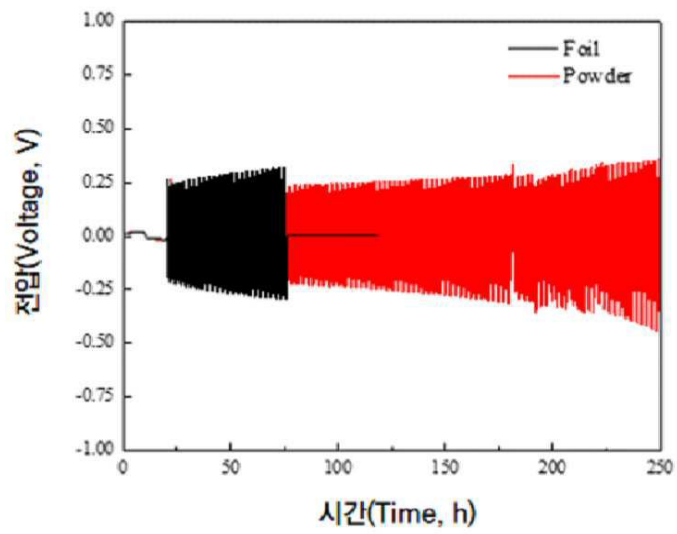
도면8



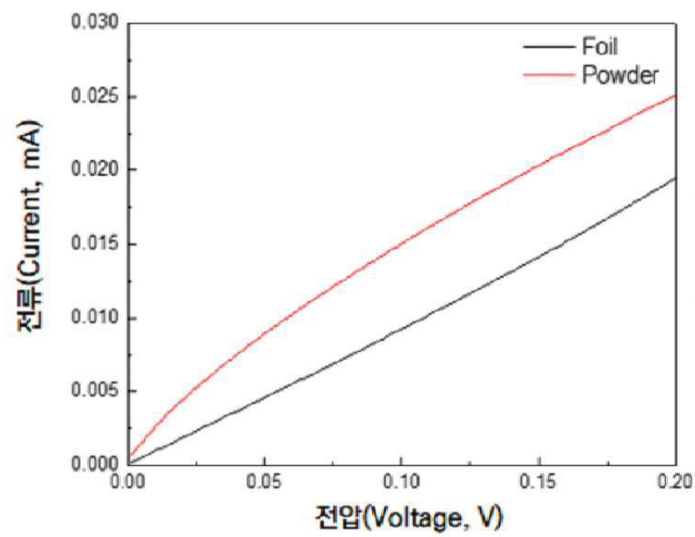
도면9



도면10



도면11



도면12

