



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0058968
(43) 공개일자 2025년05월02일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/431</i> (2021.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0585</i> (2010.01) <i>H01M 4/505</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/525</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/431</i> (2023.08)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0142749
 (22) 출원일자 2023년10월24일
 심사청구일자 2023년10월24일</p> | <p>(71) 출원인
 경상국립대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 성재경
 경상남도 진주시 진주대로 501
 고민석
 경상남도 진주시 개양로 112</p> <p>(74) 대리인
 김종석</p> |
|--|--|

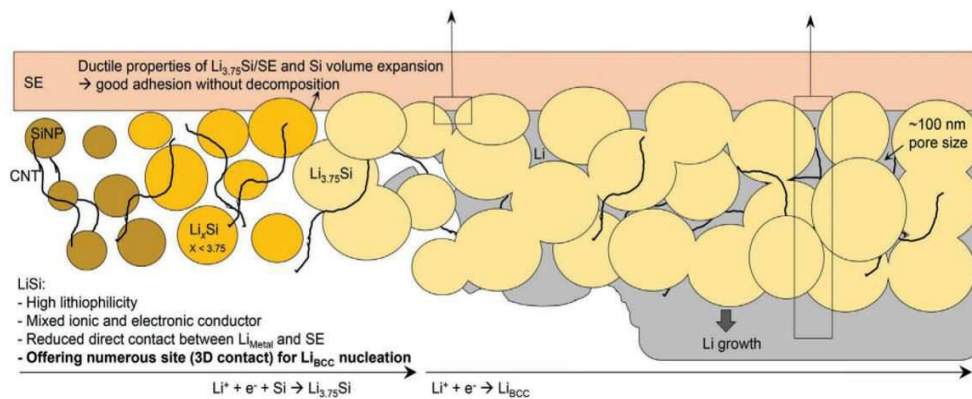
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 전고체 배터리를 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 전고체 전지용 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 고체 전해질과 리튬 음극 사이 계면에서 3D 구조체의 역할을 하며 동시에 초기 리튬 원자핵의 형성 및 이온과 전자의 장거리 수송 역할을 하여 리튬 증착 및 박리를 안정적으로 조절하는 리튬 금속 전고체 전지용 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356236
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율	1/3
과제수행기관명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711197289
과제번호	00241916
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고밀도/고안정성 전고체 전지를 위한 고용량 복합 음극재 연구 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상국립대학교 산학협력단
연구기간	2023.06.01 ~ 2024.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370630
과제번호	LINC3.0-2023-11
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원
연구과제명	3단계산학연협력선도대학육성사업(LINC3.0)(0.5)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 실리사이드(Li_xSi); 및

탄소나노튜브(carbon nanotube);를 포함하는 나노 다공성 혼합 이온 전자 전도체이며,
상기 x 값은 1.0 내지 4.4인, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막은,

3차원(3D) 개방 다공성 구조인 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막은,

상기 중간막 100 중량부 대비 상기 리튬 실리사이드 70 내지 99.9 중량부 및 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막은,

두께가 0.1 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막은,

내부 기공 크기가 0.1 내지 10,000 nm인 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막은,

중간막 부피 100 % 대비 기공도가 1 내지 50 %인 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬

실리사이드 중간막.

청구항 7

양극층;

리튬 음극재를 포함하는 음극층;

초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 중간층; 및

고체 전해질;을 포함하며,

상기 중간층은 상기 음극층과 상기 고체 전해질 사이에 위치하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 양극층은,

$\text{LiNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 를 포함하며,

상기 w 값은 0.6 내지 1.0이며,

상기 x 값은 0.05 내지 0.2이며,

상기 z 값은 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

황화물계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 리튬 전고체 전지는,

195 내지 215 mAh/g의 높은 초기 비용량을 나타내는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 리튬 전고체 배터리는,

90 내지 99 %의 초기 쿨롱 효율 및 85 내지 95 %의 용량 유지율을 나타내는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 12

제 7항에 있어서,

상기 리튬 전고체 배터리는,

4 내지 6 C-rate에서 72 내지 80 %의 충방전률을 나타내는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리.

청구항 13

극판 상에 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계;

고체 전해질을 1차 가압하는 단계;

상기 가압된 고체 전해질의 단면에 상기 제조된 중간막을 맞게 위치시키는 단계;

상기 고체 전해질의 상기 단면의 반대면에 양극재를 분포시키는 단계;

상기 중간막 및 상기 양극재가 분포된 상기 고체 전해질을 2차 가압하는 단계;

상기 2차 가압된 중간막의 집전체를 제거하는 단계;

상기 집전체가 제거된 중간막 상에 리튬 음극재를 삽입한 후 3차 가압하는 단계;를 포함하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계는,

리튬 실리사이드 및 탄소나노튜브를 증류수와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 극판 상에 0.1 내지 50 μm 두께로 분포시키는 단계; 및

상기 슬러리가 분포된 극판을 90 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 8시간 동안 건조시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 슬러리를 제조하는 단계는,

상기 슬러리 100 중량부 대비 상기 리튬 실리사이드 70 내지 99.9 중량부 및 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 30 중량부를 증류수와 함께 혼합하는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 1차 가압하는 단계는,

10 내지 250 MPa로 가압하는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체

배터리 제조방법.

청구항 17

제 13항에 있어서,

상기 양극재는,

상기 양극재 100 중량부 대비 양극재 활물질 60 내지 90 중량부 및 도전제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 혼합 양극재인 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

청구항 18

제 13항에 있어서,

상기 2차 가압하는 단계는,

10 내지 800 MPa로 가압하는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

청구항 19

제 13항에 있어서,

상기 3차 가압하는 단계는,

10 내지 250 MPa로 가압하는 것을 특징으로 하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 고체 전해질과 리튬 음극 사이 계면에서 3D 구조체의 역할을 하며 동시에 초기 리튬 원자핵의 형성 및 이온과 전자의 장거리 수송 역할을 하여 리튬 증착 및 박리를 안정적으로 조절하는 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지의 안정성 및 에너지 밀도 향상에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다. 이에, 종래의 리튬 이온 배터리(Lithium Ion Batteries, LIB)의 음극으로 사용되는 흑연의 낮은 이론 용량을 극복하기 위해 3860 mAh/g라는 높은 이론 용량 및 표준 수소 전극 대비 -3.04 V의 낮은 환원 전위를 나타내는 체심 입방 결정상의 리튬 금속(Li_{BCC}) 음극재가 주목받고 있다.

[0004] 그러나 충방전 과정에서 발생하는 리튬 음극재의 불규칙한 수지상 형태의 성장은 전해액과 반응하지 않아 분리막을 관통하여 단락(short-circuiting)을 일으킬 수 있으며, 이로 인해 배터리의 수명이 급격하게 저하되거나 화재 및 폭발이 발생할 수 있다. 이러한 문제는 휘발성 및 가연성이 있는 액체 전해질에서 안전 문제를 악화시키는 원인이 될 수 있다.

[0005] 이와 같은 안정성 문제를 해결하기 위한 차세대 배터리로 주목받고 있는 전고체 배터리에 사용될 수 있는 다양한 고체 전해질(Solid Electrolyte, SE) 중에서 황화물 기반의 고체 전해질은 10^{-2} 내지 10^{-4} S/cm의 높은 이온

전도도와 대규모로 밀집된 전극을 제조할 수 있는 기계적 연성을 나타낸다.

[0006] 그러나 리튬 이온 전도성을 나타내는 아지로드ایت(Argyrodite) 구조의 고체 전해질은 열역학적으로 Li_{BCC} 와의 인터페이스(Interface)에서 환원 분해 부반응이 나타나는데 이는 전체 전지의 쿨롱 효율을 감소시킨다. 또한, 상기 부반응으로 인해 낮은 전위에서 Li_2S , Li_3P 및 LiCl 과 같은 일련의 부산물을 형성하는데, 이러한 분해 생성물의 체적 변화로 인터페이스 영역이 제어할 수 없을 정도로 임피던스를 크게 증가시키는 문제가 발생한다.

[0007] 상기와 같은 문제로 인해, 전고체 배터리 수명을 저해하는 리튬 금속 음극재의 불균일 성장과 부반응성을 효과적으로 억제하여 성능을 개선한 전고체 배터리에 대한 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 전고체 배터리 수명을 저해하는 리튬 음극재의 불균일 성장과 부반응성을 효과적으로 억제하여 성능을 획기적으로 개선하기 위한 리튬 금속 전고체 배터리를 포함하는 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 고체 전해질과 리튬 음극 사이 계면에서 3D 구조체의 역할을 하며 초기 리튬 원자의 형성 및 이온과 전자의 장거리 수송 역할을 하여 리튬 증착 및 박리를 안정적으로 조절하는 리튬 금속 전고체 배터리를 포함하는 리튬 실리사이드 중간막을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 리튬 음극재를 포함하는 대용량 전극의 안정성 및 수명 특성을 극대화한 전고체 배터리 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속 전고체 배터리를 포함하는 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 그의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은, 리튬 실리사이드(Li_xSi); 및 탄소나노튜브(carbon nanotube);를 포함하는 나노 다공성 혼합 이온 전자 전도체이며, 상기 x 값은 1.0 내지 4.4인, 리튬 금속 전고체 배터리를 포함하는 리튬 실리사이드 중간막을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 3차원(3D) 개방 다공성 구조인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 상기 중간막 100 중량부 대비 상기 리튬실리사이드 70 내지 99.9 중량부 및 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 두께가 0.1 내지 50 μm 인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 내부 기공 크기가 0.1 내지 10,000 nm인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 중간막 부피 100% 대비 기공도가 1 내지 50 %인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명은, 양극층; 리튬 음극재를 포함하는 음극층; 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 중간층; 및 고체 전해질;을 포함하며, 상기 중간층은 상기 음극층과 상기 고체 전해질 사이에 위치하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리를 제공한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 양극층은, $\text{LiNi}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ 를 포함하며, 상기 w 값은 0.6 내지 1.0이며, 상기 x 값은 0.05

내지 0.2이며, 상기 z 값은 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 한다.

- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 195 내지 215 mAh/g의 높은 초기 비용량을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 90 내지 99 %의 초기 쿨롱 효율 및 85 내지 95 %의 용량 유지율을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 4 내지 6 C-rate에서 72 내지 80 %의 충방전율을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명은, 극판 상에 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계; 고체 전해질을 1차 가압하는 단계; 상기 가압된 고체 전해질의 단면에 상기 제조된 중간막을 맞닿게 위치시키는 단계; 상기 고체 전해질의 상기 단면의 반대면에 양극재를 분포시키는 단계; 상기 중간막 및 상기 양극재가 분포된 상기 고체 전해질을 2차 가압하는 단계; 상기 2차 가압된 중간막의 집전체를 제거하는 단계; 상기 집전체가 제거된 중간막 상에 리튬 금속 음극재를 삽입한 후 3차 가압하는 단계;를 포함하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계는, 리튬 실리사이드 및 탄소나노튜브를 증류수와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 극판 상에 5 내지 20 μm 두께로 분포시키는 단계; 및 상기 슬러리가 분포된 극판을 90 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 8시간 동안 건조시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 슬러리를 제조하는 단계는, 상기 슬러리 100 중량부 대비 상기 리튬 실리사이드 70 내지 99.9 중량부 및 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 30 중량부를 증류수와 함께 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 1차 가압하는 단계는, 10 내지 250 MPa로 가압하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 양극재는, 상기 양극재 100 중량부 대비 양극재 활물질 60 내지 90 중량부 및 도전재 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 혼합 양극재인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 2차 가압하는 단계는, 10 내지 800 MPa로 가압하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 3차 가압하는 단계는, 10 내지 250 MPa로 가압하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0035] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 전고체 배터리 수명을 저해하는 리튬 음극재의 불균일 성장과 부반응을 효과적으로 억제하여 성능을 획기적으로 개선하기 위한 리튬 금속 전고체 배터리를 초박형 리튬 실리사이드 중간막, 이를 포함하는 전고체 배터리 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 고체 전해질과 리튬 음극 사이 계면에서 3D 구조체의 역할을 하며 초기 리튬 원자의 형성 및 이온과 전자의 장거리 수송 역할을 하여 리튬 증착 및 박리를 안정적으로 조절하는 리튬 금속 전고체 배터리를 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 가격이 저렴한 실리콘을 이용한 합금 소재로 배터리의 안정성, 저가격 및 고에너지 밀도화가 가능한 리튬 금속 전고체 배터리를 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 제공할 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명은 리튬 음극재의 불안정성을 최소화하고 높은 안정성 및 수명 특성을 극대화한 리튬 금속 전고체 배터리 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명은 리튬 음극재의 안정성을 높이기 위해 사용되었던 귀금속 물질을 대체하여 경제성을 높일 수 있는 리튬 금속 전고체 배터리를 제공할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 두꺼운 보호층의 사용으로 인해 배터리의 에너지 밀도가 낮아지는 문제점을 해결할 수 있는 리튬 금속 전고체 배터리를 초박형 리튬 실리사이드 중간막 및 이를 포함하는 전고체 배터리를 제공할 수 있다.

- [0041] 또한, 본 발명은 높은 초기 비용량, 높은 초기 쿨롱 효율 및 용량 유지율, 우수한 속도 능력을 나타내는 리튬 금속 전고체 배터리 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명은 우수한 특성으로 기존 대비 향상된 주행거리를 갖고 안전한 전기자동차 구현 및 고용량 에너지 저장 시스템에 적용이 가능한 리튬 금속 전고체 배터리 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 개략적으로 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 a) Sn에 대한 변형 메커니즘 b) 다공성 초박형 리튬 실리사이드 중간막 구조를 나타내는 개략도 및 c) 다공성 초박형 리튬 실리사이드 중간막의 인터페이스에서의 Li_{BCC} 증착 메커니즘을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 전극의 제조 과정을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 리튬 실리사이드 중간층이 삽입된 전고체 완전 셀(Full-Cell)을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 중간층이 삽입된 전고체 완전 셀에서 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 중간층 전극의 전압 프로파일과 리튬화 동안의 형태 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 a), b) SiNP-CNT 단면의 SEM 측정 사진, c) 65 MPa 스택 압력 및 5 mV 컷오프 전압에서 충전 공정 후 얻어진 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT층 단면의 SEM 측정 사진, d) 65 MPa 스택 압력 하에서 생성된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT층 평면의 SEM 측정 사진, e) $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT층 단면의 SEM 측정 사진 및 f) 5 MPa 스택 압력 하에서 생성된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT층 평면의 SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 SiNP-CNT 및 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT의 공극물을 나타내는 도면이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 첫 번째 주기에서 실시예 및 비교예에서 제조된 반쪽 셀(Half-Cell)의 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조된 반쪽 셀의 고체 전해질 표면의 XRD 분석 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조된 반쪽 셀의 면적 용량 및 초기 쿨롱 효율을 나타내는 도면이다.
- 도 11은 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 반쪽 셀의 a), b) Li 증착 후 단면의 SEM 측정 사진, f) EDS 매핑 및 g), h) Li 스트리핑 후 고체 전해질에서 분리된 극판의 SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 12는 본 발명에 따른 비교예에서 제조된 반쪽 셀의 a), b) Li 증착 후 단면의 SEM 측정 사진, f) EDS 매핑 및 g), h) Li 스트리핑 후 고체 전해질에서 분리된 극판의 SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 13은 본 발명에 따른 a) 중간층을 포함하지 않는 비교예에서 제조된 반쪽 셀의 순환 성능 및 b) 중간층을 포함하는 실시예 및 비교예에서 제조된 반쪽 셀의 순환 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 14는 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 반쪽 셀의 면적 용량 유지 성능 및 쿨롱 효율을 나타내는 도면이다.
- 도 15는 본 발명에 따른 Li_{BCC} 과 접촉한 실리콘 입자의 in situ SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 16은 본 발명에 따른 a) 실시예에서 제조된 완전 셀의 중간층 단면의 SEM 측정 사진 및 EDS 매핑 및 b) 비교예에서 제조된 완전 셀의 중간층 단면의 SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.
- 도 17은 본 발명에 따른 비교예에서 제조된 대칭 셀의 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.
- 도 18은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조된 완전 셀의 a) 충전 및 방전 프로파일 및 b) 면적 용량 유

지 성능 및 쿨롱 효율을 나타내는 도면이다.

도 19는 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 완전 셀의 a) 전압 프로파일 및 b) 각각 다른 C 속도에서의 용량 유지율을 나타내는 도면이다.

도 20은 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 완전 셀의 a) 20 °C에서의 전압 프로파일, b) 서로 다른 작동 온도에서의 면적 용량 및 c) 20 °C에서의 용량 유지율을 나타내는 도면이다.

도 21은 본 발명에 따른 a) 실시예에서 제조된 완전 셀의 200 주기 후 단면의 SEM 측정 사진 및 b) 비교예에서 제조된 완전 셀의 73 주기 후 단면의 SEM 측정 사진을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0047] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0048] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0050] 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막
- [0051] 본 발명은 초박형 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막에 관한 것이다.
- [0052] 본 발명은, 리튬 실리사이드(Li_xSi); 및 탄소나노튜브(carbon nanotube);를 포함하는 나노 다공성 혼합 이온 전자 전도체이며, 상기 x 값은 1.0 내지 4.4인, 리튬 금속 전고체 배터리용 초박형 리튬 실리사이드 중간막에 관한 것이다. 상기 x 값은 바람직하게는 3.75인 것일 수 있다.
- [0053] 상기 리튬 실리사이드 및 상기 탄소나노튜브로 구성된 이온 전자 혼합 전도체인 중간막은 리튬(Li) 원소를 포함하는 상 다이어그램에서 Li_{BCC} 상과의 직접적인 타이 라인이 존재하는 실리콘(Si)을 포함하여 리튬에 대해 열역학적으로 안정하고 리튬 친화성이 높은 것일 수 있다.
- [0054] 상기 중간막이 탄소나노튜브만을 포함할 경우, 상기 중간막이 전고체 배터리에 포함될 때 고체 전해질에 비해 상대적으로 낮은 이온 전도성을 상기 탄소나노튜브는 고체 전해질과의 계면에서 과도한 Li_{BCC} 도금을 유발할 가능성이 있으며, 상기 Li_{BCC} 는 상기 고체 전해질과 직접 접촉하고 반응하여 심각한 분해를 일으키는 문제점이 나타날 수 있다. 또한, 상기와 같은 계면에 집중된 반응은 지속적인 응력 집중을 유도하여 고체 전해질에서 큰 균열을 형성하여 결국 셀 단락을 일으킬 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 중간막은 리튬 이온 및 전고체 전지와 접촉하여도 열역학적 및 기계적으로 안정한 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 3차원(3D) 개방 다공성 구조인 것일 수 있다. 상기 구조는 높은 표면적 및 높은 친유성(lithiophilicity)을 갖는 혼합 이온 및 전자 전도체 특성을 가지는 것일 수 있다.
- [0057] 상기 구조는 초기 리튬화 시 Li_{BCC} 를 균질하게 핵 생성할 수 있는 것일 수 있으며 이후, 충방전 시 전하 이동 반응을 위해 실제로 접촉하는 영역인 수많은 활성 사이트를 제공하는 것일 수 있다. 또한, 리튬화 동안 높은 Li

가역성을 위해 장거리의 전자 및 이온 침투를 유지하는 것일 수 있다.

- [0058] 상기와 같은 구조를 통해 Li_{BCC} 내부에서 생성된 증착 및 박리에 의해 발생하는 중간층을 파괴하거나 고체 전해질을 관통할 수 있는 응력을 Li_{BCC} 의 크리핑(Creeping)에 의해 완화되는 것일 수 있다.
- [0059] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 상기 중간막 100 중량부 대비 상기 리튬 실리사이드 85 내지 95 중량부 및 상기 탄소나노튜브 5 내지 15 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 두께가 0.1 내지 50 μm 인 것일 수 있으며, 바람직하게는 두께가 1 내지 8 μm 인 것일 수 있다. 상기와 같은 매우 얇은 두께의 중간막을 통해 보호층의 사용으로 인해 배터리의 에너지 밀도가 낮아지는 문제점을 해결할 수 있는 것일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 내부 기공 크기가 0.1 내지 10,000 nm인 것일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 100 nm인 것일 수 있다.
- [0062] 상기와 같이 한정된 내부 기공 크기는 증착되는 리튬을 작은 크기의 것으로 제한하는 것일 수 있습니다. 상기와 같이 리튬이 나노 크기로 제한되면 전위 가소성의 “작을수록 강하다”는 경향이 무너지고 금속은 도 2 a)에 나타난 바와 같이, 확산 가능 크리프(Coble creep) “작은 것이 훨씬 부드럽다”는 크기 의존적 유연성을 나타내는 역 홀-패치(Reverse-Hall-Petch) 효과를 나타낸다. 이는 Li_{BCC} 가 배터리 순환 동안 비압축성 작동 유체처럼 동작할 수 있음을 나타낸다. 이를 통해 상기와 같이 제한된 내부 기공 크기는 상기 Li_{BCC} 를 유동화하고 소성 경도를 10 MPa 미만으로 감소시킬 수 있다.
- [0063] 상기 리튬의 연화는 연질의 고체 전해질로의 침투를 완화하고 기공을 향한 리튬의 흐름을 가능하게 하는 것일 수 있다. 이를 통해 상기 고체 전해질과 상기 중간막 모두 주기적인 응력을 적게 유지하고 형태학적 무결성을 유지하는 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막은, 중간막 부피 100% 대비 기공도가 1 내지 50 %인 것일 수 있으며, 바람직하게는 기공도가 5 내지 15 %인 것일 수 있다. 상기 중간막의 작은 기공도로 인한 넓은 내부 표면적은 도 2 c)에 나타난 바와 같이 전하 동반을 위한 충분한 반응 영역을 제공하는 것일 수 있다.
- [0066] 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 전고체 배터리
- [0067] 본 발명은 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 전고체 배터리에 관한 것이다.
- [0068] 본 발명은 양극층; 리튬 음극재를 포함하는 음극층; 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 중간층; 및 고체 전해질;을 포함하며, 상기 중간층은 상기 음극층과 상기 고체 전해질 사이에 위치하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리에 관한 것이다.
- [0069] 상기 음극층 및 고체 전해질 사이에 중간층을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리는 음극층의 리튬이 고체 전해질에 접촉할 때 기계적으로 강하게 침투하지 않을 정도로 충분히 부드러운 상태를 유지하는 것일 수 있다. 이로 인해 충전 시 발생하는 추가 리튬 증착 시 상기 리튬은 상기 고체 전해질과 직접 접촉하지 않고 집전체와 혼합 이온 전자 전도체(MIEC)인 상기 중간층 사이에서 성장하는 것일 수 있다.
- [0070] 상기 리튬 음극재를 포함하는 음극층은 중간층 형성을 위해 배터리를 작동하기 전에 SiNP의 전기화학적 리튬화를 위한 추가 순환이 가능한 Li 원료인 것일 수 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 상기 양극층은, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 를 포함하며, 상기 w 값은 0.6 내지 1.0이며, 상기 x 값은 0.05 내지 0.2이며, 상기 y 값은 0.05 내지 0.2이며, 상기 z 값은 1.5 내지 2.5인 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 w 값은 0.8이며, 상기 x 값은 0.1이며, 상기 y 값은 0.1이며, 상기 z 값은 2인 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명에 있어서, 상기 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 황화물계 고체 전해질일 수 있으며, 가장 바람직하게는 아지로드ایت(Argyrodite) 구조의 황화물계 고체 전해질인 것일 수 있다.
- [0073] 액체 전해질 기반 리튬 이온 배터리에서 용량 저하의 원인인 리튬화 동안 Si 호스트의 대규모 부피 팽창으로 상기 고체 전해질에서 리튬 실리사이드 사이에 나노 크기의 기공이 형성되는 것일 수 있다. 상기 나노 크기의 기공이 형성된 리튬 실리사이드의 부드러운 금속 합금 특성이 상기 리튬 실리사이드 입자를 통합하여 상기 고체

전해질에 접촉하는 것일 수 있다. 상기와 같은 접촉을 통해 상기 황화물 기반 고체 전해질을 사용하는 비대칭 고체 배터리 구성에서 기관에 대한 안정적인 가역 도금 및 스트리핑 거동을 나타내는 것일 수 있다.

[0074] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 195 내지 215 mAh/g의 높은 초기 비용량을 나타내는 것일 수 있다.

[0075] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 90 내지 99 %의 초기 쿨롱 효율 및 85 내지 95 %의 용량 유지율을 나타내는 것일 수 있다.

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 전고체 배터리는, 4 내지 6 C-rate에서 72 내지 80 %의 충방전률을 나타내는 것일 수 있다. 상기 전고체 배터리는 높은 안정성, 저가격 및 고에너지 밀도를 나타내어 전기자동차 및 고용량 에너지 저장 시스템에 적용 가능한 것일 수 있다.

[0078] 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 전고체 배터리의 제조방법

[0079] 본 발명은 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 전고체 배터리의 제조방법에 관한 것이다.

[0080] 본 발명은 극판 상에 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계; 고체 전해질을 1차 가압하는 단계; 상기 가압된 고체 전해질의 단면에 상기 제조된 중간막을 맞게 위치시키는 단계; 상기 고체 전해질의 상기 단면의 반대면에 양극재를 분포시키는 단계; 상기 중간막 및 상기 양극재가 분포된 상기 고체 전해질을 2차 가압하는 단계; 상기 2차 가압된 중간막의 집전체를 제거하는 단계; 상기 집전체가 제거된 중간막 상에 리튬 금속 음극재를 삽입한 후 3차 가압하는 단계;를 포함하는, 초박형 리튬 실리사이드 중간막을 포함하는 리튬 금속 전고체 배터리 제조방법에 관한 것이다.

[0081] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 실리사이드 중간막을 제조하는 단계는, 리튬 실리사이드 및 탄소나노튜브를 증류수와 함께 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 극판 상에 5 내지 20 μm 두께로 분포시키는 단계; 및 상기 슬러리가 분포된 극판을 90 내지 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 8시간 동안 건조시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0082] 본 발명에 있어서, 상기 슬러리를 제조하는 단계는, 상기 슬러리 100 중량부 대비 상기 리튬 실리사이드 70 내지 99.9 중량부 및 상기 탄소나노튜브 0.1 내지 30 중량부를 증류수와 함께 혼합하는 것일 수 있다.

[0083] 본 발명에 있어서, 상기 1차 가압하는 단계는, 10 내지 250 MPa로 가압하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 150 내지 250 MPa로 가압하는 것일 수 있다.

[0084] 본 발명에 있어서, 상기 양극재 100 중량부 대비 양극재 활물질 60 내지 90 중량부 및 도전재 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 혼합 양극재인 것일 수 있다.

[0085] 본 발명에 있어서, 상기 2차 가압하는 단계는, 10 내지 800 MPa로 가압하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 600 내지 800 MPa로 가압하는 것일 수 있다.

[0086] 본 발명에 있어서, 상기 3차 가압하는 단계는, 10 내지 250 MPa로 가압하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 150 내지 250 MPa로 가압하는 것일 수 있다.

[0088] 실시예

[0089] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0090] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0092] <실시예 1> 리튬 실리사이드 나노입자를 포함하는 중간막 전극($\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$)

- [0093] 리튬 실리사이드 나노입자와 탄소나노튜브를 90 : 10의 질량 비율로 증류수와 함께 믹싱기로 균일하게 혼합하여 슬러리(slurry)를 제조한 후, 0.01 mm의 스테인리스 호일 위에 10 μ m 두께로 얇게 극판을 밀고 110 $^{\circ}$ C의 진공 오븐에서 약 6시간 동안 건조하여 리튬 실리사이드 및 탄소나노튜브를 포함하는 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극을 제조하였다.
- [0095] <실시예 2> 중간층을 포함하는 반쪽 셀(Half-cell)
- [0096] 황화물계 전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 90 mg을 직경 1 cm의 펠렛 셀에 균일하게 분포시킨 후 200 MPa로 가압하였다. 이후, 상기 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극을 상기 가압된 전해질 상에 올리고 700 MPa로 2차 가압하였다. 마지막으로 0.350 mm 두께의 리튬 호일을 상기 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극의 반대쪽에 삽입 후 200 MPa로 3차 가압하여 반쪽 셀(Half-cell)을 제조하였다.
- [0098] <실시예 3> 중간층을 포함하는 완전 셀(Full-cell)
- [0099] 나이오븀(Niobium)이 코팅된 양극재 $\text{NCM811}(\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2)$, 황화물계 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 및 도전제 VGCF (Vaper Grown Carbon Fiber)를 67 : 30 : 3의 질량 비율로 혼합하여 혼합 양극재를 제조하였다. 이후, 상기 황화물계 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 90 mg을 직경 1 cm의 펠렛 셀에 균일하게 분포시킨 뒤, 약 200 MPa로 1차 가압하고 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극을 가압된 전해질 위에 올렸다. 이후 반대편에는 상기 혼합 양극재 20 mg/cm^2 을 균일하고 얇게 분포시킨 후 700 MPa로 2차 가압하였다. 마지막으로 상기 가압된 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극의 집전체 스테인리스 호일을 제거하고 약 0.350 mm 두께의 리튬 호일을 삽입하여 약 200 MPa로 3차 가압하여 완전 셀(Full-cell)을 제조하였다.
- [0101] <비교예 1> 실리콘 나노입자를 포함하는 중간막(SiNP-CNT) 전극
- [0102] 리튬 실리사이드 나노입자 대신 실리콘 나노입자를 포함하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 SiNP-CNT 전극을 제조하였다.
- [0104] <비교예 2-1> SiNP-CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀
- [0105] 상기 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극 대신 비교예 1에서 제조된 SiNP-CNT 전극을 포함하는 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 반쪽 셀을 제조하였다.
- [0107] <비교예 2-2> 중간층을 포함하지 않는 반쪽 셀
- [0108] 황화물계 전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 90 mg을 직경 1 cm의 펠렛 셀에 균일하게 분포시킨 후 200 MPa로 가압하였다. 이후, 0.350 mm 두께의 리튬 호일을 상기 가압된 전해질 상에 올리고 200 MPa로 2차 가압하여 중간층을 포함하지 않는 반쪽 셀(Half-cell)을 제조하였다.
- [0110] <비교예 2-3> CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀
- [0111] 상기 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극 대신 탄소나노튜브 전극을 포함하는 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 반쪽 셀을 제조하였다.
- [0113] <비교예 2-4> $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP}$ 중간층을 포함하는 반쪽 셀

- [0114] 상기 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP-CNT}$ 전극 대신 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP}$ 전극을 포함하는 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 반쪽 셀을 제조하였다.
- [0116] <비교예 3> 중간층을 포함하지 않는 완전 셀
- [0117] 중간 전극을 포함하지 않은 것을 제외하고 실시예 3과 동일하게 완전지를 제조하였다.
- [0119] <실험예 1> 중간층의 전기화학적 리튬화 분석
- [0120] <실험예 1-1> 전압 프로파일 측정
- [0121] 실시예 2에서 제조된 반쪽 셀의 리튬화가 진행되는 동안의 형태학적 변화 및 65 MPa의 스택 압력 하에서 5 mV의 차단 전압에 도달할 때까지 정전류 모드에서 방전하여 전압 프로파일을 측정하고 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다.
- [0122] 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 반쪽 셀은 리튬화 동안 $\text{Li}_{3.75}\text{SiNP}$ 의 팽창으로 고체 전해질이 압축되는 것으로 나타났으며, 이로 인해 비용량이 증가할수록 전압이 감소하는 것으로 나타났다.
- [0124] <실험예 1-2> SEM 관측
- [0125] Li_{BCC} 의 핵생성 특성을 조사하기 위해 상기 실시예 2 및 비교예 2-1에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀을 65 MPa의 스택 압력 하에서 5 mV의 차단 전압에 도달할 때까지 정전류 모드에서 방전한 후 SEM을 통해 관측하고, 이에 대한 결과를 도 6(a) 내지 (d)로 나타내었다.
- [0126] 도 6(a), (b)에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 2-1에서 제조된 SiNP-CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 상기 중간층의 두께가 2 μm 로 나타났다.
- [0127] 도 6(c), (d)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si-CNT}$ 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 상기 중간층의 두께가 3.25 μm 로 나타났다.
- [0128] 또한, 상기 실시예 1에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀에 생성된 기공의 크기를 SEM으로 관측하고 이에 대한 결과를 도 6 (e) 및 (f)로 나타내었다.
- [0129] 도 6(e), (f)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si-CNT}$ 중간층의 나노 기공은 리튬화 후 100 nm 이하로 직경이 수축된 것으로 나타났다. 또한, 상기 중간층과 고체 전해질은 스택 압력이 가해진 후에 완전히 접촉된 반면, 상기 중간층과 집전체 사이의 계면에는 작은 간격이 나타났다.
- [0130] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 리튬 실리사이드-탄소나노튜브를 포함하는 중간층을 포함하는 전지는 에너지 밀도를 향상시키기 위해 매우 얇은 두께로 설계한 것을 확인하였다. 또한, 100 nm 이하의 매우 작은 직경으로 제한한 것을 확인하였다. 상기 제한을 통해 Li_{BCC} 가 $\text{Li}_{3.75}\text{Si-CNT}$ 층 내부에 작은 특성 크기로 증착되도록 제한할 수 있도록 하여 확산 가능 크리프(creep)가 지배적인 유동 매커니즘이 될 수 있다. 상기 나노 다공성은 균일한 핵형성 사이트(site)를 제공하여 핵 형성 장벽을 낮추고 수지상 리튬 형성을 억제할 수 있다.
- [0131] 또한, 상기 중간층은 고체 전해질과 강력하고 균일한 접촉을 나타내어 전류밀도의 국소화를 방지할 수 있으며, 충전 중 Si의 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 로의 리튬화로 인한 체적 팽창으로 인해 직접적인 이음매가 없는 인터페이스가 형성되었음을 확인하였다.
- [0133] <실험예 1-3> 기공률 분석
- [0134] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 중간막 전극의 기공률을 분석하고, 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.
- [0135] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 1에서 제조된 SiNP-CNT 중간막의 기공률은 58.5 %로 매우 높은 반면, 상

기 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간막 전극의 기공률은 11.0 %로 상대적으로 매우 낮게 나타났다.

[0136] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 리튬 실리사이드-탄소나노튜브를 포함하는 나노 다공성 혼합 이온 전자 전도체인 중간막은 전하 동반을 위한 낮은 기공도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0138] <실험예 2> 중간층 유무에 따른 전기화학적 특성 분석

[0139] <실험예 2-1> 전압당 면적용량 측정

[0140] 중간막이 배터리에 미치는 영향을 확인하기 위해 실시예 2 및 비교예 2-2에서 제조된 반쪽 셀의 면적용량을 측정하고 이에 대한 결과를 도 8로 나타내었다.

[0141] 도 8에 나타난 바와 같이, 첫 번째 주기에서 Li 증착이 시작될 때 상당한 전압 강하와 평탄한 전압 안정기 구간이 나타났다. 상기 전압 강하의 바닥과 상기 전압 안정기 사이의 차이가 나타나는 구역은 Li_{BCC} 핵생성 과전압에 해당하는 구역으로, 상기 실시예 2에서 제조된 반쪽 셀은 1.5 mV, 상기 비교예 2-2에서 제조된 반쪽 셀은 14.2 mV로 상기 실시예 1보다 약 10 배 더 높은 핵생성 과전압이 나타났다.

[0142] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 Li_{BCC} 핵생성 사이트의 고체 전해질과 극판 사이의 접촉 영역을 효과적으로 증가시킴으로 인해 낮은 과전압이 나타남을 확인하였다.

[0144] <실험예 2-2> XRD 분석

[0145] 실시예 2 및 비교예 2-2에서 제조된 반쪽 셀의 고체 전해질 표면의 XRD 분석을 진행하고 이에 대한 결과를 도 9로 나타내었다.

[0146] 도 9에 나타난 바와 같이, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 분해에서 과생된 Li_2S 가 Li 증착 후에도 상기 비교예 2-2에서 제조된 중간층을 포함하지 않는 반쪽 셀에 명확하게 존재하는 반면, 상기 실시예 2에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀의 내부에는 Li_2S 가 적은 것으로 나타났다.

[0147] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층과 고체 전해질의 계면에 Li 원자의 공급이 동역학적으로 제한되어, 다공성 중간층이 Li_2S 또는 아지로드ایت 입자가 교외로 이동하는 것을 막는 필터 역할을 하는 동시에 Li^+/Li^* 가 출입하는 것을 허용하는 것을 확인하였다.

[0149] <실험예 2-3> 면적용량 및 초기 쿨롱 효율 측정

[0150] 실시예 2 및 비교예 2-2에서 제조된 반쪽 셀의 초기 쿨롱 효율 및 면적용량을 측정하고 이에 대한 결과를 도 10으로 나타내었다.

[0151] 도 10에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀의 초기 쿨롱 효율은 96.4 %로 비교예 2-2에서 제조된 중간층을 포함하지 않는 반쪽 셀의 초기 쿨롱 효율 89.4 %보다 높은 것으로 나타났다.

[0152] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층을 포함하는 전고체 배터리에서 새로 형성된 Li^* 는 중간층과 극판 사이의 계면에 우선 증착되며, 상기 증착은 중간층과 고체 전해질 계면의 접촉력 향상만 아니라 중간층을 통한 충분한 Li^* 원자 확산 속도로 인해 나타남을 확인하였다.

[0154] <실험예 2-4> SEM 및 X선 분광법(EDS) 분석

[0155] 실시예 2 및 비교예 2-2에서 반쪽 셀의 리튬화 과정에서의 실리콘 입자를 SEM 및 X선 분광법(EDS) 분석을 진행하고, 이에 대한 결과를 도 11 및 도 12로 나타내었다.

[0156] 도 11 (a), (b)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 도금 후 상기 중간층과 SUS 사이에 Li_{BCC} 가 균일하고 조밀하게 증착된 것으로 나타났다, 또한, 도 11 (c)에 나타난 바와 같이,

상기 중간층은 형태 변화가 거의 발생하지 않은 것으로 나타났다. 또한, 도 11 (d), (e)에 나타난 바와 같이, 후속 Li 스트리핑 후 Li_{BCC} 는 완전히 사라지고 상기 SUS가 매끄러운 표면을 나타냈다.

[0157] 반면, 도 12 (a), (b)에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 2-2에서 제조된 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 Li_{BCC} 가 다공성 구조를 가지고 있는 고체 전해질에 비균질하게 증착된 것으로 나타났다. 또한, 도 12 (c)에 나타난 바와 같이, 상기 고체 전해질의 분해된 일부 분말이 상기 Li_{BCC} 층에 내장된 것으로 나타났다. 또한, 도 12 (d), (e)에 나타난 바와 같이 Li 스트리핑 후에도 상기 Li_{BCC} 가 잔류하며 비균질한 증착이 더욱 심화되어 상기 SUS의 비균질한 표면이 나타났다.

[0158] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 상기 중간층과 극판 사이의 균일한 Li의 증착을 발생시켜 국부적인 전류밀도를 방지하고, 이를 통해 셀의 사이클 동안 전고체 전지의 고체 전해질과의 인터페이스에서 리튬 금속의 덴드라이트 성장을 억제하는 것을 확인하였다.

[0160] <실험예 3> 중간층의 종류에 따른 전기화학적 특성 분석

[0161] <실험예 3-1> 전압 프로파일 측정

[0162] 실시예 2 및 비교예 2-2 내지 2-4에서 제조된 반쪽 셀의 시간에 따른 전압을 측정하고 이에 따른 결과를 도 13으로 나타내었다.

[0163] 도 13 (a)에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 2-3에서 제조된 CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 상기 비교예 2-2에서 제조된 중간층이 없는 반쪽 셀 보다 낮은 Li_{BCC} 핵형성이 나타났다.

[0164] 또한, 도 13 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀과 비교예 2-4에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 중간층을 포함하는 반쪽 셀은 0.30 및 0.92 mA/cm^2 의 높은 전류 밀도에서도 80 시간 동안 단락 없이 뛰어난 안정성과 순환성이 나타났다.

[0165] 상기와 같은 결과를 통해 본 발명에 따른 리튬 실리사이드-탄소나노튜브를 포함하는 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 첫 번째 주기에서 수많은 핵생성 사이트를 제공하는 고체 전해질과의 많은 접촉점을 가진 탄소나노튜브의 높은 표면적으로 인해 낮은 Li_{BCC} 핵형성이 나타나며, 상기 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 의 상기 고체 전해질에 대한 전기화학적 안정성으로 상기 전고체 배터리의 높은 안정성이 나타나는 것을 확인하였다.

[0167] <실험예 3-2> 면적용량 및 초기 쿨롱 효율 측정

[0168] 실시예 2에서 제조된 반쪽 셀의 사이클 당 면적용량 및 쿨롱 효율을 측정하고 이에 대한 결과를 도 14로 나타내었다.

[0169] 도 14에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀에서 35 사이클 동안 평균 99.3 %의 높은 쿨롱 효율이 나타났으며 용량 저하는 나타나지 않았다.

[0170] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 매우 향상된 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

[0172] <실험예 3-3> Li_{BCC} 와 접촉한 실리콘 입자의 SEM 분석

[0173] 실시예 2에서 제조된 반쪽 셀의 리튬화 과정에서의 실리콘 입자를 시간별로 SEM으로 측정하고 이에 대한 결과를 도 15로 나타내었다.

[0174] 도 15에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 반쪽 셀의 실리콘 입자가 리튬화되고 확장되는 것으로 나타났다.

[0175] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 리튬 금속이 중간층

의 원활한 리튬화를 일으킬 수 있는 것을 확인하였다.

[0176]

[0177] <실험예 3-4> SEM 및 X선 분광법(EDS) 분석

[0178] 실시예 3에서 제조된 완전 셀의 리튬화 과정에서의 실리콘 입자를 SEM 및 X선 분광법(EDS) 분석을 진행하고, 이에 대한 결과를 도 16으로 나타내었다.

[0179] 도 16에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3에서 제조된 가압과정을 거친 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 완전 셀은 고밀도의 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 층이 나타난 것을 확인하였다.

[0181] <실험예 3-5> 전압 프로파일 분석

[0182] 실시예 3에서 제조된 완전 셀의 전압 프로파일을 측정하고 이에 대한 결과를 도 17로 나타내었다.

[0183] 도 17에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3에서 제조된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 완전 셀의 전압 프로파일에서 Li의 합금화 반응에 할당된 전압 안정기가 나타나지 않았다.

[0184] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 외부 전류 없이 리튬화가 가능함을 확인하였다.

[0186] <실험예 4> $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 완전 셀의 전기화학적 특성 분석

[0187] <실험예 4-1> 전압 프로파일, 면적 용량 유지 성능 및 쿨롱 효율 측정

[0188] 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 완전 셀의 전압 프로파일, 면적 용량 유지 성능 및 쿨롱 효율을 측정하고, 이에 대한 결과를 도 18로 나타내었다.

[0189] 도 18에 나타난 바와 같이, 실시예 3에서 제조된 중간층을 포함하는 완전 셀의 첫 번째 주기의 경우 0.1 C에서 2.8 내지 4.3 V사이에서 순환되고, 나머지 주기의 경우 0.35 C에서 순환하는 것으로 나타났다.

[0190] 전압 프로파일은 상기 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 초기 비용량이 각각 207.8 mAh/g 및 205.1 mAh/g으로 각 셀에서 유사한 것으로 나타났다.

[0191] 또한, 도 18 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 3에서 제조된 중간층을 포함하는 완전 셀의 초기 쿨롱은 92.0 %로 비교예 3에서 제조된 중간층을 포함하지 않는 완전 셀의 초기 쿨롱인 86.5 %보다 높게 나타났다.

[0192] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 SiNP-CNT와 Li_{BCC} 호일을 반응시켜 형성된 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT가 Li_{BCC} 와 고체 전해질 사이의 직접적인 접촉 및 화학적 환원을 방지한 것을 확인할 수 있다.

[0194] <실험예 4-2> 전압 프로파일 및 속도 성능 측정

[0195] 실시예 3에서 제조된 완전 셀의 전압 프로파일 및 속도 성능을 0.08 C의 고정 충전 속도에서 방전 속도를 0.05 C에서 5 C로 변경하며 측정하고 이에 대한 결과를 도 19로 나타내었다.

[0196] 도 19에 나타난 바와 같이, 중간층을 포함하는 완전 셀은 정전류 모드에서 방전 용량이 2 C에서 약 82.8 % 및 5 C에서 76 %로 나타났다.

[0198] <실험예 4-3> 저온에서의 면적 용량 및 용량 유지율 측정

[0199] 실시예 3에서 제조된 완전 셀의 면적 용량 및 용량 유지율을 60 및 20 °C에서 측정하고 이에 대한 결과를 도 20으로 나타내었다.

[0200] 도 20 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이 온도가 감소함에 따라 면적 용량이 24 mAh/cm^2 으로 감소하며 60°C 일 때와 비교하여 20°C 일 때 85.8 %의 면적 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0201] 도 20 (c)에 나타난 바와 같이, 용량은 큰 감소 없이 유지되었으며 49주기 후에도 97.98 %로 유지한 것을 확인하였다.

[0202] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리는 저온에서의 방전 용량 및 사이클 특성이 우수하여 전기 자동차에 적용이 가능함을 확인하였다.

[0204] <실험예 5> 중간막의 사후(Post-mortem) 분석

[0205] <실험예 5-1> SEM 분석

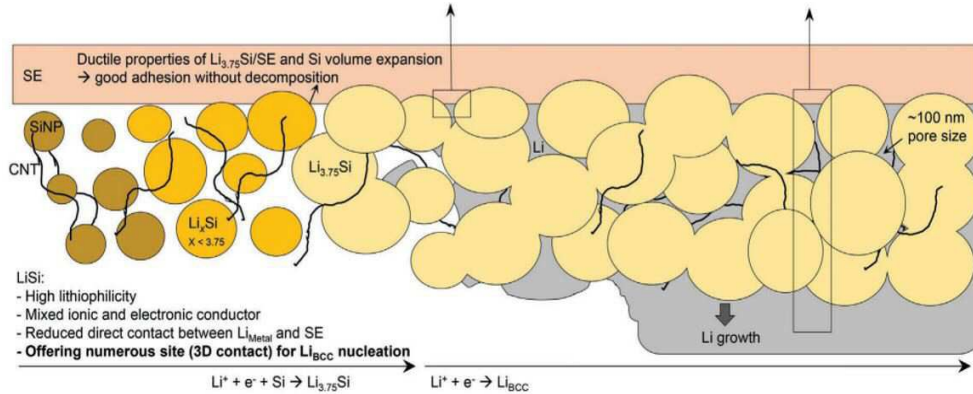
[0206] 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 완전 셀의 중간막의 사후 분석을 위해 SEM으로 관측하고 이에 대한 결과를 도 21로 나타내었다.

[0207] 도 21 (a), (b)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 3에서 제조된 중간층을 포함하는 완전 셀의 200주기 후의 단면은, 100 사이클 후 94.6 % 및 200 사이클 후 88.9 %의 용량 유지율을 나타내었다.

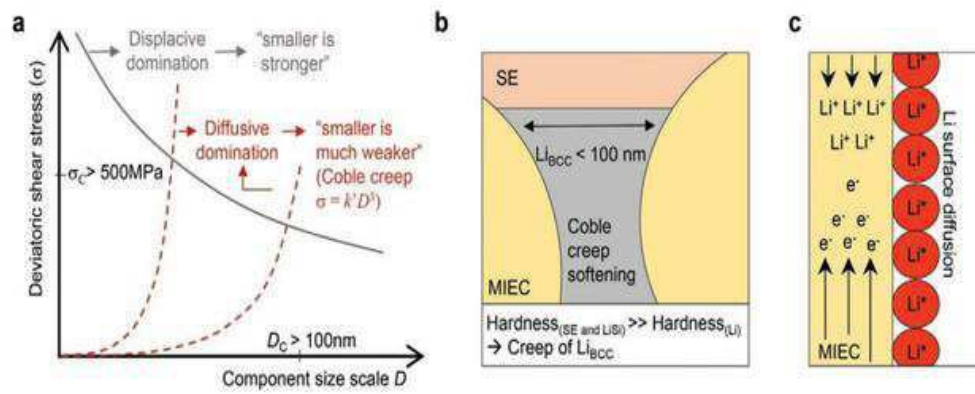
[0208] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ -CNT 중간층을 포함하는 전고체 배터리의 상기 중간층은 고체 전해질과 음극의 Li_{BCC} 를 분리할 뿐만 아니라 셀에 대한 파쇄 또는 변형 없이 형태학적 무결성을 보존하는 것을 확인하였다.

도면

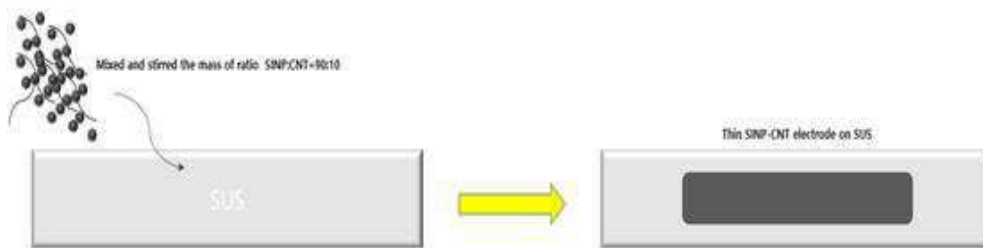
도면1



도면2



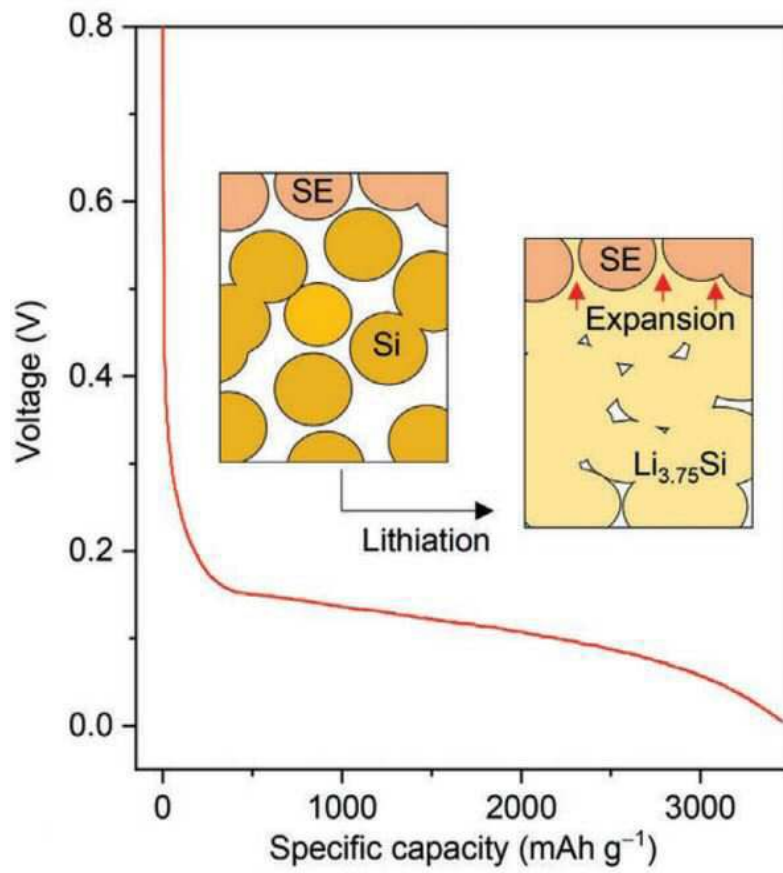
도면3



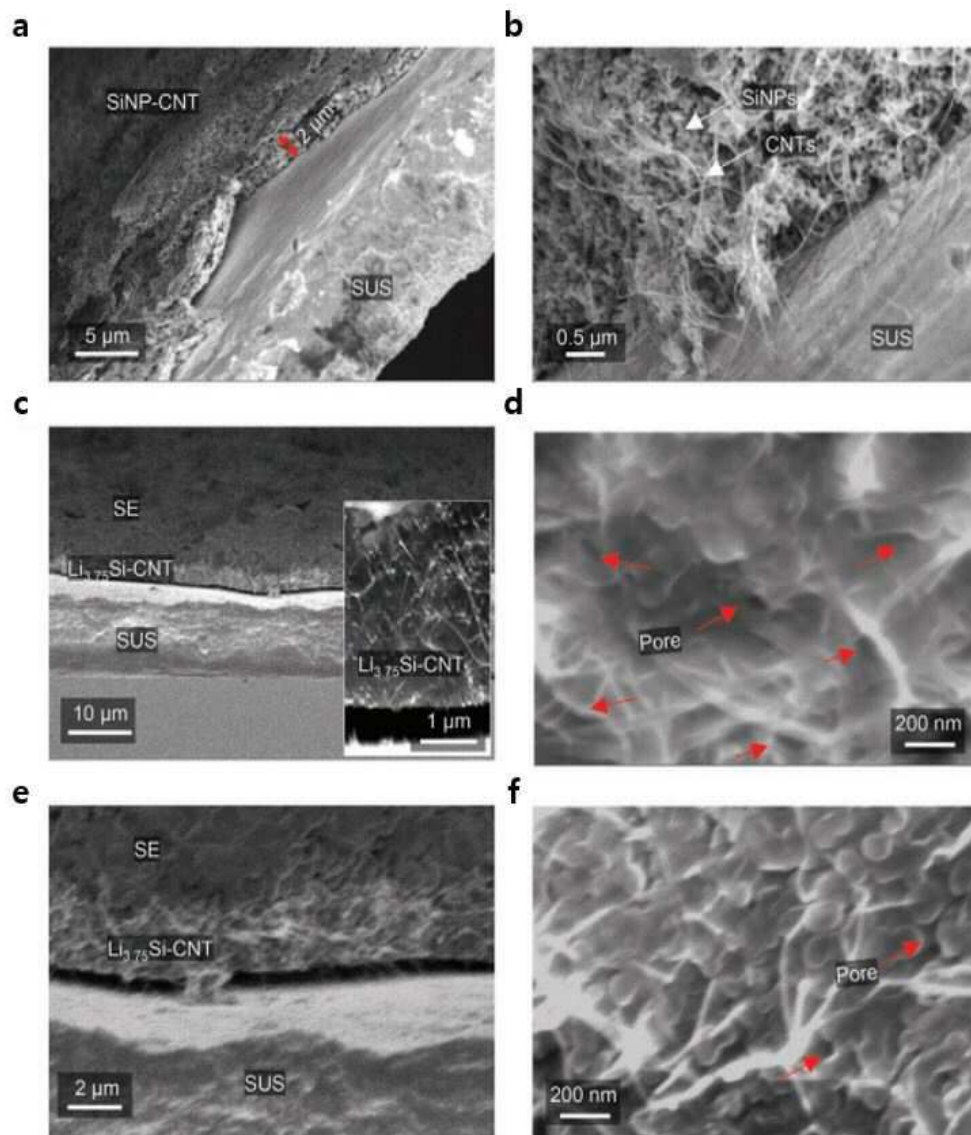
도면4



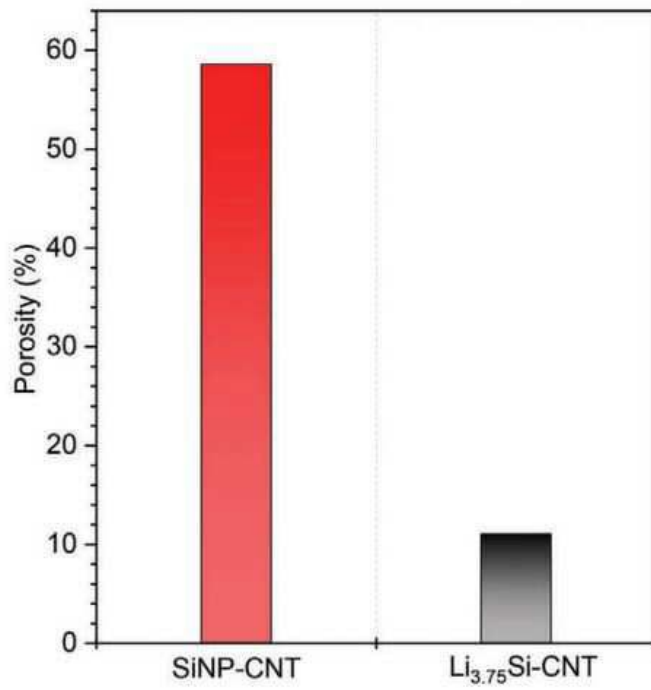
도면5



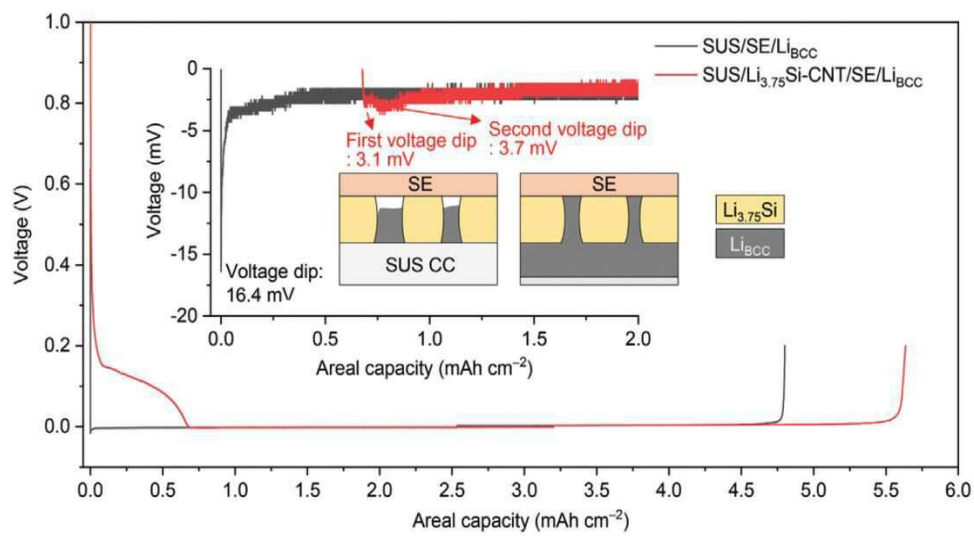
도면6



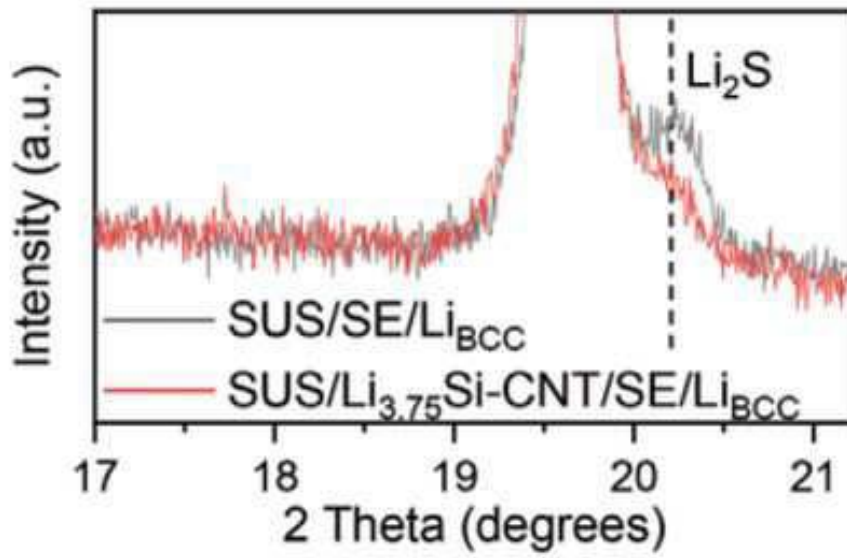
도면7



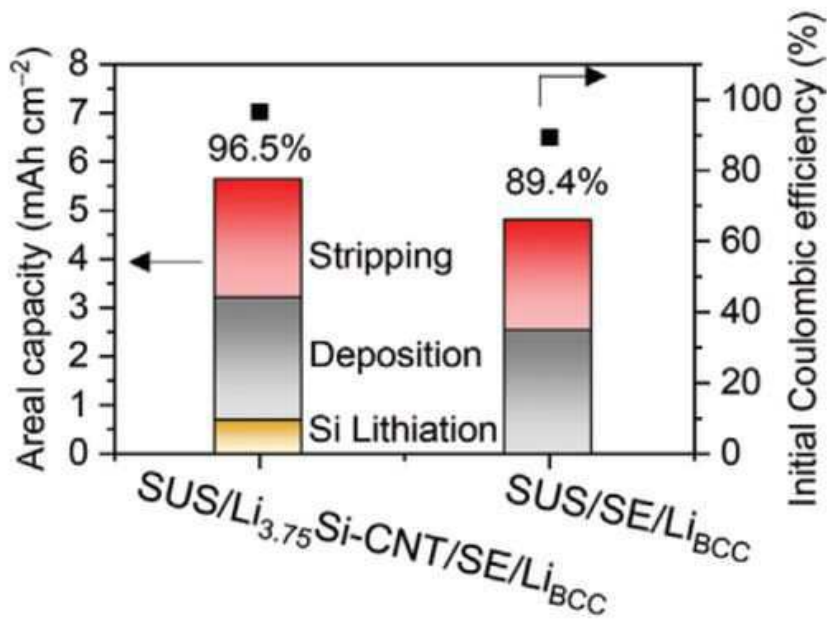
도면8



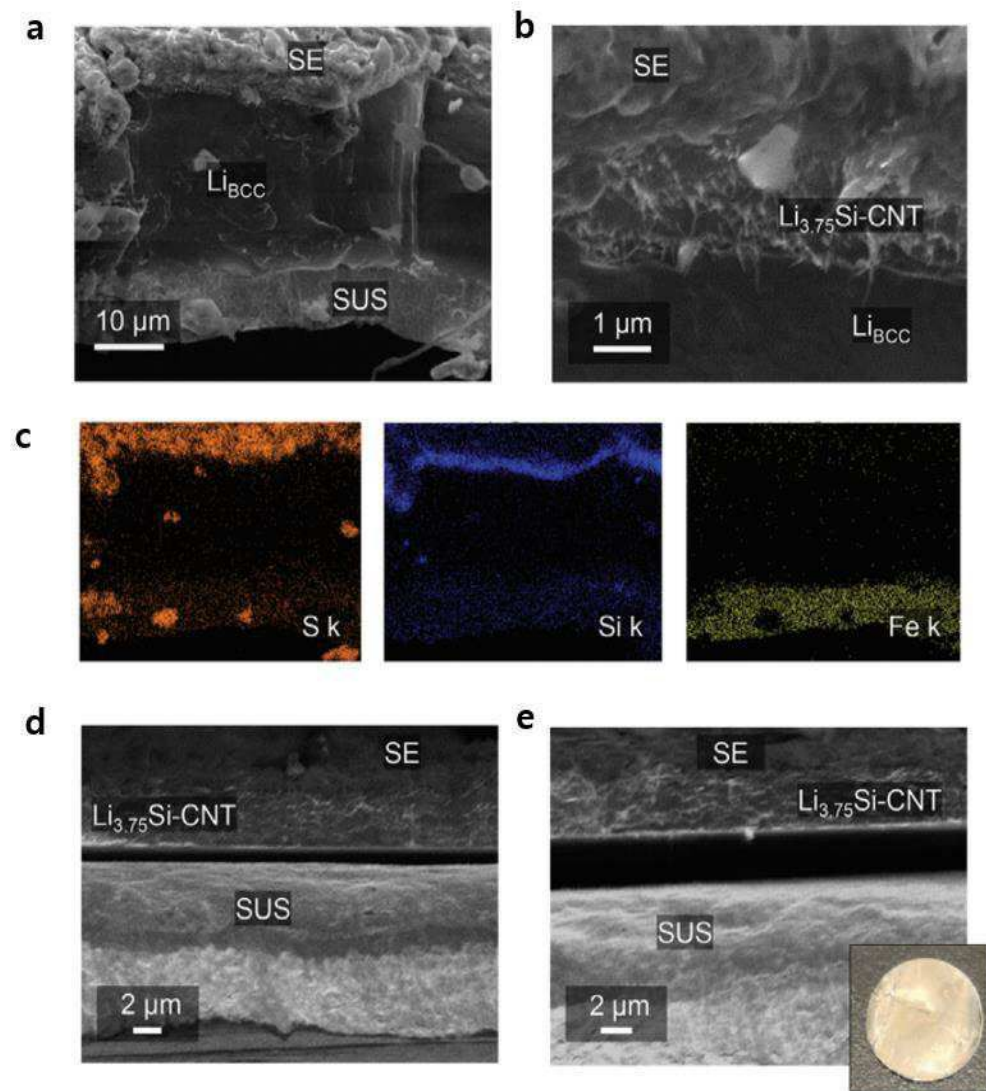
도면9



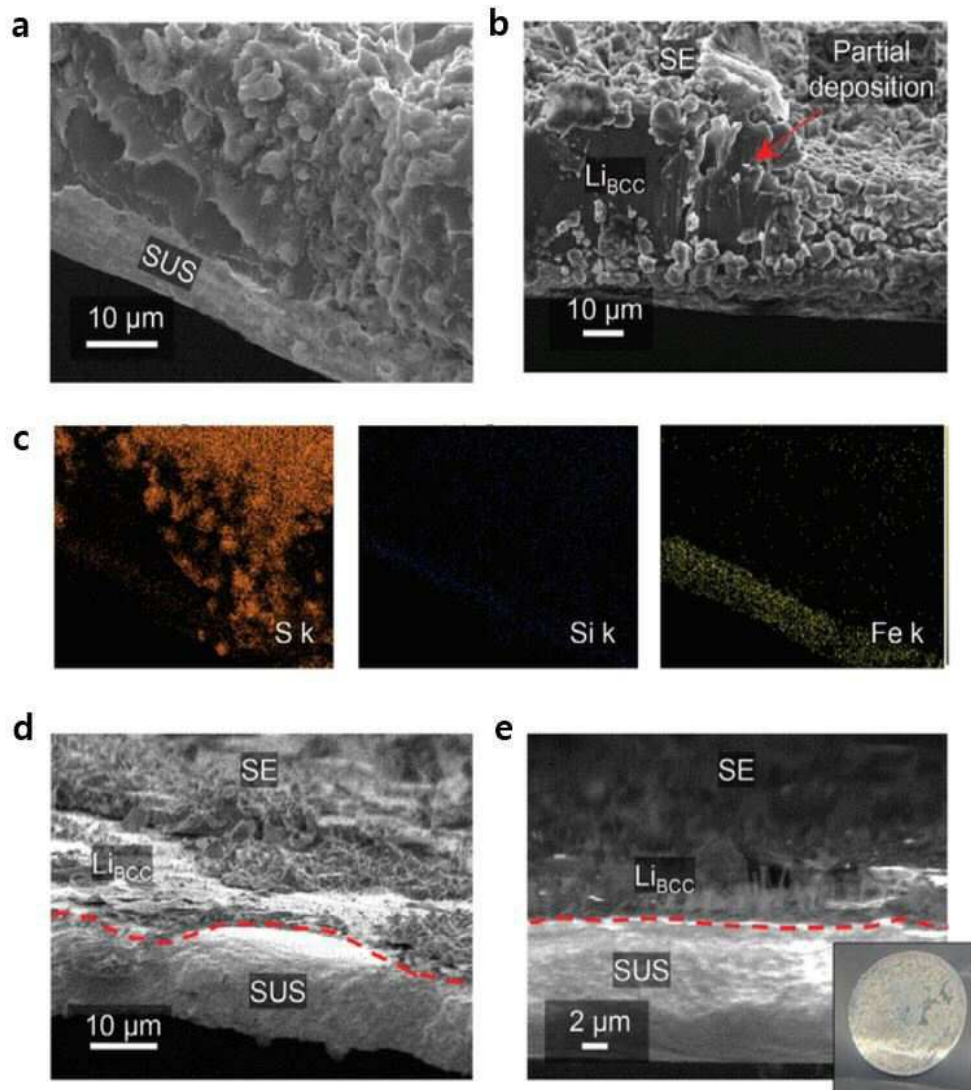
도면10



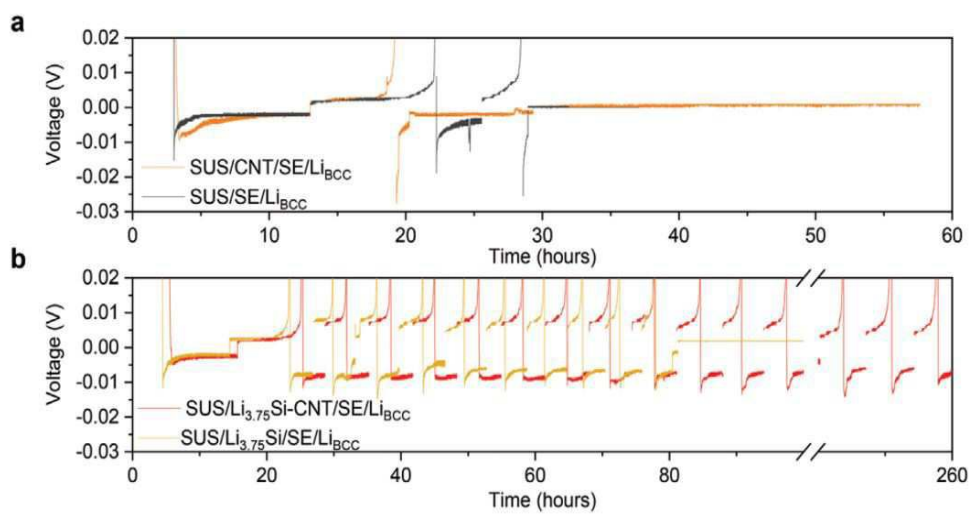
도면11



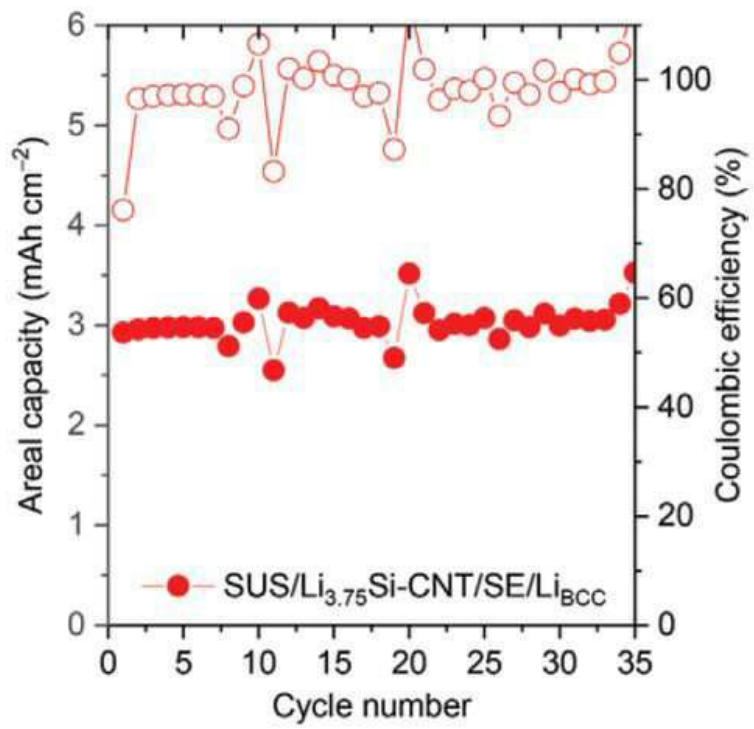
도면12



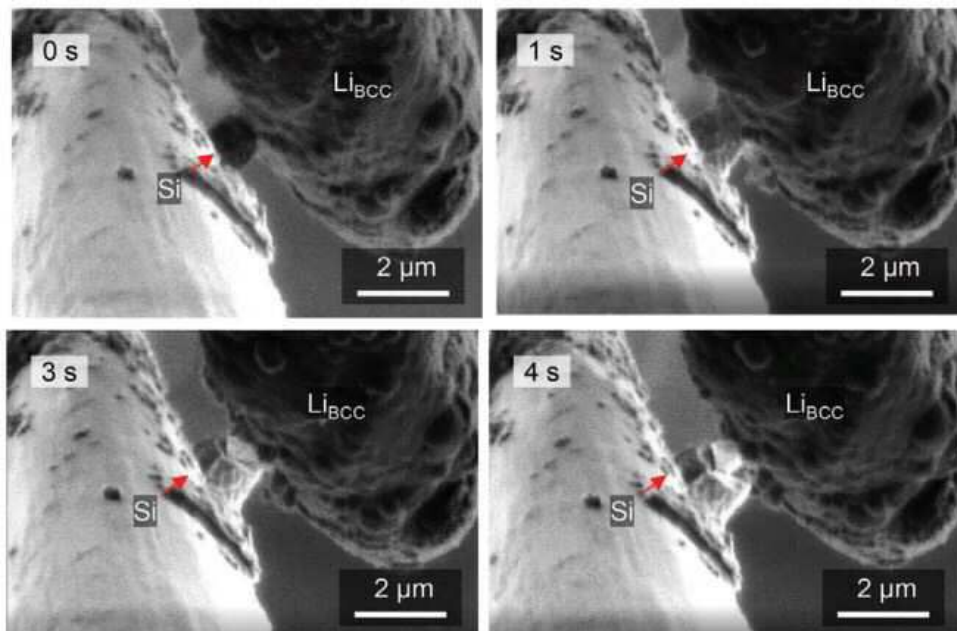
도면13



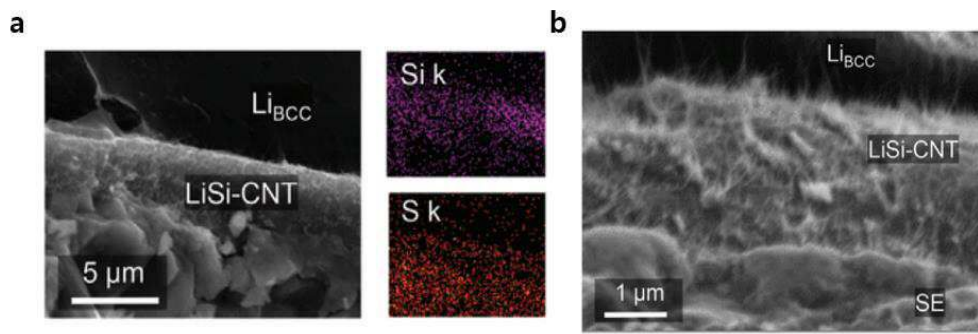
도면14



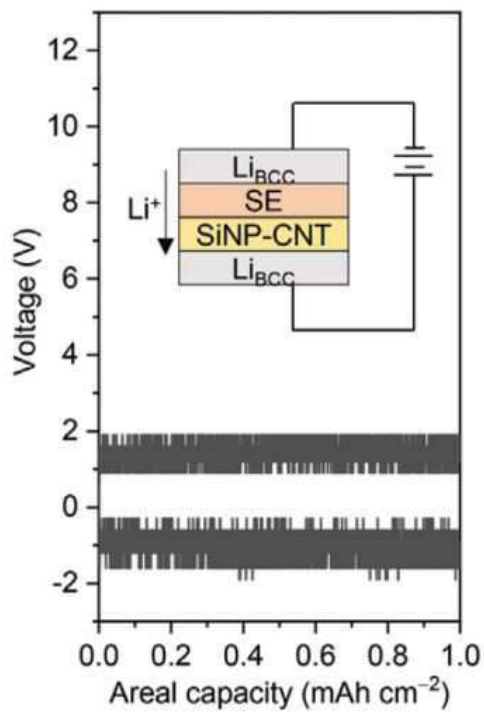
도면15



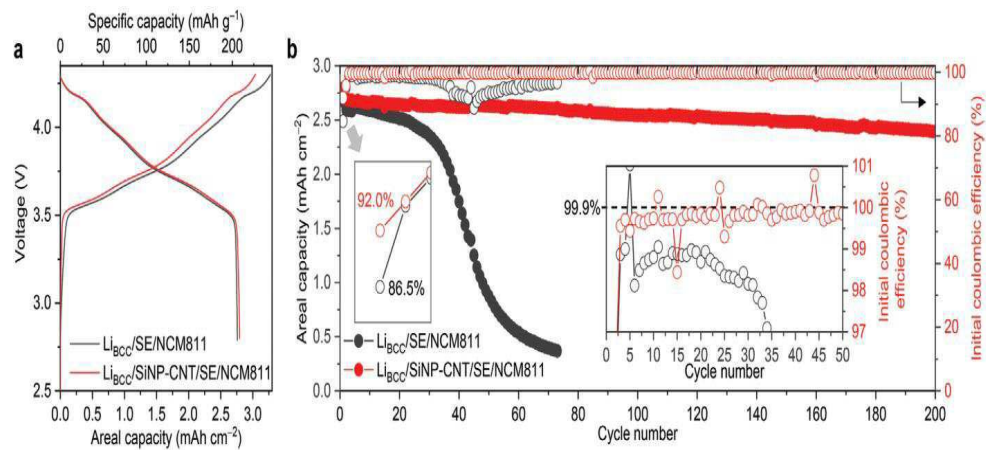
도면16



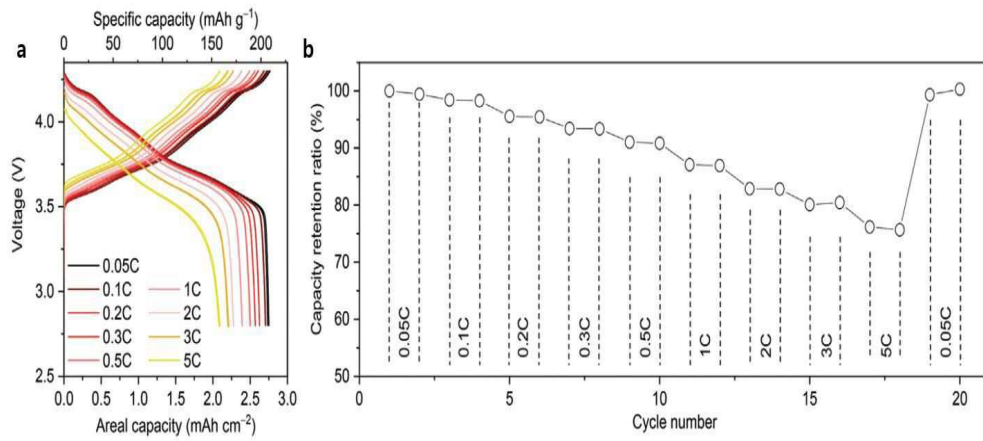
도면17



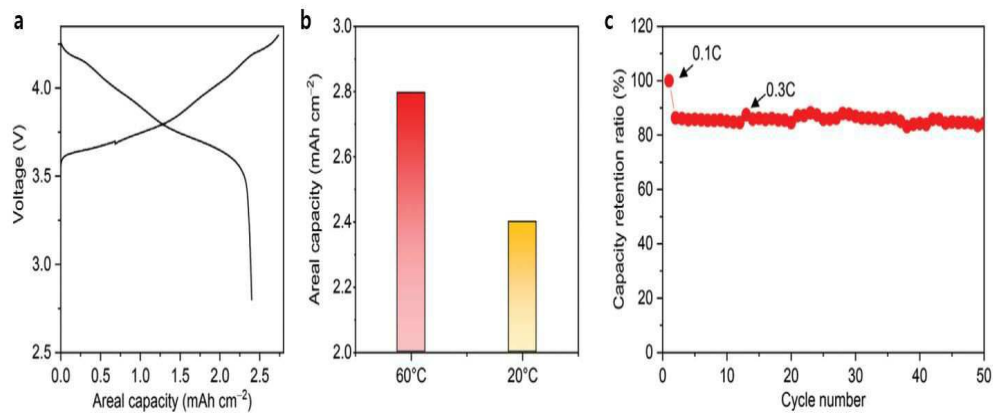
도면18



도면19



도면20



도면21

