



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035885
(43) 공개일자 2020년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0118317
(22) 출원일자 2019년09월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180115003 2018년09월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김은비
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
류지훈
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

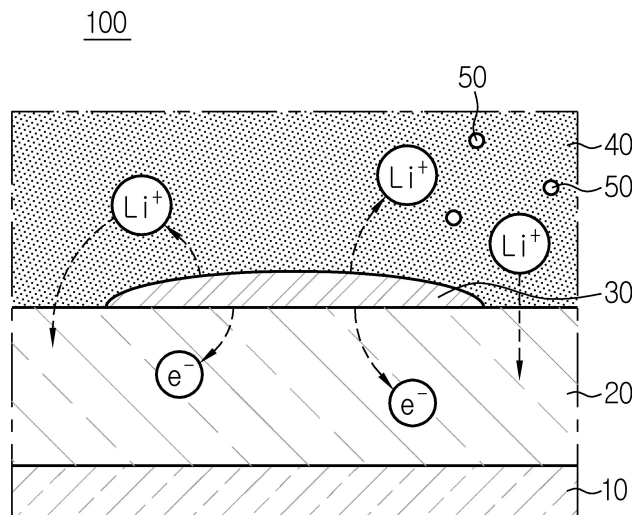
(54) 발명의 명칭 전고체 전지용 음극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (S1) 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;을 구비한 예비 음극을 준비하는 단계; (S2) 상기 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시키는 단계; (S3) 상기 리튬층이 배치된 전고체 전지용 예비 음극을 유기 용매에 함침시키는 단계; 및 (S4) 상기 리튬층을 제거하는 단계;를 포함하는, 전고체 전지용 음극의 제조방법 및 전고체 전지용 음극에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 초기 효율이 개선되고 사이클 특성을 개선할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 4/0459 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

이정필

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

조빛나

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;이 형성된 예비 음극을 준비하는 단계;

(S2) 상기 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시키는 단계;

(S3) 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을, 유기 용매에 함침시키는 단계; 및

(S4) 상기 리튬층을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 벤젠계; 에테르계; 에스테르계; 아미드계; 선형 카보네이트계; 환형 카보네이트계; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계는 유기 용매에 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트 (vinylene ethylene carbonate; VEC), 프로판 설통(propylene sulfone, PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 에틸렌 설페이트 (ethylene sulfate), LiODFB(Lithium difluoro(oxalate)borate), LiBF₄, LiTFSI, LiBOB, LiODFB, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도성이 있는 것으로서, 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬층이 배치된 예비 음극을 상기 유기 용매에 함침시켜 전리튬화(pre-lithiation)이 진행되는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전리튬화는 리튬층의 양을 조절하거나 시간을 조절하여 제어하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬층이 상기 음극 활물질층상에 배치되어 있던 시간은 6시간 내지 48시간인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (S3) 또는 (S4) 단계 이후에, 유기 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 환형 카보네이트인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따라 제조된 전고체 전지용 음극으로서,

집전체; 및

상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하며,

상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질 입자의 표면 전부 또는 적어도 일부에 SEI(Solid Electrylyte Interphase) 피막이 형성된 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극.

청구항 12

양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 고체 전해질막을 포함하는 전고체 전지로서,

상기 음극이 제11항에 따른 전고체 전지용 음극인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전고체 전지의 초기 효율은 80% 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 전고체 전지의 용량 유지율은 75% 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 가연성 유기 용매 등의 액체 전해질(전해액)이 종래 사용되었다. 그러나 액체 전해질을 이용한 전지에 있어서는 전해액의 누액이나 발화, 폭발 등의 문제를 일으킬 가능성이 있다.

[0005] 이러한 문제를 해소하여 본질적인 안전성 확보를 위해, 액체 전해질 대신에 고체 전해질을 사용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 전해질을 포함한 기타 구성요소 모두를 고체로 구성한 전고체 전지(All Solid State Secondary Battery)라고 한다. 전고체 전지는 안전성, 고에너지 밀도, 고출력, 제조공정의 단순화 등의 관점에서 차세대 리튬 이차전지로 주목받고 있다.

[0006] 그러나 이러한 전고체 전지는 고체 전해질의 낮은 환원성으로 인해 음극 내 부반응이 증가하고 이에 따라 초기 효율이 떨어지고 성능 저하가 발생하는 등의 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 초기 효율과 수명 특성이 개선할 수 있는 전고체 전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 제1 구현예는,

[0011] (S1) 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;이 형성된 예비 음극을 준비하는 단계;

[0012] (S2) 상기 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시키는 단계;

[0013] (S3) 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을, 유기 용매에 함침시키는 단계; 및

[0014] (S4) 상기 리튬층을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.

- [0015] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [0016] 상기 유기 용매는 벤젠계; 에테르계; 에스테르계; 아미드계; 선형 카보네이트계; 환형 카보네이트계; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0017] 제3 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0018] 상기 (S3) 단계는 유기 용매에 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 제4 구현예는, 제3 구현예에 있어서,
- [0020] 상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트 (vinylene ethylene carbonate; VEC), 프로판 설통(propylene sulfone, PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 에틸렌 설페이트 (ethylene sulfate), LiODFB(Lithium difluoro(oxalate)borate), LiBF₄, LiTFSI, LiBOB, LiODFB, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0021] 제5 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0022] 상기 고체 전해질은 10^{-7} S/cm 이상의 이온 전도성이 있는 것으로서, 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 제6 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0024] 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을 상기 유기 용매에 함침시켜 전리튬화(pre-lithiation)이 진행되는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0025] 제7 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0026] 상기 전리튬화는 리튬층의 양을 조절하거나 시간을 조절하여 제어하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0027] 제8 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0028] 상기 리튬층이 상기 음극 활물질층상에 배치되어 있던 시간은 6시간 내지 48시간인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0029] 제9 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0030] 상기 (S3) 또는 (S4) 단계 이후에, 유기 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0031] 제10 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0032] 상기 유기 용매는 환형 카보네이트인 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 구현예에 따른 전고체 전지용 음극을 제공한다.
- [0034] 제11 구현예는,
- [0035] 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 따라 제조된 전고체 전지용 음극으로서,
- [0036] 집전체; 및
- [0037] 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하며,
- [0038] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질 입자의 표면 전부 또는 적어도 일부에 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막이 형성된 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전고체 전지를 제공한다.

- [0040] 제12 구현에는,
- [0041] 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 고체 전해질막을 포함하는 전고체 전지로서,
- [0042] 상기 음극이 전술한 구현예에 따른 전고체 전지용 음극인 것을 특징으로 하는 전고체 전지에 관한 것이다.
- [0043] 제13 구현에는, 제12 구현예에 있어서,
- [0044] 상기 전고체 전지의 초기 효율은 80% 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 전지에 관한 것이다.
- [0045] 제14 구현에는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0046] 상기 전고체 전지의 용량 유지율은 75% 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 전지에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0047] 본 발명에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법은 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시킨 후 이를 리튬염 무포함(free of) 유기 용매에 침지시켜 전리튬화(Pre-lithiation) 및 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 피막을 형성시킴으로써 초기 효율을 개선할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법은 초기 효율을 개선함과 동시에 사이클 성능을 개선할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 측면에 따르면 상기 제조방법에 따라 제조된 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지용 음극을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예에 따른 전고체 전지용 음극을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0053] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」뿐만 아니라 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 「간접적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 상기 연결은 물리적 연결뿐만 아니라 전기화학적 연결을 내포한다.
- [0055] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0056] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise)」 및/또는 「포함하는(comprising)」은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0058] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0060] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0062] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [0064] 전고체 전지에 사용되는 음극에 있어서, 흑연계 물질을 사용할 수 있다. 그런데 음극 활물질로 흑연계 물질을 사용하는 경우에는 고체 전해질의 낮은 환원 안전성으로 인해 상기 음극 활물질과 부반응이 일어나며, 이에 따라 전고체 전지의 초기 효율이 감소하고 사이클 성능이 떨어지는 문제가 있다.
- [0065] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시키고 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을 유기 용매에 함침시켰다.
- [0066] 이에 따라 본 발명에 따른 전고체 전지용 음극은 전리튬화에 따라 초기 효율을 개선하며, 음극 활물질 입자의 표면 전부 또는 적어도 일부에 SEI 피막을 형성함에 따라 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 측면은,
- [0069] (S1) 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;이 형성된 예비 음극을 준비하는 단계;
- [0070] (S2) 상기 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시키는 단계;
- [0071] (S3) 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을, 유기 용매에 함침시키는 단계; 및
- [0072] (S4) 상기 리튬층을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0074] 이하 본 발명의 일 측면에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법을 구체적으로 살펴보겠다.
- [0076] 먼저, 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;이 형성된 예비 음극을 준비한다(S1).
- [0078] 본 발명의 일 측면은 전고체 전지용 음극의 제조방법에 관한 것으로, 음극 활물질층에 고체 전해질을 포함한다.
- [0079] 상기 고체 전해질은 입자 형태일 수 있다.
- [0080] 기존의 액체 전해질을 주입하는 시스템에서는 초기 충전시 액체 전해질과 음극 활물질 계면에서 균일하게 SEI 피막(solid electrolyte interphase layer)이 형성된다. 이는 액체 전해질 주입에 따른 것으로 이에 따라 초기 효율이 약 90% 달성될 수 있다. 이 때 전해질은 유기 용매와 리튬염을 포함하는 것이다. 또한, 초기 충전 시에 안정적인 SEI 피막이 형성되므로 사이클 구동에 따른 부반응을 감소시킬 수 있으며, 음극 활물질 계면에서의 저항을 제어할 수 있어 사이클 성능이 우수하다.
- [0081] 반면, 본 발명에 따른 전고체 전지에서는 액체 전해질이 주입되지 않으며 전지에 포함되는 모든 요소들이 고체로 이루어져 있다. 특히 전고체 전지용 음극에서는 기존의 액체 전해질 시스템과는 달리 음극 내에 고체 전해질을 포함하며, 고체 형태로 존재하기 때문에 음극 활물질 입자와 고체 전해질 계면에서 저항이 존재한다. 또한, 액체 전해질이 주입되는 경우와 달리, 음극 활물질 입자의 표면이 고체 전해질에 의해 균일하게 둘러싸여져 있지 않다. 따라서, 초기 충전 과정을 거치더라도 균일한 SEI 피막이 형성되지 않거나, 음극 활물질 표면에 SEI 피막이 형성되지 않은 부분이 잔존할 수 있다. 이러한 문제점으로 인해, 결과적으로 초기 효율이 낮고 안정적인

사이클 구동이 어려운 문제가 있다. 뿐만 아니라, 초기 충전시 고체 전해질 자체의 낮은 환원 안전성으로 인해 초기 효율이 50% 내지 60%에 불과한 문제가 있다.

- [0082] 본 발명은 이러한 전고체 전지의 한계점을 극복하고자 하는 것이며, 후술하는 방법에 따라 전고체 전지의 초기 효율과 사이클 성능을 개선할 수 있다. 이에 따라 전술한 액체 전해질을 주입한 리튬 이차 전지와 동등 또는 유사한 효율을 나타낼 수 있다.
- [0083] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 전해질은 10^{-7} S/cm 이상, 바람직하게는 10^{-5} S/cm 이상의 이온 전도성이 있는 것으로서, 고분자계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 전해질은 전극 내에서 리튬 이온을 전달하는 역할을 하기 때문에, 이온 전도도가 높은 소재, 예를 들어, 10^{-5} S/cm 이상 또는 10^{-4} S/cm 일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자계 고체 전해질은 고체 고분자 전해질 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0086] 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질은 산소, 질소, 황 등의 헤테로 원소 함유하고 있는 고분자에 리튬염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 이동할 수 있는 것일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자계 고체 전해질은 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질을 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 수지는 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 고분자, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리 에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐 리텐, 이온성 해리기를 포함하는 중합체, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0089] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 폴리에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트, 폴리실록산(pdms) 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지(comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등이 포함될 수 있고, 상기 고분자들의 혼합물일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{F}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BClO_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질은 황(S)를 포함하며, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속을 포함할 수 있다. 이에 따라 상기 금속의 이온 전도성을 가지며 또한 전자 절연성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0092] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질은 하기 식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이온 전도성 고체 전해질일 수 있다.
- [0093] [식 1]
- [0094] $\text{L}_{a1}\text{M}_{b1}\text{P}_{c1}\text{S}_{d1}\text{A}_{e1}$
- [0095] 상기 식 1에서, L는 Li, Na 및 K에서 선택되는 원소를 나타내며, Li가 바람직하다. M는 B, Zn, Sn, Si, Cu, Ga, Sb, Al 및 Ge에서 선택되는 원소를 나타낸다. 그 중에서도, B, Sn, Si, Al, Ge가 바람직하고 Sn, Al, Ge가 더욱 바람직하다. A는 I, Br, Cl, F를 나타내며 I, Br가 바람직하고 I가 특히 바람직하다. a1~e1는 각 원소의 조성비를 나타내며 a1:b1:c1:d1:e1는 1~12:0~1:1:2~12:0~5를 충족한다. a1는 또한 1 내지 9가 바람직하고 1.5 내지 4가 더욱 바람직하다. b1는 0 내지 0.5가 바람직하다. d1는 3 ~ 7가 바람직하고 3.25 ~ 4.5가 더욱 바람직

하다. e1는 0 ~ 3가 바람직하고 0 ~ 1가 더욱 바람직하다.

- [0096] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 황화물계 고체전해질은 Li, X 및 S를 포함하며, 상기 X는 P, Ge, B, Si, Sn, As, Cl, F, 및 I를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 산화물계 고체전해질은 산소(O)를 포함하며, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속을 포함할 수 있다. 이에 따라 상기 금속의 이온 전도성을 가지며 또한 전자 절연성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 산화물계 고체전해질은 Li, A 및 O를 포함하며, 상기 A는 La, Zr, Ti, Al P, 및 I를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 구체적인 일 실시 양태에 있어서, 황화물계 또는 산화물계 고체 전해질의 평균 입자 지름은 특별히 제한되지 않지만 0.01 μm 이상이 바람직하고 0.1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 상한으로서는 100 μm 이하가 바람직하고 50 μm 이하가 더욱 바람직하다. 또한 상기 황화물계 또는 황화물계 고체 전해질 입자의 평균 입자 지름의 측정 방법은 다음과 같은 방법으로 측정할 수 있다.
- [0100] 먼저, 물(물에 불안정한 물질의 경우에는 헵탄)을 이용하여 20 ml 샘플병에 상기 고체 전해질 입자가 1 질량%로 분산된 분산액을 준비한다. 이 후 상기 분산액을 1 kHz의 초음파를 10분간 조사하고 그 직후에 시험에 사용한다. 상기 분산액을 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(HORIBA社)를 이용하여 온도 25℃에서 측정용 석영 셀을 사용하여 데이터 읽어 들이기를 50회 수행하여 얻어진 체적 평균 입자 지름을 평균 입자 지름으로 한다. 기타 상세한 조건 등은 필요에 따라 JISZ8828:2013 「입자 지름 해석-동적광 산란법」의 기재를 참조할 수 있다.
- [0101] 특히 용매와의 반응성이 크지 않아 용매 선택이 용이한 고분자계 고체 전해질이 바람직하다.
- [0102] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전재는 전극 제조에 사용되는 통상의 것들을 사용할 수 있으며 이의 비제한적인 예로는 탄소 나노 튜브, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 천연흑연, 인조흑연, 케첸블랙, 탄소섬유 등에서 선택되는 하나 또는 이들 중 둘 이상의 조합인 것이다. 그러나 특별히 이에 한정되지 않으며, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 도전재 성분이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 바인더 고분자를 더 포함할 수 있다. 이 때 상기 바인더 고분자는 전극 제조에 사용되는 통상의 것들을 사용할 수 있다. 상기 바인더 고분자의 비제한적인 예로 폴리비닐리덴 플루로오라이드를 들 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되지 않으며, 통상적으로 전극에 사용되는 바인더 고분자라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 일 수 있다.
- [0107] 상기 음극 활물질은 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 음극 활물질이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등일 수 있다.
- [0108] 상기 그래파이트는 천연 흑연 또는 인조 흑연 일 수 있다.
- [0109] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질은 SEI 피막을 안정적으로 형성할 수 있는 측면에서 흑연인 것이 바람직하다.
- [0110] 구체적으로, 첨가제가 포함된 유기 용매는 음극 내 활물질과 반응하여 음극 활물질 표면에 SEI 피막(Solid Electrolyte Interface)을 형성할 수 있다. 형성된 SEI 피막은 리튬염을 보호하고, 일단 형성된 후에는 리튬 이온과 음극 간의 반응을 막아줄 수 있다. 본 발명에서는 상기 SEI 피막 형성에 따라, 고체 전해질과 음극 활물질 사이의 부반응을 개선하고, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0111] 다음으로, 상기 음극 활물질층 상에 리튬층을 배치시킨다(S2).

- [0112] 상기 리튬층은 금속 리튬일 수 있으며, 예비 음극에 리튬을 공급하기 위한 것이다.
- [0113] 상기 리튬층을 배치시키는 방법으로는 증착, 도금, 가압, 접착 등이 있으며, 리튬층 형성시 또는 후술하는 리튬층 제거 단계에서 예비 음극을 손상시키지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0114] 이 때, 리튬층의 두께는 전리튬화 반응에 영향을 미치는 요인은 아니나, 예를 들어, 20 μm 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0115] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 전리튬화 반응은 부착되는 리튬의 양을 제어하거나 또는 리튬층이 상기 음극 활물질층상에 배치되어 있는 시간을 제어하여 조절할 수 있다.
- [0116] 예를 들어, 리튬의 양을 조절하여 전리튬화 반응을 제어하는 경우는 다음과 같다. 음극 내 음극 활물질이 로딩되는 양에 따라 필요한 리튬의 양이 달라지게 된다. 따라서 이 때 필요한 리튬의 양을 산정하여 음극 활물질층상에 배치시킬 수 있다.
- [0117] 또는 상기 리튬층이 상기 음극 활물질층상에 배치되어 있는 시간을 조절함으로써 전리튬화 반응을 제어할 수 있다. 구체적으로, 리튬층을 음극 활물질층 상에 부착한 후 소망하는 전리튬화가 일어나는 것을 확인한 후 상기 리튬층을 제거할 수 있다.
- [0118] 이후, 상기 리튬층이 배치된 예비 음극을 유기 용매에 함침시킨다(S3).
- [0119] 본 발명에서 상기 유기 용매는 리튬염을 포함하지 않는 리튬염 무포함(free of) 유기 용매인 것이다.
- [0120] 기존의 액체 전해질 시스템에서는 전리튬화를 진행하기 위해 리튬염을 포함하는 전해액 내에 리튬이 부착된 음극을 함침시킨다. 즉, 전해액 내에 리튬염을 반드시 포함하고 있어야만 리튬 이온의 이동에 따른 전리튬화가 일어난다.
- [0121] 반면, 본 발명의 일 측면에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법에서는 상기 유기 용매는 리튬염을 포함하지 않는 것이다.
- [0122] 본 발명의 일 측면에 따른 예비 음극은 전술한 바와 같이 음극 활물질층 상에 고체 전해질이 포함되며, 이러한 예비 음극을 리튬염을 포함하는 전해질에 함침시키게 되면 시간 경과에 따라 고체 전해질 자체에서 경시 변화가 일어나게 된다. 예를 들어, 전해질 내 리튬염에 존재하는 음이온과 고체 전해질 사이에 화학 반응이 일어나 전해질의 조성이 변경되어 고체 전해질의 이온 전도도가 감소하거나 전기화학적으로 불안정해지는 등의 부반응이 일어날 수 있다.
- [0123] 본 발명의 일 측면에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법은 이러한 부반응을 방지하고자 리튬염 무포함 유기 용매에 예비 음극을 함침시키며, 예비 음극 내 음극 활물질층상에 고체 전해질이 포함되어 있으며, 상기 고체 전해질 내에 리튬 이온이 존재하므로 이에 의해 전리튬화 반응이 원활히 진행될 수 있다.
- [0124] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 유기 용매는 고체 전해질을 포함하는 예비 음극과의 반응성이 적은 것으로서 상기 예비 음극과의 젖음성이 좋고 휘발성이 좋은 용매일 수 있다.
- [0125] 구체적으로, 상기 유기 용매에 대한 예비 음극의 젖음성은 용매 함침 테스트에 의해 측정 가능하다.
- [0126] 구체적으로, 상기 예비 음극 상에 전리튬화에 사용되는 유기 용매를 떨어뜨린 후(dropping) 상기 유기 용매가 상기 예비 음극 상으로 스며드는 시간을 측정하는 방식일 수 있다. 이 때, 측정 시간은 1분 내지 10분인 것이 바람직하다.
- [0127] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 용매 함침 테스트에 의해, 상기 전리튬화에 사용되는 유기 용매가 상기 예비 음극 상으로 스며드는 시간이 짧을수록 상기 유기 용매와의 젖음성이 큰 것일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 유기 용매는 휘발성이 좋으며 젖음성이 좋은 것이 특히 바람직하다.
- [0129] 구체적으로, 상기 전리튬화에 사용되는 유기 용매가 고체 전해질로 스며드는 시간이 짧을수록 사용되는 유기 용매와의 젖음성이 큰 것일 수 있다.
- [0130] 예를 들어, 상기 유기 용매는 60℃ 이하의 온도에서 건조시켰을 때 잔류 용매가 남지 않는 것이면 휘발성이 좋다고 할 수 있다. 이에 따른 상기 유기 용매는, 환형 카보네이트 일 수 있다. 구체적으로, 휘발성이 좋으며 젖음성이 좋은 디메틸카보네이트일 수 있다.

- [0131] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 상기 유기 용매는 벤젠계; 에테르계; 에스테르계; 아미드계; 선형 카보네이트계; 환형 카보네이트계; 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0132] 구체적으로, 상기 에테르계 유기 용매는 디메틸 에테르(Dimethyl ether), 디에틸 에테르(Diethyl ether), 디프로필 에테르(Dipropyl ether), 메틸에틸 에테르(methyl ethyle ether), 메틸프로필 에테르(Methyl Propyl ether), 에틸프로필 에테르(Ethyle propyl ether), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 에스테르계 유기 용매는 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate), 에틸 프로피오네이트(Ethyl propionate), 프로필 프로피오네이트(Propyl propionate), 부틸 프로피오네이트(Buthyl propionate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0134] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 선형 카보네이트계 유기 용매는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 환형 카보네이트계 유기 용매는 에틸렌 카보네이트; 프로필렌 카보네이트; 1,2-부틸렌 카보네이트; 2,3-부틸렌 카보네이트; 1,2-펜틸렌 카보네이트; 2,3-펜틸렌 카보네이트; 비닐렌 카보네이트; 비닐에틸렌 카보네이트; 및 이들의 할로겐화물; 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 전해질이 황화물계 고체 전해질인 경우에는, 상기 유기 용매는 톨루엔, 자일렌, 나프타, 벤젠, 클로로벤젠, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 황화물계 고체 전해질은 유기 용매와의 반응성이 매우 크므로 반응성이 보다 낮은 유기 용매를 사용하여 부반응을 억제하고 공정 속도를 제어하기 위한 것이다. 이러한 측면에서 자일렌이 바람직하다.
- [0137] 본 발명의 일 측면에 따른 전고체 전지용 음극의 제조방법에서는 전술한 예비 음극을 유기 용매에 함침시킴에 따라 전리투화가 진행되어 전고체 전지의 초기 효율을 개선할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 일 실시양태에 있어서, 상기 유기 용매는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0139] 상기 첨가제는 상기 음극 활물질 입자에 SEI 피막을 안정적으로 형성하는 데에 도움을 주기 위한 것이다.
- [0140] 특히, 전리투화가 일어날 때 초기 충전 1V 내외에서 환원 반응이 일어 날 수 있는 첨가제가 바람직하다.
- [0141] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트 (vinylene ethylene carbonate; VEC), 프로판 설통(propane sultone, PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 에틸렌 설페이트 (ethylene sulfate), LiODFB(Lithium difluoro(oxalate)borate), LiBF₄, LITFSL, LiBOB, LiODFB, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0142] 본 발명에서는 상기 첨가제는 유기 용매에 포함함에 따라 음극 활물질 입자에 안정적인 SEI 피막을 형성함에 따라 사이클 특성을 개선할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 함침 시간은 1시간 내지 24시간 일 수 있다.
- [0144] 이 때 유기 용매의 온도는 25℃ 내지 60℃ 일 수 있다.
- [0145] 상기 시간 및 온도에서 음극 활물질층 입자의 전부 또는 일부에 리튬이 안정적으로 형성될 수 있으며, 균일한 SEI 피막이 형성될 수 있다.
- [0146] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 전리투화 및 SEI 피막 형성은 초기 충전시 부반응을 감소시켜 충전 용량의 과발현 현상을 막기 위한 것이다. 이를 위해, 전리투화 하고자 하는 리튬의 양을 시간에 의해 제어할 수 있다. 구체적으로, 초기 충전 용량을 보상하기 위한 단위 면적당 리튬 양을 산출하고, 이로부터 함침 시간을 산정할 수 있다.
- [0147] 반응이 완료되면 예비 전극을 전해액에서 취출하고, 건조시켜 용매를 제거하는 공정을 더 수행할 수 있다. 이 때, 용매 제거 단계는 (S3) 단계 또는 (S4) 단계 이후일 수 있다. 상기 용매를 제거하는 방법은 건조에 의한 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며 당업계에서 용매를 건조시키는 방법이면 제한없이 적용 가능하다.

- [0148] 마지막으로 상기 리튬층을 제거한다(S4).
- [0149] 상기 리튬층을 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 전고체 전지용 음극을 훼손하지 않는 것이면 제한없이 사용 가능하다.
- [0150] 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 리튬층 제거 시간을 제거함으로써 전리튬화를 제어할 수 있다.
- [0151] 예를 들어, 상기 리튬층이 상기 음극 활물질층상에 배치되어 있던 시간은 6시간 내지 48시간 시간일 수 있다.
- [0152] 본 발명의 다른 일 측면은, 전술한 제조방법에 따라 제조된 전고체 전지용 음극으로서,
- [0153] 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 다수의 음극 활물질 입자 및 고체 전해질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하며,
- [0154] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질 입자의 표면 전부 또는 적어도 일부에 SEI(Solid Electrylyte Interphase) 피막이 형성된 것인, 전고체 전지용 음극을 제공한다.
- [0155] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 바인더 고분자를 더 포함할 수 있다. 이 때 상기 바인더 고분자는 전극 제조에 사용되는 통상의 것들을 사용할 있다. 상기 바인더 고분자의 비제한적인 예로 폴리비닐리덴 플루로오라이드를 들 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되지 않으며, 통상적으로 전극에 사용되는 바인더 고분자라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 전고체 전지용 음극과 함께 적용될 양극은 특별히 제한되지 않으며 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질층을 전극 집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.
- [0158] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 양극은 집전체, 상기 집전체 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 고체전해질, 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0159] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 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. 또한, 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0160] 상기 양극 활물질은 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 양극 활물질이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0161] 상기 양극에 포함되는 고체 전해질은 고분자 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 또는 황화물계 고체 전해질일 수 있다.
- [0162] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 양극 활물질층에는 리튬염이 더 포함될 수 있다.
- [0163] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{F}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BCl_4^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0164] 상기 바인더는 전극 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더로서 상기 고분자량 폴리아크릴로니

트릴-아크릴산 공중합체를 이용할 수 있으나, 이것만으로 한정되는 것은 아니다. 다른 예로는, 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되지 않으며, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 바인더 성분이라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0165] 본 발명의 다른 일 측면은 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 고체 전해질막을 포함하는 전고체 전지로써, 상기 음극이 전술한 전고체 전지용 음극인 것인, 전고체 전지를 제공한다.

[0166] 이 때, 상기 전고체 전지의 초기 효율은 80% 이상, 85% 이상 또는 90% 이상일 수 있다.

[0167] 이 때, 상기 전고체 전지의 용량 유지율은 75% 이상, 78% 이상 또는 80% 이상일 수 있다.

[0168] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0170] 실시예 1

[0171] 1) 전고체 전지용 음극의 제조

[0172] 먼저, 두께 20 μ m의 구리 집전체를 준비하고, 상기 구리 집전체 위에 음극 활물질로서 천연 흑연, 바인더 고분자로서 스티렌부타디엔고무(Styrene Butadiene Rubber, SBR), 분산제로서 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC), 도전재, 고체 전해질로서 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 분말과 리튬염 분말인 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 (lithium bis-trifluoromethanesulfonimide, LITFSI)의 혼합물을 각각 80 : 3 : 1.5 : 3 : 12.5의 중량비로 한 음극 슬러리를 400mg/25cm² 도포하였다. 이 후 약 120 °C에서 24시간 동안 진공 건조하여 예비 음극을 제조하였다.

[0173] 상기 예비 음극의 음극 활물질층상에 두께 30 μ m의 리튬층을 라미네이션 방법으로 배치시켰다.

[0174] 상기 예비 음극을 42.5 °C 온도의 디메틸카보네이트 유기 용매에 12시간 동안 함침시켰다.

[0175] 이후 상기 리튬층을 제거하였다. 이 때, 리튬층이 배치되어 있던 시간은 12시간이었다.

[0177] 2) 양극의 제조

[0178] 양극은 다음과 같이 제조하였다.

[0179] 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811) 80 중량부, 고체 전해질로서 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 11 중량부, 전해질 염으로서 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 (lithium bis-trifluoromethanesulfonimide, LITFSI) 3 중량부, 도전재(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF) 3 중량부, 바인더 고분자(폴리비닐리덴 플루오라이드, PVDF) 3 중량부를 혼합한 후, 점도를 고려하여 용매 N-메틸피롤리돈을 더 추가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0180] 상기 제조된 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 μ m인 알루미늄 집전체에 도포한 다음, 120 °C에서 24 시간 동안 진공 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0182] 3) 고체 전해질 막의 제조

[0183] 고체 전해질로서 폴리에틸렌 옥사이드, 리튬염 분말인 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 (lithium bis-trifluoromethanesulfonimide, LITFSI) 이 9 : 1의 비율로 혼합된 고체 전해질 막을 제조하였다.

[0185] 4) 전고체 전지의 제조

[0186] 상기에서 제조한 전고체 전지용 음극 및 양극 사이에 상기 고체 전해질 막을 개재하여 전고체 전지를 제조하였

다.

[0188] **실시예 2**

[0189] 전고체 전지용 음극의 제조시 유기 용매에 첨가제로서 비닐렌 카보네이트를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0191] **비교예 1**

[0192] 비교예 1은 리튬층에 의한 전리튬화를 수행하지 않은 경우이다.

[0193] 두께 20 μ m의 구리 집전체를 준비하고, 상기 구리 집전체 위에 천연 흑연, SBR, CMC, 도전제, PEO(폴리에틸렌 옥사이드) 분말과 리튬염(LiTFSI) 분말의 혼합물을 각각 80 : 3 : 1.5 : 3 : 12.5의 중량비로 한 음극 슬러리를 400mg/25cm² 도포하였다. 이 후 약 120 ℃에서 24시간 동안 진공 건조하여 제조한 전고체 전지용 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0195] **비교예 2**

[0196] 유기 용매에 리튬염(LiPF₆) 1M을 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 즉, 비교예 2는 유기 용매에 리튬염을 투입한 경우이다.

[0198] **실험예**

[0199] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전고체 전지를 이용하여 다음과 같은 방법으로 초기 효율 및 용량 유지율을 측정하였다. 이에 따른 결과를 표 1에 나타내었다.

[0201] **초기 효율**

[0202] 전고체 전지용 음극의 초기 효율(%) = (1회 사이클의 음극 방전 용량 / 1회 사이클의 음극 충전 용량)×100

[0204] **용량 유지율**

[0205] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 전고체 전지에 대해서 전기화학 충방전기를 이용하여 초기(1회) 충방전을 수행하였다. 이때, 충전은 4.3V의 전압까지 0.1 C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 수행되었으며, 방전은 같은 전류밀도로 2.5V까지 수행되었다. 이러한 충방전을 총 100회 실시하였다.

[0206] 상기와 같은 충방전 과정에서 각 전지에 포함된 양극 및 음극의 전압과 용량을 측정하였다.

[0207] 이로부터 각 전지의 용량유지율은 다음과 같이 산출하였다.

[0208] 용량 유지율(%) = (100회 사이클에서의 용량/ 초기 용량) X 100

표 1

[0210]

음극 제작 공정					실험 데이터				
구분	전리튬화 공정 여부	음극 활물질층 내 고체 전해질 포함 여부	유기 용매 조성	용매	1 st 사이클 후 충전 용량(mAh/g)	1 st 사이클 후 방전 용량(mAh/g)	초기 효율 (%)	수명특성 용량유지율% (at 100회 25 ℃, 0.1C/0.1C)	비고

실시예 1	0	0	유기용매 100%	380	350	92.0	80	전리튬화에 따른 초기 효율 개선 및 1차 충전 시 부반응 개선
실시예 2	0	0	유기용매+ 첨가제	389	351	90.2	85	전리튬화 및 SEI 피막 형성에 따른 초기효율 및 T반응 개선, 저항 감소, 수명 특성 개선
비교예 1	X	0	X	550	350	63.6	70	고체 전해질 부반응에 따른 1 st 사이클 후 초기 충방전효율 감소, 저항 열위
비교예 2	0	0	유기용매+ 첨가제+리 튬염	462	291	63.0	55	유기 용매 내 리튬염과 고체 전해질 사이의 반 응에 따라 전해질 경시 변화가 나타남. 전해질 이온 전도도 감소

[0212] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 2는 리튬층 도입 및 유기 용매 함침에 따라 전고체 전지용 음극의 초기효율이 개선되며 1차 충전시 부반응이 개선됨을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 2의 경우에는 첨가제 투입에 따라 음극 활물질층 상에 SEI 피막이 형성되어 저항이 낮고, 수명 특성이 개선된 전고체 전지를 제공할 수 있었다. 구체적으로, 실시예 1 및 2의 경우 전고체 전지의 초기 효율이 92.0%, 90.2%로 모두 80% 이상이었다. 또한 전고체 전지의 용량 유지율은 각각 80%, 85%로 모두 75% 이상이었다. 이는 도 1 및 도 2로부터 확인가능하다. 도 1을 참조하면, 집전체(10) 상에 음극 활물질층(20)이 형성되어 있으며, 상기 음극 활물질층(20) 상에 리튬층(30)을 배치할 수 있다. 이 후 리튬층(30)이 배치된 전고체 전지용 예비 음극을 첨가제(50)가 포함된 유기 용매(40)에 함침시켜 전리튬화를 일으킬 수 있다. 도 2를 참조하면, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질 입자의 표면 또는 적어도 일부에 SEI 피막이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0213] 반면, 비교예 1과 같이, 전리튬화(pre-lithiation)를 거치지 않은 경우이며, 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따른 전고체 전지용 음극을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 도 3을 참조하면, 전리튬화를 거치지 않은 경우에는 음극 활물질 입자의 표면 또는 적어도 일부에 SEI 피막이 형성되지 않았으며, 고체 전해질의 낮은 환원성으로 인하여 초기 효율이 급격히 감소하였다. 또한 지속적인 부반응과 저항 증가로 인해 수명 특성에서도 열위를 나타내었다.

[0215] 비교예 2와 같이, 유기 용매 내에 리튬염을 포함하는 경우에는, 리튬염의 음이온과 고체 전해질 사이에 부반응이 발생하여 전해질 경시 변화가 나타나며, 전해질의 이온 전도도가 감소한다. 이에 따라 수명 특성은 약 55%로 낮게 나타났으며, 초기 효율도 63%로 실시예 1 및 2에 비하여 현저히 낮게 나타났다.

[0217] 전해질의 경시 변화 측정

[0218] 실시예 2 및 비교예 2에 따른 전고체 전지에 있어서, 고체 전해질의 경시 변화를 측정하였다.

[0219] 구체적으로, 용매 에틸렌 카보네이트(EC, ethylene carbonate)에 고체 전해질을 완전히 담근 후 12시간 동안에 이정하였다. 이 후 용매를 필터링하여 제거하고 잔류 용매를 추가적으로 제거하기 위해 40 °C에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

[0220] 용매가 날아간 고체 전해질 분말을 펠렛화하여 이온 전도도를, 유압프레스장비를 이용하여 10MPa 조건에서 측정하였다.

[0221] 이에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

단위 (S/cm)	노출 전	12시간 노출 후	24시간 노출 후
실시예 2	5.0×10^{-5}	4.5×10^{-5}	4.0×10^{-5}

비교예 2	5.0×10^{-5}	6.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}
-------	----------------------	----------------------	----------------------

[0224] 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2의 경우 24시간이 지난 후에도 전해질의 이온 전도도가 크게 낮아지지 않았다. 반면, 비교예 2의 경우에는 24시간 노출 후 전해질의 이온 전도도는 노출 전에 비해 1/20으로 감소하였다.

부호의 설명

[0226] 100, 200: 전고체 전지용 음극

10: 집전체

20: 음극 활물질층

21: 음극 활물질

22: 고체 전해질

23: 도전재

24: SEI 피막

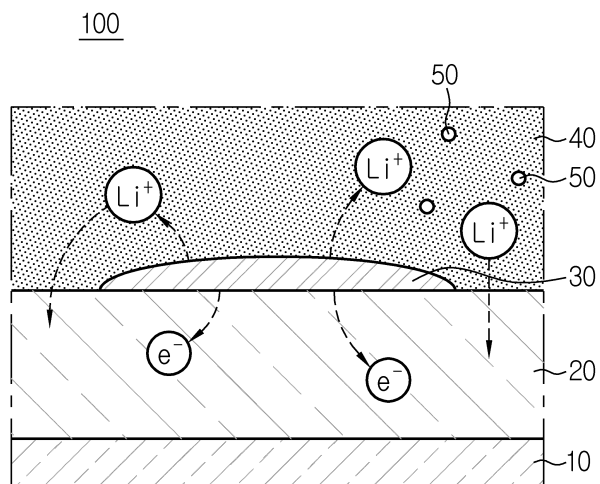
30: 리튬층

40: 유기 용매

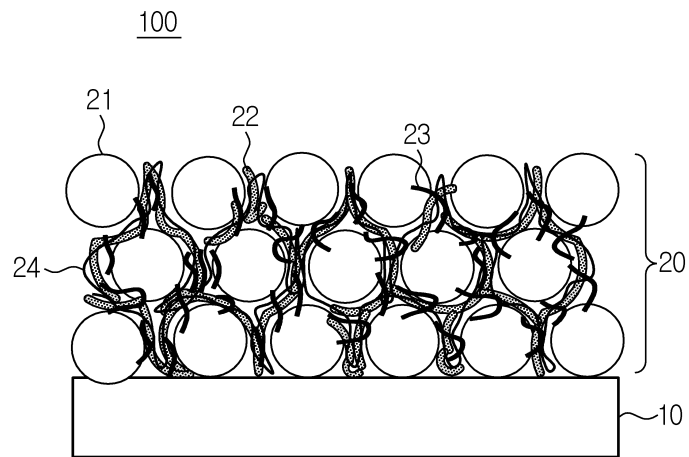
50: 첨가제

도면

도면1



도면2



도면3

