

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 25일 (25.01.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/016866 A1

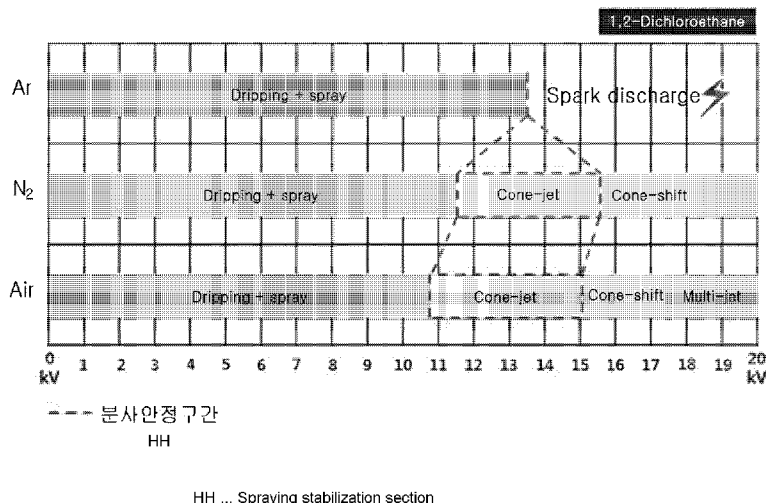
- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0562 (2010.01) **H01M 10/058** (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007758
- (22) 국제출원일: 2017년 7월 19일 (19.07.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0091542 2016년 7월 19일 (19.07.2016) KR
- (71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 신동욱 (SHIN, Dong Wook); 13559 경기도 성남시 분당구 성남대로 275, C동 301호, Gyeonggi-do (KR). 박찬휘 (PARK, Chan Hwi); 06997 서울시 동작구 동작대로29라길 11, Seoul (KR). 이세욱 (LEE, Se Wook); 11918 경기도 구리시 건원대로99번길 112, 101동 102호, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM SECONDARY BATTERY THICK FILM AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM SECONDARY BATTERY, BY USING ELECTROSTATIC SLURRY SPRAYING OF SLURRY CONTAINING SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE

(54) 발명의 명칭: 황화물계 고체 전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조 방법 및 리튬 이차전지 제조방법

[도4]



(57) Abstract: Provided are a method for producing a lithium secondary battery thick film and a method for producing a lithium secondary battery, by using electrostatic slurry spraying of slurry containing a sulfide-based solid electrolyte. Particularly, the method for producing a lithium secondary battery thick film comprises: a step of preparing slurry in which the powder of a sulfide-based solid electrolyte is mixed with at least one solvent selected between a dichloroethane and a dichlorobenzene, at the weight ratio of 1:10 to 1:100; and a step of depositing a lithium secondary battery thick film by electrostatically spraying the slurry on a current collector under a nitrogen atmosphere in the cone-jet mode.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법 및 리튬 이차전지 제조방법이 제공된다. 구체적으로, 리튬 이차전지 후막 제조방법은, 황화물계 고체전해질의 분말을 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의 용매에 1:10 내지 1:100의 중량비로 혼합한 슬러리를 준비하는 단계와, 질소 분위기에서 집전체 상에 콘-젯 모드로 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법 및 리튬 이차전지 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지 후막 제조방법 및 리튬 이차전지 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법 및 리튬 이차전지 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 소형 전자기기 및 전기 자동차가 널리 보급됨에 따라 높은 에너지 밀도를 가진 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 최근에는 이차전지로서 리튬 이온을 이용한 리튬 이차전지가 많이 연구 및 사용되고 있다.
- [3] 종래의 리튬 이차전지는 가연성이 있는 액체 전해질을 사용하기 때문에 엄격한 패키징이 요구되고, 그에 따라 일정 수준 이상으로 에너지 밀도를 높이기 어려운 문제가 있었다. 또한, 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지는, 부피가 커서 발화 및 폭발의 위험성이 매우 높다.
- [4] 이를 극복하기 위해, 가연성의 액체 전해질을 보다 안전한 무기 세라믹 소재로 대체한 전고체(all-solid-state) 이차전지에 대한 연구가 시도되고 있다. 전고체 이차전지는 높은 에너지 밀도 및 안전성을 가지고 있어 차세대 이차전지로 주목받고 있다.
- [5] 전고체 리튬 이차전지를 소형화하기 위해서는 고체전해질을 형성하는 기술이 중요하다. 고체전해질은 박막 공정, 후막 공정 등으로 제조될 수 있다. 박막 공정으로서 반도체 공정에 주로 사용되는 기상증착법의 경우, 박막을 통해 전해질 두께를 제어할 수 있고, 이를 통해 전해질의 저항을 낮출 수 있는 장점이 있으나, 제조 공정 동안 높은 진공도를 유지해야 하는 단점이 있다. 이에 따라, 공정의 수행 단가가 높으며, 박막을 연속적으로 형성하기 어렵다.
- [6] 전고체 이차전지를 후막 공정으로 제조하는 경우, 대부분 가압성형법 또는 캐스팅(casting)법을 사용하여 박막 공정의 단점을 보완할 수 있다. 그러나, 가압성형법은, 에너지 밀도를 높이기 어렵고 이차전지를 대면적으로 형성하기 곤란하며, 전극층과 고체전해질 간의 접합특성(계면특성)이 좋지 않은 한계를 가진다. 또한, 캐스팅법은 계면특성이 향상되고, 고체전해질이 균일한 조성 분포를 갖는 장점이 있지만, 형성되는 후막의 두께를 제어하기 어렵고 후막을 넓은 면적으로 형성할 수 없는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 집전체와의 접합특성이 우수하면서도, 원하는 두께로 대면적으로 형성할 수 있는 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막의 제조방법 및 리튬 이차전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면은 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은, 황화물계 고체전해질의 분말을 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의 용매에 1:10 내지 1:100의 중량비로 혼합한 슬러리를 준비하는 단계와, 질소 분위기에서 집전체 상에 콘-젯 모드로 상기 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계를 포함한다.
- [9] 상기 황화물계 고체전해질은 리튬, 인, 붕소, 규소 및 알루미늄 중에서 선택된 2 이상의 성분과 황의 화합물을 포함할 수 있다.
- [10] 상기 슬러리를 준비하는 단계에서, 상기 용매에 NBR, PVP 및 PVDF 중에서 선택된 적어도 하나의 바인더가 더 혼합될 수 있다.
- [11] 상기 슬러리를 준비하는 단계에서, 상기 용매에 전극재의 분말 및 도전제의 분말이 더 혼합될 수 있고, 상기 리튬 이차전지 후막은 상기 황화물계 고체전해질, 전극재 및 도전제가 혼합된 복합전극 후막일 수 있다.
- [12] 상기 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계는, 상기 슬러리를 정전분무하는 동안 상기 집전체를 가열하는 단계를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 정전분무 시, 상기 집전체까지의 분무거리 대비 인가전압의 비는 1.0 kV/cm 내지 1.5 kV/cm일 수 있다.
- [14] 상기 정전분무 시, 상기 슬러리의 분무유속은 115 cm/h 내지 320 cm/h일 수 있다.
- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 다른 측면은 리튬 이차전지의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은, 황화물계 고체전해질의 분말, 제1 전극재의 분말 및 도전제의 분말을 포함하는 제1 복합전극 슬러리를 정전분무하여 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계, 상기 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말을 포함하는 고체전해질 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 증착하는 단계, 및 상기 리튬 이차전지 고체전해질 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말, 제2 전극재의 분말 및 도전제의 분말을 포함하는 제2 복합전극 슬러리를 정전분무하여 제2 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계를 포함한다. 상기 제1 전극재 및 제2 전극재 중 어느 하나는 양극재이고 다른 하나는 음극재이다. 상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는 각각, 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의

용매를 포함하며, 질소 분위기에서 콘-젯 모드로 정전분무된다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따르면, 황화물계 고체전해질의 분말을 상기 분말과의 반응성이 없는 용매에 혼합하여 슬러리를 준비하고, 이를 콘-젯 모드로 분무하여 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 증착함으로써, 집전체와의 접합특성이 우수한 고체전해질 후막을 원하는 두께를 갖도록 대면적으로 형성할 수 있다.
- [17] 또한, 반응성이 낮은 불활성 기체 분위기로서 질소 분위기에서 슬러리를 정전분무함으로써, 방전개시전압이 낮은 헬륨, 네온, 아르곤 등의 다른 불활성 기체 분위기와 달리, 콘-젯 모드를 안정적으로 유지시킬 수 있고, 그에 따라 리튬 이차전지 후막을 집전체 상에 원하는 두께로 균일하게 형성할 수 있다.
- [18] 또한, 질소 분위기 중 콘-젯 분무가 가능하도록 적절하게 설정된 증착거리, 인가전압 및/또는 유량에 따라 슬러리를 정전분무함으로써, 슬러리가 정전분무되는 콘-젯 모드를 안정적으로 유지시킬 수 있고, 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 원하는 얇은 두께로 형성할 수 있다.
- [19] 또한, 황화물계 고체전해질 및 바인더를 포함한 슬러리를 콘-젯 모드에서 안정적으로 분무함으로써, 집전체에 결합시키기 위해 필요한 바인더의 사용량을 크게 감소시킬 수 있고, 그에 따라 고체전해질 후막에서 저항 성분으로 작용하는 유기물을 감소시킬 수 있어 산화물계 전해질보다 우수한 이온 전도도를 가진 황화물계 고체전해질의 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [20] 또한, 황화물계 고체전해질과 전극재 및 도전재를 함께 혼합한 슬러리를 정전분무하여 집전체 상에 리튬 이차전지 복합전극을 증착함으로써, 접합특성이 우수한 전극층 자체를 원하는 두께로 대면적으로 용이하게 형성할 수 있다.
- [21] 또한, 전구체 용액이 아닌 황화물계 고체전해질 분말(및 전극재 분말)을 포함하는 슬러리를 정전분무함으로써, 원료분말의 우수한 특성이 유지되며 두께 및 면적이 원하는 수준으로 자유롭게 조절된 고체전해질 후막(및 복합전극 후막)을 형성할 수 있다.
- [22] 또한, 슬러리를 정전분무하는 동안 집전체 기판을 가열함으로써, 별도의 후속되는 건조 공정 없이도 리튬 이차전지 고체전해질 후막 및/또는 복합전극 후막이 집전체 기판에 결합되는 강도 및 후막 자체의 기계적 강도를 증가시킬 수 있고, 후막 형성에 소요되는 공정 시간을 단축시킬 수 있다.
- [23] 또한, 고체전해질을 포함한 슬러리의 정전분무와, 고체전해질, 전극재 및 도전재를 함께 포함한 슬러리의 정전분무를 연속 공정으로 수행함으로써, 박막 공정에 필요한 별도의 진공 상태 없이도 복합전극 후막, 고체전해질 후막 및 복합부극 후막을 연속적이면서도 대면적으로 용이하게 순차 적층시킨 리튬 이차전지를 형성할 수 있고, 이에 따라 리튬 이차전지 제조 공정을 단순화하고 공정 소요시간을 단축시키며 공정 단가를 감소시킬 수 있다.

- [24] 다만, 발명의 효과는 상기에서 언급한 효과로 제한되지 아니하며, 언급되지 않은 또 다른 효과들도 하기의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리를 정전분무하기 위한 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [26] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리가 정전분무될 수 있는 여러 모드를 도시한 도면들이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리가 정전분무될 수 있는 기체 분위기 및 인가전압에 따른 분무 모드를 도시한 도면이다.
- [28] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 기체 분위기 및 압력에 따른 방전개시전압을 도시한 그래프이다.
- [29] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 분무거리 및 인가전압에 따른 콘-젯 분무 가능 영역을 도시한 산점도이다.
- [30] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 유속에 따른 콘-젯 분무 가능 영역을 도시한 산점도이다.
- [31] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 정전슬러리분무에 의해 증착된 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다.
- [32] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질, 전극재 및 도전재를 포함한 복합전극이 정전슬러리분무에 의해 증착된 리튬 이차전지 복합전극 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다.
- [33] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리들이 정전분무되어 증착된 복합정극 후막, 고체전해질 후막 및 복합부극 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다.
- [34] 도 11a는 제조예 1에 따른 황화물계 고체전해질을 용매에 혼합하여 슬러리로 제조한 도면이다.
- [35] 도 11b 및 도 11c는 제조예 1의 슬러리를 제조하기 위해 고체전해질 분말을 용매에 혼합하기 전후의 X선 회절도 및 전도도를 도시한 도면들이다.
- [36] 도 12a 및 도 12b는 제조예 2에 따라 정전슬러리분무 증착된 황화물계 고체전해질 후막을 도시한 SEM(scanning electron microscope) 단면도 및 평면도이다.
- [37] 도 13a 및 도 13b는 제조예 3에 따라 정전슬러리분무 증착된 황화물계 고체전해질 후막을 도시한 SEM 단면도 및 평면도이다.
- [38] 도 14a 및 도 14b는 제조예 4에 따라 정전슬러리분무 증착된 황화물계 고체전해질 후막을 도시한 SEM 단면도 및 평면도이다.
- [39] 도 15a는 제조예 5에 따른 황화물계 고체전해질, 전극재 및 도전재를 용매에

혼합하여 슬러리로 제조한 도면이다.

[40] 도 15b는 제조예 5에 따라 정전슬러리분무 증착된 복합전극 후막을 도시한 SEM 단면도이다.

[41] 도 15c 및 도 15d는 제조예 5에 따라 정전슬러리분무 증착된 복합전극 후막을 도시한 SEM 평면도 및 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑 평면도이다.

[42] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합전극의 정전슬러리분무 증착 시간에 따른 두께를 도시한 그래프이다.

[43] 도 17a 및 도 17b는 도 16에 따라 정전슬러리분무 증착된 복합전극 후막을 포함한 리튬 이차전지의 전지 특성을 도시한 그래프들이다.

발명의 실시를 위한 형태

[44] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[45]

[46] 본 발명의 일 측면은 황화물계 고체전해질의 분말을 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의 용매에 1:10 내지 1:100의 중량비로 혼합한 슬러리를 준비하는 단계와, 질소 분위기에서 집전체 상에 콘-젯 모드로 상기 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지 후막 제조방법을 제공한다. 상기 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계는, 상기 슬러리를 정전분무하는 동안 상기 집전체를 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

[47] 황화물계 고체전해질의 분말은, 이온 전도체로서 리튬, 인, 붕소, 규소 및 알루미늄 중에서 선택되는 2 이상의 성분과 함께, 황을 포함한다. 예를 들어, 상기 분말은 P_2S_5 , P_2S_3 , SiS_2 , Al_2S_3 , B_2S_3 , Na_4SiO_4 , Na_2S , GeS_2 , $NaBO_2$, $NaAlO_3$, Li_4SiO_4 , Li_2S , Li_3PO_4 , Li_4SO_4 , Li_3AlO_3 , $LiBO_2$, $LiBF_4$ 등에서 Li, P, B, Si 및 Al 중의 2 이상의 성분과 S가 포함되도록 선택된 화합물들을 포함할 수 있다.

[48] 황화물계 고체전해질의 분말이 혼합되는 용매는, 상기 황화물계 고체전해질의 분말과의 반응성이 없는 용매이다. 예를 들어, 상기 용매는 디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 및 디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene) 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[49] 황화물계 고체전해질의 분말은 중량을 기준으로 1:10 내지 1:100의 비율로 용매에 혼합될 수 있다. 황화물계 고체전해질의 분말과 용매의 중량비가 1:10 보다 작으면, 슬러리 조성물 내에서 분말이 균일하게 분산되지 않아, 슬러리 조성물 간의 응집, 뭉침, 침전 등이 발생할 수 있으며, 후술하는 정전분무 공정에서 노즐 막힘이 유발될 수 있다. 상기 중량비가 1:100 보다 크더라도 슬러리 제조 비용 대비 분산 효과가 크게 증가하지는 않으므로, 슬러리 및

후막의 제조비용 측면에서, 분말과 용매의 혼합비는 1:10 내지 1:100의 중량비를 갖는 것이 바람직하다.

- [50] 실시예에 따라, 상기 용매에 바인더가 더 혼합될 수 있다. 바인더는 슬러리가 정전분무될 때에 슬러리 입자들의 집전체에 대한 결합력 및/또는 슬러리 입자들 간의 결합력을 증가시킬 수 있다. 바인더는 예를 들어, NBR(nitrile butadiene rubber), PVP(polyvinylpyrrolidone), PVDF(polyvinylidene fluoride) 등을 포함할 수 있다. 이때, 용매에 혼합되는 바인더의 양은 0.1 wt% 내지 3 wt% 일 수 있다. 기존의 캐스팅법에 의해 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 제조하는 경우에는, 형성된 고체전해질 후막의 물리적 강도 및 결합력을 증가시키기 위해, 바인더가 10 wt% 이상 포함되어야 한다. 그러나, 본 발명에 따르면, 슬러리의 정전분무 조건 및/또는 분무되는 동안의 기판 가열로 인해, 고체전해질 후막의 결합력을 위해 슬러리 제조에 첨가되는 바인더의 양이 3 wt% 이하의 소량으로 크게 감소될 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면 슬러리 조성물에 첨가되는 바인더의 양이 감소됨으로써, 고체전해질 후막에서 저항 성분으로 작용하는 유기물을 감소시킬 수 있고, 증착된 황화물계 고체전해질 후막의 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [51] 실시예에 따라, 황화물계 고체전해질의 분말과 함께, 전극재 및 도전재의 분말들이 용매에 더 혼합될 수 있다. 전극재는 정극 활물질 또는 부극 활물질을 포함할 수 있다.
- [52] 정극 활물질은, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$), $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 등에서 선택된 화합물을 포함할 수 있다.
- [53] 부극 활물질은 예컨대 흑연, 탄소 섬유, 폴리아센, 기상 성장 탄소 섬유, 코크스, 메조 카본 마이크로 비즈 등의 탄소 재질, 또는 Li, In, Al, Si 등의 금속이나 이들의 합금을 포함할 수 있다.
- [54] 도전재는 탄소, Ni 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도전재가 탄소를 포함하는 경우, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유 등을 포함할 수 있다.
- [55] 황화물계 고체전해질의 분말과 함께, 전극재 및 도전재의 분말들이 용매에 더 혼합되는 경우에도, 분말들은 1:10 내지 1:100의 중량비로 용매에 혼합될 수 있다. 이처럼 슬러리 조성물이 고체전해질 분말, 전극재 분말 및 도전재 분말을 포함하는 경우, 후술하는 정전분무에 의해 전해질, 전극재 및 도전재가 혼합된 복합전극을 형성할 수 있다.
- [56] 한편, 상기 분말들은 슬러리 내에서의 분산 안정성을 높이고, 정전분무 시에 사용되는 노즐의 막힘을 발생시키지 않는 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 분말들은 1 nm 내지 3 μm 의 입자 크기를 가질 수 있다. 이러한 입자 크기는 분말들을 유성형 불밀, 진동 불밀, 수평식 불밀 등의 불밀 장치에 의해 밀링함으로써 얻어질 수 있다.

- [57] 본 발명에서 분말들이 용매에 혼합되어 조성되는 슬러리에는 별도의 분산제가 포함되지 않을 수 있다. 이는, 전술한 바와 같은 용매와 분말들의 혼합 비율에 의해 분말 입자들의 분산도가 향상되며, 후술하는 콘-젯 모드에 의해 슬러리의 증착이 균일하게 이뤄질 수 있기 때문이다.
- [58]
- [59] 이하에서, 준비된 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 후막을 제조하는 방법을 설명한다.
- [60] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체 전해질이 포함된 슬러리를 정전분무하기 위한 장치를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [61] 도 1을 참조하면, 정전분무 장치는 슬러리(10)를 포함하는 시린지와, 시린지로부터 슬러리가 분무되는 노즐(20)과, 집전체(40)가 배치되는 스테이지를 포함할 수 있다. 노즐(20)과 집전체(40) 사이에는 소정의 전계가 형성될 수 있다. 슬러리가 정전분무되는 집전체(40)는 Al, Ti, Cu, Au, Pt, Ni 등의 금속을 포함할 수 있다.
- [62] 이때, 노즐(20)과 집전체(40) 사이의 거리, 노즐(20)과 집전체(40) 사이에 인가되는 전계의 크기, 노즐(20)로부터 분출되는 슬러리의 유속 등에 따라, 집전체(40) 상에 증착되는 후막의 두께, 균일도, 표면 특성 등이 달라질 수 있다. 구체적으로, 슬러리(10)는 상기 정전분무 장치에 의해 콘-젯(cone-jet) 모드로 분무되는 것이 가장 바람직한데, 슬러리(10)가 콘-젯 분무될 경우에 집전체(40) 상에 증착되는 후막이 균일한 두께로 형성되면서 원하는 두께로 대면적으로 용이하게 형성될 수 있다.
- [63] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체 전해질이 포함된 슬러리가 정전분무될 수 있는 여러 모드를 도시한 도면들이다.
- [64] 도 2를 참조하면, 콘-젯 모드의 경우 슬러리가 노즐(20)의 출구로부터 테일러 콘(Taylor-cone)(31)의 형태로 연속적으로 분무되어 슬러리 입자들이 집중된 안정한 제트(33)를 형성하며, 제트(33)로부터 집전체(40)를 향해 슬러리 입자들(35)이 균일하게 분무될 수 있다.
- [65] 도 3을 참조하면, 노즐 출구로부터 분출되는 슬러리는 정전분무 조건에 따라 드리핑(dripping) 모드(a), 마이크로드리핑(microdripping) 모드(b), 스핀들(spindle) 모드(c), 멀티스핀들 모드(d), 진동 제트(cone-shift) 모드(e), 멀티제트 모드(f) 등의 다른 모드로 분사될 수도 있다. 드리핑 모드(a), 마이크로드리핑 모드(b), 스핀들 모드(c) 및 멀티스핀들 모드(d)의 경우, 슬러리 입자들이 노즐 출구로부터 불연속적으로 분무됨에 따라 집전체(40) 상에 증착되는 리튬 이차전지 후막의 두께가 불균일해지며, 후막을 원하는 두께로 제어하기 어려운 문제가 있다. 진동 제트 모드(e) 및 멀티제트 모드(f)의 경우에는, 슬러리 입자들의 연속적인 분무가 가능하지만, 제트가 시프트(shift)되거나, 평면 상에서 볼 때 제트가 형성되는 위치를 정확히 예측하기 어려워 리튬 이차전지 후막을 원하는 두께로 증착하기 어려운 문제가 여전히 존재한다.

- [66] 이에 반해, 도 2에서와 같이, 슬러리가 노즐 출구로부터 콘-젯 모드로 분무되는 경우에는, 연속적이고 안정되며 부드러운 형태의 집중된 제트가 노즐 중앙 부분에 형성됨으로써, 집전체(40) 상에 증착되는 리튬 이차전지 후막을 원하는 두께로 제어하며 균일하게 형성할 수 있다.
- [67] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리가 정전분무될 수 있는 기체 분위기 및 인가전압에 따른 분무 모드를 도시한 도면이다.
- [68] 도 4를 참조하면, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리를 정전분무하는 기체 분위기별로, 정전분무 시 인가되는 전압에 따른 분무 모드를 측정한 결과가 도시되었다. 본 실시예에서는, 디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 용매 20 mL에 바인더로서 PVP 0.015g, 양극재, 고체전해질 및 도전체의 혼합 분말 1.5 g(LiCoO_2 63 wt% 및 카본 블랙(Super-P) 2 wt%와 함께, 고체전해질 분말로서 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 유리세라믹(glass-ceramic) 34 wt%의 혼합 분말)을 혼합한 슬러리를, 집전체와의 거리를 13 cm로 유지한 채 3 mL/hr의 유량으로 분무하였다.
- [69] 정전분무 공정 시, 슬러리를 안정적으로 분무하기 위해서는 불활성 기체 분위기를 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 불활성 기체 분위기는, 헬륨, 네온, 아르곤, 질소, 수소 분위기 등이 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 예를 들어, 디클로로에탄 용매에 황화물계 고체전해질 분말 등이 혼합된 슬러리를 콘-젯 모드로 분무하기 위해서는 특정한 기체 분위기에서 소정의 전계 전압이 유지되어야 한다. 구체적으로, 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 슬러리를 정전분무하는 경우, 인가전압이 약 13 kV 내지 14 kV가 될 때까지도 불연속적인 분무 모드인, 드리핑 모드가 형성될 뿐, 안정적인 콘-젯 모드 자체가 형성되기 어렵다. 그러나 콘-젯 모드를 형성하기 위해 정전분무 장치의 인가전압을 더 증가시키면, 고전압으로 인해 아르곤 기체 분위기 내에서 불꽃 방전(spark discharge)이 발생하게 된다. 따라서, 황화물계 고체전해질 분말 등을 용매에 혼합한 슬러리를 아르곤(Ar) 기체에서 정전분무할 경우에는, 안정적인 콘-젯 모드로 분무하기 어렵고, 그에 따라 집전체 상에 형성되는 리튬 이차전지 후막을 원하는 두께로 제어하기 어렵게 된다.
- [70] 이에 반해, 상기 슬러리를 질소(N_2) 기체 분위기에서 정전분무하는 경우, 10 kV 내지 16 kV, 바람직하게는 12 kV 내지 15 kV의 인가전압에서 콘-젯 모드가 형성될 수 있고, 그에 따라 리튬 이차전지 후막을 원하는 두께로 균일하게 형성할 수 있다.
- [71] 한편, 질소(N_2)와 산소(O_2)가 포함된 대기(Air) 분위기에서 정전분무하는 경우에도, 11 kV 내지 15 kV의 인가전압에서 콘-젯 모드가 안정적으로 형성될 수 있으나, 리튬 이차전지 후막에 포함되는 재질들이 대기 중의 산소에 노출되면 열화될 수 있으므로, 질소 분위기에서 콘-젯 모드로 정전분무되는 것이 바람직하다.

[72]

- [73] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 기체 분위기 및 압력에 따른 방전개시전압을 도시한 그래프이다.
- [74] 도 5를 참조하면, 헬륨, 네온, 아르곤, 수소, 질소 기체의 압력에 따른 방전개시전압(절연과괴전압)이 도시되었다. 각각의 기체들은 1 Torr 내지 1000 Torr 까지 진공 정도가 감소함에 따라 방전개시전압이 증가하는 경향을 보인다. 이때, 본 발명에 따르면 대기압(700 Torr 내지 1000 Torr)에서 슬러리가 정전분무될 수 있어 종래의 기상증착방법에서와 같은 진공 분위기가 요구되지 않는다. 이러한 기압 범위에서 정전분무 시, 콘-젯 모드를 형성하기 위해 필요한 인가전압인 10 kV 근방(A)에서는, 질소 기체를 제외한 다른 불활성 기체들(He, Ne, Ar, H₂)의 방전개시전압은 충분히 증가되지 않은 상태이며, 이에 따라 상기 다른 기체들의 분위기에서는 콘-젯 모드 형성이 어렵고 불꽃방전이 발생하게 된다.
- [75] 한편, 콘-젯 모드 형성에는 인가전압 뿐 아니라, 노즐과 집전체 사이의 거리 또한 영향을 미치는데, 일 실시예로서, 디클로로에탄 용매 20 mL에 전극재(LiCoO₂, LCO) 분말 0.975 g (63 wt%), 고체전해질 분말(75Li₂S-25P₂S₅) 0.525 g (34 wt%) 및 도전제(carbon) 분말 0.03 g (2 wt%)을 혼합하고 바인더로서 PVP 0.015 g (1 wt%)을 첨가한 슬러리를 질소 분위기에서 정전분무하여, 분무거리와 인가전압에 따라 콘-젯 모드가 형성되는지 여부를 측정한 결과를 표 1 및 도 6에 정리하였다.

[76] [표1]

노즐-기판 거리 (cm)	인가전압 (kV)	콘-젯 모드 형성 여부
8	6	-
8	8	O
8	12	O
8	15	-
10	8	-
10	11	O
10	14	O
10	18	-
12	9	-
12	14	O
12	18	O
12	20	-
14	12	-
14	14	O
14	20	O

[77] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 분무거리 및 인가전압에 따른 콘-젯 분무 가능 영역을 도시한 산점도이다.

[78] 표 1 및 도 6을 참조하면, 노즐과 집전체 사이의 분무 거리가 일정할 때에, 소정의 전압 범위 내에서만 콘-젯 모드가 형성되는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 노즐과 집전체 사이의 분무거리 대비 인가전압의 비율이 1.0 kV/cm 내지 1.5 kV/cm인 경우에 콘-젯 모드가 형성되었다. 상기 비율이 1.0 kV/cm 미만인 경우에는 슬러리가 드리핑 모드로 분무되어 불연속적인 분사가 이루어졌고, 상기 비율이 1.5 kV/cm를 초과한 경우에는 콘-쉬프트(cone-shift) 모드로 분무되어 안정한 분무 영역을 형성하지 못하였다.

[79] 위와 동일한 슬러리를 이용하되, 노즐에서 공급되는 슬러리의 유속에 따른 콘-젯 모드 형성 여부를 측정한 결과는 표 2 및 도 7에 정리되었다.

[80] [표2]

노즐 반경(cm)	단면적(cm ²)	분무 유량(ml/h)	유속 (cm/h)	콘-젯 모드 형성 여부
0.1	0.0314	5	159	O
		10	318	O
		15	478	-
		20	637	-
		25	796	-
		30	955	-
0.15	0.0707	5	71	-
		10	141	O
		15	212	O
		20	283	O
		25	354	-
		30	424	-
0.2	0.1256	5	40	-
		10	80	-
		15	119	O
		20	159	O
		25	199	O
		30	239	O

[81] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리가 정전분무될 수 있는 유속에 따른 콘-젯 분무 가능 영역을 도시한 산점도이다.

[82] 표 2 및 도 7을 참조하면, 노즐로부터 공급되는 슬러리의 유속이 일정한 범위에 있을 때에 콘-젯 모드가 형성되는 것을 알 수 있다. 구체적으로, 슬러리가 노즐로부터 공급되는 분무유속이 115 cm/h 내지 320 cm/h 일 때 콘-젯 모드가 형성될 수 있다. 분무유속이 115 cm/h 미만인 경우에는 노즐로부터 공급되는 유량이 적어 드리핑 모드와 같은 불연속 분무가 이뤄지고, 분무유속이 320 cm/h를 초과한 경우에는 연속적인 분무가 가능하지만 유량이 많아 콘-쉬프트 또는 멀티젯 모드로 분무가 이뤄졌다.

[83] 이처럼, 황화물계 고체전해질을 포함한 슬러리를 콘-젯 모드로 정전분무하기 위해서는, 노즐 출구를 통해 일정한 유속으로 슬러리가 공급되면서, 집전체와 노즐 사이의 거리가 적절하게 이격되어 액체의 표면 장력과 균형을 이룰 수 있는

전압을 인가하는 것이 중요하다. 이때, 충분한 전압이 인가되지 않는 경우에는 콘-젯 모드 자체를 형성하거나 유지하기 어렵고, 지나치게 높은 전압이 인가되는 경우에는 기체의 절연 상태가 깨지면서 큰 소음과 함께 불꽃방전이 발생하여, 원하는 두께로 제어된 균일한 후막을 제조하기 어려울 뿐 아니라, 불꽃방전으로 인해 정전분무 장치가 손상되거나 위험성이 증가하는 문제가 있다.

[84] 그러므로, 질소 분위기 중 콘-젯 분무가 가능하도록 적절하게 설정된 증착거리, 인가전압 및/또는 유량에 따라 슬러리를 정전분무해야 콘-젯 모드를 안정적으로 유지시킬 수 있고, 집전체와의 접합특성이 우수한 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 원하는 얇은 두께로 균일하게 형성할 수 있다.

[85]

[86] 한편, 다시 도 1을 참조하면, 슬러리가 정전분무되는 동안 집전체(40)는 소정의 열원에 의해 가열될 수 있다. 열원은 열선 또는 광원(할로젠 램프, UV 램프 등)을 포함할 수 있다. 이처럼 슬러리가 정전분무되는 동안 집전체(40)에 증착되는 후막이 열원에 의해 건조됨에 따라, 후막의 기계적 강도 및 집전체(40)와의 결합도가 증가하며, 접착성이 개선될 수 있다. 또한, 후속되는 건조 공정이 불필요하여, 후막 형성에 소요되는 공정시간을 단축시킬 수 있다.

[87]

[88] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질이 정전슬러리분무에 의해 증착된 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다.

[89] 도 8을 참조하면, 본 실시예에서 황화물계 고체전해질이 포함된 고체전해질 슬러리는 집전체(40)에 배치된 전극층(50) 상에 정전분무될 수 있다. 예를 들어, 전극층(50)은 정극 활물질 및 도전재를 포함하는 정극층이거나, 부극 활물질 및 도전재를 포함하는 부극층일 수 있다. 상기 정극층 및/또는 부극층은 황화물계 고체전해질을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 전극층(50)은 황화물계 고체전해질, 전극 활물질 및 도전재를 포함하는 복합전극 슬러리가 집전체(40) 상에 콘-젯 모드로 정전분무된 복합전극 후막일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에서, 황화물계 고체전해질, 전극 활물질 및 도전재를 포함한 복합전극 슬러리가 질소 분위기에서 집전체(40) 상에 콘-젯 모드로 정전분무되어 원하는 두께로 균일하게 증착된 복합전극 후막(50)이 형성된 이후, 복합전극 후막(50) 상에 연속 공정으로 고체전해질 후막(60)이 더 증착될 수 있다.

[90]

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 황화물계 고체전해질, 전극재 및 도전재를 포함한 복합전극이 정전슬러리분무에 의해 증착된 리튬 이차전지 복합전극 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 슬러리들이 정전분무되어 증착된 복합정극 후막, 고체전해질 후막 및 복합부극 후막을 모식적으로 도시한 단면도이다.

[91]

도 8 및 도 9를 참조하면, 황화물계 고체전해질(61), 전극재(51) 및 도전재(53)를 포함한 복합전극 후막(50)은 질소 분위기에서 집전체(40) 상에 콘-젯 분무되어 원하는 두께로 균일하게 형성될 수 있다. 여기서, 복합전극 후막(50)이 형성되는

정전분무 조건(질소 분위기, 인가전압, 노즐로부터의 증착거리, 슬러리 공급 유량)을 동일하게 또는 유사하게 유지한 채, 슬러리의 조성물만 바꾸어 복합전극 슬러리를 고체전해질 슬러리로 교체함으로써, 도 8에서와 같은 고체전해질 후막(60)을 연속적으로 증착할 수 있다.

- [92] 도 10을 참조하면, 리튬 이차전지는, 순차적으로 적층된 리튬 이차전지 복합정극 후막(50), 리튬 이차전지 고체전해질 후막(60) 및 리튬 이차전지 복합부극 후막(70)을 포함할 수 있다. 여기서, 복합정극 후막(50)은 황화물계 고체전해질의 분말과, 정극 활물질 분말 및 도전재의 분말이 용매에 혼합된 슬러리가 질소 분위기에서 콘-젯 모드로 정전분무되어 증착될 수 있다. 또한, 고체전해질 후막(60)은 황화물계 고체전해질의 분말이 용매에 혼합된 슬러리가 동일 또는 유사한 정전분무 조건(기체 분위기, 유속, 인가전압, 증착 거리, 증착 압력 등) 하에서 연속 공정으로 상기 복합정극 후막(50) 상에 정전분무되어 형성될 수 있다. 또한, 복합부극 후막(70)은 황화물계 고체전해질의 분말과, 부극 활물질 분말 및 도전재의 분말이 용매에 혼합된 슬러리가 동일 또는 유사한 정전분무 조건 하에서 연속 공정으로 상기 고체전해질 후막(60) 상에 정전분무되어 증착될 수 있다. 실시예에 따라, 복합정극 후막(50) 및 복합부극 후막(70)의 증착 순서가 달라질 수도 있다. 예를 들어, 복합부극 후막(70) 상에 고체전해질 후막(60)이 정전분무되고, 고체전해질 후막(60) 상에 복합정극 후막(50)이 정전분무될 수도 있다.

- [93] 이와 같이, 질소 분위기에서 콘-젯 모드를 형성하도록 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리를 정전분무 증착하며, 복합전극 후막들과 고체전해질 후막을 연속 공정으로 형성함으로써, 종래의 가압성형법과 다르게, 리튬 이차전지 복합전극 후막과 리튬 이차전지 고체전해질 후막 간의 접합특성(계면특성)을 우수하게 유지하면서도 후막의 두께를 원하는 수준으로 용이하게 제어할 수 있고, 나아가 균일한 두께를 갖는 후막을 대면적으로 형성할 수 있다. 또한, 복합전극 후막 및 고체전해질 후막 형성에 소요되는 공정 시간을 단축시키고, 제조비용을 절감할 수 있다.

[94]

[95] 제조예 1

- [96] 고체전해질 분말 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 유리세라믹(glass-ceramic) 1.5 g과 PVP 바인더 0.015 g을, 디클로로에탄 (1,2-Dichloroethane) 용매 20 mL에 혼합하여 황화물계 고체전해질 슬러리를 제조하였다.

[97]

- [98] 도 11a는 제조예 1에 따른 황화물계 고체전해질을 용매에 혼합하여 슬러리로 제조한 도면이다. 도 11b 및 도 11c는 제조예 1의 슬러리를 제조하기 위해 고체전해질 분말을 용매에 혼합하기 전후의 X선 회절도 및 전도도를 도시한 도면들이다.

- [99] 도 11a를 참조하면, 본 제조예에 따른 슬러리는 고체전해질 성분으로 인해

황색을 나타낸다. 도 11b에서, 디클로로에탄(DCE) 용매에 혼합하기 전의 고체전해질 분말(Pristine SE)과, 디클로로에탄(DCE) 용매에 혼합한 후 이를 다시 건조하여 얻은 고체전해질 분말(DCE soaked SE)의 X선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD)을 분석한 결과, 피크 패턴이 거의 동일하게 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 도 11c에서, 용매에 혼합되기 전후의 고체전해질 분말의 전도도를 측정한 결과, 전도도에도 큰 변화가 없음을 확인하였다. 이에 따라, 디클로로에탄(DCE) 용매는 슬러리 조성물로 혼합되는 고체전해질 분말과의 반응성이 거의 없음을 알 수 있었다.

[100]

[101] 제조예 2

[102] 디클로로에탄 용매 20 mL에 고체전해질 분말 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$

유리세라믹(glass-ceramic) 0.5 g과, PVP 바인더 0.005 g(1 wt%)을 혼합한 슬러리를 집전체(Al 호일) 위에 정전분무하였다. 슬러리의 유속은 5 mL/hr이고, 노즐로부터의 증착 거리는 12 cm였으며, 질소 분위기에서 인가전압은 15 kV 내지 16 kV의 범위를 유지하여 콘-젯 모드로 분무하였다. 30분 동안 증착한 결과, 48 μm 두께의 고체전해질 후막이 형성되었다. 증착된 후막의 단면(도 12a) 및 표면(도 12b) 이미지로부터, 고체전해질 후막의 두께가 매우 균일하며, 표면 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[103]

[104] 제조예 3

[105] 디클로로에탄 용매 20 mL에 고체전해질 분말 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$

유리세라믹(glass-ceramic) 0.5 g과, PVDF 바인더 0.005 g(1 wt%)을 혼합한 슬러리를 집전체(Ni 호일) 위에 정전분무하였다. 슬러리의 유속은 6.5 mL/hr이고, 노즐로부터의 증착 거리는 12 cm였으며, 질소 분위기에서 인가전압은 15 kV 내지 16 kV의 범위를 유지하여 콘-젯 모드로 분무하였다. 10분 동안 증착한 결과, 13 μm 두께의 고체전해질 후막이 형성되었다. 증착된 후막의 단면(도 13a) 및 표면(도 13b) 이미지로부터, 제조예 2와 비슷하게, 고체전해질 후막의 두께가 매우 균일하며, 표면 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[106]

[107] 제조예 4

[108] 디클로로에탄 용매 20 mL에 고체전해질 분말 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$

유리세라믹(glass-ceramic) 0.5 g과, PVDF 바인더 0.015 g(3 wt%)을 혼합한 슬러리를 집전체(Al 호일) 위에 정전분무하였다. 슬러리의 유속은 6.5 mL/hr이고, 노즐로부터의 증착 거리는 12 cm였으며, 질소 분위기에서 인가전압은 15 kV 내지 16 kV의 범위를 유지하여 콘-젯 모드로 분무하였다. 30분 동안 증착한 결과, 41 μm 두께의 고체전해질 후막이 형성되었다. 증착된 후막의 단면(도 14a) 및 표면(도 14b) 이미지로부터, 제조예 2 및 3과 비슷하게, 고체전해질 후막의 두께가 매우 균일하며, 표면 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[109]

[110] 제조예 5

[111] 디클로로에탄 용매 20 mL에 전극재(LCO) 0.975 g (63 wt%), 고체 전해질($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$) 0.525 g (34 wt%) 및 도전재(carbon) 0.03 g (2 wt%)의 분말을 혼합하였으며, PVP 바인더 0.015 g (1 wt%)을 첨가하여 복합전극 슬러리를 제조하였다(도 15a). 복합전극 슬러리는 도전재(탄소) 성분으로 인해 흑색을 나타내었다.

[112] 준비된 슬러리를 집전체(Al 호일) 위에 정전분무하였다. 슬러리의 유속은 8 mL/hr이고, 노즐로부터의 증착 거리는 12 cm였으며, 질소 분위기에서 인가전압 17 kV 내지 18 kV의 범위를 유지하여 콘-젯 모드로 분무하였다. 30분 동안 증착한 결과, 약 90 μm 두께의 복합전극 후막이 형성되었다. 증착된 후막의 단면(도 15b) 및 표면(도 15c) 이미지로부터, 복합전극 후막의 두께가 매우 균일하며, 표면 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[113] 도 15d를 참조하면, 도 15c에 도시된 SEM 표면 이미지에 전극재와 고체 전해질을 EDX 맵핑한 이미지가 도시된다. 도 15d에서 녹색은 전극재(LiCoO_2)를, 적색은 고체 전해질($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$)을 나타낸다. EDX 이미지에서 확인되는 것처럼 복합전극 후막에서 전극재, 고체 전해질 및 도전재가 잘 혼합되어 있는 것을 알 수 있다.

[114]

[115] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합전극의 정전슬러리분무 증착 시간에 따른 두께를 도시한 그래프이다.

[116] 도 16을 참조하면, 일 실시예에 따른 복합전극 슬러리를 30분, 50분 및 70분 동안 증착한 경우의 두께 변화가 도시되었다. 정전분무 증착된 복합전극 슬러리의 두께를 측정한 결과, 1.32 mm/min의 연속적인 증착률을 갖는 것을 확인하였다. 이로부터, 연속 공정에 의해 원하는 두께를 갖는 복합전극 후막을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[117] 도 17a 및 도 17b는 도 16에 따라 정전슬러리분무 증착된 복합전극 후막을 포함한 리튬 이차전지의 전지 특성을 도시한 그래프들이다.

[118] 도 17a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 제조방법에 따라 2032 코인 셀(coin cell)로 복합전극-고체 전해질-LiIn 구조로 제조된 전지의 충방전 시험 결과가 도시되었다. 이로부터, 증착 시간(즉, 복합전극의 두께)이 달라져도 정상적인 충방전 과정을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 도 17b에서는 복합전극의 두께에 따라, 전지용량이 비례적으로 증가한 것을 알 수 있었다. 이로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지 후막 제조방법을 연속 공정으로 적용함으로써, 리튬 이차전지의 성능을 개선할 수 있음을 알 수 있다.

[119]

[120] 상기와 같이, 본 발명에 따르면, 황화물계 고체 전해질을 포함한 분말들을 반응성 없는 용매에 혼합하여 슬러리를 준비하고, 이를 콘-젯 모드로 분무하여

리튬 이차전지 고체전해질/복합전극 후막을 증착함으로써, 집전체와의 접합특성이 우수한 후막을 원하는 두께로 대면적으로 형성할 수 있다.

[121]

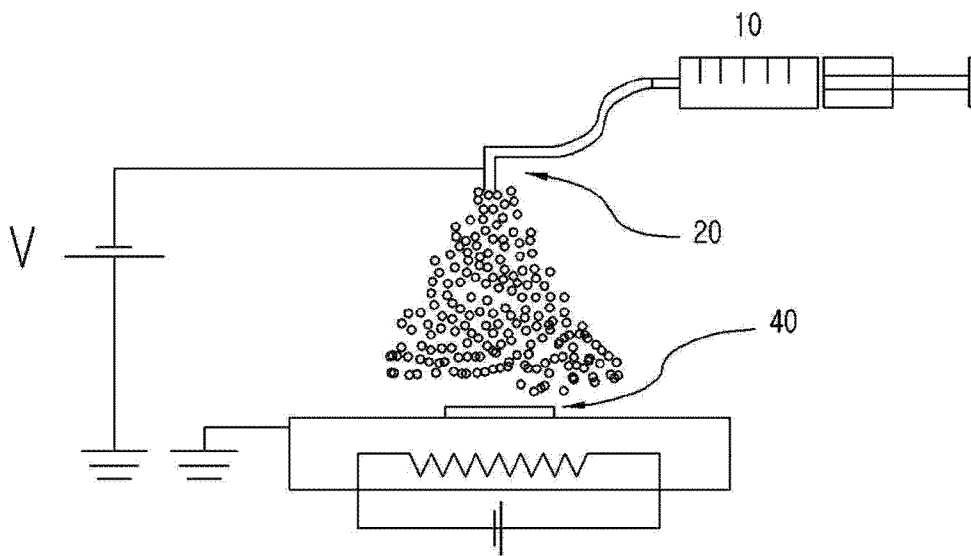
[122] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

청구범위

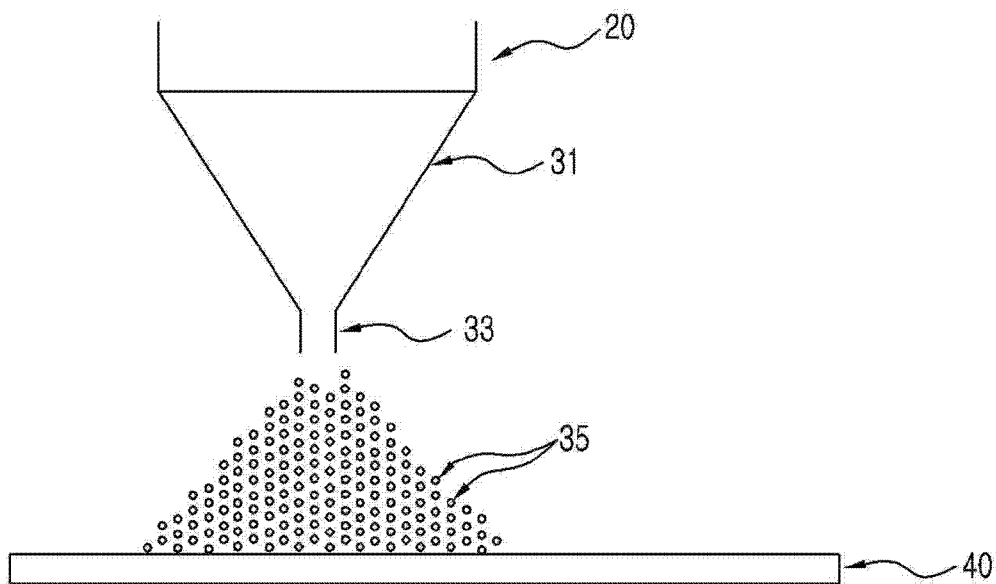
- [청구항 1] 황화물계 고체전해질의 분말을 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의 용매에 1:10 내지 1:100의 중량비로 혼합한 슬러리를 준비하는 단계; 및
질소 분위기에서 집전체 상에 콘-젯 모드로 상기 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계를 포함하는, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 황화물계 고체전해질은 리튬, 인, 붕소, 규소 및 알루미늄 중에서 선택된 2 이상의 성분과 황의 화합물을 포함하는, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 슬러리를 준비하는 단계에서, 상기 용매에 NBR, PVP 및 PVDF 중에서 선택된 적어도 하나의 바인더가 더 혼합되는, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 슬러리를 준비하는 단계에서 상기 용매에 전극재의 분말 및 도전재의 분말이 더 혼합되고,
상기 리튬 이차전지 후막은 상기 황화물계 고체전해질, 전극재 및 도전재가 혼합된 복합전극 후막인, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 리튬 이차전지 후막을 증착하는 단계는,
상기 슬러리를 정전분무하는 동안 상기 집전체를 가열하는 단계를 포함하는, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 6] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 정전분무 시, 상기 집전체까지의 분무거리 대비 인가전압의 비는 1.0 kV/cm 내지 1.5 kV/cm인, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.
- [청구항 7] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 정전분무 시, 상기 슬러리의 분무유속은 115 cm/h 내지 320 cm/h인, 황화물계 고체전해질이 포함된 슬러리의 정전슬러리분무를 이용한 리튬 이차전지 후막 제조방법.

- [청구항 8] 황화물계 고체전해질의 분말, 제1 전극재의 분말 및 도전재의 분말을 포함하는 제1 복합전극 슬러리를 정전분무하여 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계;
- 상기 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말을 포함하는 고체전해질 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 증착하는 단계; 및
- 상기 리튬 이차전지 고체전해질 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말, 제2 전극재의 분말 및 도전재의 분말을 포함하는 제2 복합전극 슬러리를 정전분무하여 제2 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계를 포함하고,
- 상기 제1 전극재 및 제2 전극재 중 어느 하나는 양극재이고 다른 하나는 음극재이며,
- 상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는 각각, 디클로로에탄 및 디클로로벤젠 중에서 선택된 적어도 하나의 용매를 포함하며, 질소 분위기에서 콘-젯 모드로 정전분무되는, 리튬 이차전지의 제조방법.

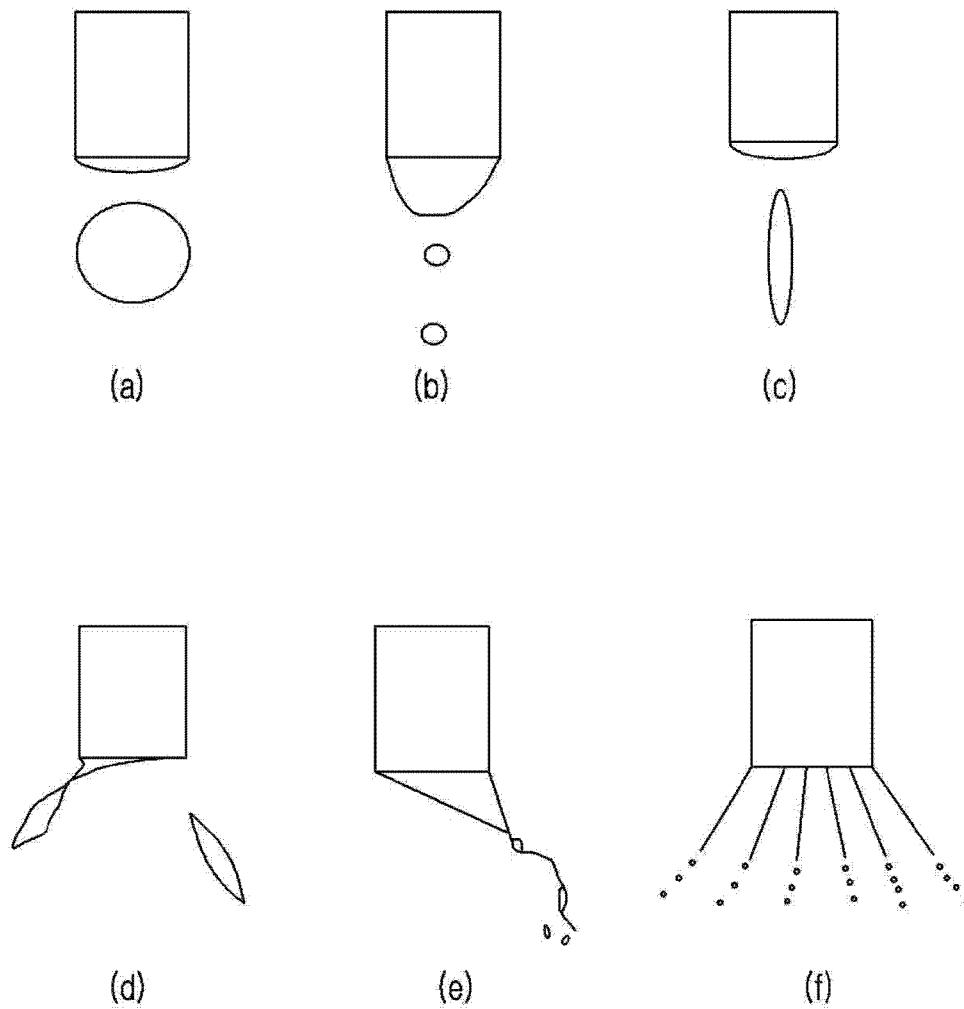
[도1]



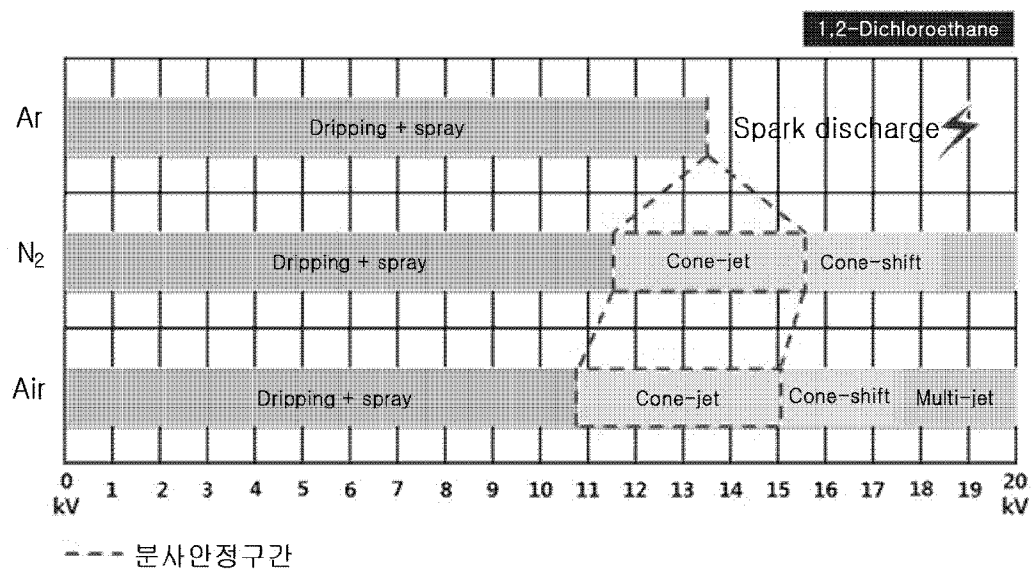
[도2]



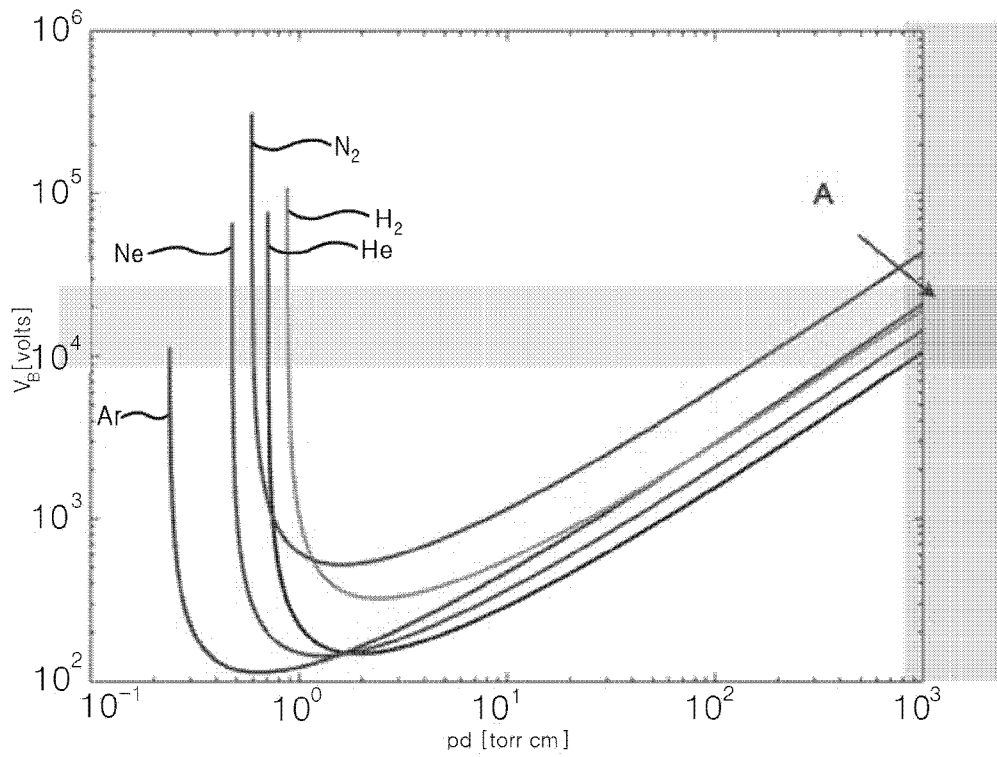
[도3]



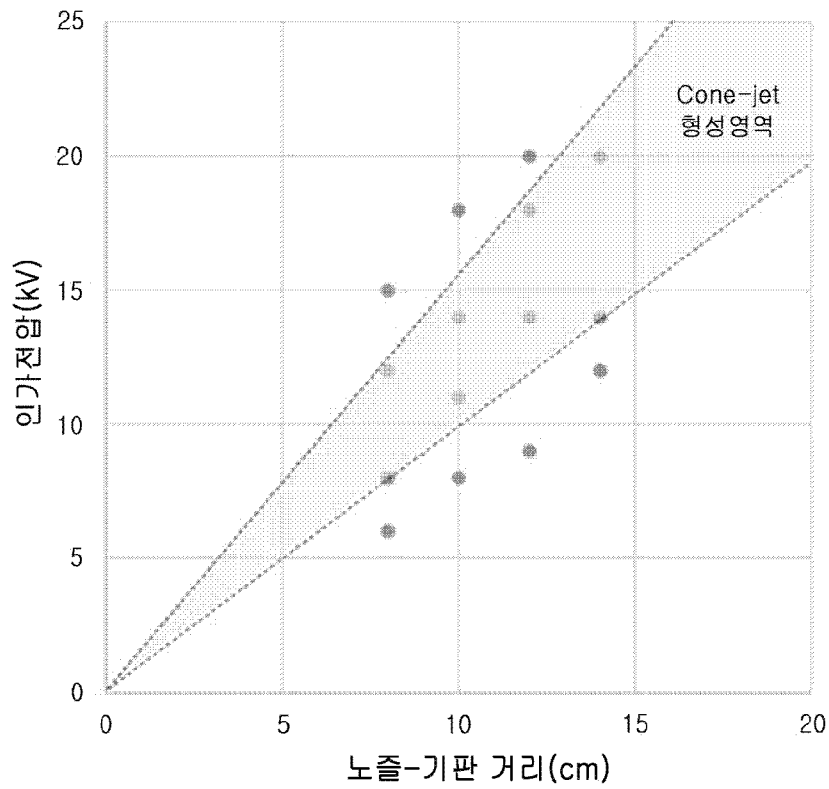
[도4]



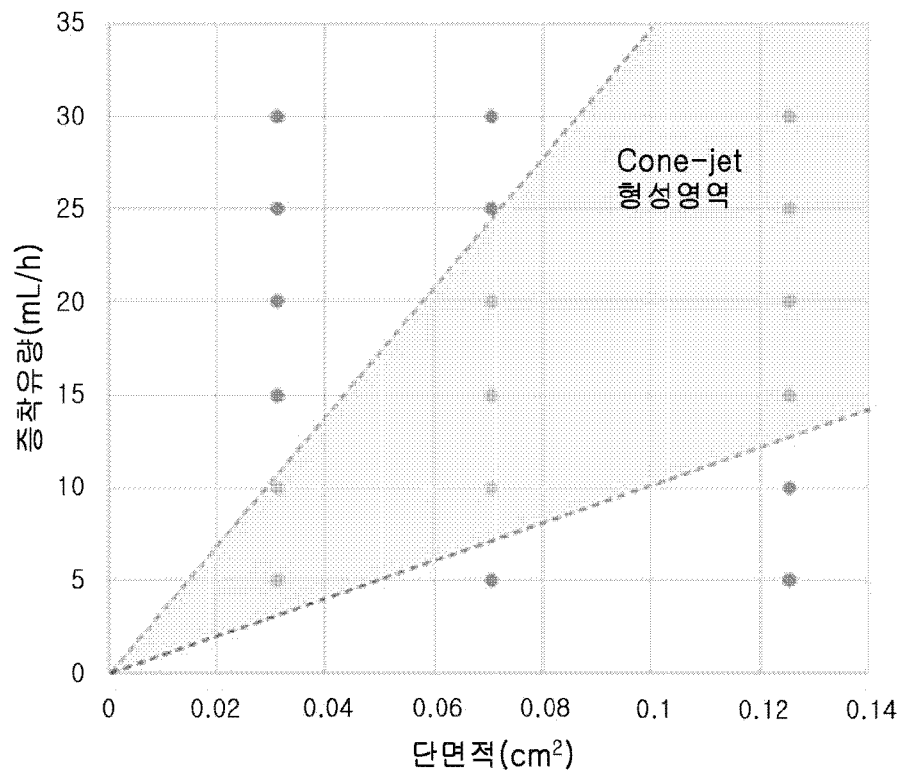
[도5]



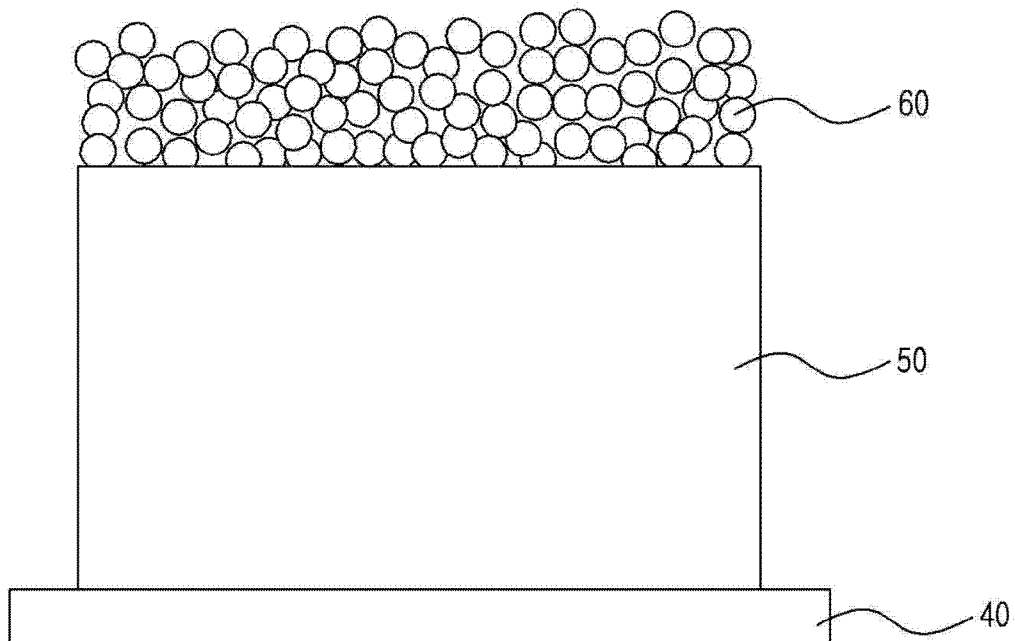
[도6]



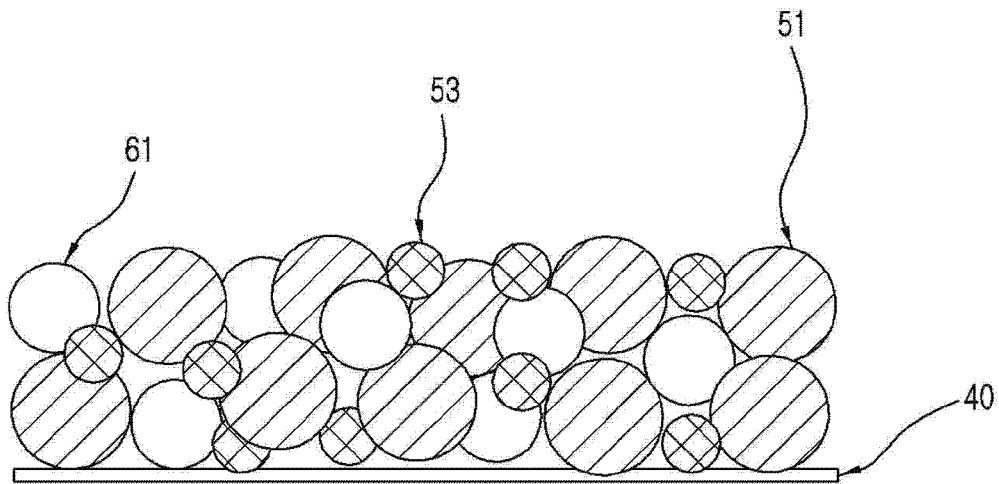
[도7]



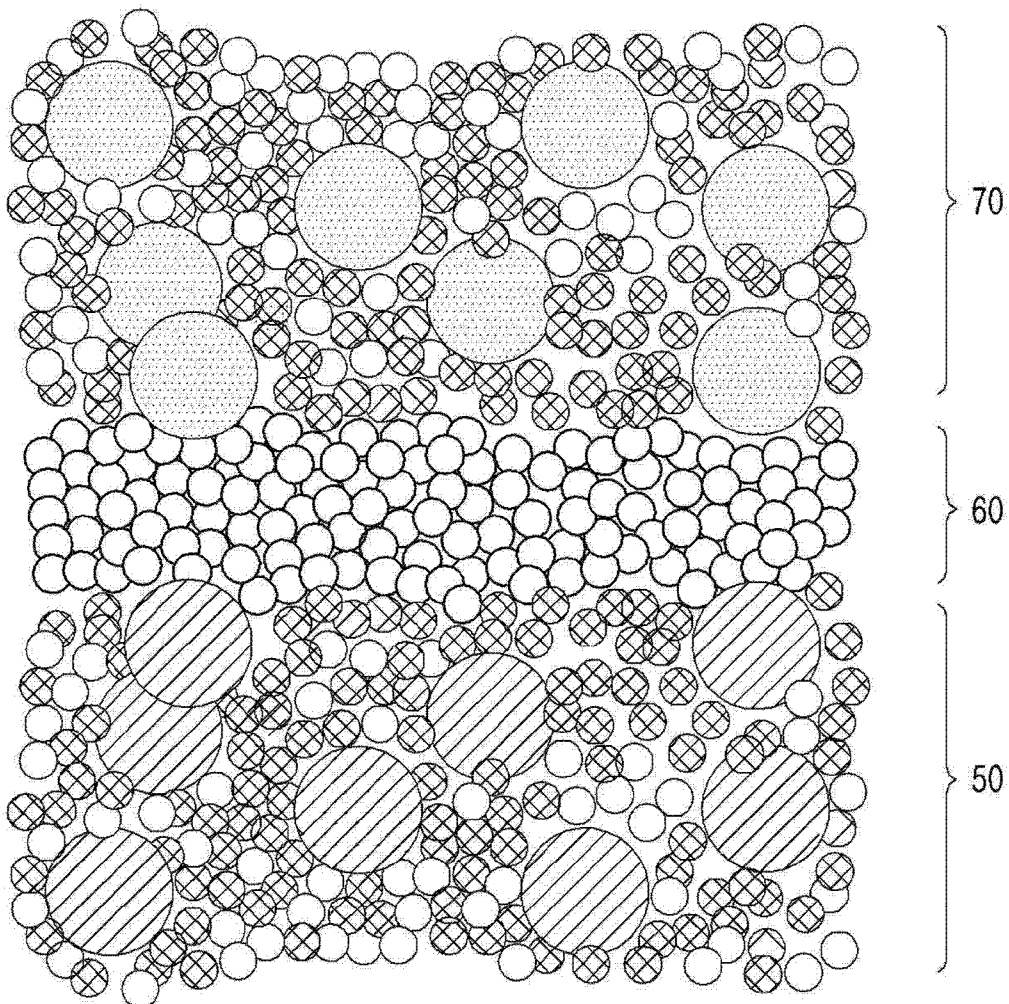
[도8]



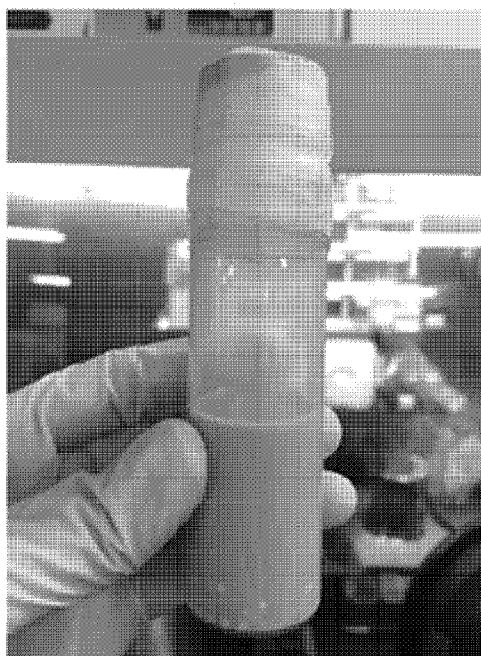
[도9]



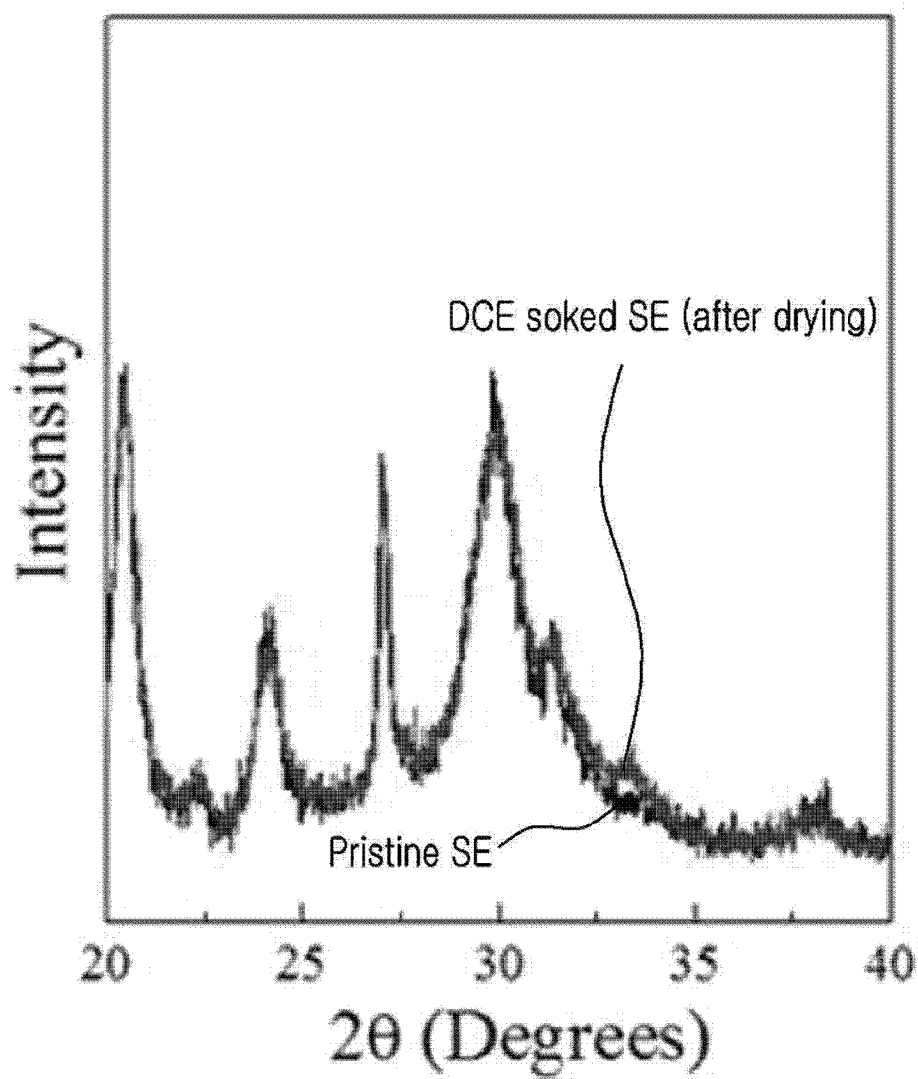
[도10]



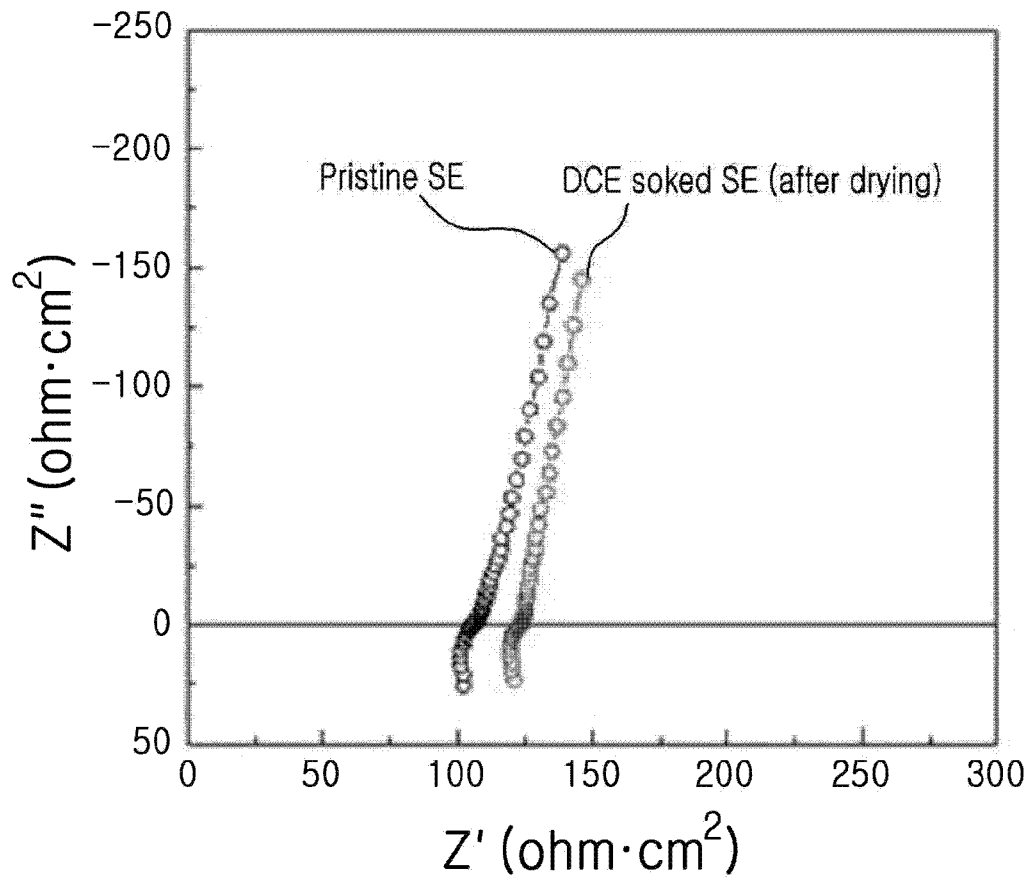
[도11a]



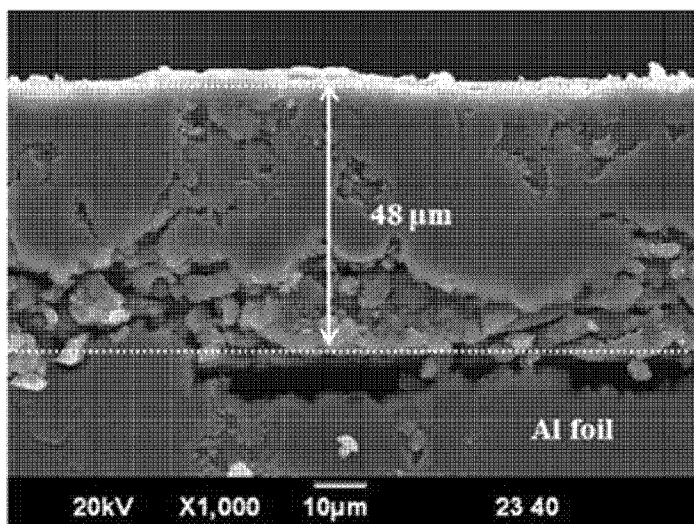
[도11b]



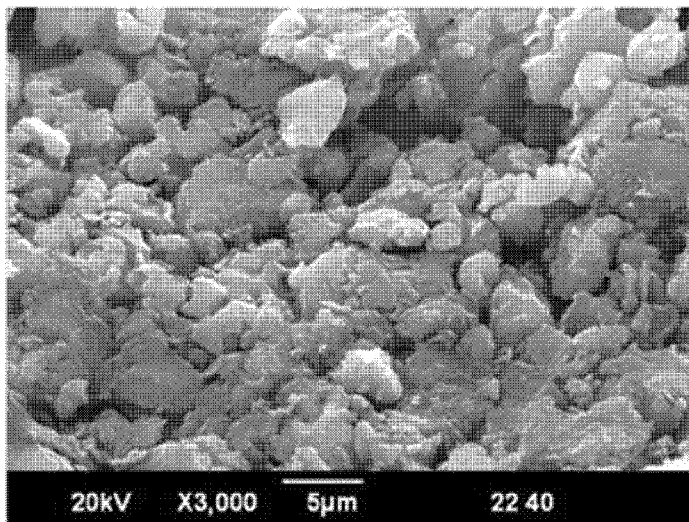
[도11c]



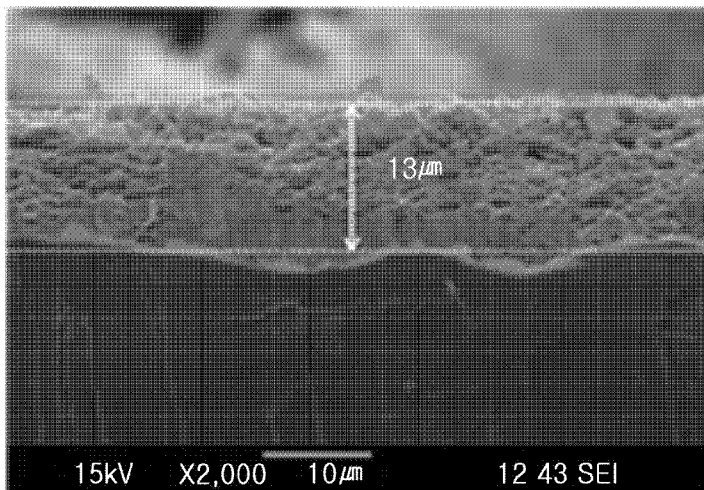
[도12a]



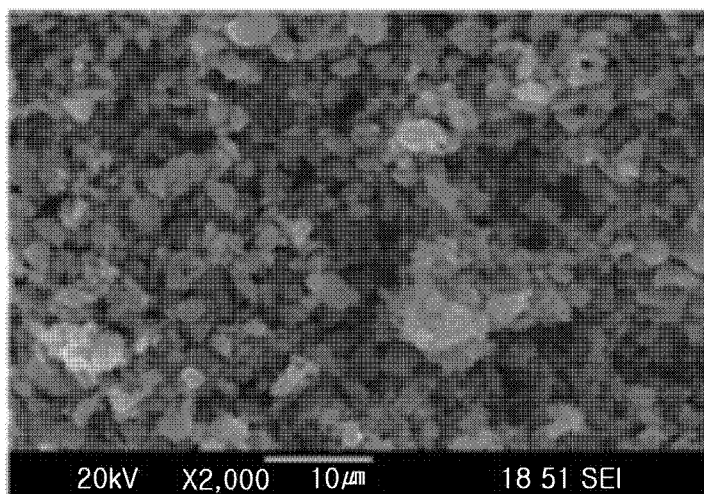
[도12b]



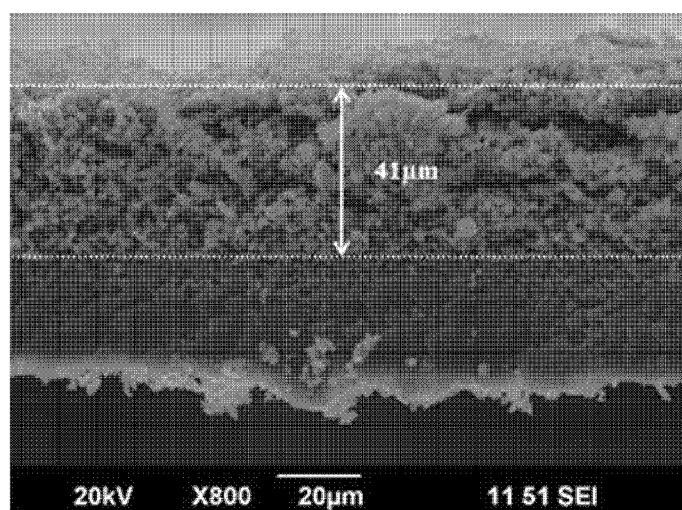
[도13a]



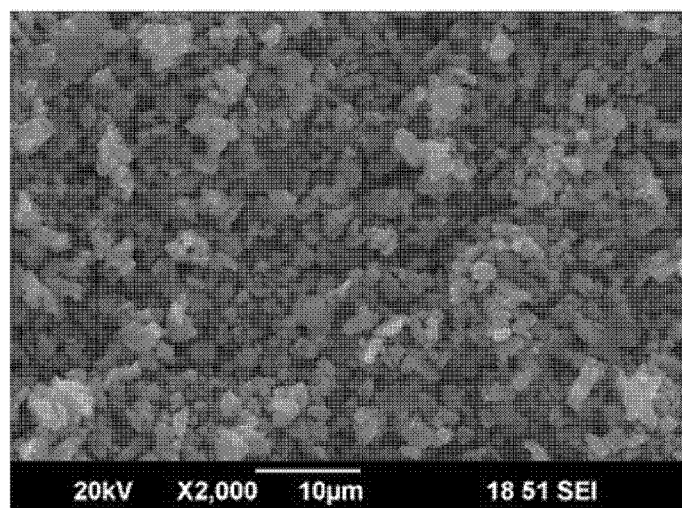
[도13b]



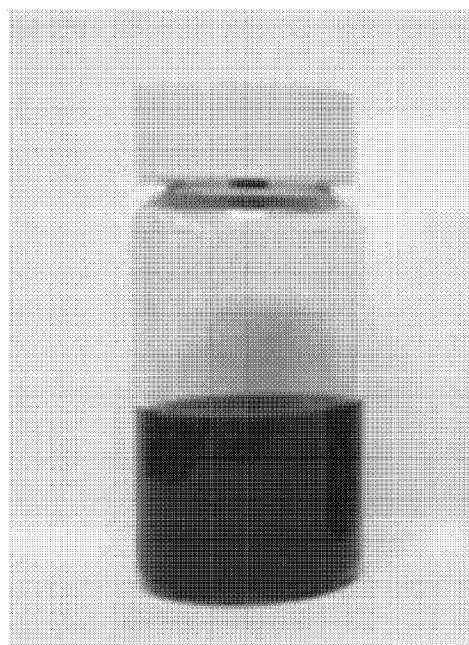
[도14a]



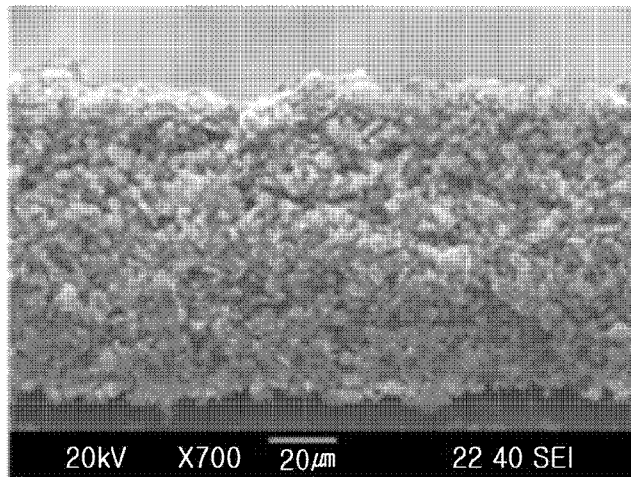
[도14b]



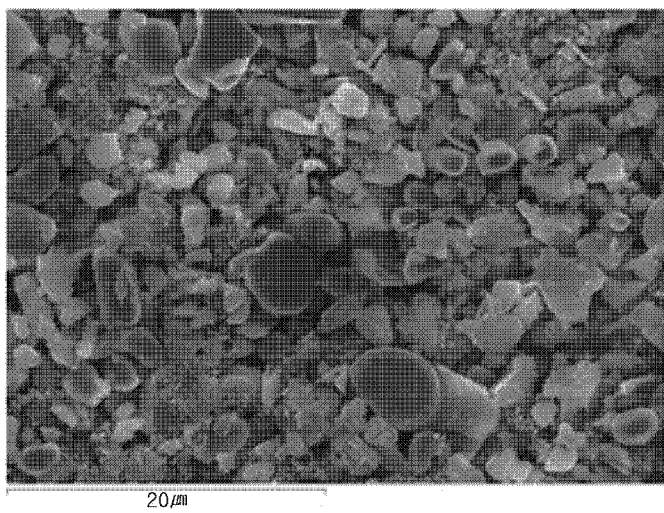
[도15a]



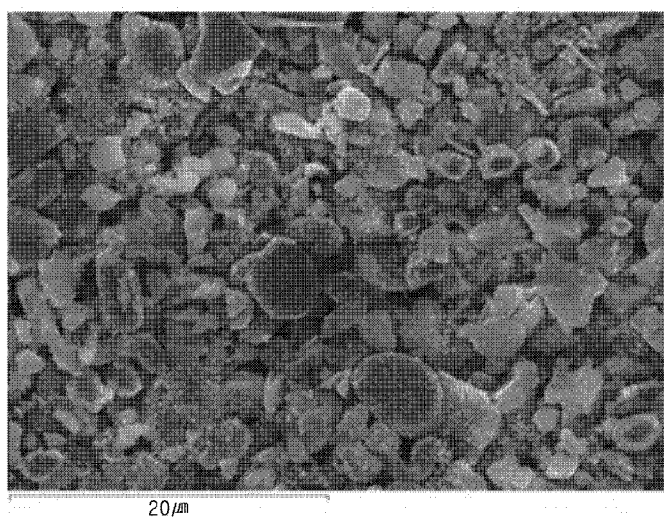
[도15b]



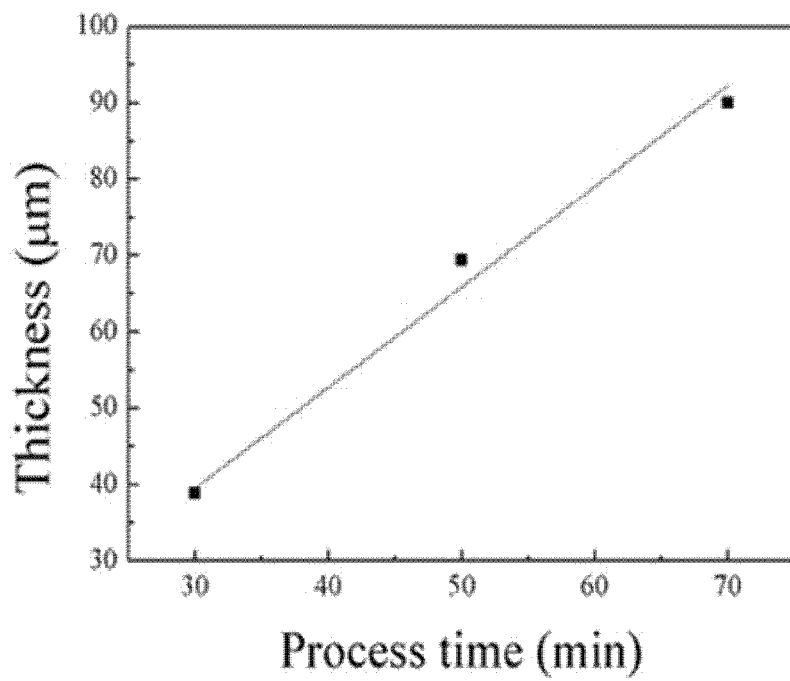
[도15c]



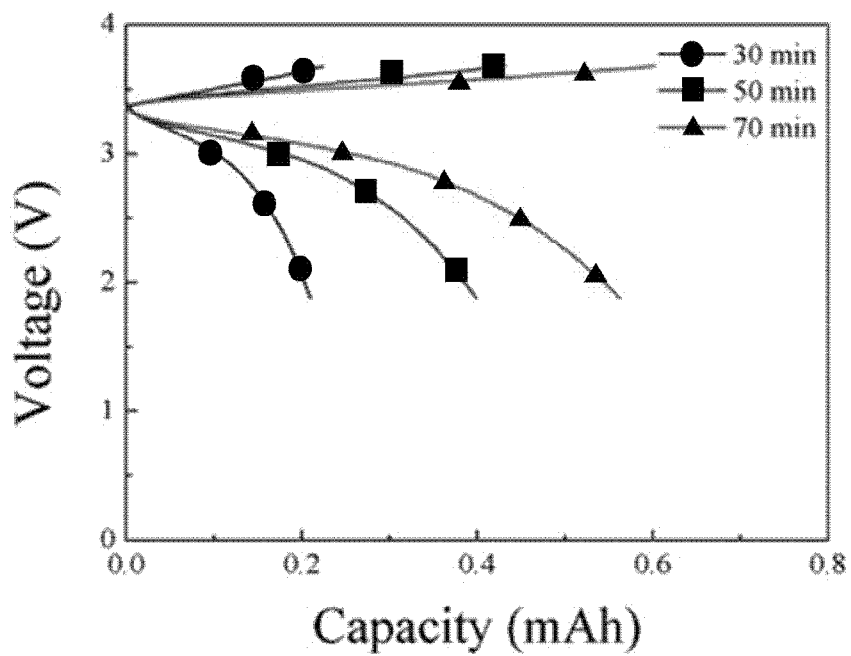
[도15d]



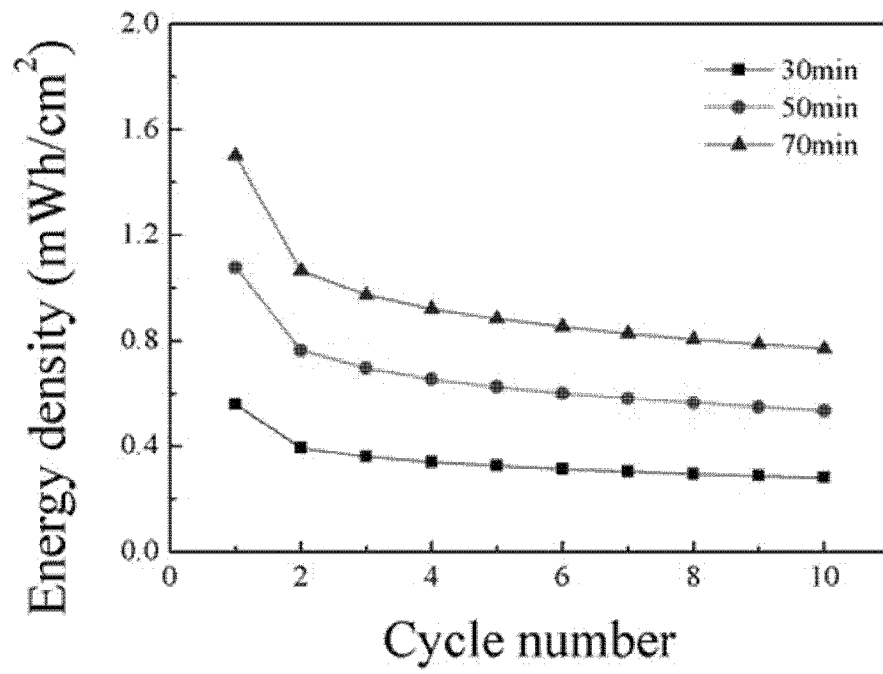
[도16]



[도17a]



[도17b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007758**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/058(2010.01);***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0562; C03C 10/02; H01B 1/06; H01M 8/12; H01M 8/04; C01B 17/22; H01M 4/139; B05B 5/025; H01M 10/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sulfide solid electrolytic, dichloroethane, dichlorobenzene, cone-jet mode, electrospray, lithium secondary battery thick film, metalizing, binder, electrode materials, conductor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-155087 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 15 August 2013 See paragraphs [0009], [0011], [0015], [0038], [0042], [0052], [0062], [0079]-[0082], [0085], [0090].	1-8
Y	KR 10-1502445 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 13 March 2015 See abstract; paragraphs [0002]-[0004], [0044], [0050]-[0053]; and claim 1.	1-8
Y	KR 10-1506833 B1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 27 March 2015 See paragraphs [0067]-[0115]; and claim 8.	4,8
A	KR 10-1161236 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 02 July 2012 See the entire document.	1-8
A	JP 2010-163356 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 29 July 2010 See the entire document.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 NOVEMBER 2017 (07.11.2017)

Date of mailing of the international search report

07 NOVEMBER 2017 (07.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-155087 A	15/08/2013	JP 5806621 B2	10/11/2015
KR 10-1502445 B1	13/03/2015	NONE	
KR 10-1506833 B1	27/03/2015	CN 103430364 A	04/12/2013
		CN 103430364 B	13/07/2016
		EP 2686898 A1	22/01/2014
		EP 2686898 B1	10/02/2016
		JP 2012-212652 A	01/11/2012
		JP 5708467 B2	30/04/2015
		KR 10-2013-0130820 A	02/12/2013
		US 2014-0004257 A1	02/01/2014
		US 9236158 B2	12/01/2016
		WO 2012-128374 A1	27/09/2012
KR 10-1161236 B1	02/07/2012	KR 10-2011-0004274 A	13/01/2011
JP 2010-163356 A	29/07/2010	JP 5460283 B2	02/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0562; C03C 10/02; H01B 1/06; H01M 8/12; H01M 8/04; C01B 17/22; H01M 4/139; B05B 5/025; H01M 10/058

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 황화물계 고체 전해질, 디클로로에탄, 디클로로벤젠, 콘-젯 모드, 정전분무, 리튬 이차전지 후막, 증착, 바인더, 전극재, 도전재

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2013-155087 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2013.08.15 단락 [0009], [0011], [0015], [0038], [0042], [0052], [0062], [0079]-[0082], [0085], [0090] 참조.	1-8
Y	KR 10-1502445 B1 (한양대학교 산학협력단) 2015.03.13 요약; 단락 [0002]-[0004], [0044], [0050]-[0053]; 및 청구항 1 참조.	1-8
Y	KR 10-1506833 B1 (도요타지도사가부시키가이샤) 2015.03.27 단락 [0067]-[0115]; 및 청구항 8 참조.	4,8
A	KR 10-1161236 B1 (한양대학교 산학협력단) 2012.07.02 전체 문헌 참조.	1-8
A	JP 2010-163356 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2010.07.29 전체 문헌 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 07일 (07.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 07일 (07.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



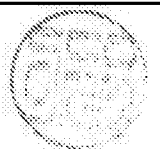
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-155087 A	2013/08/15	JP 5806621 B2	2015/11/10
KR 10-1502445 B1	2015/03/13	없음	
KR 10-1506833 B1	2015/03/27	CN 103430364 A CN 103430364 B EP 2686898 A1 EP 2686898 B1 JP 2012-212652 A JP 5708467 B2 KR 10-2013-0130820 A US 2014-0004257 A1 US 9236158 B2 WO 2012-128374 A1	2013/12/04 2016/07/13 2014/01/22 2016/02/10 2012/11/01 2015/04/30 2013/12/02 2014/01/02 2016/01/12 2012/09/27
KR 10-1161236 B1	2012/07/02	KR 10-2011-0004274 A	2011/01/13
JP 2010-163356 A	2010/07/29	JP 5460283 B2	2014/04/02