(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/136229 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/020015

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 6 일 (06.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0180853 2022 년 12 월 21 일 (21.12.2022) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **양진훈 (YANG, Jinhoon)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **신혁수 (SHIN, Hyuksoo)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **손주희 (SOHN, Juhee)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **이중호 (LEE, Jungho)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). **정성원 (JUNG, Sungwon)**; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

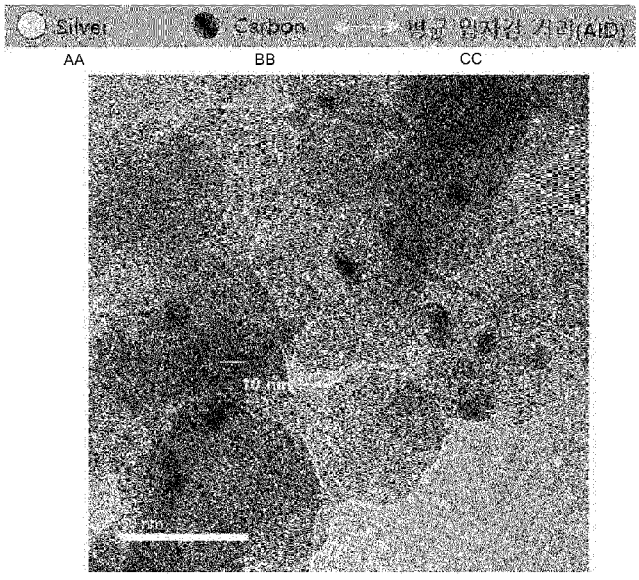
(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울특별시 강남구 논현로 85길 70, 13층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) **Title:** ANODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY AND ALL-SOLID-STATE BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지



AA ... Silver
BB ... Carbon
CC ... Average interparticle distance (AID)

(57) **Abstract:** The present invention relates to an anode for an all-solid-state battery and an all-solid-state battery including same. The anode for an all-solid-state battery comprises a current collector and an anode coating layer positioned on the current collector and containing a mixture of metal particles and amorphous carbon, and the AID value according to Formula 1 falls within is between 5 nm and 600 nm (both inclusive).

(57) **요약서:** 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로서, 이 전고체 전지용 음극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 위치하고, 금속 입자 및 비정질 탄소의 혼합물을 포함하는 음극 코팅층을 포함하고, 식 1의 AID 값이 5nm 이상, 600nm 이하를 만족하는 것이다.

WO 2024/136229 A1

[다음 쪽 계속]

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지

기술분야

[1] 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차 전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 경량이고 에너지 밀도가 높기 때문에 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

[3] 리튬 이차 전지 중, 전고체 전지는 모든 물질들이 고체로 구성된 전지로서, 특히 고체 전해질을 사용하는 전지를 말한다. 이러한 전고체 전지의 에너지 밀도를 높이는 방법으로 리튬 금속을 음극으로 사용하는 방법이 있다. 그러나 이 경우, 리튬의 부피 팽창 및 충방전시 비가역적인 덴드라이트 성장으로 인한 문제점들이 있다.

[4] 이러한 문제점들을 해결하기 위하여, 리튬 금속 자체를 사용하지 않고, 충방전시 음극 전류 집전체에 리튬이 석출되는 층 형성으로 음극을 구성하는 방법이 연구되고 있으나, 이 경우, 낮은 출력 특성과 단락 현상이 과도하게 발생하여 적절하지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 일 구현예는 우수한 전지화학적 특성을 나타내는 전고체 전지용 음극을 제공하는 것이다.

[6] 다른 일 구현예는 상기 음극을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 일 구현예는 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 위치하고, 금속 입자 및 비정질 탄소의 혼합물을 포함하는 음극 코팅층을 포함하고, 하기 식 1의 AID값이 5 nm 이상, 600 nm 이하를 만족하는 전고체 전지용 음극을 제공한다.

[8] [식 1]

[9]

$$\mathrm{AID} = \sqrt{\frac{\pi}{3\sqrt{3}} 10^{-3} \rho \frac{100-L}{L} A d^3} - \mathrm{d}$$

[10] (상기 식 1에서,

[11] ρ은 상기 혼합물의 밀도(g/㎤)이고,

[12] d는 상기 금속 입자의 평균 크기(nm)이고,

[13] L은 상기 금속 입자의 함량(중량%)이고,

[14] A는 상기 비정질 탄소의 비표면적(㎡/g)이다)

[15] 상기 금속 입자는 Ag, Au, Sn, Zn, Al, Mg, Ge, Cu, In, Ni, Bi, Pt, Pd 또는 이들의 조합일 수 있다.

[16] 상기 금속 입자의 평균 크기인 d는 3 내지 30일 수 있다.

[17] 상기 금속 입자의 함량인 L은 5 내지 25일 수 있다.

[18] 상기 비정질 탄소의 비표면적인 A는 30 내지 100일 수 있다.

[19] 상기 비정질 탄소와 상기 금속 입자의 크기비는 1:0.05 내지 1:1일 수 있다.

[20] 상기 식 1의 AID값은 10 내지 400일 수 있다.

[21] 상기 비정질 탄소는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 활성탄 또는 이들의 조합일 수 있다.

[22] 상기 밀도는 20℃ 내지 25℃에서 측정된 값일 수 있다.

[23] 다른 일 구현예는 상기 음극; 양극; 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[24] 상기 음극은 상기 전류 집전체와 상기 음극 코팅층 사이에 리튬 함유층을 더욱 포함할 수 있다.

발명의 효과

[25] 일 구현예에 따른 전고체 전지용 음극은 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 나타낸 개략도.

[27] 도 2는 다른 일 구현예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 나타낸 개략도H.

[28] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

[29] 도 4는 비교예 1에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

[30] 도 5는 실시예 2에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

[31] 도 6은 실시예 4에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

[32] 도 7은 비교예 1에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

[33] 도 8은 비교예 2에 따라 제조된 음극의 단면 SEM 사진.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 이하, 본 발명의 구현예를 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 제한되지 않으며, 본 발명은 후술한 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[35] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[36] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[37] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[38] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[39] 또한 여기서 "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[40] 여기서 "또는"은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 "A 또는 B"는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

[41] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 입경 또는 크기는 평균 입경일 수 있다. 상기 평균 입경이란, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미하는 평균 입경(D50)을 의미한다. 평균 입경(D50) 측정은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 사진 또는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope) 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후, 이로부터 계산하여 평균 입경(D50) 값을 얻을 수 있다.

[42] 일 구현예에 따른 전고체 전지용 음극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 위치하고, 금속 입자 및 비정질 탄소의 혼합물을 포함하는 음극 코팅층을 포함하고, 하기 식 1의 AID값이 5nm 이상, 600nm 이하를 만족하는 것이다. 일 구현예에서, 하기 식 1의 AID값은 5nm 내지 400nm일 수도 있고, 5nm 내지 300nm일 수 있고, 5nm 내지 250nm일 수 있고, 5nm 내지 100nm일 수도 있다.

[43] [식 1]

[44]

$$\mathrm{AID} = \sqrt{\frac{\pi}{3\sqrt{3}} 10^{-3} \rho \frac{100-L}{L} A d^3} - \mathrm{d}$$

[45] 상기 식 1에서,

[46] ρ은 상기 혼합물의 밀도(g/㎤)이고,

[47] d는 상기 금속 입자의 평균 크기(nm)이고,

[48] L은 상기 금속 입자의 함량(중량%)이고,

[49] A는 상기 비정질 탄소의 비표면적(㎡/g)이다.

[50] 일 구현예에서, 식 1은 금속 입자들 사이의 거리를 규정하는 식으로서, 이러한 금속 입자들 사이의 거리를 조절하면, 충방전시 리튬 이온이 균일하게 이동할 수 있어, 적절한 전지 성능을 나타낼 수 있다. 이는 금속 입자들 사이의 거리에 따라 리튬 이온이 금속 입자들과 만날 수 있는 확률이 높아지고, 이를 통해 금속 입자와 리튬 이온과의 반응을 극대화할 수 있는 효과를 얻을 수 있기 때문이다.

[51] 특히, 일 구현예에 나타낸 것과 같이, 상기 식 1의 AID값이 5nm 이상, 600nm 이하를 만족하는 경우, 우수한 출력 및 수명 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 출력 및 수명 특성의 향상 효과는 상기 식 1의 AID값은 5nm 내지 400nm일 수도 있고, 5nm 내지 300nm일 수 있고, 5nm 내지 250nm일 수 있고, 5nm 내지 100nm인 경우, 보다 적절하게 얻을 수 있다.

[52] 아울러, 이러한 음극 코팅층에서 금속 입자간의 거리는 식 1로 표시한 바와 같이, 금속 입자의 밀도, 평균 크기, 금속 입자의 함량 및 비정질 탄소의 비표면적을 조절하여 얻을 수 있다.

[53] 상기 식 1에서, d는 금속 입자의 평균 크기로서, 일 구현예에 따르면, 상기 금속 입자의 평균 크기는 3nm 내지 30nm일 수 있고, 3nm 내지 25nm일 수도 있다. 따라서, d는 3 내지 30일 수 있고, 또는 3 내지 25일 수도 있다. 일 구현예에서, 금속 입자의 평균 크기는 TEM image로부터 측정할 수 있다.

[54] 상기 식 1에서, 상기 L은 금속 입자의 함량으로서, 즉 음극 코팅층에 포함된 금속 입자의 함량을 나타내는 것이다. 일 구현예에 따르면, 금속 입자의 함량은 5 중량% 내지 25 중량%일 수 있고, 5 중량% 내지 15 중량%일 수도 있다. 따라서, L은 5 내지 25일 수 있고, 또는 5 내지 15일 수 있다. 일 구현예에서, 금속 입자의 함량은 다음 공정으로 측정할 수 있다. 측정 시료, 예를 들어 음극 코팅층을, TGA(thermal gravimetric analysis)를 통해 특정 승온 속도로, 특정 온도까지 승온한 후, 잔여물인 금속 함량을 측정할 수 있다. 상기 특정 온도는 예를 들어 800℃ 내지 1000℃일 수 있고, 상기 특정 승온 속도는 예를 들어, 5℃/분 내지 15℃/분일 수 있다.

[55] 상기 식 1에서, 상기 A는 상기 비정질 탄소의 비표면적일 수 있고, 예를 들어, BET 비표면적일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 비정질 탄소의 비표면적은 30㎡/g 내지 100㎡/g일 수 있고, 40㎡/g 내지 100㎡/g일 수 있고, 50㎡/g 내지 100㎡/g일 수 있고, 또한, 50㎡/g 내지 90㎡/g일 수도 있다. 일 구현예에서, BET 비표면적은 비정질 탄소 표면에 가스를 주입하고, 이를 U자형 시료 전지(sample cell)에 주입한 후, 가스의 흡착을 이용하여, 열적 전도도 측정기(thermal conductivity detector)로 흡착된 가스 양을 측정하는 방법으로 측정할 수 있다. 상기 가스는 질소 가스 또

는 질소 가스와 헬륨 가스의 혼합 가스를 사용할 수도 있다. 상기 혼합 가스에서 질소 가스와 헬륨 가스의 혼합비는 적절하게 조절할 수 있다.

[56] 상기 식 1에서, 상기 ρ은 상기 혼합물의 밀도이다. 즉 상기 금속 입자 및 상기 비정질 탄소의 혼합물의 밀도이다. 이에 대하여, 보다 자세하게 설명하면, 상기 비정질 탄소에 담지된 금속 입자의 밀도로서, 금속 입자가 비정질 탄소에 담지된 형태인 경우의 밀도를 의미한다. 상기 밀도는 진밀도로서, 20℃ 내지 25℃에서 측정된 값일 수 있다(. 상기 밀도는 금속 종류에 따라 상이할 수 있다. 상기 혼합물, 예를 들어 비정질 탄소에 담지된 금속 입자, 예를 들어 Ag의 밀도는 10.00g/㎤ 내지 10.5g/㎤일 수 있다.

[57] 일 구현예에서, 상기 혼합물은 상기 금속 입자 및 상기 비정질 탄소가 물리적으로 혼합된 것일수도 있고, 상기 금속 입자가 상기 비정질 탄소에 담지된 것일 수도 있다.

[58] 일 구현예에서, 상기 금속 입자는 Ag, Au, Sn, Zn, Al, Mg, Ge, Cu, In, Ni, Bi, Pt, Pd 또는 이들의 조합일 수 있고, 다른 일 구현예에 따르면, Ag일 수 있다. 상기 금속은 리튬 이온과 고용체(solid solution)을 형성하는 것으로서, 음극 코팅층이 이러한 금속을 포함하므로, 음극의 전기 전도성을 더욱 향상시킬 수 있고, 과전압 특성을 향상시킬 수 있고, 효율을 개선할 수 있다.

[59] 이와 같이, 식 1의 AID값을 얻기 위한 인자인 ρ, d, L 및 A가 상기 조건을 만족하는 경우, 5nm 이상, 600nm 이하의 AID값을 얻을 수 있고, 이에 적절한 출력 특성 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[60] 일 구현예에서, 음극 코팅층이란, 전고체 전지 충방전시 양극 활물질로부터 방출된 리튬 이온이 음극쪽으로 이동하여, 전류 집전체 표면에 석출이 잘 일어나도록 도와주는 역할을 하는 층을 의미한다. 즉, 집전체와 음극 코팅층 사이에 리튬 이온의 석출에 따른 리튬 석출층이 형성되며, 상기 리튬 석출층이 음극 활물질의 역할을 하는 것으로서, 이러한 음극을 일반적으로 석출형 음극이라고 한다. 상기 음극 코팅층에 포함된 금속 및 비정질 탄소가 충방전 반응에 직접 참여하는 음극 활물질로서 작용하지 않는다. 일 구현예에서, 상기 리튬 티타늄 산화물 입자 또한 충방전 반응에 직접 참여하는 음극 활물질로서 작용하지 않는다. 이러한 석출형 음극은 전지 조립시에는 음극 활물질을 포함하지 않으나, 상기 리튬 석출층이 음극 활물질로서 역할하는 음극을 의미한다.

[61] 상기 비정질 탄소는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 활성탄 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 카본 블랙의 예로는 슈퍼 피(Super P, Timcal사)를 들 수 있다. 상기 비정질℃ 탄소는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙 또는 이들의 조합일 수 있다.

[62] 일 구현예에서, 상기 음극이 식 1을 만족하는 경우, 출력 및 수명 특성 향상 효과는 특히, 상기 비정질 탄소에 비하여 상기 금속 입자의 크기가 동일하거나, 작은 경우, 보다 효과적으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 비정질 탄소와 상기 금속 입자의 크기비가 1:0.05 내지 1:1일 수 있고, 1:0.05 내지 1:0.5일 수도 있다.

[63] 상기 비정질 탄소의 평균 크기는 상기 금속 입자의 크기비를 만족하면 한정할 필요는 없으나, 예를 들어 3nm 내지 600nm일 수 있고, 3nm 내지 500nm, 6nm 내지 500nm, 6nm 내지 100nm일 수도 있다.

[64] 일 구현예에 따른 음극 코팅층에서, 상기 비정질 탄소는 상기 음극 코팅층 전체 중량100 중량%에 대하여 50 중량% 내지 98 중량%일 수 있고, 70 중량% 내지 95 중량%, 70 중량% 내지 90 중량%일 수 있다.

[65] 상기 금속 또는 상기 탄소계 물질의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 금속이 탄소계 물질에 고르게 분산되어 있을 수 있다. 또한, 상기 금속과 상기 탄소계 물질의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 충전시 양극 활물질로부터 방출된 리튬 이온이 음극 쪽으로 이동하여 발생되는 리튬 석출층이 전류 집전체와 음극층 사이에 실질적으로 대부분 형성되므로, 리튬 석출이 음극층 표면에서 발생되는 경우, 발생될 수 있는 단락 문제, 전해질과 부반응에 의한 문제, 또는 음극측에 크랙 발생 문제를 효과적으로 억제할 수 있다.

[66] 상기 비정질 탄소는 단일 입자일 수 있고, 1차 입자들이 조립된 2차 입자 형태를 갖는 조립체일 수도 있다. 상기 비정질 탄소가 단일 입자인 경우, 평균 입경 100nm 이하, 예를 들어10nm 내지 100nm의 나노사이즈를 갖는 비정질 탄소 입자일 수 있다.

[67] 또한, 상기 비정질 탄소가 조립체인 경우, 상기 1차 입자의 입경은 20nm 내지 100nm일 수 있고, 상기 2차 입자의 입경은 1㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[68] 일 구현예에서, 상기 1차 입자의 입경은 20nm 이상, 30nm 이상, 40nm 이상, 50nm 이상, 60nm 이상, 70nm 이상, 80nm 이상 또는 90nm 이상일 수 있으며, 100nm 이하, 90nm 이하, 80nm 이하, 70nm 이하, 60nm 이하, 50nm 이하, 40nm 이하 또는 30nm 이하일 수 있다.

[69] 일 구현예에서, 상기 2차 입자의 입경은 1㎛ 이상, 3㎛ 이상, 5㎛ 이상, 7㎛ 이상, 10㎛ 이상 또는 15㎛ 이상일 수 있으며, 20㎛ 이하, 15㎛ 이하, 10㎛ 이하, 7㎛ 이하, 5㎛ 이하 또는 3㎛ 이하일 수 있다.

[70] 상기 1차 입자의 형태는 구형, 타원형, 판상형 및 이들의 조합일 수 있으며, 일 구현예에서, 상기 1차 입자의 형태는 구형, 타원형 및 이들의 조합일 수 있다.

[71] 상기 음극 코팅층은 바인더를 더욱 포함할 수 있다.

[72] 상기 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[73] 상기 비수용성 바인더는 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[74] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[75] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 증점제를 함께 사용할 수 있고, 상기 증점제는 예를 들어 셀룰로즈 계열 화합물을 포함할 수 있다. 상기 셀룰로즈 계열 화합물은 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 이들의 알칼리 금속염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 셀룰로즈 계열 화합물은 바인더로서도 역할할 수 있다.

[76] 상기 바인더는 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용하는 것이라면 모두 가능하며, 이들의 함량 또한 적절하게 조절할 수 있다.

[77] 상기 바인더는 음극 코팅층 전체 100 중량%에 대하여 1 내지 15 중량%일 수도 있고, 예를 들어, 상기 바인더는 음극층 전체 100 중량%에 대하여 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 9 중량% 이상, 10 중량% 이상, 11 중량% 이상, 12 중량% 이상, 13 중량% 이상 또는 14 중량% 이상, 및 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하 또는 2 중량% 이하로 포함될 수 있다.

[78] 상기 바인더가 상기 함량 범위로 전고체 전지의 음극 코팅층에 포함되는 경우, 전기 저항과 접착력이 개선되어 전고체 전지의 특성(전지 용량 및 출력 특성)이 향상될 수 있다.

[79] 상기 음극 코팅층은 예를 들어, 필러, 분산제, 이온 도전재 등의 첨가제를 더욱 포함할 수도 있다. 음극 코팅층에 포함 가능한 필러, 분산제, 이온 도전재 등으로, 일반적으로 전고체 전지에 사용되는 공지의 재료를 사용할 수 있다.

[80] 일 구현예에 따른 음극은 상기 전류 집전체와 상기 음극 코팅층 사이에, 리튬 함유층을 더욱 포함할 수 있다.

[81] 상기 리튬 함유층은 리튬을 포함하는 금속층이므로, 예를 들어 리튬 저장고(reservoir)로서 작용할 수 있다.

[82] 상기 리튬 함유층은 충전시 양극 활물질로부터 방출된 리튬 이온이 음극쪽으로 이동하여 전류 집전체 표면에 석출되는 리튬 석출층일 수 있고, 이 경우에는 리튬 함유층은 리튬 석출층이라고 칭할 수 있다.

[83] 상기 리튬 함유층은 리튬 또는 리튬 합금을 포함하는 층일 수도 있다.

[84] 상기 리튬 합금은 리튬을 포함하고, 또한 리튬과 합금 가능한 금속을 포함할 수 있다. 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Ag, Au, Mg, In, Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[85] 상기 리튬 함유층의 두께는 1㎛ 내지 1000㎛일 수 있고, 1㎛ 내지 500㎛, 1㎛ 내지 200㎛, 1㎛ 내지 150㎛, 1㎛ 내지 100㎛, 또는 1㎛ 내지 50㎛일 수 있다. 리튬 함유층의 두께가 상기 범위에 포함되는 경우, 리튬 저장고 역할을 적절하게 수행할 수 있고, 수명을 더욱 향상시킬 수 있는 장점이 있을 수 있다.

[86] 상기 리튬 함유층이 리튬 석출층인 경우, 상기 리튬 석출층은 전고체 전지 제조 후, 충전시 양극 활물질로부터 리튬 이온이 방출되어, 고체 전해질을 통과하여 음극쪽으로 이동하게 되고, 결과적으로 음극 전류 집전체에 리튬이 석출 및 증착되어, 형성될 수 있다.

[87] 상기 충전 공정은 약 25℃ 내지 50℃에서 0.05C 내지 1C로 1회 내지 3회 실시한 화성 공정일 수 있다. 방전시 리튬 함유층에 포함된 리튬이 이온화되어 양극 방향으로 이동하므로, 상기 리튬을 음극 활물질로서 사용할 수 있다.

[88] 일 구현예에서, 리튬 함유층이 전류 집전체와 음극 활물질층 사이에 위치하므로, 음극 코팅층이 리튬 함유층의 보호층으로서 역할을 할 수 있고, 이에 리튬 덴드라이트의 석출 성장을 억제할 수 있다. 이에 전고체 전지의 단락 및 용량 저하를 억제하고, 결과적으로 전고체 전지의 사이클 수명을 향상시킬 수 있다.

[89] 상기 전류 집전체는 예를 들어, 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금일 수 있으며, 포일(foil) 또는 쉬트 형태일 수 있다. 음극 집전체의 두께는 1㎛ 내지 20㎛일 수 있고, 5㎛ 내지 15㎛, 또는 7㎛ 내지 10㎛일 수 있다.

[90] 상기 전류 집전체는 상기 금속을 기재로 하고, 상기 기재에 형성된 박막을 더욱 포함할 수도 있다. 상기 박막은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 포함하며, 예를 들어 금, 은, 아연, 주석, 인듐, 규소, 알루미늄, 비스무스 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니며 당해 기술분야에서 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소라면 모두 가능하다. 전류 집전체가 박막을 더욱 포함하는 경우, 상기 리튬 함유층이 충전시 석출되어 형성되는 경우, 보다 평탄화된 리튬 함유층을 형성할 수 있어, 전고체 전지의 사이클 수명을 더욱 향상시킬 수 있다.

[91] 상기 박막의 두께는 1nm 내지 800nm일 수 있고, 10nm 내지 700nm, 50nm 내지 600nm, 또는 100nm 내지 500nm일 수 있다. 박막 두께가 상기 범위에 포함되는 경우, 사이클 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[92] 다른 일 구현예는 상기 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[93] 상기 고체 전해질층에 포함되는 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질 등의 무기 고체 전해질이거나 또는 고체 고분자 전해질일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질일 수 있고, 예를 들어 아지로다이트(argyrodite)형 황화물계 고체 전해질일 수 있다. 이러한 황화물계 고체 전해질은 산화물계 고체 전해질 등의 다른 고체 전해질에 비하여 이온 전도성이 우수하여 적절하며, 보다 넓은 작동 범위에서 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[94] 상기 황화물계 고체 전해질은 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiX(X는 할로겐 원소임), Li_2S-P_2S_5-Li_2O, Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI, Li_2S-SiS_2, Li_2S-SiS_2-LiI, Li_2S-SiS_2-LiBr, Li_2S-SiS_2-LiCl, Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI, Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI, Li_2S-B_2S_3, Li_2S-P_2S5-Z_mS_n(m 및 n은 각각 0 이상, 12 이하의 정수, Z는Ge, Zn 또는 Ga 중 하나임), Li_2S-GeS_2, Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4, Li_2S-SiS_2-Li_pMO_q(p 및 q는 각각 0 이상, 12 이하의 정수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga In 중 하나임), $Li_aM_bP_cS_dA_e$(a, b, c, d 및 e는 각각 0 이상 12 이하의 정수이고, M은 Ge, Sn, Si 또는 이들의 조합이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I 중 하나임)일 수 있다. 예를 들어, $Li_{7-x}PS_{6-x}F_x$($0\leq x\leq 2$), $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$($0\leq x\leq 2$), $Li_{7-x}PS_{6-x}Br_x$($0\leq x\leq 2$) 또는 $Li_{7-x}PS_{6-x}I_x$($0\leq x\leq 2$)일 수 있다. 또한, 구체적으로 Li_3PS_4, Li_3PS_4, $Li_7P_3S_{11}$, Li_7PS_6, Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, Li_6PS_5I, $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$, $Li_{6.2}PS_{5.2}Br_{0.8}$ 등일 수 있다.

[95] 상기 황화물계 고체 전해질은 일 예로 Li_2S와 P_2S_5를 50: 50 내지 90: 10의 몰비, 또는 50: 50 내지 80: 20의 몰비로 혼합시켜 얻은 것일 수 있다. 상기 혼합비 범위에서, 우수한 이온 전도도를 가지는 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다. 여기에 다른 성분으로서 SiS_2, GeS_2, B_2S_3 등을 더 포함시켜 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수도 있다. 혼합 방법으로는 기계적 밀링이나 용액법을 적용할 수 있다. 기계적 밀링은 반응기 내 출발 원료와 볼 밀 등을 넣어 강하게 교반하여 출발 원료를 미립자화하여 혼합시키는 방법이다. 용액법을 이용하는 경우 용매 내에서 출발 원료를 혼합시켜 석출물로서 고체 전해질을 얻을 수 있다. 또한 혼합 이후 추가로 소성을 수행할 수 있다. 추가적인 소성을 수행하는 경우 고체 전해질의 결정은 더욱 견고해질 수 있다.

[96] 상기 황화물계 고체 전해질은 비정질 또는 결정질일 수 있고, 이들이 혼합된 상태일 수도 있다. 물론, 황화물계 고체 전해질은 시판되는 고체 전해질을 사용할 수도 있다. 물론, 황화물계 고체 전해질은 시판되는 황화물계 고체 전해질을 사용할 수도 있다.

[97] 상기 산화물계 무기 고체 전해질은 예를 들어 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al(PO_4)_3$(LTAP)($0\le x\le 4$), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0<x<2$, $0\le y<3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)($0\le x<1$, $0\le y<1$), $Pb(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), HfO_2, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, Na_2O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), $Li_{1+x+y}(Al,Ga)_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0\le x\le 1$, $0\le y\le 1$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), Li_2O, $LiAlO_2$, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$(M= Te, Nb, 또는 Zr, x는 1 내지 10의 정수임), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[98] 상기 할라이드계 고체 전해질은 Li 원소와, M 원소(M은 Li 이외의 금속이다)와, X 원소(X는 할로겐이다)를 포함할 수 있다. X로는, 예를 들면, F, Cl, Br 및 I를 들 수 있다. 특히, 할라이드계 고체 전해질은, 상기 X로, Br 및 Cl 중 적어도 하나가 적절하다. 또한, 상기M으로는, 예를 들면, Sc, Y, B, Al, Ga, In 등의 금속 원소를 들 수 있다.

[99] 상기 할라이드계 고체 전해질의 조성은 특별하게 한정되지 않지만, $Li_{6-3a}M_aBr_bCl_c$(식 중, M은, Li 이외의 금속이며, $0<a<2$, $0\le b\le 6$, $0\le c\le 6$, $b+c=6$)로 표현될 수 있다. 이때, 상기 a는 0.75 이상일 수 있고, 1 이상일 수 있고, a는, 1.5 이하일 수 있다. 상기 b는 1 이상일 수 있고, 2 이상일 수 있다. 또한, 상기 c는, 3 이상일 수 있고, 4 이상일 수도 있다. 상기 할라이드계 고체 전해질의 구체적인 예로는 Li_3YBr_6, Li_3YCl_6 또는 $Li_3YBr_2Cl_4$를 들 수 있다.

[100] 상기 고체 고분자 전해질은 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(디알릴디메틸암모늄)트리플루오로메탄술포닐이미드(poly(diallyldimethylammonium)TFSI), Cu_3N, Li_3N, LiPON, $Li_3PO_4.Li_2S.SiS_2$, $Li_2S.GeS_2.Ga_2S_3$, $Li_2O.11Al_2O_3$, $Na_2O.11Al_2O_3$, $(Na,Li)_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$($0.1\le x\le 0.9$), $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$($0.1\le x\le 0.9$), $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, $Na_4NbP_3O_{12}$, Na-Silicates, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$(M은 Nd, Gd, Dy 등의 희토류원소) $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, $Li_4NbP_3O_{12}$, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$($x\le 0.8$, $0\le y\le 1.0$, M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 또는 Yb), $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0<x\le 0.4$, $0<y\le 0.6$, Q 는 Al 또는 Ga), $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Li_5La_3M_2O_{12}$(M은 Nb, Ta) 및 $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$($0<x<3$, A는 Zn) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[101] 상기 고체 전해질은 입자 형태이고, 평균 입경(D50)은 5.0 ㎛ 이하일 수 있으며, 예를 들어, 0.1 ㎛ 내지 5.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 5.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 4.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 3.0 ㎛, 0.5 ㎛ 내지 2.0 ㎛, 또는 0.5 ㎛ 내지 1.0 ㎛일 수 있다.

[102] 상기 고체 전해질층은 바인더를 더욱 포함할 수도 있다. 이때, 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 아크릴레이트계 고분자 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술 분야에서 바인더로 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할

수 있다. 상기 아크릴레이트계 고분자는 부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[103] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질을 바인더 용액에 첨가하고, 이를 기재 필름에 코팅하고, 건조하여 형성할 수 있다. 상기 바인더 용액의 용매로는 이소부티릴 이소부티레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고체 전해질층 형성 공정은 당해 분야에 널리 알려져있기에, 본 명세서에서 자세한 설명을 생략하기로 한다.

[104] 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체의 일면에 위치하는 양극 활물질층을 포함한다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함할 수 있다. 양극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있는 리티에이티드 화합물(lithiated compound)일 수 있고, 또는 황계 화합물일 수도 있다.

[105] 상기 리티에이티드 화합물은 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 리티에이티드 화합물의 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B^1_bD^1_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$); $Li_aE_{1-b}B^1_bO_{2-c}D^1_c$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$); $Li_aE_{2-b}B^1_bO_{4-c}D^1_c$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cD^1_\alpha$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha\leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha<2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha<2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cD^1_\alpha$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha\leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_\alpha$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha<2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB^1_cO_{2-\alpha}F^1_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0<\alpha<2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.9$, $0\leq c\leq 0.5$, $0.001\leq d\leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cL^1_dG_eO_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0\leq b\leq 0.9$, $0\leq c\leq 0.5$, $0\leq d\leq 0.5$, $0\leq e\leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0.001\leq b\leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0.001\leq b\leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0.001\leq b\leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90\leq a\leq 1.8$, $0.001\leq b\leq 0.1$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; LiI^1O_2; $LiNiVO_4$ $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0\leq f\leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0\leq f\leq 2$); 또는 $LiFePO_4$를 들 수 있다.

[106] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B^1는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D^1는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F^1는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I^1는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이고; L^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이다.

[107] 일 구현예에 따르면, 양극 활물질로 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$(NCA), $LiNi_xCo_yMn_zO_2$(NCM) (단, $0<x<1$, $0<y<1$, $0<z<1$, $x+y+z=1$) 등의 삼성분계 리튬 전이 금속 산화물을 들 수 있다.

[108] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅

원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[109] 또한, 상기 코팅층으로, 이외에 전고체 전지의 양극 활물질의 코팅층으로 공지의 것이라면 모두 적용할 수 있으며, 그 예로는 Li_2O-ZrO_2(LZO) 등을 들 수 있다.

[110] 또한, 양극 활물질이 니켈, 코발트 및 망간, 또는 니켈, 코발트 및 알루미늄을 포함하는 경우, 전고체 전지의 용량 밀도를 더욱 향상시킬 수 있고, 충전 상태에서 양극 활물질의 금속 용출을 보다 감소시킬 수 있다. 이로 인하여, 전고체 전지는 충전 상태에서 장기 신뢰성 및 사이클(cycle) 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[111] 상기 황계 화합물은 황 원소(elemental sulfur, S_8), 고체 Li_2S_n($n \leq 1$), Li_2S_n($n \leq 1$)가 용해된 캐쏠라이트, 유기황 화합물, 탄소-황 폴리머[$(C_2S_x)_n$, $x = 2.5$ 내지 50, $n \leq 2$) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[112] 여기서, 양극 활물질의 형상으로는, 예를 들어, 구형, 타원구형 등의 입자 형상을 들 수 있다. 또한, 양극 활물질의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으며, 기존의 전고체 이차전지의 양극 활물질에 적용 가능한 범위이면 된다. 또한, 양극 활물질층의 양극 활물질의 함유량도 특별히 제한되지 않으며, 기존의 전고체 이차 전지의 양극층에 적용 가능한 범위이면 된다.

[113] 상기 양극 활물질층은 고체 전해질을 추가로 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층에 포함된 고체 전해질은 상술한 고체 전해질일 수 있으며, 이때, 고체 전해질층에 포함되는 고체 전해질과 동일하거나 상이한 것일 수 있다. 상기 고체 전해질은 상기 양극 활물질층의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 30 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[114] 상기 전류 집전체는 예를 들어, 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인리스강, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금을 포함하며, 포일 또는 쉬트 형태일 수 있다.

[115] 상기 양극 활물질층은 바인더 및/ 또는 도전재를 더욱 포함할 수 있다.

[116] 상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴

리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[117] 상기 바인더는 상기 전고체 전지용 양극의 각 성분의 총 중량에 대하여, 또는 양극 활물질 층의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서 바인더는 전지 성능을 저하시키지 않으면서 접착 능력을 충분히 발휘할 수 있다.

[118] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.

[119] 상기 도전재는 상기 전고체 전지용 양극의 각 성분의 총 중량에 대하여, 또는 양극 활물질 층의 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서 도전재는 전지 성능을 저하시키지 않으면서 전기 전도성을 향상시킬 수 있다.

[120] 상기 양극 활물질층의 두께는 90 ㎛ 내지 200㎛일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질층의 두께는 90㎛ 이상, 100㎛ 이상, 110㎛ 이상, 120㎛ 이상, 130㎛ 이상, 140 ㎛ 이상, 150㎛ 이상, 160㎛ 이상, 170㎛ 이상, 180㎛ 이상, 또는 190㎛ 이상일 수 있으며, 200㎛ 이하, 190㎛ 이하, 180㎛ 이하, 170㎛ 이하, 160㎛ 이하, 150㎛ 이하, 140㎛ 이하, 130㎛ 이하, 120㎛ 이하 또는 110㎛ 이하일 수 있다. 상기와 같이 양극 활물질층의 두께는 음극 활물질층의 두께보다 두껍기 때문에, 양극의 용량이 음극의 용량보다 크다.

[121] 상기 양극은 양극 활물질층을 건식 또는 습식 코팅으로 양극 집전체 상에 형성하여 제조할 수 있다.

[122] 일 구현예에서, 전고체 전지가 충방전시 발생되는 두께 변화를 완충시키기 위한 완충재가 추가로 포함될 수 있다. 상기 완충재는 상기 음극과 케이스 사이에 위치할 수 있고, 전극 조립체가 하나 이상 적층되는 전지일 경우, 서로 다른 전극 조립체와 전극 조립체 사이에 위치할 수 있다.

[123] 상기 완충재로 탄성 회복율이 50% 이상이며, 절연 기능을 갖는 물질을 들 수 있고, 구체적으로 실리콘 고무, 아크릴 고무, 불소계 고무, 나일론, 합성 고무 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 완충재는 고분자 시트(sheet) 형태로 존재할 수 있다.

[124] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 단면도이다. 도 1을 참고하면, 전고체 전지(100)는 음극 집전체(401)와 음극 코팅층(403)을 포함하는 음극(400), 고체 전해질층(300), 및 양극 활물질 층(203)과 양극 집전체(201)를 포함하는 양극(200)이 적층된 전극 조립체가 파우치 등의 케이스에 수납된 구조일 수 있다. 상기 전고체 전지(100)는 양극(200)과 음극(400) 중 적어도 하나의 외측에 탄성층(500)을 더

포함할 수 있다. 도 1에는 음극(400), 고체 전해질층(300) 및 양극(200)을 포함하는 하나의 전극 조립체가 도시되어 있으나 2개 이상의 전극 조립체를 적층하여 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[125] 도 2는 충전을 진행한 상태의 전고체 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 전고체 전지(100)은 양극 집전체(201) 및 양극 활물질층(203)을 포함하는 양극(200), 음극 전류 집전체(401'), 음극 코팅층(403')을 포함하는 음극(400') 및 상기 양극(200)과 상기 음극(400') 사이에 위치하는 고체 전해질층(300)을 포함하고, 이들이 수납된 전지 케이스(500)을 포함한다.

[126] 또한, 리튬 이온이 양극 활물질로부터 방출되어, 음극 전류 집전체(401')에 증착되고, 결과적으로 리튬 함유층(405')이 전류 집전체(401')와 음극 코팅층(403') 사이에 위치하게 된다.

[127] 일 구현예에 따른 전고체 전지는 음극, 양극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 고체 전해질층을 위치시켜, 적층체를 준비하고, 상기 적층체를 가압(press)하는 단계로 제조될 수 있다.

[128] 상기 가압 공정은 25℃ 내지 90℃의 범위에서 실시할 수 있다. 또한, 상기 가압 공정은 550MPa 이하, 예를 들어 500MPa 이하, 예를 들어 1MPa 내지 500MPa 범위의 압력으로 가압하여 실시할 수 있다. 가압시간은 온도 및 압력 등에 따라 달라질 수 있고 예를 들어 30분 미만일 수 있다. 상기 가압 공정은 예를 들어 정수압(isostatic press), 온간등방 압력(warm isostatic press), 롤가압(roll press), 평판 가압(plate press)일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[129] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[130] <BET 평가>

[131] 이하 실험에서 사용된 카본 블랙의 BET 비표면적은 다음 방법으로 측정하였다.

[132] 카본 블랙 표면에 질소와 헬륨의 혼합 가스(1:1 부피비)를 주입하고, 이를 U자형 시료 전지(sample cell)에 주입하였다. 이때, 질소 가스의 흡착을 이용하여 열적 전도도 측정기(thermal conductivity detector)로 흡착된 가스양을 측정하고, 이로부터 비표면적을 얻었다.

[133] (실시예 1)

[134] (1) 음극의 제조

[135] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 74 중량%에 평균 크기가 10nm인 Ag 20 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태로서, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[136] 제조된 슬러리를 스테인리스 강 포일 전류 집전체에 코팅한 후, 80℃에서 진공 건조하여, 12㎛ 두께의 음극 코팅층 및 두께가 10㎛인 전류 집전체를 포함하는 음극을 제조하였다.

[137] (2) 고체 전해질 층의 제조

[138] 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl에 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate)인 아크릴레이트계 고분자가 첨가된 아이소부티릴아이소부티레이트(isobutylyl isobutylate) 바인더 용액(고형분 함량: 50 중량%)을 투입하고 혼합하였다. 이때, 고체 전해질과 바인더의 혼합비는 98.7: 1.3 중량비가 되게 하였다.

[139] 상기 혼합 공정은 싱키 혼합기(Thinky mixer)를 이용하여 실시하였다. 얻어진 혼합물에 2mm 지르코니아 볼을 첨가하고 싱키 혼합기로 다시 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 이형 폴리테트라플루오로에틸렌 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하여, 고체 전해질층 두께가 100㎛인 고체 전해질을 제조하였다.

[140] (4) 전고체 온 전지(Full-cell) 제조

[141] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 양극 활물질 85.0 중량%, 아지로다이트형 고체 전해질 Li_6PS_5Cl 13.0 중량%, 카본 나노튜브 도전재 0.5 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 1.5 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극층 슬러리를 제조하였다.

[142] 상기 양극층 슬러리를 알루미늄 전류 집전체에 코팅하고, 80℃에서 건조 및 압연 공정을 실시하여 전고체 전지용 양극을 제조하였다.

[143] 제조된 음극, 고체 전해질 및 상기 양극을 차례로 적응하고, 2Nm의 온간등방 압력(WIP)을 가하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[144] (실시예 2)

[145] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 89 중량%, 평균 크기가 5nm인 Ag 5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[146] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[147] (실시예 3)

[148] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 69 중량%, 평균 크기가 5nm인 Ag 25 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[149] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[150] (실시예 4)

[151] 비표면적이 100㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 86 중량%, 평균 크기가 3nm인 Ag 5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 3 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 6 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[152] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[153] (실시예 5)

[154] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 79 중량%, 평균 크기가 20nm인 Ag 15 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 4 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 2 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[155] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[156] (실시예 6)

[157] 비표면적이 50㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 89 중량%, 평균 크기가 30nm인 Ag 5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[158] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[159] (실시예 7)

[160] 비표면적이 100㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 86 중량%, 평균 크기가 30nm인 Ag 5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 3 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 6 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[161] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[162] (비교예 1)

[163] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 89 중량%, 평균 크기가 40nm인 Ag(25℃에서의 밀도: 3.0g/㎤) 5 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.

[164] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[165] (비교예 2)

[166] 비표면적이 850㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 75 중량%, 평균 크기가 20nm인 Ag 10 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 5 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 10 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[167] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[168] (비교예 3)

[169] 비표면적이 50㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 64 중량%, 평균 크기가 5nm인 Ag 30 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4 중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 Ag는 상기 카본 블랙에 담지된 혼합물 형태이며, 25℃에서 이 혼합물의 밀도는 10.49g/㎤이었다.

[170] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[171] (비교예 4)

[172] 비표면적이 55㎡/g이고, 평균 크기가 35nm인 카본 블랙 84 중량%, 평균 크기가 70nm인 Ag(25℃에서 밀도: 3.0g/㎤) 10 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 2 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 4중량%를 물에서 혼합하여 음극 코팅층 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.

[173] 상기 음극과, 상기 실시예 1에서 제조된 고체 전해질층 및 양극을 이용하여 전고체 온 전지를 제조하였다.

[174] 실험예 1) TEM(transmission electron microscope) 측정

[175] 상기 실시예 1 및 상기 비교예 4에서 제조된 음극의 단면 TEM 사진(125000배 및 245000배)을 JEOL사의 JEMARM200F를 사용하여 측정하였다. 그 결과 중, 125000배의 TEM 사진을 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다. 도 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 1은 은 입자의 크기가 10nm인 반면, 도 4에 나타낸 것과 같이, 비교예 4는 은 입자의 크기가 70nm으로 나타났다.

[176] 아울러, 실시예 2, 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 음극의 단면 TEM 사진(125000배 및 245000배)을 JEOL사의 JEMARM200F를 사용하여 측정하였다. 그 결과 중, 245000배의 TEM 사진을 도 5(실시예 2), 도 6(실시예 5), 도 7(비교예 1) 및 도 8(비교예 2)에 각각 나타내었다. 도 5 및 도 6에 나타낸 것과 같이, 실시예 2 및 4의 경우, 은 입자의 크기가 5nm 및 3nm인 반면, 도 7 및 도 8에 나타낸 것과 같이, 비교예 1은 은 입자의 크기가 40nm, 비교예 2의 경우는 20nm으로 나타났다.

[177] 측정된 결과 중, 상기 실시예 1, 3 및 5와, 상기 비교예 1과 4에서 제조된 음극의 단면 TEM 125000배 및 245000배의 사진으로부터, Image J를 통하여, 금속 입자의 크기 및 위치를 파악한 후, 입자간의 거리를 계산하였다. 그 결과를 AID 측정값으로 하기 표 1에 나타내었다.

[178] 상기 실시예 1 내지 7 및 상기 비교예 1 내지 4의 AID값을 하기 식 1에 따라 구하여, 그 결과 중, 실시예 1, 3 및 5와, 비교예 1과 4의 결과를 하기 표 1에 AID 계산값으로 나타내었다. 또한, 하기 식 1로 구한 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 4의 AID값은 하기 표 2에 나타내었다. 비교예 1과 4의 경우, ρ는 Ag 자체의 밀도 즉, 25℃에서의 밀도 3.0g/㎤으로 하였다.

[179] [식 1]

[180]

$$AID = \sqrt{\frac{\pi}{3\sqrt{3}} 10^{-3} \rho \frac{100-L}{L} A d^3} - d$$

[181] (상기 식 1에서,

[182] ρ은 상기 혼합물의 밀도(g/㎤)이고,

[183] d는 상기 금속 입자의 평균 크기(nm)이고,

[184] L은 상기 금속 입자의 함량(중량%)이고,

[185] A는 상기 비정질 탄소의 비표면적(㎡/g)이다)

[186] 실험예 2) 출력 특성 평가

[187] 상기 실시예 1 내지 7과 상기 비교예 1 내지 4의 전고체 온 전지를 45℃에서 0.1C 충전 및 0.1C 방전 1회, 0.1C 충전 및 0.33C 방전 1회, 0.1C 충전 및 1C 방전 1회의 조건으로 충방전을 진행하였다. 방전 용량을 측정하고, 0.1C 방전 용량에 대한 1C 방전 용량의 비를 구하였다(1.0C 방전/0.1C 방전 용량*100). 그 결과를 하기 표 2에 출력 특성으로 나타내었다.

[188] 실험예 3) 수명 특성 평가

[189] 상기 실시예 1 내지 7과 상기 비교예 1 내지 4의 전고체 온 전지를 0.33C로 100회 충방전을 실시하였다. 1회 방전 용량에 대한 100회 방전 용량의 비를 구하였다(100회 방전 용량/초기 방전 용량 * 100). 그 결과를 하기 표 1에 수명 특성으로 나타내었다. 또한, 수명 특성 평가 결과에서, 계산값이 90% 이상을 넘는 경우는 ○로, 90% 미만인 경우는 X로 표기하였다.

[190] [표1]

	AID 계산값(nm)	AID 측정값(nm)
실시예 1	27	29
실시예 3	6	7

실시예 5	106	120
비교예 1	611	648
비교예 4	920	967

[191] 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, AID 계산값이, 측정값과 거의 유사하므로, 상기 식 1로부터 구한 AID 계산값으로부터, 금속 입자들간의 거리를 알 수 있음이 명확하다.

[192] [표2]

	금속 크기 (nm)	금속 함량 (wt%)	탄소비 표면적 (㎡/g)	AID값 (nm)	탄소 크기 (nm)	출력특성 (%)	수명 특성 (%)
실시예 1	10	20	55	27	35	86.8	○(94.6)
실시예 2	5	5	55	24	35	87.1	○(94.3)
실시예 3	5	25	55	6	35	85.5	○(95.5)
실시예 4	3	5	100	15	35	85.7	○(93.4)
실시예 5	20	15	55	106	35	84.6	○(96.1)
실시예 6	30	10	50	248	35	84.1	○(93.1)
실시예 7	30	5	100	540	35	83.4	○(92.8)
비교예 1	40	5	55	611	35	77.2	X(87.8)
비교예 2	20	10	850	603	35	72.4	X(78.6)
비교예 3	5	30	50	4.6	35	79.4	X(88.8)
비교예 4	70	10	55	987	35	76.1	X(86.3)

[193] 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 상기 식 1의 AID값이 5nm 이상, 600nm 이하인 실시예 1 내지 7의 전고체 반쪽 전지는 우수한 출력 특성 및 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[194] 반면에, 상기 식 1의 AID값이 600nm 초과인 비교예 1, 2 및 4와, 5 이하인 비교예 3과 같은 경우, 출력 특성 및 수명 특성이 열화됨을 알 수 있다.

[195] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1] 전류 집전체; 및
상기 전류 집전체에 위치하고, 금속 입자 및 비정질 탄소의 혼합물을 포함하는 음극 코팅층을 포함하고,
하기 식 1의 AID 값이 5nm 이상, 600nm 이하를 만족하는 전고체 전지용 음극.
[식 1]

$$AID = \sqrt{\frac{\pi}{3\sqrt{3}} 10^{-3} \rho \frac{100-L}{L} A d^3} - d$$

(상기 식 1에서,
ρ은 상기 혼합물의 밀도(g/㎤)이고,
d는 상기 금속 입자의 평균 크기(nm)이고,
L은 상기 금속 입자의 함량(중량%)이고,
A는 상기 비정질 탄소의 비표면적(㎡/g)이다)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 입자는 Ag, Au, Sn, Zn, Al, Mg, Ge, Cu, In, Ni, Bi, Pt, Pd 또는 이들의 조합인 전고체 전지용 음극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 입자의 평균 크기인 d는 3 내지 30인 전고체 전지용 음극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 입자의 함량인 L은 5 내지 25인 전고체 전지용 음극.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 비정질 탄소의 비표면적인 A는 30 내지 100인 전고체 전지용 음극.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 비정질 탄소와 상기 금속 입자의 크기비는 1:0.05 내지 1:1인 전고체 전지용 음극.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 식 1의 AID값은 5nm 내지 400nm인 전고체 전지용 음극.

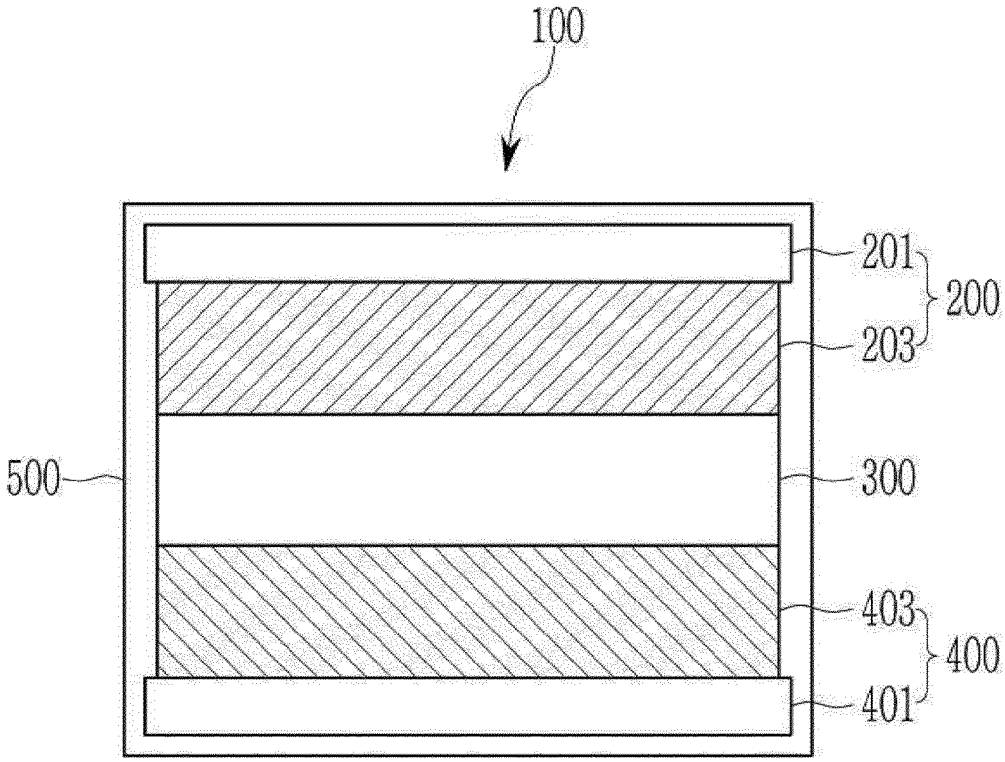
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 비정질 탄소는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 활성탄 또는 이들의 조합인 전고체 전지용 음극.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 밀도는 20℃ 내지 25℃에서 측정된 값인 전고체 전지용 음극.

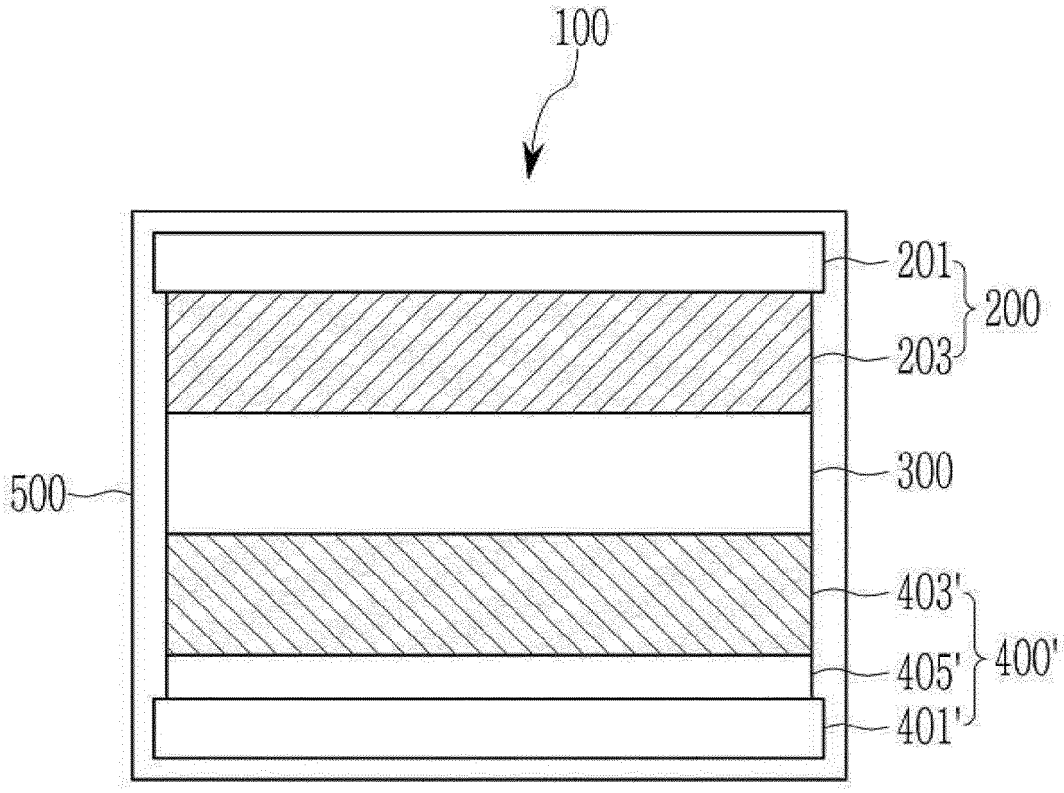
[청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 음극;
양극; 및
상기 음극과 상기 양극 사이에 위치하는 고체 전해질층
을 포함하는 전고체 전지.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 음극은 상기 전류 집전체와 상기 음극 코팅층 사이에 리튬 함유층을 더욱 포함하는 것인 전고체 전지.

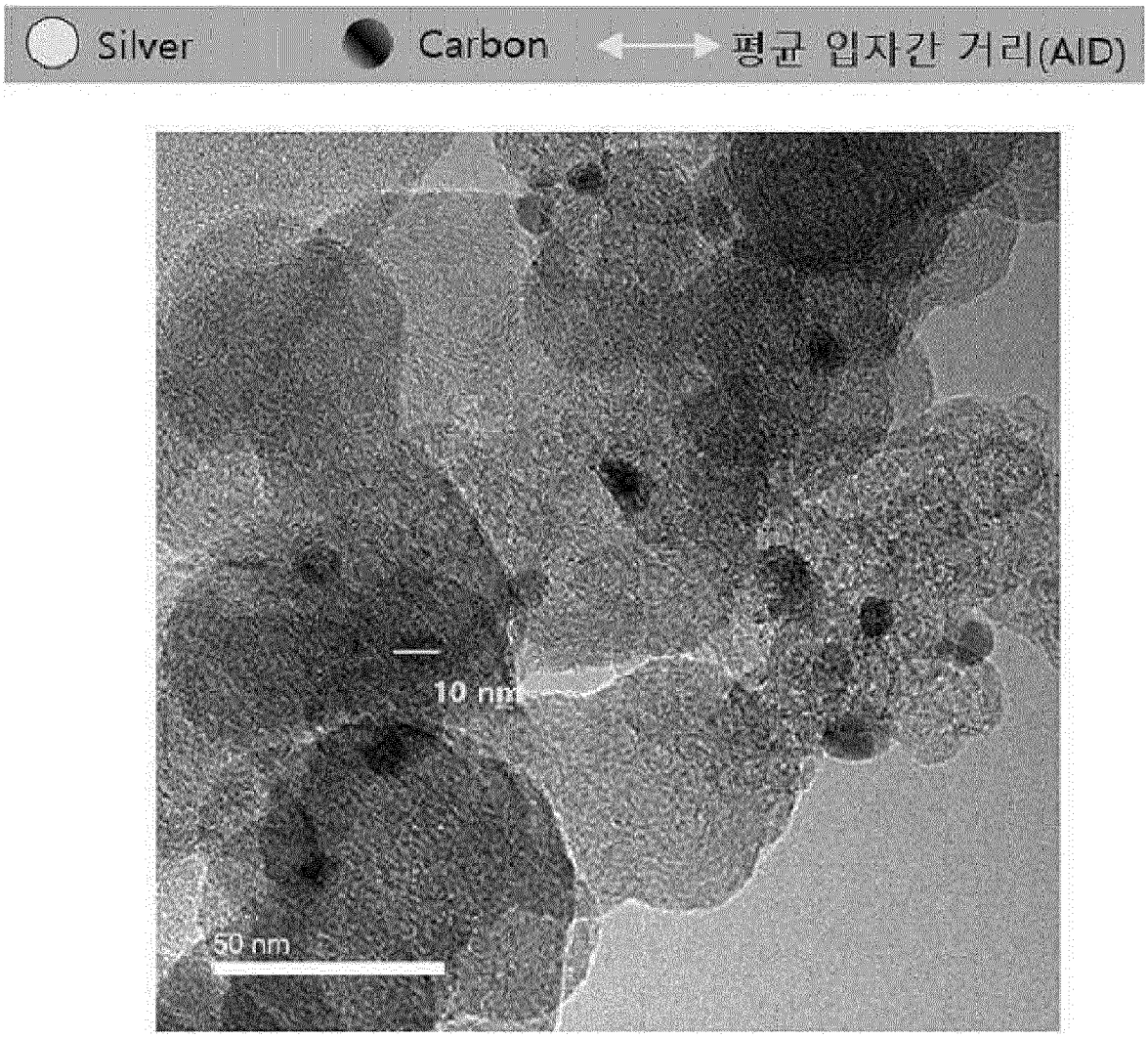
[도1]


100
201
200
203
500
300
403
400
401

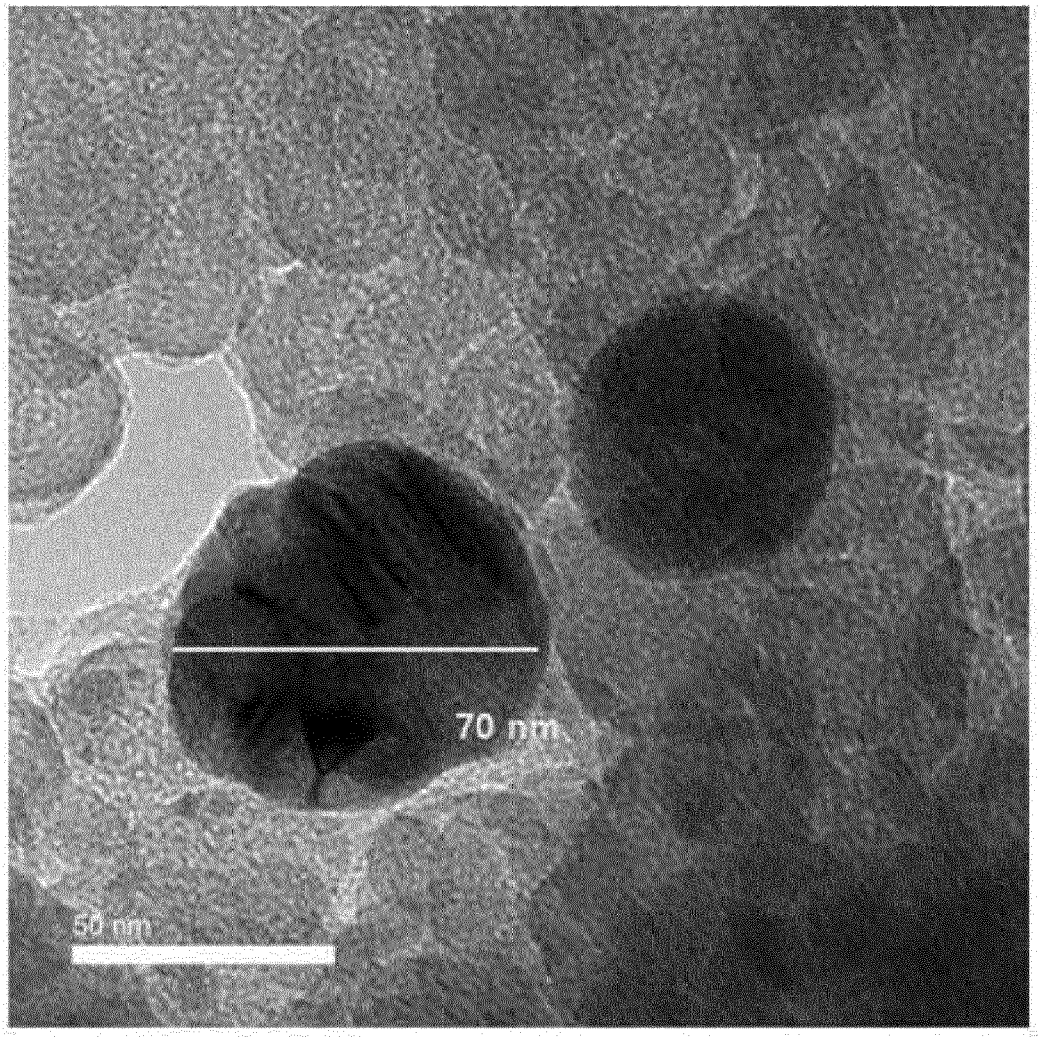
[도2]


100
201
200
203
500
300
403'
405'
400'
401'

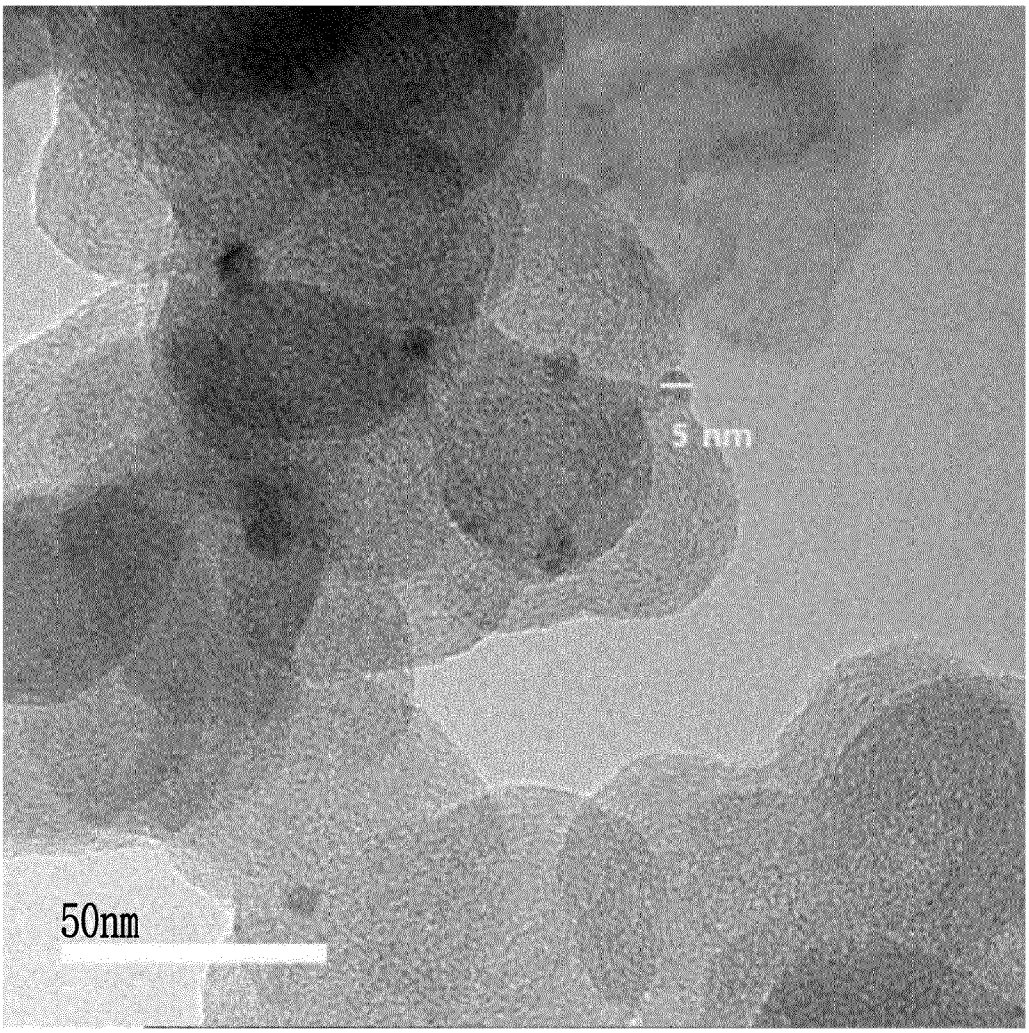
[도3]



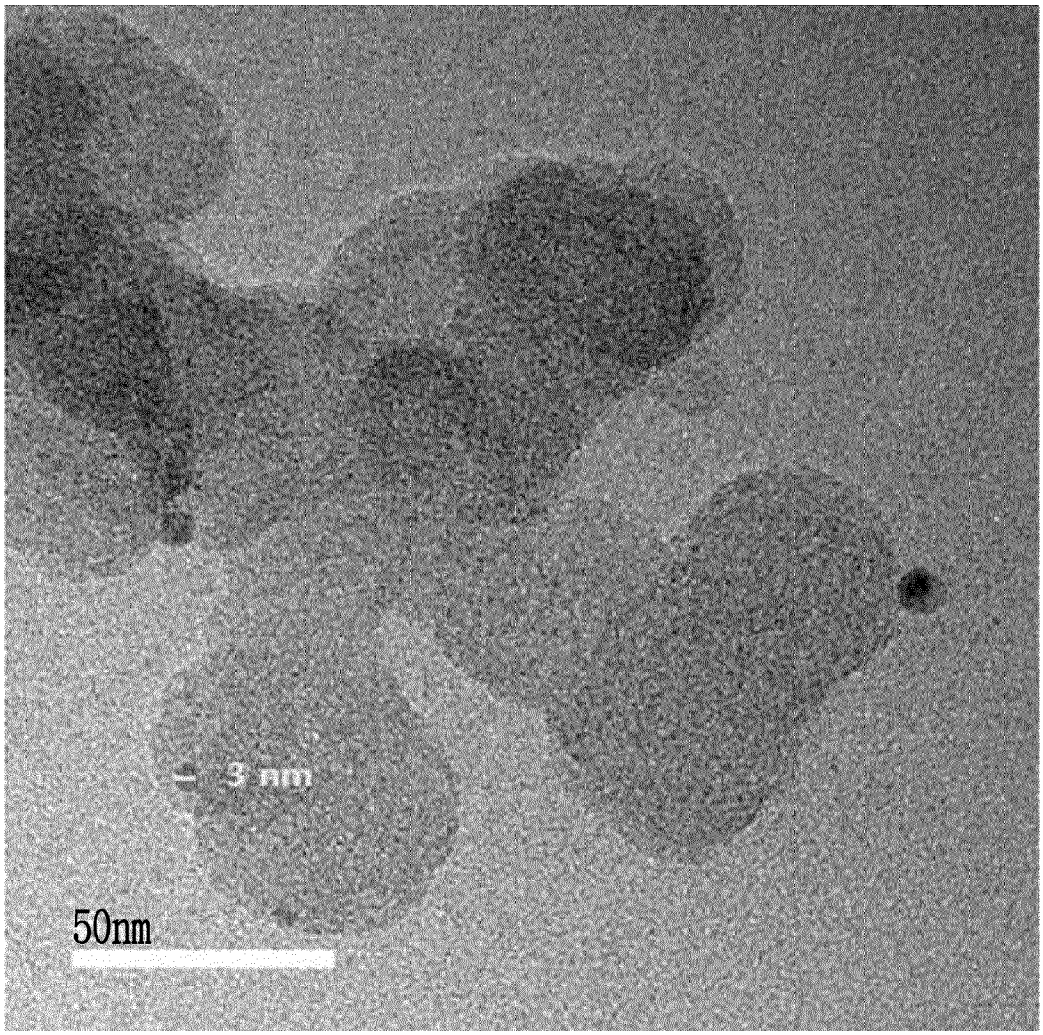
[도4]



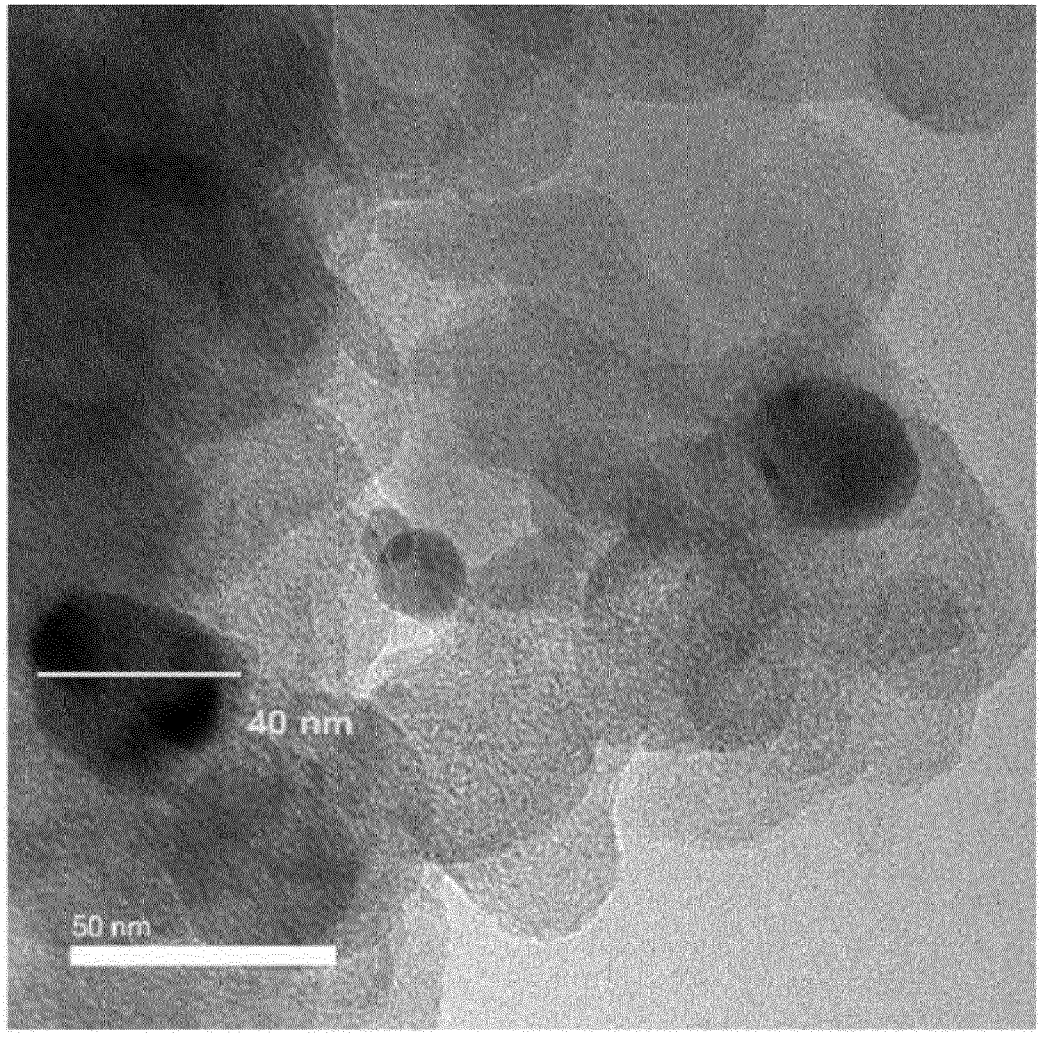
[도5]



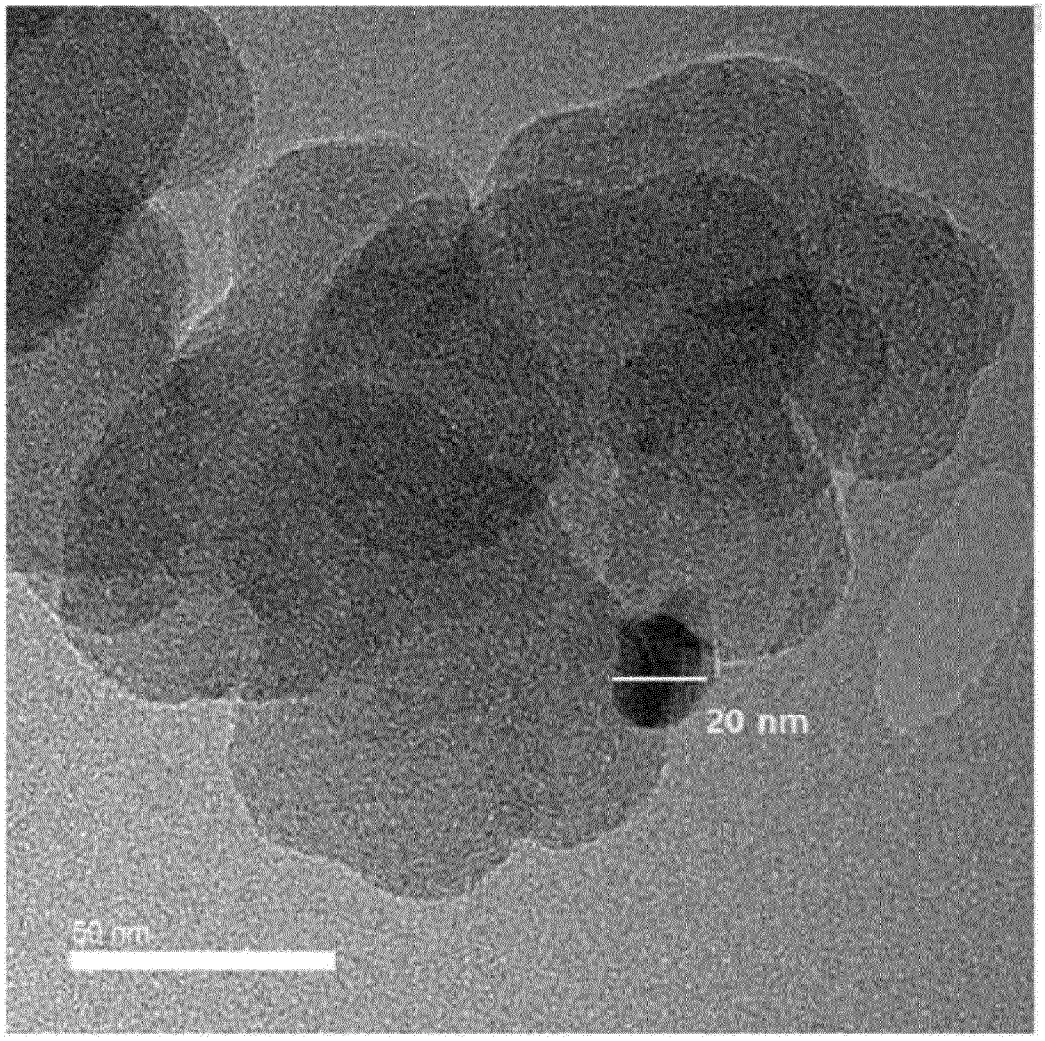
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/020015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/133**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

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 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 2/26(2006.01); H01M 4/134(2010.01)

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: 전고체 전지(all solid-state battery), 금속 입자(metal particle), 비정질 탄소(amorphous carbon), 밀도(density), 크기(size), 비표면적(specific surface area), 음극(negative electrode)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2022-0055193 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 May 2022 (2022-05-03) See paragraphs [0029], [0043]-[0046], [0050]-[0064], [0093], [0094] and [0105]-[0108]; and figures 1 and 2.	1-11
Y	KR 10-2020-0115999 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 08 October 2020 (2020-10-08) See paragraphs [0046], [0047] and [0060]-[0071]; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2022-0089625 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 28 June 2022 (2022-06-28) See claims 1-20.	1-11
A	JP 2009-064644 A (SEIKO EPSON CORP. et al.) 26 March 2009 (2009-03-26) See paragraphs [0067] and [0077]; and figure 16.	1-11
A	JP 2011-086554 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 28 April 2011 (2011-04-28) See claims 1-3.	1-11

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
08 March 2024	**08 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/020015

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0055193 A	03 May 2022	EP 4220808 A1	02 August 2023
		KR 10-2023-0121716 A	21 August 2023
		KR 10-2568235 B1	17 August 2023
		US 2023-0275262 A1	31 August 2023
		WO 2022-092480 A1	05 May 2022
KR 10-2020-0115999 A	08 October 2020	CN 111755741 A	09 October 2020
		JP 2020-167146 A	08 October 2020
		KR 10-2020-0115126 A	07 October 2020
		US 11594717 B2	28 February 2023
		US 2020-0313164 A1	01 October 2020
		US 2023-0155109 A1	18 May 2023
KR 10-2022-0089625 A	28 June 2022	CN 114649515 A	21 June 2022
		EP 4016668 A1	22 June 2022
		JP 2022-098487 A	01 July 2022
		JP 7331079 B2	22 August 2023
		US 2022-0199995 A1	23 June 2022
JP 2009-064644 A	26 March 2009	JP 4516588 B2	04 August 2010
		US 2009-0087730 A1	02 April 2009
JP 2011-086554 A	28 April 2011	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/020015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/133**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 2/26(2006.01); H01M 4/134(2010.01)

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: 전고체 전지(all solid-state battery), 금속 입자(metal particle), 비정질 탄소(amorphous carbon), 밀도(density), 크기(size), 비표면적(specific surface area), 음극(negative electrode)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2022-0055193 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.05.03 단락 [0029], [0043]-[0046], [0050]-[0064], [0093], [0094], [0105]-[0108]; 및 도 1, 2	1-11
Y	KR 10-2020-0115999 A (삼성전자주식회사) 2020.10.08 단락 [0046], [0047], [0060]-[0071]; 및 도 1	1-11
A	KR 10-2022-0089625 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.06.28 청구항 1-20	1-11
A	JP 2009-064644 A (SEIKO EPSON CORP. 등) 2009.03.26 단락 [0067], [0077]; 및 도 16	1-11
A	JP 2011-086554 A (SUMITOMO ELECTRIC IND., LTD.) 2011.04.28 청구항 1-3	1-11

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년03월08일(08.03.2024)	**2024년03월08일(08.03.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/020015

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0055193 A	2022/05/03	EP 4220808 A1	2023/08/02
		KR 10-2023-0121716 A	2023/08/21
		KR 10-2568235 B1	2023/08/17
		US 2023-0275262 A1	2023/08/31
		WO 2022-092480 A1	2022/05/05
KR 10-2020-0115999 A	2020/10/08	CN 111755741 A	2020/10/09
		JP 2020-167146 A	2020/10/08
		KR 10-2020-0115126 A	2020/10/07
		US 11594717 B2	2023/02/28
		US 2020-0313164 A1	2020/10/01
		US 2023-0155109 A1	2023/05/18
KR 10-2022-0089625 A	2022/06/28	CN 114649515 A	2022/06/21
		EP 4016668 A1	2022/06/22
		JP 2022-098487 A	2022/07/01
		JP 7331079 B2	2023/08/22
		US 2022-0199995 A1	2022/06/23
JP 2009-064644 A	2009/03/26	JP 4516588 B2	2010/08/04
		US 2009-0087730 A1	2009/04/02
JP 2011-086554 A	2011/04/28	없음	