(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0095866
(43) 공개일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0177948
(22) 출원일자 2022년12월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
임가현
경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 현대자동차2단지아파트 206동 904호
민홍석
경기도 용인시 수지구 성복1로 107, 504동 101호 (성복동, 성남마을벽산첼시빌2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

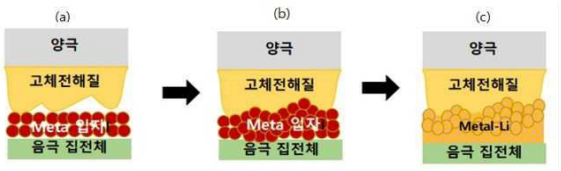
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **무음극 전고체전지용 집전체 및 이를 포함하는 무음극 전고체전지**

(57) 요 약

본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체는 전해질과 집전체 사이의 물리적 접촉 면적을 효과적으로 증가시키고 전해질과 집전체 사이의 계면 공극을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 본 발명의 다른 일 측면에 따른 무음극 전고체전지는 과전압 없이 안정적으로 사이클 수명을 증가시킬 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
(72) 발명자
김윤성
경기도 화성시 남양읍 역골중앙로70번길 3-5, 302호
유승호
서울특별시 강동구 고덕로61길 37, 103동 1105호(고덕동, 현대아파트)
이지현
서울특별시 서초구 서초중앙로29길 28, 303동 1010호(반포동, 반포미도아파트)
조범근
서울특별시 노원구 섬밭로 139, 111동 902호(공릉동, 공릉풍림아파트)
이홍주
서울특별시 동대문구 정릉천동로 36, 110동 1902호(용두동, 래미안 허브리츠)

명 세 서

청구범위

청구항 1

음극 집전체; 및

상기 음극 집전체의 일면 상에 위치하고, 리튬 친화성 금속을 포함하는 금속 나노입자층;을 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 친화성 금속은 입자 형태인 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)은 50 내지 200nm인, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자층의 두께는 100 내지 1000nm인, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 친화성 금속은 은(Ag), 마그네슘(Mg), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 아연(Zn), 인듐(In) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 음극 집전체는 니켈(Ni), 구리(Cu), 스테인리스 스틸(SUS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자층은 스퍼터링에 의해 형성되는, 무음극 전고체전지용 집전체.

청구항 8

양극;

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 집전체; 및

상기 양극과 상기 집전체 사이에 위치하는 고체전해질층을 포함하며,

상기 금속 나노입자층에 포함되는 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)이 상기 고체전해질층에 포함되는 전해질의 평균 입경(D50) 보다 작은, 무음극 전고체전지.

청구항 9

음극 집전체를 준비하는 단계; 및

20 내지 50W의 전력으로 상기 음극 집전체의 일면 상에 리튬 친화성 금속을 스퍼터링 증착하여 금속 나노입자층을 형성하는 단계를 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 나노입자층에는 상기 리튬 친화성 금속이 입자화되어 분포되는, 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)은 50 내지 200nm인. 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 금속 나노입자층의 두께는 100 내지 1000nm인, 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 리튬 친화성 금속은 은(Ag), 마그네슘(Mg), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 아연(Zn), 인듐(In) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 음극 집전체는 니켈(Ni), 구리(Cu), 스테인리스 스틸(SUS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는, 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무음극 전고체전지용 집전체 및 이를 포함하는 무음극 전고체전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 충방전이 가능한 이차 전지는 휴대폰, 노트북 등의 소형 전자기기뿐만 아니라 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 대형 운송수단에도 에너지원으로 사용된다. 따라서, 더 높은 안정성과 에너지 밀도를 갖는 이차 전지의 개발이 필요한 실정이다.

[0003] 기존 이차 전지는 대부분 유기용제(유기 액체전해질)를 기반으로 셀을 구성하므로, 안정성 및 에너지 밀도의 향상에 있어서 기술적 한계를 가진다.

[0004] 이차 전지의 안정성을 향상시키기 위한 방안 중 하나로 고체전해질을 이용한 전고체 전지가 제안되었다. 구체적으로, 전고체 전지는 양극 집전체에 접합된 양극 활물질층과 음극 집전체에 접합된 음극 활물질층, 그리고 양극 활물질층과 음극 활물질층 사이에 고체전해질이 배치된 3단 적층체로 구성될 수 있다.

[0005] 일반적으로 전고체 전지의 음극 활물질층은 이온 전도도의 확보를 위한 고체전해질과 활물질을 혼합하여 형성된다. 고체전해질은 액체전해질에 비해 비중이 크기 때문에 위와 같은 종래의 전고체 전지는 리튬 이온 전지에 비해 낮은 에너지 밀도가 가지게 된다.

[0006] 전고체 전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 방안 중 하나로 음극으로 리튬 금속을 적용하는 연구가 진행되었으나, 계면 접합, 덴드라이트의 성장, 가격, 대면적화의 어려움 등의 현실적인 문제가 존재하는 것으로

알려져 있다.

[0007] 최근 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 방안으로 무음극 전고체전지에 대한 연구가 이루어지고 있다. 무음극 전고체전지는 충전 시 리튬 이온이 양극으로부터 음극 집전체 측으로 이동하고, 음극 집전체의 표면에서 리튬 이온은 전자와 환원 반응을 통해 리튬 금속으로 변환한다. 방전 시에는 반대의 전기화학 반응이 일어난다. 즉, 무음극 전고체전지는 음극 활물질 없이 충전과 방전이 가능한 전지 시스템을 의미한다. 무음극 전고체전지의 충방전을 가역적으로 진행하기 위해서는 전지 내부에서 리튬 금속을 음극 집전체 표면에 균일하게 석출해야 하고, 충전과정에서 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되어야 한다.

[0008] 현재 사용되는 음극 집전체는 리튬이온과 전기화학적으로 반응하지 않으며 리튬과 비친화적 특성을 가지는 소재를 이용하여 제조된다. 관련하여, 리튬이온과 합금을 형성할 수 있는 리튬 친화성 금속 필름을 음극 집전체의 표면에 적용하여 음극 집전체의 표면에 균일하게 리튬의 증착을 유도하는 방안이 제안된 바 있다. 그러나 고체전해질의 불규칙적인 입자 크기 및 금속 필름의 단단한 성질로 인해 고체전해질과 금속 필름 사이에는 필연적으로 공극이 존재하므로, 고체전해질과 금속 필름 사이에 균일한 계면을 형성하는데 기술적 한계가 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2022-0020533호 (2022.02.21. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 전해질 및 집전체간의 물리적 접촉 면적을 증가시키고 계면 공극을 감소시킬 수 있는 무음극 전고체전지용 집전체를 제공하는데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 과전압 없이 안정적으로 사이클 수명을 증가시킬 수 있는 무음극 전고체전지를 제공하는데 있다.

[0012] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 무음극 전고체전지용 집전체는 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 일면 상에 위치하고, 리튬 친화성 금속을 포함하는 금속 나노입자층;을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 리튬 친화성 금속은 입자 형태일 수 있다.

[0015] 상기 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)은 50 내지 200nm일 수 있다.

[0016] 상기 금속 나노입자층의 두께는 100 내지 1000nm일 수 있다.

[0017] 상기 리튬 친화성 금속은 은(Ag), 마그네슘(Mg), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 아연(Zn), 인듐(In) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 음극 집전체는 니켈(Ni), 구리(Cu), 스테인리스 스틸(SUS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 금속 나노입자층은 스퍼터링에 의해 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 무음극 전고체전지는 양극; 상기 집전체; 및 상기 양극과 상기 집전체 사이에 위치하는 고체전해질층을 포함하며, 상기 금속 나노입자층에 포함되는 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)이 상기 고체전해질층에 포함되는 전해질의 평균 입경(D50) 보다 작을 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법은 음극 집전체를 준비하는 단계; 및 20 내지 50W의 전력으로 상기 음극 집전체의 일면 상에 리튬 친화성 금속을 스퍼터링 증착하여 금속 나노입자층을 형

성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 금속 나노입자층에는 상기 리튬 친화성 금속이 입자화되어 분포될 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체는 전해질과 집전체 사이의 물리적 접촉 면적을 효과적으로 증가시키고 전해질과 집전체 사이의 계면 공극을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 무음극 전고체전지는 과전압 없이 안정적으로 사이클 수명을 증가시킬 수 있다.

[0025] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 금속 필름을 구비하는 음극 집전체를 적용한 무음극 전고체전지에서의 충전 시 불균일한 리튬 석출 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체를 적용한 무음극 전고체전지의 충전 시 전기화학 반응을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 3 및 도 4는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시편에 형성된 은(Ag) 박막 표면을 관찰한 사진이다.

도 5는 실험예 1의 각 시편을 이용하여 제조된 대칭셀의 사이클 특성을 평가한 결과이다.

도 6은 금속 나노입자층을 형성하지 않은 음극 집전체를 이용하여 제조한 대칭셀의 사이클을 평가한 결과이다.

도 7 및 도 8은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시편에 형성된 인듐(In) 및 은(Ag) 혼합 박막 표면을 관찰한 사진이다.

도 9는 SEM 및 EDS를 이용하여 인듐(In) 및 은(Ag) 혼합 박막의 표면을 관찰한 사진이다.

도 10은 실험예 3의 각 시편을 이용하여 제조된 대칭셀의 사이클 특성을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0028] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0029] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0030] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이

러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0032] 도 1은 금속 필름을 구비하는 음극 집전체를 적용한 무음극 전고체전지에서의 충전 시 불균일한 리튬 석출 메커니즘을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0033] 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 음극 집전체 상에는 리튬 친화성 금속으로 이루어진 금속 필름이 구비되며, 양극과 음극 집전체 사이에는 고체전해질이 배치된다. 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 충전이 진행됨에 따라 금속 필름의 리튬 친화 금속은 리튬이온과 반응하여 합금을 형성하게 된다. 고체전해질은 불규칙적인 입자 크기를 가지는 반면 금속 필름은 합금화에 의해 더욱 단단한 성질을 가지게 되므로, 고체전해질과 합금화된 금속 필름 사이에는 필연적으로 공극이 발생하며, 합금화된 금속 필름과 고체 전해질은 국부적인 영역에 한하여 접촉하게 된다. 도 1의 (c)에 도시된 바와 같이, 충전이 진행됨에 따라 고체전해질과 합금화된 금속 필름이 물리적으로 접촉된 부분에서만 리튬이 석출되며, 고체전해질과 합금화된 금속 필름 사이는 형성되는 불균일한 계면에 의해 에너지 밀도의 향상에는 기술적 한계점이 존재한다.

[0034] 본 발명의 발명자는 고체전해질과 집전체 사이의 물리적 접촉 면적을 효과적으로 증가시키고 전해질과 집전체 사이의 계면 공극을 효과적으로 감소시킬 수 있는 방안에 대해 심도 있는 연구를 수행하여 본 발명을 도출하였다.

[0036] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체에 대해 상세히 설명한다.

[0037] 도 2는 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체를 적용한 무음극 전고체전지의 충전 시 전기화학반응을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0038] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체는, 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 일면 상에 위치하고, 리튬 친화성 금속이 입자 형태로 균일하게 분포된 금속 나노입자층;을 포함할 수 있다.

[0039] 음극 집천체는 리튬이온과 전기화학적으로 반응하지 않으며 리튬과 비친화적 특성을 가지는 소재를 이용하여 제조된 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 니켈(Ni), 구리(Cu), 스테인리스 스틸(SUS) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 소재를 이용하여 제조된 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 음극 집전체는 전기 전도성이 있는 판상의 기재일 수 있으며, 공극률이 약 1% 미만인 고밀도(High density)의 금속 박막일 수 있다. 비 제한적인 예로서 음극 집전체의 두께는 1 내지 20㎛일 수 있으며, 5 내지 15㎛인 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0041] 본 발명의 금속 나노입자층은 음극 집전체의 일면 상에 구비될 수 있으며, 리튬 친화성 금속이 입자화되어 균일하게 분포된 형상으로 제공될 수 있다. 여기서, "입자화되어 균일하게 분포된다"는 것은 상기 리튬 친화성 금속이 최종 제품 상태에서도 입자의 형태를 유지하면서 상기 금속 나노입자층을 형성하고 있음을 의미할 수 있다.

[0042] 상기 입자의 형태는 특별히 제한되지 않으나, 구형, 타원형, 길쭉한 막대형, 부정형 등일 수 있고, 바람직하게는 구형일 수 있다.

[0043] 리튬 친화성 금속은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 은(Ag), 마그네슘(Mg), 주석(Sn), 비스무스(Bi), 아연(Zn), 인듐(In) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나가 바람직할 수 있다.

[0044] 본 발명의 금속 나노입자층은 리튬 친화성 금속을 스퍼터링하여 형성될 뿐만 아니라, 스퍼터링 시 전력 범위를 특정 범위로 제어하여 제한된 입자 크기를 가지는 금속 입자가 균일하게 분포된 박막 층으로 제공될 수 있다.

[0045] 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 충전이 진행됨에 따라 리튬 친화성 금속 입자는 고체전해질과 금속 나노입자층 사이에 형성된 공극을 메우는 방향으로 이동하므로, 금속 나노입자층과 고체전해질 사이의 물리적 접촉 면적을 효과적으로 증대시킬 수 있다. 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이, 충전이 진행됨에 따라 금속 나노입자층에 포함된 리튬 친화성 금속 입자는 고체전해질과 균일한 계면을 형성한 상태로 합금화되므로, 국부적인 영역에서 리튬이 석출되는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0046] 금속 나노입자층에 포함된 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)은 50 내지 200nm가 바람직할 수 있다. 상기 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)이 50nm 미만이면 리튬 친화성 금속이 입자 형태를 유지할 때 생기는 전술한 효과가 충분하지 않을 수 있다. 반면, 상기 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)이 200nm를 초과하면 금속 나노입자층 자체에 과도한 공극이 생성될 우려가 있으며, 금속 나노입자층과 고체전해질층 사이의 공극을 메우는 효과가 충분하지 않을 수 있다. 상기 평균 입경(D50)은 시판의 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정기, 예를 들어 마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정할 수 있다. 또한, 전자현미경 사진에서 임의로 200개의 입자를 추출하고 평균 입자 지름을 산출해도 좋다.

[0047] 금속 나노입자층의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 바람직한 금속 나노입자층의 두께는 100 내지 1000nm일 수 있다. 금속 나노입자층의 두께가 100nm 미만인 경우, 리튬 친화성 금속 박막을 형성한 효과가 충분하지 않을 수 있다. 금속 나노입자층의 두께가 1000nm를 초과하는 경우, 리튬 친화성 금속의 입자가 과도하게 성장하여 목적하는 효과를 달성하지 못할 가능성이 존재한다.

[0049] 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지는, 양극; 전술한 집전체; 및 상기 양극과 상기 집전체 사이에 위치하는 고체전해질층을 포함할 수 있다.

[0050] 고체전해질과 금속 나노입자층 사이의 공극 억제 및 균일한 계면 형성 측면에서, 금속 나노입자층에 포함되는 리튬 친화성 금속의 평균 입경(D50)은 고체전해질층에 포함되는 전해질의 평균 입경(D50) 보다 더 작은 것이 바람직하다.

[0052] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0053] 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체의 제조방법은, 음극 집전체를 준비하는 단계; 및 상기 음극 집전체의 일면 상에 리튬 친화성 금속을 스퍼터링 증착하여 금속 나노입자층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0054] 금속 나노입자층의 형성에 이용되는 스퍼터링 방법은 특별히 제한되는 것은 아니며, 금속 박막 증착 시 통상적으로 이용되는 스퍼터링 방법이 이용될 수 있다. 바람직하게는 DC 스퍼터링 또는 RF 스퍼터링 중에서 선택된 어느 하나의 방법에 의해 금속 나노입자층을 형성할 수 있다.

[0055] 이때, 리튬 친화성 금속이 입자 형태로 금속 나노입자층을 형성할 수 있도록 스퍼터링의 전력을 조절하는 것이 중요하다. 스퍼터링은 일정 에너지를 갖는 이온을 소스 물질에 충돌시켜 충돌 주변의 원자들에게 에너지를 전달하였을 때, 상기 에너지가 원자들 간의 결합력보다 크면 원자들 중 일부가 결합을 끊고 외부로 튕겨 나가 기판에 증착되는 현상을 이용한 것이다. 따라서 소스 물질에 적절한 세기를 갖는 이온을 충돌시켜야 소스 물질을 구성하는 원자들이 입자 형태로 기판 상에 증착될 수 있다.

[0056] 본 발명에 따르면 금속 나노입자층의 형성 시 스퍼터링의 전력을 20 내지 50W의 범위로 제한하는 것이 바람직하다. 스퍼터링 전력이 20W 미만이면 리튬 친화성 금속의 소스 물질로부터 배출되는 원자가 음극 집전체 상에 입자 형태로 증착되기 어려울 수 있다. 반면, 스퍼터링 전력이 50W를 초과하면 리튬 친화성 금속의 입자가 과도하게 성장하여, 금속 나노입자층과 고체전해질층 사이의 공극을 메우는 효과가 충분하지 않을 수 있다.

[0058] 이하, 실시예와 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 다만, 아래의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 아래의 실시예에 한정되는 것은 아님을 유의할 필요가 있다.

[0060] (실험예 1)

[0061] SUS316으로 이루어진 두께 10㎛ 음극 집전체를 준비한 후 DC 스퍼터링에 의해 음극 집전체의 표면에 은(Ag) 박막을 형성하여 시편을 제작하였다. 시편 제작 시 스퍼터링 전력은 각각 10W, 20W, 30W 및 50W를 적용하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각각의 시편에 형성된 박막의 표면을 관찰하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다. 도 3 및 도 4는 각각 배율을 달리하여 측정한 시편 사진이다.

[0062] 도 3 및 4에 도시된 바와 같이, 10W의 스퍼터링 전력을 적용한 시편의 경우 입자화 효과가 미비한 반면, 20W,

30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우 은(Ag)이 입자 형태를 유지하며 균일하게 분포되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 20W, 30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우 은(Ag)의 평균 입경(D50)은 각각 61.41nm, 86.73nm 및 108.32nm로 50 내지 200nm의 범위를 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 한편, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각 시편의 단면을 관찰한 결과, 10W의 스퍼터링 전력을 사용한 시편의 경우 금속 나노입자층이 거의 형성되지 않아 금속 나노입자층의 두께를 판단할 수 없었으며, 20W, 30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우의 박막 두께는 각각 256.3nm, 269.0nm 및 341.5nm로 확인되었다.

[0065] (실험예 2)

[0066] 실험예 1의 각 시편을 음극 집천체로 이용하여, 고체전해질, 양극을 적층하여 전고체 전지를 제조하였다. 또한, 금속 나노입자층이 형성된 음극 집전체와의 성능 비교를 위해, 금속 나노입자층을 형성하지 않은 SUS316을 음극 집전체로 이용한 전고체 전지를 추가로 제조하였다. 1 mA/cm^2의 전류밀도, 2mAh/cm^2의 증착용량 및 50℃의 셀 구동온도를 적용하였으며, 각각의 사이클 수명 평가 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 금속 나노입자층이 형성되지 않은 도 6에 비해 금속 나노입자층이 형성된 도 5의 사이클 수명이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5에 도시된 바와 같이, 스퍼터링 전력이 증가함에 따라 사이클 수명이 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 즉, 20 내지 50W의 전력으로 스퍼터링을 실시하여 금속 나노입자층을 형성하는 경우, 고체 전해질과 금속 나노입자층 사이에 물리적인 접촉 면적이 증가하여 효율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0068] (실험예 3)

[0069] SUS316으로 이루어진 두께 10㎛ 음극 집전체를 준비한 후 DC 스퍼터링에 의해 음극 집전체의 표면에 인듐(In) 및 은(Ag) 혼합 박막을 형성하여 시편을 제작하였다. 시편 제작 시 스퍼터링 전력은 각각 10W, 20W, 30W 및 50W를 적용하였다. 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각각의 시편에 형성된 박막의 표면을 관찰하였으며, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7 및 도 8은 각각 배율을 달리하여 측정한 결과이다. 한편, 도 9는 30W의 전력을 적용한 시편의 표면을 SEM 및 EDS를 이용하여 촬영 사진으로, 은(Ag) 및 인듐(In)이 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있다.

[0070] 도 7 및 8에 도시된 바와 같이, 10W의 스퍼터링 전력을 적용한 시편의 경우 입자화 효과가 미비한 반면, 20W, 30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우 입자화된 인듐(In) 및 은(Ag)이 균일하게 분포되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 10W의 전력을 적용한 시편의 경우 입자화된 인듐(In) 및 은(Ag)의 평균 직경이 45.5nm로 50 내지 200nm의 범위를 만족하지 않는 반면, 20W, 30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우 입자화된 인듐(In) 및 은(Ag)의 평균 직경은 각각 162.0nm, 114.1nm 및 154.7nm로 50 내지 200nm의 범위를 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0071] 한편, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각 시편의 단면을 관찰한 결과, 10W, 20W, 30W 및 50W의 전력을 적용한 시편의 경우의 박막 두께는 각각 271.0nm, 259.0nm, 270.8nm 및 400.3nm로 확인되었다.

[0073] (실험예 4)

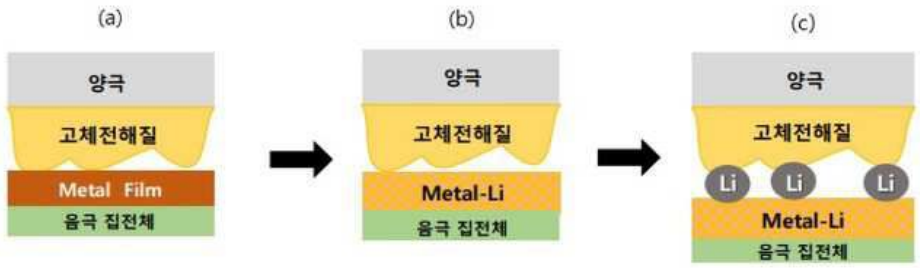
[0074] 실시예 3의 각 시편을 음극 집천체로 이용하여, 고체전해질, 양극을 적층하여 전고체 전지를 제조하였다. 1 mA/cm^2의 전류밀도, 2mAh/cm^2의 증착용량 및 50℃의 셀 구동온도를 적용하였으며, 각각의 사이클 수명 평가 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10에 도시된 바와 같이, 20 내지 50W의 전력으로 스퍼터링을 실시하여 금속 나노입자층을 형성하는 경우, 고체 전해질과 금속 나노입자층 사이에 물리적인 접촉 면적이 증가하여 효율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0076] 따라서, 본 발명의 일 측면에 따른 무음극 전고체전지용 집전체는 전해질과 집전체 사이의 물리적 접촉 면적을 효과적으로 증가시키고 전해질과 집전체 사이의 계면 공극을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 이를 이용하여 제조된 무음극 전고체전지는 과전압 없이 안정적으로 사이클 수명을 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

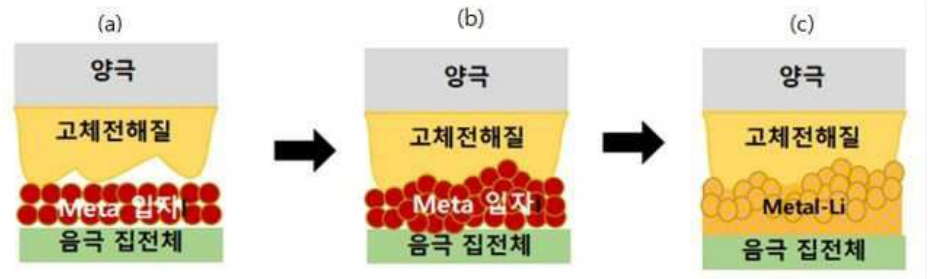
[0078] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

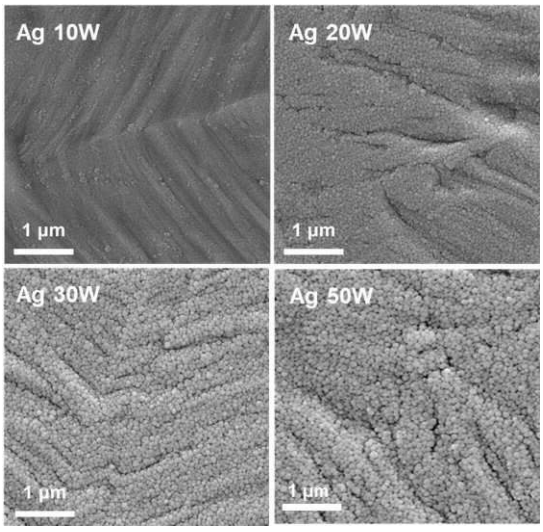
도면1



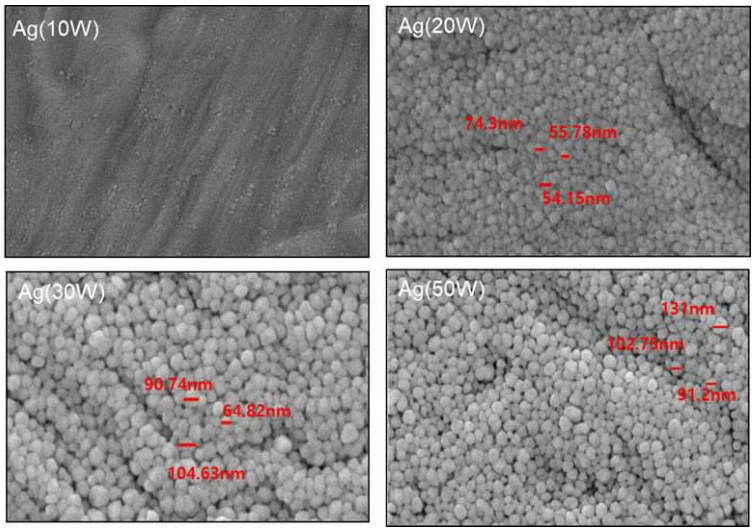
도면2



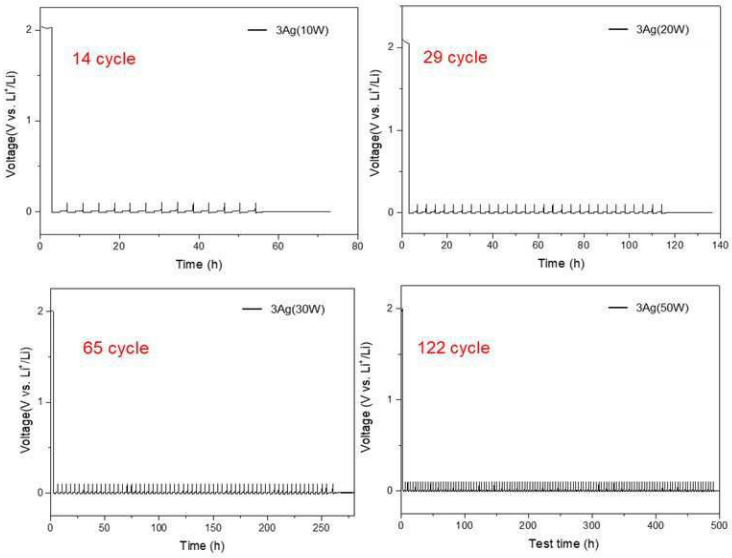
도면3



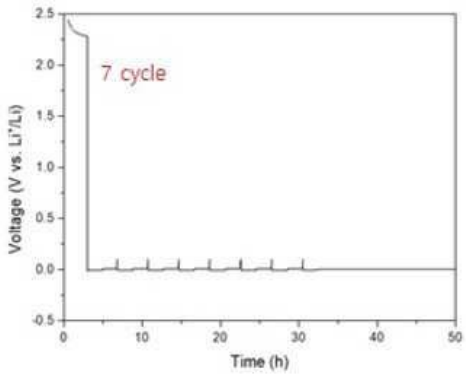
도면4


Ag(10W)
Ag(20W)
74.3nm
55.78nm
54.15nm
Ag(30W)
90.74nm
64.82nm
104.63nm
Ag(50W)
131nm
102.78nm
91.2nm

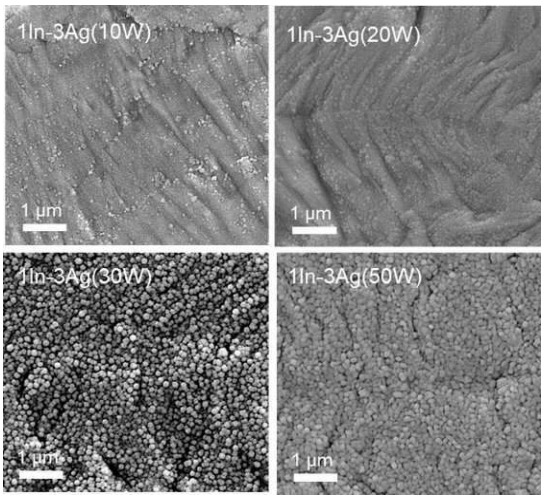
도면5


3Ag(10W)
14 cycle
Voltage(V vs. Li+/Li)
Time (h)
3Ag(20W)
29 cycle
3Ag(30W)
65 cycle
3Ag(50W)
122 cycle
Test time (h)

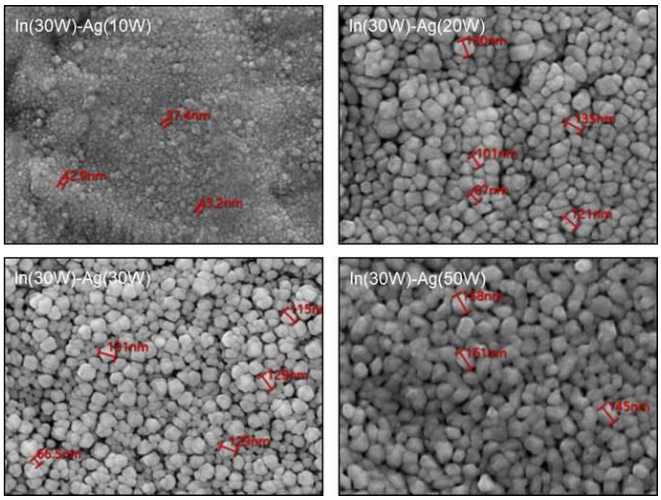
도면6


7 cycle
Voltage (V vs. Li+/Li)
Time (h)

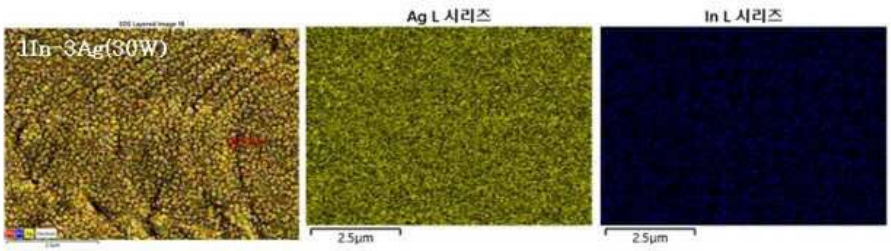
도면7


1In-3Ag(10W)
1 μm
1In-3Ag(20W)
1 μm
1In-3Ag(30W)
1 μm
1In-3Ag(50W)
1 μm

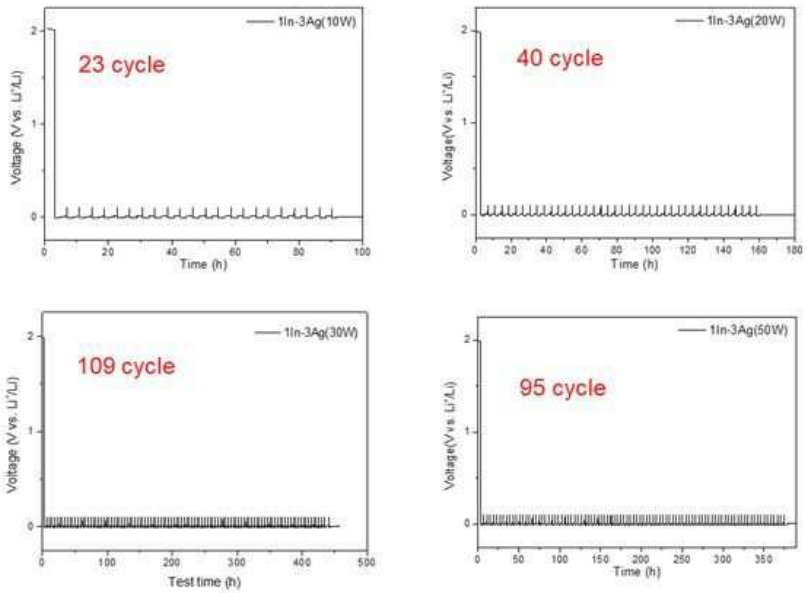
도면8


In(30W)-Ag(10W)
In(30W)-Ag(20W)
In(30W)-Ag(30W)
In(30W)-Ag(50W)

도면9


1In-3Ag(30W)
Ag L 시리즈
In L 시리즈
2.5μm
2.5μm

도면10


1In-3Ag(10W)
23 cycle
Voltage (V vs. Li+/Li)
Time (h)
1In-3Ag(20W)
40 cycle
Voltage(V vs. Li+/Li)
Time (h)
1In-3Ag(30W)
109 cycle
Voltage (V vs. Li+/Li)
Test time (h)
1In-3Ag(50W)
95 cycle
Voltage(V vs. Li+/Li)
Time (h)