



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0038463
(43) 공개일자 2024년03월25일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0117365
(22) 출원일자 2022년09월16일
심사청구일자 2022년09월16일</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
정미정
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
안선혁
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)
오승현
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)</p> <p>(74) 대리인
팬코리아특허법인</p> |
|--|---|

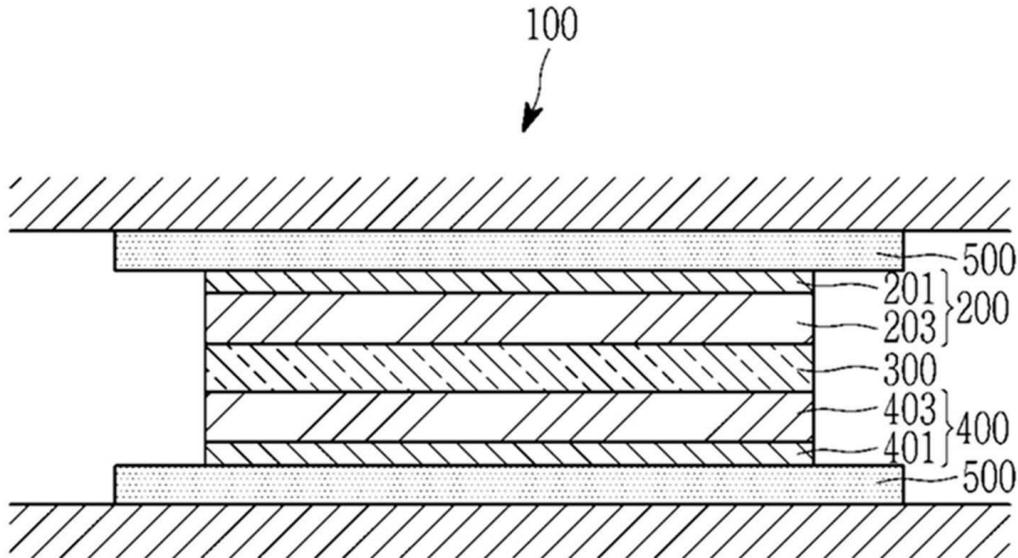
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 전고체 이차 전지용 양극 및 전고체 이차 전지

(57) 요약

집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극으로서, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 불소계 수지 바인더, 및 바나듐 산화물을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극, 그리고 이를 포함하는 전고체 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극으로서, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 불소계 수지 바인더, 및 바나듐 산화물을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 2

제1항에서,

상기 바나듐 산화물은 V_2O_3 , VO_2 , V_2O_4 , V_2O_5 , 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 3

제1항에서,

상기 바나듐 산화물은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 0.05 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 4

제1항에서,

상기 바나듐 산화물은 상기 양극 활물질 층 내 분산되어 있는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 5

제1항에서,

상기 바나듐 산화물의 평균 입경은 10 nm 내지 10 μ m인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 6

제1항에서,

상기 바나듐 산화물의 연화점은 650°C 내지 690°C인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 7

제1항에서,

상기 불소계 수지 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 8

제1항에서,

상기 불소계 수지 바인더는 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 9

제1항에서,

상기 양극 활물질은 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬니켈코발트산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물,

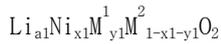
리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈망간산화물, 리튬망간산화물, 리튬인산철산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 10

제1항에서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물, 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물, 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬인산철 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극:

[화학식 1]



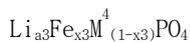
상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a2 \leq 1.8$, $0.6 \leq x2 \leq 1$ 이고, M^3 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, $0.9 \leq a3 \leq 1.8$, $0.6 \leq x3 \leq 1$ 이고, M^4 는 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

청구항 11

제1항에서,

상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 5 μm 내지 25 μm 인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 12

제1항에서,

상기 황화물계 고체 전해질은 아지로드ایت형 황화물을 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 13

제12항에서,

상기 아지로드ایت형 황화물은 Li_3PS_4 , $Li_7P_3S_{11}$, Li_7PS_6 , Li_6PS_5Cl , Li_6PS_5Br , $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$, $Li_{6.2}PS_{5.2}Br_{0.8}$ 또는 이들의 조합을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 14

제1항에서,

상기 황화물계 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 5.0 μm 인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 15

제1항에서,

상기 황화물계 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 2.0 μm 인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 16

제1항에서,

상기 양극 활물질 층은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여,

50 중량% 내지 99.35 중량%의 양극 활물질,

0.5 중량% 내지 35 중량%의 황화물계 고체 전해질,

0.1 중량% 내지 10 중량%의 불소계 수지 바인더, 및

0.05 중량% 내지 5 중량%의 바나듐 산화물을 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 17

제1항에서,

상기 양극 활물질 층은 도전재를 더 포함하고, 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여,

45 중량% 내지 99.25 중량%의 양극 활물질,

0.5 중량% 내지 35 중량%의 황화물계 고체 전해질,

0.1 중량% 내지 10 중량%의 불소계 수지 바인더,

0.05 중량% 내지 5 중량%의 바나듐 산화물, 및

0.1 중량% 내지 5 중량%의 도전재를 포함하는 것인 전고체 이차 전지용 양극.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 양극,

음극, 및

양극과 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함하는 전고체 이차 전지.

청구항 19

제18항에서,

상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층 또는 음극 촉매층을 포함하는 것인 전고체 전지.

청구항 20

제18항에서,

상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 음극 촉매층을 포함하며,

상기 집전체와 상기 음극 촉매층 사이에, 초기 충전시 형성되는 리튬 금속층을 포함하는 것인 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전고체 이차 전지용 양극 및 전고체 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 액체 전해질을 사용한 전지의 폭발 위험성이 보고되면서, 전고체 이차 전지에 대한 개발이 활발히 이루어지고 있다. 전고체 이차 전지는 모든 물질들이 고체로 구성된 전지로서, 특히 고체 전해질을 사용한 전지를 말한다. 이러한 전고체 이차 전지는 전해액이 누출되어 폭발하는 등의 위험이 없어 안전하며, 박형의 전지 제작

이 용이하다는 장점이 있다.

[0003] 전고체 이차 전지의 양극은 일반적으로 양극 활물질과 고체 전해질 및 바인더 등을 포함하는 양극 조성물을 집전체에 도포하고 건조함으로써 제조된다. 이때 바인더로는 불소계 수지 바인더가 많이 사용된다. 그런데 양극 조성물은 LiOH 등의 잔류 리튬이나 다른 성분 등으로 인해 강한 염기성을 띠게 되고 이로 인해 불소계 수지 바인더의 겔화(gelation)가 발생할 수 있다. 바인더의 겔화가 발생하면 양극 조성물의 점도가 급격히 상승하여 더 이상의 공정을 진행하지 못하고 해당 양극 조성물을 폐기해야 하는 상황까지 생길 수 있다.

[0004] 이러한 불소계 수지 바인더의 겔화 문제를 방지하기 위하여 비불소계 바인더를 사용하거나, 혹은 유기산 등의 중화제를 투입하는 방안이 있다. 그러나 비불소계 바인더는 경제성과 내산화성 측면에서 열세라는 단점이 있다. 그리고 전고체 이차 전지용 양극에는 고체 전해질, 예를 들어 황화물계 고체 전해질이 함께 투입되는데, 양극 조성물에 중화제를 사용하게 되면 (i) 중화제 혹은 (ii) 중화 후 생성되는 수분이 황화물계 고체 전해질을 열화 시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 전고체 이차 전지용 양극에서 불소계 수지 바인더를 사용하면서도 상기 불소계 수지 바인더의 겔화를 억제하여, 양극 조성물의 점도를 유지하여 공정성을 확보하고, 또한 양극 내 황화물계 고체 전해질의 열화를 방지하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 양극과 이를 포함하는 전고체 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 구현예에서는 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극으로서, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 불소계 수지 바인더, 및 바나듐 산화물을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극을 제공한다.

[0007] 다른 일 구현예에서는 상기 양극과 음극, 및 양극과 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함하는 전고체 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 일 구현예에 따른 전고체 이차 전지용 양극은 불소계 수지 바인더를 포함하면서도 상기 불소계 수지 바인더의 겔화가 억제되어, 양극 조성물의 점도가 유지되어 공정성이 확보되고, 또한 양극 내 황화물계 고체 전해질의 열화가 방지되어 전지의 이온 전도도를 유지할 수 있고 전반적인 전지 성능이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1 및 도 2는 일 구현예에 따른 전고체 이차 전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0011] 여기서 사용되는 용어들은 단지 예시적인 구현 형태를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0012] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0013] 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.

[0014] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타냈으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상

에” 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.

[0015] 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[0016] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 평균 입경은 현미경 이미지로 측정하거나 입도 분석기로 측정될 수 있으며, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[0017] 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

[0018] **전고체 이차 전지용 양극**

[0019] 일 구현예에서는 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극으로서, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 불소계 수지 바인더, 및 바나듐 산화물을 포함하는 전고체 이차 전지용 양극을 제공한다.

[0020] 상기 전고체 이차 전지용 양극은 양극 활물질, 황화물계 고체 전해질, 불소계 수지 바인더, 및 바나듐 산화물을 포함하는 양극 조성물을 집전체에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조된다.

[0021] 상기 양극 조성물은 일반적으로 LiOH 등의 잔류 리튬이나 다른 성분들로 인해 강한 염기성을 띠게 되고 이에 따라 불소계 수지 바인더의 겔화 혹은 응집이 발생할 수 있다. 그러나 일 구현예에 따르면 바나듐 산화물을 첨가함으로써 불소계 수지 바인더의 겔화를 억제하고 이에 따라 양극 조성물의 점도를 유지하여 공정성을 확보할 수 있다. 또한 중화제 등을 사용할 필요가 없어, 중화제에 의한 황화물계 고체 전해질의 열화를 방지할 수 있고 이에 따라 전고체 이차 전지의 성능을 개선할 수 있다.

[0022] **바나듐 산화물**

[0023] 상기 바나듐 산화물은 양극 조성물의 용매에 녹지 않는 성분으로서, 양극 조성물의 강한 염기성을 제어하여 불소계 수지 바인더의 겔화를 방지하면서, 동시에 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제하여 양극의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 바나듐 산화물은 강염기 상태의 양극 조성물에서 -OH 그룹과 물리적 및/또는 화학적 반응 등을 통해 pH를 제어하고 이에 따라 불소계 수지 바인더를 겔화를 억제하는 것으로 이해된다. 상기 바나듐 산화물은 티타늄 산화물이나 텅스텐 산화물 등의 다른 전이금속 산화물(transition metal oxide)에 비해 염기성을 제어하여 불소계 수지 바인더의 겔화를 억제하는 능력이 더욱 탁월하고, 황화물계 고체 전해질과의 반응성이 낮으며, 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제하여 전고체 이차 전지의 이온 전도도를 향상시키고 전반적인 성능을 향상시킬 수 있다.

[0024] 상기 바나듐 산화물은 예를 들어 V₂O₃, VO₂, V₂O₄, V₂O₅, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한 상기 바나듐 산화물은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 0.01 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.05 중량% 내지 5 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바나듐 산화물이 이와 같은 함량으로 포함되는 경우, 용량 저하 없이 양극 조성물의 점도를 적절히 유지하여 공정성을 개선하고, 양극의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0025] 일 구현예에 따르면 양극 조성물에 바나듐 산화물을 투입하여 분산시킨 상태에서 양극 조성물을 집전체에 코팅되는 방식이므로, 상기 바나듐 산화물은 제조된 양극 활물질 층 내에 분산되어 있는 형태일 수 있다. 이는 양극 활물질이나 황화물계 고체 전해질의 표면에 바나듐 산화물이 코팅되어 있는 형태와는 구분된다.

[0026] 일 예에서, 상기 바나듐 산화물은 5가의 바나듐 산화물(vanadium(V) oxide)일 수 있으며, 이 경우 상기 바나듐 산화물의 녹는점은 1000℃ 이하일 수 있고, 예를 들어 600℃ 내지 800℃, 또는 650℃ 내지 690℃일 수 있다. 상기 5가의 바나듐 산화물은 양극 내에서 불소계 수지 바인더의 겔화를 억제하는데 탁월하고 전지의 전반적인 성능을 향상시키기에 유리하다.

[0027] 또한 상기 바나듐 산화물은 입자 형태일 수 있으며 그 평균 입경(D50)은 10 nm 내지 10 μm일 수 있고, 예를 들

어 10 nm 내지 5 μm, 10 nm 내지 3 μm, 50 nm 내지 1 μm, 50 nm 내지 500 nm, 혹은 500 nm 내지 1 μm일 수 있다. 이러한 물성의 바나듐 산화물은 양극 조성물에 투입되기에 적합하고, 양극에 악영향을 미치지 않으면서 양극 조성물의 겔화를 효과적으로 억제할 수 있다. 바나듐 산화물의 입경이 너무 작으면 양극 내 분산이 제대로 이루어지지 않아 전자 및 이온의 이동 통로를 막아서 전지 성능이 저하되거나, 혹은 바인더의 겔화를 억제하는 역할을 충분히 수행하지 못할 수 있다. 반대로 바나듐 산화물의 입경이 너무 크면 그 자체가 전자 및 이온의 이동 통로를 막게되어 전지의 성능이 저하될 수 있다.

[0028] 불소계 수지 바인더

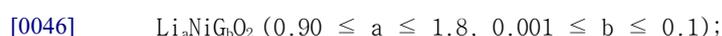
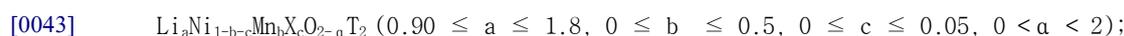
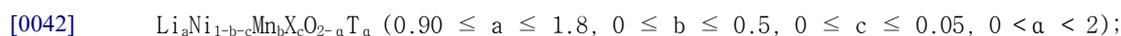
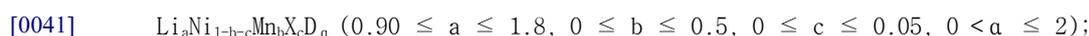
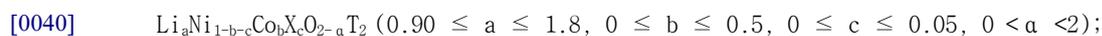
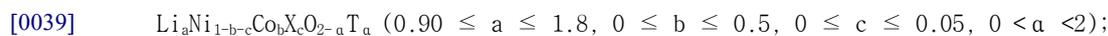
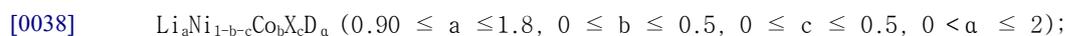
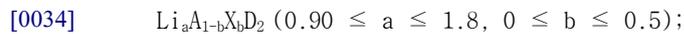
[0029] 상기 불소계 수지 바인더는 불소를 함유하는 일반적인 수지 바인더라고 할 수 있으며, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0030] 상기 불소계 수지 바인더의 중량평균분자량은 대략 50 kDa 내지 5,000 kDa, 또는 100 kDa 내지 2000 kDa일 수 있다. 또한 상기 불소계 수지 바인더의 유리전이온도는 -10 °C 이하이고, 용점은 100 °C 이상일 수 있다. 상기 불소계 수지 바인더의 용융 점도(melting viscosity)는 약 10 kPa 내지 50 kPa일 수 있다. 또한 상기 불소계 수지 바인더는 입자 형태일 수 있고 그 평균 입경은 대략 50 nm 내지 200 μm일 수 있다. 이러한 물성의 불소계 수지 바인더는 양극 조성물에 소량 투입되더라도 뛰어난 접착력을 구현할 수 있고 전지 성능에 악영향을 미치지 않으면서 전지의 내구성을 높일 수 있다.

[0031] 상기 불소계 수지 바인더는 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 내지 8 중량%, 0.1 중량% 내지 6 중량%, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.5 중량% 내지 4 중량%, 또는 1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 불소계 수지 바인더가 상기 함량 범위로 포함되는 경우 양극에 악영향을 미치지 않으면서 뛰어난 접착력을 나타낼 수 있다.

[0032] 양극 활물질

[0033] 상기 양극 활물질은 전고체 이차 전지에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 적용 가능하다. 예를 들어 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있고, 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.



- [0047] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0048] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0049] $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0050] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$);
- [0051] QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ;
- [0052] V_2O_5 ; LiV_2O_5 ;
- [0053] LiZO_2 ;
- [0054] LiNiVO_4 ;
- [0055] $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [0056] $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [0057] Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [0058] 상기 화학식들에서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0059] 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈산화물(LNO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬니켈망간산화물(NM), 리튬망간산화물(LMO), 또는 리튬인산철산화물(LFP) 등일 수 있다.
- [0060] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물, 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물, 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬인산철계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0061] [화학식 1]
- [0062] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{x1}\text{M}^1_{y1}\text{M}^2_{1-x1-y1}\text{O}_2$
- [0063] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0064] [화학식 2]
- [0065] $\text{Li}_{a2}\text{Co}_{x2}\text{M}^3_{1-x2}\text{O}_2$
- [0066] 상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a2 \leq 1.8$, $0.6 \leq x2 \leq 1$ 이고, M^3 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0067] [화학식 3]
- [0068] $\text{Li}_{a3}\text{Fe}_{x3}\text{M}^4_{(1-x3)}\text{PO}_4$
- [0069] 상기 화학식 3에서, $0.9 \leq a3 \leq 1.8$, $0.6 \leq x3 \leq 1$ 이고, M^4 는 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mn, Mo,

Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

- [0070] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 1 μm 내지 25 μm 일 수 있고, 예를 들어 3 μm 내지 25 μm , 5 μm 내지 25 μm , 5 μm 내지 20 μm , 8 μm 내지 20 μm , 또는 10 μm 내지 18 μm 일 수 있다. 이러한 입경 범위를 가지는 양극 활물질은 양극 활물질 층 내에서 다른 성분들과 조화롭게 혼합될 수 있고 고용량 및 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [0071] 상기 양극 활물질은 복수의 1차 입자들이 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태일 수 있고, 또는 단입자(single particle) 형태일 수 있다. 또한 상기 양극 활물질은 구형이거나 구형에 가까운 형상일 수 있으며, 혹은 다면체 또는 비정형일 수 있다.
- [0072] 황화물계 고체 전해질
- [0073] 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ (X는 할로젠 원소이고, 예를 들면 I, 또는 Cl임), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmS}_n$ (m, n은 각각 정수이고, Z는 Ge, Zn 또는 Ga임), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ (p, q는 정수이고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In임), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0074] 이러한 황화물계 고체 전해질은 일 예로 Li_2S 와 P_2S_5 를 50 : 50 내지 90 : 10의 몰비, 또는 50 : 50 내지 80 : 20의 몰비로 혼합하고 선택적으로 열처리하여 얻을 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.
- [0075] 황화물계 고체 전해질을 제조하기 위한 황 함유 원료의 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 열처리하는 경우 고체 전해질의 결정은 더욱 견고해질 수 있고 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 일 예로, 황화물계 고체 전해질은 황 함유 원료를 혼합하고 2번 이상 열처리하여 제조될 수 있으며, 이 경우 이온 전도도가 높고 견고한 황화물계 고체 전해질을 제조할 수 있다.
- [0076] 일 예로, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 아지로드ایت(argyrodite)형 황화물을 포함할 수 있다. 상기 아지로드ایت형 황화물은 예를 들어 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_d\text{A}_e$ (a, b, c, d 및 e는 모두 0 이상 12 이하, M은 Ge, Sn, Si 또는 이들의 조합이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I임)의 화학식으로 표현될 수 있고, 구체적인 예로 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{A}_x$ (x는 0.2 이상 1.8 이하이고, A는 F, Cl, Br, 또는 I임)의 화학식으로 표현될 수 있다. 상기 아지로드ایت형 황화물은 구체적으로 Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{5.8}\text{PS}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$, $\text{Li}_{6.2}\text{PS}_{5.2}\text{Br}_{0.8}$ 등일 수 있다.
- [0077] 이러한 아지로드ایت형 황화물을 포함하는 황화물계 고체 전해질 입자는 상온에서 일반적인 액체 전해질의 이온 전도도인 10^{-4} 내지 10^{-2} S/cm 범위에 근접한 높은 이온 전도도를 가지고 있고, 이온 전도도의 감소를 유발하지 않으면서 양극 활물질과 고체 전해질 간의 긴밀한 결합을 형성할 수 있고, 나아가 전극 층과 고체 전해질 층 간에 긴밀한 계면을 형성할 수 있다. 이를 포함하는 전고체 전지는 울 특성, 쿨롱 효율, 및 수명 특성과 같은 전지 성능이 향상될 수 있다.
- [0078] 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 황화리튬과 황화인, 선택적으로 할로겐화리튬을 혼합하여 제조할 수 있다. 이들을 혼합한 후 열처리를 진행할 수도 있다. 상기 열처리는 예를 들어 2차례 이상의 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0079] 일 구현예에 따른 황화물계 고체 전해질 입자의 평균 입경(D50)은 5.0 μm 이하일 수 있으며, 예를 들어, 0.1 μm 내지 5.0 μm , 0.1 μm 내지 4.0 μm , 0.1 μm 내지 3.0 μm , 0.5 μm 내지 2.0 μm , 또는 0.1 μm 내지 1.5 μm 일 수 있다. 혹은, 상기 황화물계 고체 전해질 입자는 사용되는 위치나 목적에 따라 0.1 μm 내지 1.0 μm 의 평균 입경(D50)을 가지는 소입자일 수 있고, 또는 1.5 μm 내지 5.0 μm 의 평균 입경(D50)을 가지는 대입자일 수도 있다. 이러한 입경 범위의 황화물계 고체 전해질 입자는 전지 내에서 고체 입자들 사이에 효과적으로 침투할 수 있으며, 전극 활물질과의 접촉성 및 고체 전해질 입자들 간의 연결성이 우수하다. 황화물계 고체 전해질 입자의 평균 입경은 현미경 이미지로 측정된 것일 수 있고, 예를 들어 주사 전자 현미경 이미지에서 약 20 여개의 입자의

크기를 측정하여 입도 분포를 얻고 여기서 D50을 계산한 것일 수 있다.

[0080] 상기 전고체 전지용 양극 내에서 상기 고체 전해질의 함량은 0.5 중량% 내지 35 중량%일 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 35 중량%, 5 중량% 내지 30 중량%, 8 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 이는 양극 내 성분들의 총 중량에 대한 함량이며, 구체적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대한 함량이라고 할 수 있다.

[0081] 일 구현예에서 상기 양극 활물질 층은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여, 50 중량% 내지 99.35 중량%의 양극 활물질, 0.5 중량% 내지 35 중량%의 황화물계 고체 전해질, 0.1 중량% 내지 10 중량%의 불소계 수지 바인더, 및 0.05 중량% 내지 5 중량%의 바나듐 산화물을 포함할 수 있다. 이와 같은 함량 범위를 만족하는 경우 전고체 이차 전지용 양극은 고용량 및 높은 이온 전도도를 구현하면서 높은 접착력을 유지하고 양극 조성물의 점도가 적정 수준으로 유지되어 공정성이 개선될 수 있다.

[0082] 도전재

[0083] 상기 양극 활물질 층은 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어 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 조합을 포함할 수 있다.

[0084] 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.

[0085] 상기 양극 활물질 층이 도전재를 더 포함하는 경우, 상기 양극 활물질 층은 상기 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여, 45 중량% 내지 99.25 중량%의 양극 활물질, 0.5 중량% 내지 35 중량%의 황화물계 고체 전해질, 0.1 중량% 내지 10 중량%의 불소계 수지 바인더, 0.05 중량% 내지 5 중량%의 바나듐 산화물, 및 0.1 중량% 내지 5 중량%의 도전재를 포함하는 것일 수 있다.

[0086] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 양극은 전술한 고체 전해질 이외에 산화물계 무기 고체 전해질을 더 포함할 수도 있다. 상기 산화물계 무기 고체 전해질은 예를 들어 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al(PO_4)_3(LTAP)(0 \leq x \leq 4)$, $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}(0 < x < 2, 0 \leq y < 3)$, $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3(PZT)$, $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3(PLZT)(0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1)$, $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3(PMN-PT)$, 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($Li_xTi_y(PO_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}(0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1)$, 리튬란타티타네이트($Li_xLa_yTiO_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$), Li_2O , $LiAlO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}(M = Te, Nb, 또는 Zr; x는 1 내지 10의 정수임)$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0087] 전고체 이차 전지

[0088] 일 구현예에서는 전술한 양극과 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 이차 전지를 제공한다. 상기 전고체 이차 전지는 전고체 전지, 또는 전고체 리튬 이차 전지라고 표현할 수도 있다.

[0089] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 단면도이다. 도 1을 참고하면, 전고체 전지(100)는 음극 집전체(401)와 음극 활물질 층(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 4에는 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.

[0090] 음극

[0091] 전고체 전지용 음극은 일 예로 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더, 도전재, 및/또는 고체 전해질을 더 포함할 수 있다.

[0092] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금

속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

- [0093] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 하나 이상의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, $SiO_x(0 < x < 2)$, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 증질유 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 결정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0097] 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 $20\mu m$ 일 수 있고, 예를 들어 10nm 내지 500nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:67일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x 에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다. 여기서 평균 입경(D50)은 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.
- [0098] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질; 및 탄소계 음극 활물질의 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.
- [0099] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0100] 일 구현예에서 상기 음극 활물질 층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 비수용성 바인더는 예를 들어 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0103] 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, 부틸고

무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설펜화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

- [0104] 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.
- [0105] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0107] 다른 일 예로, 상기 전고체 전지용 음극은 석출형 음극일 수 있다. 상기 석출형 음극은 전지 조립 시에는 음극 활물질을 포함하지 않으나 전지의 충전 시 리튬 금속 등이 석출되어 이것이 음극 활물질의 역할을 하는 음극을 의미한다.
- [0108] 도 2는 석출형 음극을 포함하는 전고체 전지의 개략적인 단면도이다. 도 2를 참고하면, 상기 석출형 음극(400')은 집전체(401) 및 상기 집전체 상에 위치하는 음극 촉매층(405)을 포함할 수 있다. 이러한 석출형 음극(400')을 가지는 전고체 전지는 음극 활물질이 존재하지 않는 상태에서 초기 충전이 시작되고, 충전시 집전체(401)와 음극 촉매층(405) 사이에 고밀도의 리튬 금속 등이 석출되어 리튬 금속층(404)이 형성되며, 이것이 음극 활물질의 역할을 할 수 있다. 이에 따라, 1회 이상의 충전이 진행된 전고체 전지에서 상기 석출형 음극(400')은 집전체(401), 상기 집전체 상에 위치하는 리튬 금속층(404) 및 상기 리튬 금속층 상에 위치하는 음극 촉매층(405)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 금속층(404)은 전지의 충전 과정에서 리튬 금속 등이 석출된 층을 의미하며 리튬금속층 또는 음극 활물질층 등으로 칭할 수 있다.
- [0109] 상기 음극 촉매층(405)은 촉매 역할을 하는 금속, 탄소재, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0110] 상기 금속은 예를 들어 금, 백금, 팔라듐, 실리컨, 은, 알루미늄, 비스무스, 주석, 아연, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 이들 중 1종으로 구성되거나 또는 여러 종류의 합금으로 구성될 수도 있다. 상기 금속이 입자 형태로 존재하는 경우 그 평균 입경(D50)은 약 4 μm 이하일 수 있고 예를 들어 10 nm 내지 4 μm일 수 있다.
- [0111] 상기 탄소재는 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 메조페이스카본 마이크로비드, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소는 예를 들어 카본 블랙, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0112] 상기 음극 촉매층(405)이 상기 금속과 상기 탄소재를 모두 포함하는 경우, 금속과 탄소재의 혼합 비율은 예를 들어 1:10 내지 2:1의 중량비일 수 있다. 이 경우 효과적으로 리튬 금속의 석출을 촉진할 수 있고 전고체 전지의 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 음극 촉매층(405)은 예를 들어 촉매 금속이 담지된 탄소재를 포함할 수 있고, 또는 금속 입자 및 탄소재 입자의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 음극 촉매층(405)은 일 예로 상기 금속과 비정질 탄소를 포함할 수 있으며, 이 경우 리튬 금속의 석출을 효과적으로 촉진할 수 있다.
- [0114] 상기 음극 촉매층(405)은 바인더를 더 포함할 수 있고, 상기 바인더는 전도성 바인더일 수 있다. 또한 상기 음극 촉매층(405)은 일반적인 첨가제인 필러, 분산제, 이온 도전제 등을 더 포함할 수 있다.
- [0115] 상기 음극 촉매층(405)의 두께는 예를 들어 100 nm 내지 20 μm, 또는 500 nm 내지 10 μm, 또는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0116] 상기 석출형 음극(400')은 일 예로 상기 집전체의 표면에, 즉 집전체와 음극 촉매층 사이에 박막을 더 포함할 수 있다. 상기 박막은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 원소를 포함할 수 있다. 리튬과 합금을 형성할 수 있는

원소는 예를 들어 금, 은, 아연, 주석, 인듐, 규소, 알루미늄, 비스무스 등일 수 있고 이들 중 1종으로 구성되거나 여러 종류의 합금으로 구성될 수도 있다. 상기 박막은 리튬 금속층(404)의 석출 형태를 더욱 평탄화할 수 있고 전고체 전지의 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 박막은 예를 들어 진공 증착법, 스퍼터링 법, 도금법 등의 방법으로 형성될 수 있다. 상기 박막의 두께는 예를 들어 1 nm 내지 500 nm일 수 있다.

[0117] 고체 전해질층

[0118] 고체 전해질층(300)은 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 등을 포함할 수 있다. 황화물계 고체 전해질과 산화물계 고체 전해질의 구체적인 내용은 전술한 바와 같다.

[0119] 일 예에서 양극(200)에 포함되는 고체 전해질과 고체 전해질층(300)에 포함되는 고체 전해질은 동일한 화합물을 포함할 수도 있고 상이한 화합물을 포함할 수도 있다. 일 예로, 양극(200)과 고체 전해질층(300)이 모두 아지르다이트형 황화물계 고체 전해질을 포함하는 경우 전고체 이차 전지의 전반적인 성능이 향상될 수 있다. 또한 일 예로 양극(200)과 고체 전해질층(300)이 모두 전술한 코팅된 고체 전해질을 포함하는 경우, 전고체 이차 전지는 고용량, 고에너지 밀도를 구현하면서 뛰어난 초기 효율과 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0120] 한편, 양극(200)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 고체 전해질층(300)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)보다 작은 것일 수 있다. 이 경우 전고체 전지의 에너지 밀도를 극대화하면서 리튬 이온의 이동성을 높여 전반적인 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어 양극(200)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 1.0 μm , 또는 0.1 μm 내지 0.8 μm 일 수 있고, 고체 전해질층(300)에 포함되는 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 1.5 μm 내지 5.0 μm , 또는 2.0 μm 내지 4.0 μm , 또는 2.5 μm 내지 3.5 μm 일 수 있다. 이 같은 입경 범위를 만족하는 경우 전고체 이차 전지의 에너지 밀도를 극대화하면서 리튬 이온의 전달이 용이하여 저항이 억제되고 이에 따라 전고체 이차 전지의 전반적인 성능이 향상될 수 있다. 여기서 고체 전해질의 평균 입경(D50)은 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기를 통해 측정된 것일 수 있다. 또는 주사 전자 현미경 등의 현미경 사진에서 임의의 20여개의 입자를 선택하여 입자 크기를 측정하고 입자 크기 분포를 얻어 여기서 D50 값을 계산할 수도 있다.

[0121] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질 이외에 바인더를 더욱 포함할 수도 있다. 이때 바인더로는 스티렌 부타디엔 러버, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 아크릴레이트계 고분자 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술 분야에서 바인더로 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 상기 아크릴레이트계 고분자는 예를 들어 부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0122] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질을 바인더 용액에 첨가하고, 이를 기재 필름에 코팅하고, 건조하여 형성할 수 있다. 상기 바인더 용액의 용매로는 이소부틸릴 이소부틸레이트, 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 헥산 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 고체 전해질층 형성 공정은 당해 분야에 널리 알려져 있기에 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0123] 상기 고체 전해질층의 두께는 예를 들어 10 μm 내지 150 μm 일 수 있다.

[0124] 상기 고체 전해질층은 알칼리 금속염, 및/또는 이온성 액체, 및/또는 전도성 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0125] 상기 알칼리 금속염은 예를 들어 리튬염일 수 있다. 상기 고체 전해질층에서 리튬염의 함량은 1M 이상일 수 있고, 예를 들어, 1M 내지 4M일 수 있다. 이 경우 상기 리튬염은 고체 전해질층의 리튬 이온 이동도를 향상시킴으로써 이온 전도도를 개선할 수 있다.

[0126] 상기 리튬염은 예를 들어 LiSCN, LiN(CN)₂, Li(CF₃SO₂)₃C, LiC₄F₉SO₃, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiCl, LiF, LiBr, LiI, LiB(C₂O₄)₂, LiBF₄, LiBF₃(C₂F₅), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(lithium bis(oxalato) borate, LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(lithium oxalyldifluoroborate, LIODFB), 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB), 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI, LiN(SO₂CF₃)₂), 리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, LiN(SO₂F)₂), LiCF₃SO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiClO₄ 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.

[0127] 또한 상기 리튬염은 이미드계일 수 있고, 예를 들어 상기 이미드계 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide, LiTFSI, LiN(SO₂CF₃)₂),

리튬 비스(플루오로술폰닐)이미드(lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI, LiN(SO₂F)₂)를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 이온성 액체와의 화학적 반응성을 적절히 유지함으로써 이온 전도도를 유지 또는 개선시킬 수 있다.

- [0128] 상기 이온성 액체는 상온 이하의 융점을 가지고 있어 상온에서 액체 상태이면서 이온만으로 구성되는 염 또는 상온 용융염을 말한다.
- [0129] 상기 이온성 액체는 a) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 셀포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과, b) BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, SO₄⁻, CF₃SO₃⁻, (FSO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻, 및 (CF₃SO₂)₂N⁻ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물일 수 있다.
- [0130] 상기 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드 N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메틸술폰닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술폰닐)아미드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술폰닐)아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0131] 상기 고체 전해질층에서 고체 전해질과 이온성 액체의 중량비는 0.1:99.9 내지 90:10일 수 있고 예를 들어, 10:90 내지 90:10, 20:80 내지 90:10, 30:70 내지 90:10, 40:60 내지 90:10, 또는 50:50 내지 90:10일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 고체 전해질층은 전극과의 전기화학적 접촉 면적이 향상되어 이온 전도도를 유지 또는 개선할 수 있다. 이에 따라 전고체 전지의 에너지 밀도, 방전용량, 율 특성 등이 개선될 수 있다.
- [0132] 상기 전고체 전지는 양극/고체전해질층/음극의 구조를 갖는 단위 전지, 양극/고체전해질층/음극/고체전해질층/양극의 구조를 갖는 바이셀, 또는 단위 전지의 구조가 반복되는 적층 전지일 수 있다.
- [0133] 상기 전고체 전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형 등일 수 있다. 또한 상기 전고체 전지는 전기 자동차 등에 사용되는 대형 전지에도 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 전고체 전지는 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에도 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있고, 예를 들어, 전기 자전거 또는 전동 공구 등에도 사용될 수 있다.
- [0134] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기의 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0135] **실시예 1**
- [0136] 1. 양극 조성물의 제조
- [0137] LiNi_{0.945}Co_{0.04}Al_{0.015}O₂의 양극 활물질 84.9 중량%, Li₆PS₅Cl의 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질 13.51 중량%, PVdF 바인더 1 중량%, 바나듐 산화물(V₂O₅) 0.1 중량%, 탄소나노튜브 도전재 0.35 중량% 및 분산제로서 수소화 니트릴부타디엔고무(HNBR) 0.14 중량%를 아이소부틸릴 아이소부티레이트(IBIB) 용매에 넣고 혼합하여 양극 조성물을 제조한다.
- [0138] 2. 양극의 제조
- [0139] 제조한 양극 조성물을 양극 집전체에 도포하고 건조한 후 압연(정수압프레스(WIP), 500 Mpa, 85°C, 30min)하여 양극을 준비한다.
- [0140] 3. 고체 전해질 층의 제조
- [0141] Li₆PS₅Cl의 아지로드ایت형 고체 전해질을 아크릴계 바인더가 포함된 IBIB 용매를 투입하고 혼합하여, 고체 전해질 층 형성용 조성물을 제조한다. 상기 조성물을 이형 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하여 고체 전해질 층을 제조한다.
- [0142] 4. 음극의 제조
- [0143] 일차 입경이 약 30nm 인 카본 블랙과 평균 입경(D50)이 약 60nm인 은(Ag)을 3:1의 중량비로 혼합한 촉매를 준비

하고, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더가 7 중량% 포함된 NMP 용액 2g에 상기 촉매 0.25g을 넣고 혼합하여 음극 촉매층 조성물을 준비한다. 이를 음극 집전체 위에 도포한 후 건조하여, 집전체 상에 음극 촉매층이 형성된 석출형 음극을 준비한다.

[0144] 5. 전고체 이차 전지의 제조

[0145] 준비한 양극, 음극 및 고체 전해질층을 재단하고, 양극 위에 고체 전해질 층을 적층한 후, 그 위에 음극을 적층한다. 이를 파우치 형태로 밀봉하여 80℃에서 500 MPa로 30분간 고온으로, 정수압 프레스하여 전고체 이차 전지를 제조한다.

[0146] 실시예 2, 3 및 비교예 1 내지 3

[0147] 양극 조성물을 표 1의 조성으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전고체 이차 전지를 제조한다.

표 1

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3
바나듐 산화물	0	0.5	0.7	0	0
티타늄 산화물	0	0	0	0.5	0
옥살산	0	0	0	0	0.5
양극 활물질	85	84.58	84.41	84.58	84.58
고체 전해질	13.44	13.37	13.35	13.37	13.37
바인더	1	0.99	0.99	0.99	0.99
도전재	0.4	0.4	0.39	0.4	0.4
분산제	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16

[0149] 평가예 1: 양극 조성물의 점도 분석

[0150] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3의 양극 조성물을 제조한 직후부터 72시간 후까지 점도의 변화를 측정하고 그 결과를 표 2에 나타냈다. 여기서 점도는 회전식 레오미터(Rotating Rheometer, 모델명: Anton Paar MCR 302)를 사용하여 전단 점도(shear viscosity)를 측정한 것이며, 23℃에서 50mm 병렬판 (parallel plate geometry)을 사용하고 갭 간격(gap size) 0.5 mm로 하여 전단을 10 s⁻¹에서 측정하였다. 표 2에서 각 데이터의 단위는 mPa*s이다.

표 2

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3
제조 직후	4,342	2,784	2,130	3,442	2,086
24시간 후	16,288	3,699	2,531	7,383	2,645
72시간 후	측정 불가	6,707	3,394	19,211	5,713

[0152] 상기 표 2를 참고하면, 비교예 1의 경우 양극 조성물 제조 후 24시간 만에 점도가 2배 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 실시예들의 경우 점도 증가폭이 비교예 1에 비해 크게 줄어들었고 이에 따라 불소계 바인더의 겔화가 억제되었음을 알 수 있으며, 양극 조성물의 점도가 유지됨에 따라 공정성을 개선하고 전지 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. 또한 티타늄 산화물을 사용한 비교예 2의 경우, 실시예들에 비해 바인더의 겔화를 억제하는 효과가 좋지 못하다는 것을 알 수 있다. 옥살산을 사용한 비교예 3의 경우에는 바인더의 겔화를 억제하는 효과가 좋은 것으로 나타났지만, 아래 평가예 2에서와 같이 고체전해질이 열화되어 이온 전도도가 떨어지는 것으로 나타났으며, 아래에서 구체적으로 설명하겠다.

[0153] 평가예 2: 이온 전도도 및 전자 전도도 평가

[0154] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극에 대한 이온 전도도와 전자 전도도를 측정하고 그 결과를 아래 표 3에 나타냈다. 각 실시예와 비교예에서 제조한 양극을 10 pi 원형으로 재단한 후 해당 양극에 10N·m의 토크를 가한 상태에서 측정하였으며, 전기화학 임피던스 분광 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)을 통해 측정하였다. EIS는 진폭(amplitude) 50mV, 주파수(frequency) 500 kHz 내지 50 mHz, 공기 분위기,

45°C에서 실시하였다. 표 3에서 각 데이터의 단위는 mS/cm이다.

표 3

[0155]

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3
이온 전도도	0.19	0.14	0.12	0.15	0.0048
전자 전도도	1.25	1.27	1.21	1.19	0.98

[0156]

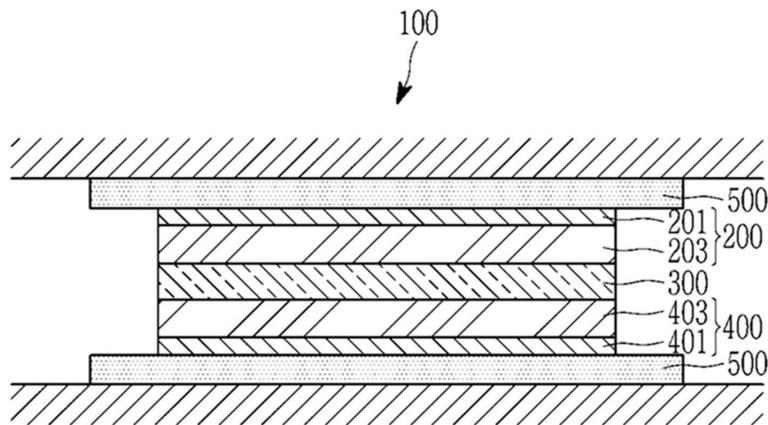
표 3을 참고하면, 실시예 1 및 2는 바나듐 산화물을 첨가하지 않은 비교예 1과 거의 동등한 수준의 이온 전도도와 전자 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 옥살산을 첨가한 비교예 3의 경우 평가에 1에서 바인더의 겔화는 억제되었지만, 황화물계 고체 전해질의 열화가 가속화되어 이온 전도도가 급격히 떨어지고 전자 전도도 역시 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

[0157]

이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

도면1



도면2

