



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0085624
(43) 공개일자 2023년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0173976
(22) 출원일자 2021년12월07일
심사청구일자 2021년12월07일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
정윤석
서울특별시 용산구 효창원로 88, 103동 802호(용문동, 브라운스톤 용산)
권태영
서울특별시 송파구 법원로 55, 3층 D-314호(문정동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

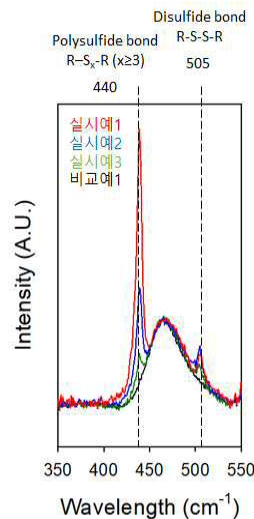
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 전고체 전지용 바인더, 이의 제조방법, 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지용 전극 및 상기 전극을 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 전고체 전지용 바인더, 이의 제조방법, 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지용 전극 및 상기 전극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 전고체 전지용 바인더는 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자에 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 적정 함량으로 혼합한 후 열처리함으로써 고분자 사슬 내 탄소와 황의 공유 결합에 의해 가교되어 3차원 네트워크 구조를 갖는 전고체 전지용 바인더를 형성하여 황화물계 고체 전해질의 손상을 최소화할 수 있다. 또한 본 발명의 전고체 전지용 바인더는 3차원 네트워크 구조로 이루어져 있어 전극 기재와의 탈리 및 전극 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제하고 전극 내 물질들의 접촉을 유지시켜 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

김규태

서울특별시 동대문구 천호대로 247, 메트로팰리스
동 419호(답십리동)

오대양

경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38, 102동
1105호(현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711127695

과제번호 2017M1A2A204450122

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 R2R 타입의 고이온전도 기능성 고체 전해질 막 핵심 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부에 대하여, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성제 3 내지 10 중량부, 제2 활성제 1 내지 4 중량부 및 잔량의 유기용매를 포함하는 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 천연고무(Natural rubber, NR), 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR), 이소부틸렌-이소프렌 고무(Isobutylene-isoprene rubber, IIR) 및 에틸렌 프로필렌 고무(Ethylene propylene rubber, EPDM)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 황 공여체는 원소 황 또는 유기 황 공여체인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 황 공여체는 테트라메틸 티우람 디설파이드(Tetramethyl thiuram disulfide, TMTD), 4,4'-디티오디모폴린(4,4'-Dithiodimorpholine, DTD), 디펜타메틸 티우람 테트라설파이드(Dipentamethylene Thiuram Tetrasulfide, DPTT) 및 티오카바밀 설펜아마이드(Thiocarbamyl Sulfenamide, OTOS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가황 촉진제는 티라졸(Thiazole)계, 알데하이드 아민(Aldehyde amine)계, 구아니딘(Guanidine)계, 티오포스페이트(Thiophosphate)계, 설펜아마이드(Sulfenamides)계, 티오우레아(Thiourea)계, 티우람(Thiourea)계, 디티오카바메이트(Dithiocarbamate)계 및 잔타테이트(Xanthates)계로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 활성제는 ZnO , Zn_2SiO_4 또는 이들의 혼합물인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 제2 활성제는 스테아릭산인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 3 내지 5:1 중량비로 혼합된 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 유기용매는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate), 벤질아세테이트, o-자일렌(Benzyl acetate o-xylene), 톨루엔(Toluene), 디브로모메탄(Dibromomethane) 및 아니솔(Anisole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 전고체 전지용 바인더는 라만 분석 시 435 내지 445 cm^{-1} 의 파장영역 및 500 내지 510 cm^{-1} 의 파장영역에서 각각 폴리설파이드 결합 피크 및 디설파이드 결합 피크를 나타내며,
상기 폴리설파이드 결합 피크/디설파이드 결합 피크의 세기(intensity) 비율이 1.1 내지 3.1인 것인 전고체 전지용 바인더.

청구항 11

제1항의 바인더 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지의 고체 전해질층.

청구항 12

제1항의 바인더, 황화물계 고체 전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전고체 전지용 전극.

청구항 13

양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 게재되는 제11항의 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서,
상기 양극층 또는 음극층 중 적어도 하나는 제1항의 바인더를 포함하는 전고체 전지.

청구항 14

제13항의 전고체 전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치.

청구항 15

제12항에 따른 전고체 전지용 전극을 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 16

유기용매에 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성화제 3 내지 10 중량부, 제2 활성화제 1 내지 4 중량부를 분산시켜 바인더 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계;

를 포함하는 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 천연고무(Natural rubber, NR), 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR), 이소부틸렌-이소프렌 고무(Isobutylene-isoprene rubber, IIR) 및 에틸렌 프로필렌 고무(Ethylene propylene rubber, EPDM)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 황 공여체는 원소 황 또는 유기 황 공여체이고,

상기 유기 황 공여체는 테트라메틸 티우람 디설파이드(Tetramethyl thiuram disulfide, TMTD), 4,4'-디티오디모폴린(4,4'-Dithiodimorpholine, DTDM), 디펜타메틸 티우람 테트라설파이드(Dipentamethylene Thiuram Tetrasulfide, DPTT) 및 티오카바밀 설펜아마이드(Thiocarbamyl Sulfenamide, OTOS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 가황 촉진제는 티라졸(Thiazole)계, 알데하이드 아민(Aldehyde amine)계, 구아니딘(Guanidine)계, 티오포스페이트(Thiophosphate)계, 설펜아마이드(Sulfenamides)계, 티오우레아(Thiourea)계, 티우람(Thiourea)계, 디티오카바메이트(Dithiocarbamate)계 및 잔타테이트(Xanthates)계로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 제1 활성제는 ZnO , Zn_2SiO_4 또는 이들의 혼합물인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 제2 활성제는 스테아릭산인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 22

제16항에 있어서,

상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 3 내지 5:1 중량비로 혼합된 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 23

제16항에 있어서,

상기 유기용매는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate), 벤질아세테이트 *o*-자일렌(Benzyl acetate *o*-xylene), 톨루엔(Toluene), 디브로모메탄(Dibromomethane) 및 아니솔(Anisole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 24

제16항에 있어서,

상기 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계에서 열처리하는 진공 또는 불활성 분위기하에서 120 내지 180 °C의 온도로 수행하는 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 25

제16항에 있어서,

상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR)이고,

상기 황 공여체는 원소 황이고,

상기 가황 촉진제는 2-메르캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole, MBT)이고,

상기 제1 활성제는 ZnO 이고,

상기 제2 활성제는 스테아릭산이고,

상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 4 내지 5:1 중량비로 혼합된 것이고,

상기 유기용매는 부틸 부티레이트이고,

상기 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계에서 열처리하는 진공 분위기 하에서 140 내지 160 °C의 온도로 10 내지 14 시간 동안 수행하는 것이고,

상기 전고체 전지용 바인더는 라만 분석 시 435 내지 445 cm^{-1} 의 파장영역 및 500 내지 510 cm^{-1} 의 파장영역에서 각각 폴리설파이드 결합 피크 및 디설파이드 결합 피크를 나타내며,

상기 폴리설파이드 결합 피크/디설파이드 결합 피크의 세기(intensity) 비율이 1.4 내지 1.8인 것인 전고체 전지용 바인더의 제조방법.

청구항 26

제16항 내지 제25항 중에서 선택된 어느 한 항의 바인더 조성물 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 고체전해질용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 고체전해질용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 고체전해질층을 제조하는 단계를 포함하는 전고체 전지용 고체전해질층의 제조방법.

청구항 27

제16항 내지 제25항 중에서 선택된 어느 한 항의 바인더 조성물, 황화물계 고체전해질, 전극 활물질 및 도전재를 포함하는 전극용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 전극용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 전고체 전지용 전극을 제조하는 단계를 포함하는 전고체 전지용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 바인더, 이의 제조방법, 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지용 전극 및 상기 전극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전고체전지용 전극 슬러리는 활물질, 고체전해질, 도전재, 바인더 등을 포함하는 구성 요소와 이를 균일하게 분산시킬 수 있는 유기용매를 사용한다. 특히 바인더는 고체전해질과의 반응성 및 유기용매와의 분산을 고려하고, 전극 성형 및 전지 구동이 가능할 정도의 물성을 가지는 고무 계열 고분자를 사용한다.

[0003] 그러나 고무 계열의 고분자 바인더는 전극 건조 시 기재와의 탈리 현상 및 전극 깨짐이 일어나거나, 전지 구동 시 전극 내 활물질의 부피 변화를 억제할 수 있는 수준에는 미치지 못하였다.

[0004] 한편, 일반적으로 고분자의 물성을 향상시키기 위해 가교 구조를 적용할 수 있으나, 대부분의 가교 방식은 극성 상호작용으로 황화물계 고체전해질과 심하게 반응하여 손상되는 문제가 있다.

[0005] 따라서 황화물계 고체전해질의 손상을 최소화하면서도 전극 기재와의 탈리 현상 및 전극 깨짐 현상이 발생하지 않으며 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제할 수 있는 수준의 물성을 가지고, 나아가 전지 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 바인더 소재에 대한 연구 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2184881호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 고분자 사슬을 황으로 가교시켜 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

- [0008] 또한 본 발명은 상기 바인더 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지의 고체전해질층을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 상기 바인더, 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전고체 전지용 전극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 상기 고체전해질층 및 전극을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 전고체 전지용 전극을 포함하는 전기 디바이스를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 전고체 전지용 바인더의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명은 전고체 전지용 고체전해질층의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0015] 또한 본 발명은 전고체 전지용 전극의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명은 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부에 대하여, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성제 3 내지 10 중량부, 제2 활성제 1 내지 4 중량부 및 잔량의 유기용매를 포함하는 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 바인더 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지의 고체전해질층을 제공한다.
- [0018] 또한 본 발명은 상기 바인더, 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전고체 전지용 전극을 제공한다.
- [0019] 또한 본 발명은 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 게재되는 상기 고체전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층 또는 음극층 중 적어도 하나는 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치를 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지용 전극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스를 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 유기용매에 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성제 3 내지 10 중량부, 제2 활성제 1 내지 4 중량부를 분산시켜 바인더 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 바인더의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 상기 바인더 조성물 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 고체전해질용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 고체전해질용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 고체전해질층을 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 고체전해질층의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 또한 본 발명은 상기 바인더 조성물, 황화물계 고체전해질, 전극 활물질 및 도전재를 포함하는 전극용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 전극용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 전고체 전지용 전극을 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 전고체 전지용 바인더는 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자에 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 적정 함량으로 혼합한 후 열처리함으로써 고분자 사슬 내 탄소와 황의 공유 결합에 의해 가교되어 3차원 네트워크 구조를 갖는 전고체 전지용 바인더를 형성하여 황화물계 고체전해질의 손상을 최소화할 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명의 전고체 전지용 바인더는 3차원 네트워크 구조로 이루어져 있어 전극 기재와의 탈리 및 전극 깨

짐 현상을 방지할 수 있으며, 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제하여 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0027] 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

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지용 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물의 라만(Raman) 분석 결과 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물에 황화물계 고체전해질을 혼합하여 제조된 황화물계 고체전해질층의 XRD 결과 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물의 인장강도 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 초기 충방전 사이클 전압-용량 평가 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 충방전 사이클에 따른 용속 특성 평가 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 충방전 사이클에 따른 수명 특성 평가 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명은 전고체 전지용 바인더, 이의 제조방법, 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지용 전극 및 상기 전극을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

[0031] 앞서 설명한 바와 같이, 황화물계 고체전해질 기반 전고체 전지용 전극 슬러리에 사용되는 고무 계열의 바인더는 전극 건조 시 기재와의 탈리 현상 및 전극 깨짐이 일어나거나, 전지 구동 시 전극 내 활물질의 부피 변화를 억제할 수 있는 수준에는 미치지 못하였다.

[0032] 이에 본 발명에서는 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자에 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 적정 함량으로 혼합한 후 열처리함으로써 가황 처리로 고분자 사슬 내 탄소와 황의 공유 결합을 통해 가교되어 3차원 네트워크 구조를 갖는 전고체 전지용 바인더를 형성하여 황화물계 고체전해질의 손상을 최소화할 수 있다. 또한 본 발명의 전고체 전지용 바인더는 3차원 네트워크 구조로 이루어져 있어 전극 기재와의 탈리 및 전극 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제하여 전지 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0033] 구체적으로 본 발명은 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부에 대하여, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성제 3 내지 10 중량부, 제2 활성제 1 내지 4 중량부 및 잔량의 유기용매를 포함하는 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제공한다.

[0034] 상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 가교 가능한 불포화 탄소 이중결합($-\text{CH}=\text{CH}-$)을 갖는 고분자로서, 기계적 특성이 우수한 특징이 있다. 상기 고분자의 구체적인 예로는 천연고무(Natural rubber, NR), 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR), 이소부틸렌-이소프렌 고무(Isobutylene-isoprene rubber, IIR) 및 에틸렌 프로필렌 고무(Ethylene propylene rubber, EPDM)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자는 천연고무, 부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 군에서 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 부타디엔 고무일 수 있다.

[0035] 상기 황 공여체는 상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자와 공유 결합하여 3차원 네트워크 구조의 바인더를

형성하기 위해 혼합될 수 있다. 상기 황 공여체는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 이때, 상기 황 공여체의 함량이 1 중량부 미만이면 고분자 사슬에 가교되는 황의 함량이 너무 적어 3차원 네트워크 구조의 바인더를 형성하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 30 중량부 초과이면 딱딱한 경질고무가 되어 바인더의 역할을 수행하기 어려울 수 있다.

[0036] 상기 황 공여체는 원소 황 또는 유기 황 공여체일 수 있고, 바람직하게는 원소 황일 수 있다. 상기 유기 황 공여체는 테트라메틸 티우람 디설파이드(Tetramethyl thiuram disulfide, TMTD), 4,4'-디티오디모폴린(4,4'-Dithiodimorpholine, DTD), 디펜타메틸 티우람 테트라설파이드(Dipentamethylene Thiuram Tetrasulfide, DPTT) 및 티오카바밀 설펜아마이드(Thiocarbamyl Sulfenamide, OTOS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0037] 상기 가황 촉진제는 고분자 사슬의 탄소와 황의 가교 결합을 더욱 촉진시키기 위해 혼합될 수 있으며, 상기 고분자 100 중량부에 대하여 0.5 내지 4 중량부, 바람직하게는 1 내지 3 중량부, 가장 바람직하게는 1.8 내지 1.3 중량부일 수 있다. 상기 가황 촉진제의 함량이 0.5 중량부 미만이면 고분자 사슬과 황이 충분히 가교되지 않아 3차원 네트워크 구조를 형성하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 4 중량부 초과이면 탄소와 황이 과도하게 결합되어 높은 취성으로 인해 바인더의 역할을 수행하기 어려울 수 있다.

[0038] 상기 가황 촉진제는 티라졸(Thiazole)계, 알데하이드 아민(Aldehyde amine)계, 구아니딘(Guanidine)계, 티오포스페이트(Thiophosphate)계, 설펜아마이드(Sulfenamides)계, 티오우레아(Thiourea)계, 티우람(Thiourea)계, 디티오카바메이트(Dithiocarbamate)계 및 잔타테이트(Xanthates)계로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 티라졸계일 수 있다.

[0039] 상기 티라졸(Thiazole)계는 2-메르캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole, MBT), 2-2'-디티오비스(벤조티아졸)(2-2'-Dithiobis(benzothiazole), MBTS) 및 아연-2-메르캅토벤조티아졸(Zinc-2-mercaptobenzothiazole, ZMBT)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 2-메르캅토벤조티아졸일 수 있다.

[0040] 상기 알데하이드 아민(Aldehyde amine)계는 헵탈알데하이드-아닐린 축합 생성물(Heptaldehyde-Aniline condensation product, BA)일 수 있고, 상기 구아니딘(Guanidine)계는 디페닐구아니딘(Diphenyl Guanidine, DPG), N,N'-디오르토톨릴 구아니딘(N,N'-Diorthotolyl Guanidine, DOTG) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0041] 상기 티오포스페이트(Thiophosphate)계는 아연-0,0-디-N-포스포로디티오에이트(Zinc-0,0-di-N-phosphorodithioate, ZBDP)일 수 있고, 상기 설펜아마이드(Sulfenamides)계는 N-시클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드(N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, CBS), N-tert-부틸-2-벤조티아졸 설펜아미드(N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide, TBBS), 2-(4-모르폴리노티오)-벤조티아졸(2-(4-Morpholiniothio)-benzothiazole, MBS) 및 N,N'-디시클로헥실-2-벤조티아졸 설펜아미드(N,N'-dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, DCBS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0042] 상기 티오우레아(Thiourea)계는 에틸렌 티오우레아(Ethylene Thiourea, ETU), 디펜타메틸렌 티오우레아(Dipentamethylene Thiourea, DPTU) 및 디부틸 티오우레아(Dibutyl Thiourea, DBTU)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0043] 상기 티우람(Thiourea)계는 테트라메틸티우람 모노설파이드(Tetramethylthiuram Monosulfide, TMTM), 테트라메틸티우람 디설파이드(Tetramethylthiuram Disulfide, TMTD), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(Dipentamethylenethiuram tetrasulfide, DPTT) 및 테트라벤질티우람 디설파이드(etrabenzylthiuram Disulfide, TBzTD)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0044] 상기 디티오카바메이트(Dithiocarbamate)계는 아연 디메틸디티오카바메이트(Zinc dimethyldithiocarbamate, ZDMC), 아연 디에틸디티오카바메이트(Zinc diethyldithiocarbamate, ZDEC), 아연 디부틸디티오카바메이트(Zinc dibutyldithiocarbamate, ZDBC) 및 아연 디벤질디티오카바메이트(Zinc dibenzylthiocarbamate, ZDBC)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0045] 상기 잔타테이트(Xanthates)계는 아연-이소프로필 잔타테이트(Zinc-Isopropyl Xanthate, ZIX)일 수 있다.

[0046] 상기 제1 활성제 및 제2 활성제는 열처리에 의한 가황 공정 시 가교 반응에 활성 효과를 부여하기 위해 혼합될 수 있다. 상기 제1 활성제는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 3 내지 10 중량부, 바람직하게는 4 내지 7 중량부, 가장 바람직하게는 4 내지 6 중량부일 수 있다. 이때, 상기 제1 활성제의 함량이 3 중량부 미만이면 가교

반응에 부여하는 활성 효과가 미미할 수 있고, 반대로 10 중량부 초과이면 더 이상의 향상된 활성 효과를 기대하기 어려울 수 있다.

- [0047] 상기 제1 활성제는 ZnO , Zn_2SiO_4 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 ZnO 일 수 있다.
- [0048] 상기 제2 활성제는 상기 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 4 중량부, 바람직하게는 1 내지 3 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 2 중량부일 수 있다. 상기 제2 활성제의 함량이 1 중량부 미만이면 가교 반응에 부여하는 활성 효과가 미미할 수 있고, 반대로 4 중량부 초과이면 더 이상의 향상된 활성 효과를 기대하기 어려울 수 있다.
- [0049] 상기 제2 활성제는 지방산일 수 있고, 상기 지방산은 스테아릭산일 수 있다.
- [0050] 상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 3 내지 5:1 중량비, 바람직하게는 4 내지 5: 1 중량비로 혼합될 수 있다. 이때, 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 상기 혼합비 범위를 만족하지 않으면 가교 반응이 제대로 이루어지지 않거나, 목표하는 바인더 물성을 얻지 못할 수 있다.
- [0051] 상기 유기용매는 상기 고분자, 황 공여체, 가황촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 균일하게 분산시키기 위해 사용될 수 있다. 상기 유기용매는 가황이 이루어지는 온도 및 시간의 열처리 조건에서 완전히 제거가 가능한 수준의 끓는점 및 증기압을 가지며, 황화물계 고체전해질과 반응성이 적은 성분을 사용하는 것이 좋다.
- [0052] 상기 유기용매의 구체적인 예로는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate), 벤질아세테이트 *o*-자일렌(Benzyl acetate *o*-xylene), 톨루엔(Toluene), 디브로모메탄(Dibromomethane) 및 아니솔(Anisole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 유기용매는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 부틸 부티레이트일 수 있다.
- [0053] 상기 전고체 전지용 바인더는 열처리를 통한 가황 공정으로 상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자의 고분자 사슬 내 탄소와 황이 공유 결합하여 3차원 네트워크 구조의 바인더를 형성할 수 있다. 상기 바인더는 3차원 네트워크 구조로 이루어져 있어 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제하거나, 전극 내 물질들의 접촉을 유지시킬 수 있다.
- [0054] 이러한 상기 전고체 전지용 바인더는 라만 분석 시 435 내지 445 cm^{-1} 의 파장영역 및 500 내지 510 cm^{-1} 의 파장영역에서 각각 폴리설파이드 결합 피크 및 디설파이드 결합 피크를 나타내며, 상기 폴리설파이드 결합 피크/디설파이드 결합 피크의 세기(intensity) 비율이 1.1 내지 3.1 일 수 있고, 바람직하게는 1.4 내지 1.8 일 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명은 바인더 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지의 고체전해질층을 제공한다.
- [0056] 또한 본 발명은 상기 바인더, 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전고체 전지용 전극을 제공한다.
- [0057] 상기 전극은 양극 또는 음극일 수 있다.
- [0058] 또한 본 발명은 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 게재되는 상기 고체전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층 또는 음극층 중 적어도 하나는 상기 바인더를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0059] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치를 제공한다.
- [0060] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지용 전극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스를 제공한다.
- [0061] 또한, 본 발명은 유기용매에 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자 100 중량부, 황 공여체 1 내지 30 중량부, 가황 촉진제 0.5 내지 4 중량부, 제1 활성제 3 내지 10 중량부, 제2 활성제 1 내지 4 중량부를 분산시켜 바인더 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 바인더 조성물을 열처리하여 탄소 및 황의 공유 결합에 의해 3차원 네트워크 구조가 형성된 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 바인더의 제조방법을 제공한다.
- [0062] 상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 가교 가능한 불포화 탄소 이중결합($-CH=CH-$)을 갖는 고분자로서, 구체적인 예로는 천연고무(Natural rubber, NR), 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-butadiene rubber, NBR), 이

소부틸렌-이소프렌 고무(Isobutylene-isoprene rubber, IIR) 및 에틸렌 프로필렌 고무(Ethylene propylene rubber, EPDM)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자는 천연고무, 부타디엔 고무 및 스티렌-부타디엔 고무로 이루어진 군에서 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 부타디엔 고무일 수 있다.

[0063] 상기 황 공여체는 원소 황 또는 유기 황 공여체일 수 있고, 바람직하게는 원소 황일 수 있다. 상기 유기 황 공여체는 테트라메틸 티우람 디설파이드(Tetramethyl thiuram disulfide, TMTD), 4,4'-디티오디모폴린(4,4'-Dithiodimorpholine, DTD), 디펜타메틸 티우람 테트라설파이드(Dipentamethylene Thiuram Tetrasulfide, DPTT) 및 티오카바밀 설펜아마이드(Thiocarbamyl Sulfenamide, OTOS)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0064] 상기 가황 촉진제는 티라졸(Thiazole)계, 알데하이드 아민(Aldehyde amine)계, 구아니딘(Guanidine)계, 티오포스페이트(Thiophosphate)계, 설펜아마이드(Sulfenamides)계, 티오우레아(Thiourea)계, 티우람(Thiourea)계, 디티오카바메이트(Dithiocarbamate)계 및 잔타테이트(Xanthates)계로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 티라졸계일 수 있다.

[0065] 상기 제1 황성제는 ZnO, Zn_2SiO_4 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 ZnO일 수 있다.

[0066] 상기 제2 황성제는 지방산일 수 있고, 상기 지방산은 스테아릭산일 수 있다.

[0067] 상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 황성제 및 제2 황성제가 3 내지 5:1 중량비, 바람직하게는 4 내지 5: 1 중량비로 혼합될 수 있다.

[0068] 상기 유기용매는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate), 벤질아세테이트 o-자일렌(Benzyl acetate o-xylene), 톨루엔(Toluene), 디브로모메탄(Dibromomethane) 및 아니솔(Anisole)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 유기용매는 부틸 부티레이트(Butyl butyrate), 헥실 부티레이트(Hexyl butyrate) 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 부틸 부티레이트일 수 있다.

[0069] 상기 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계는 열처리하여 상기 바인더 조성물 내 유기용매를 제거하고, 열에 의한 가황 처리로 고분자 사슬 내 탄소와 황이 가교되므로 추가적인 공정이 필요하지 않다.

[0070] 상기 열처리는 진공 또는 불활성 분위기 하에서 120 내지 180 °C의 온도, 바람직하게는 130 내지 170 °C의 온도, 가장 바람직하게는 진공 분위가 하에서 140 내지 160 °C의 온도로 10 내지 14 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리의 온도가 120 °C 미만인 경우 탄소 및 황의 공유 결합이 충분히 이루어지지 않아 3차원 네트워크 구조의 바인더를 형성하는 것이 어려울 수 있다. 반대로 상기 열처리의 온도가 180 °C 초과인 경우 고온으로 인해 상기 고분자의 변형이 발생하거나 바인더 물성이 변할 수 있다.

[0071] 상기 불활성 분위기는 아르곤, 헬륨, 네온 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 불활성 가스에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 상기 불활성 가스는 아르곤 또는 질소일 수 있다.

[0072] 상기 전고체 전지용 바인더의 제조방법은 기존의 극성 상호작용을 이용한 가교 공정과는 달리 열에 의해 가황 처리함으로써 고분자 사슬 내 탄소와 황의 공유결합으로 가교가 이루어져 3차원 네트워크 구조를 형성하여 황화물계 고체전해질의 손상을 최소화할 수 있다. 이 밖에도 가교가 이루어지면서 바인더의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 특히 상기 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 황성제 및 제2 황성제의 각 첨가제들의 종류 및 함량을 조절하고, 열처리 조건을 최적화함으로써 바인더의 물성을 세밀하게 조절 가능하며, 나아가 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0073] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 전고체 전지용 바인더의 제조방법에 있어서, 하기 9가지 조건들을 달리하여 제조된 바인더를 고체전해질층 및 전극층에 혼합하고, 이를 이용하여 전고체 전지를 제조하였다. 제조된 전고체 전지에 대하여 통상의 방법에 의해 1000회 충방전을 실시한 후 내구성, 산화 안정성, 충방전 용량, 전지 수명특성 및 용량 유지율 시험을 실시하였다.

[0074] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건들을 모두 만족하였을 때 1000회 충방전 사이클링 후에도 전극 기재의 탈리 및 전극 깨짐 현상이 전혀 발생하지 않았으며, 전극 활물질과 고체전해질의 강한 결합력에 의해 전고체 전지의 내구성 및 산화 안정성이 우수한 것을 확인하였다. 또한 전고체 전지의 충방전 용량이 높은 수준으로 장시간 유지되었으며, 1000회 충방전 후의 출력밀도 감소 비율이 약 10% 이하로 매우 낮았고, 용량 유지율이 90% 이상으로 높게 유지되어 전지 성능이 더욱 향상된 것을 확인하였다.

- [0075] ① 상기 불포화 탄소 이중결합을 갖는 고분자는 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR)이고, ② 상기 황 공여체는 원소 황이고, ③ 상기 가황 촉진제는 2-메르캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole, MBT)이고, ④ 상기 제1 활성제는 ZnO이고, ⑤ 상기 제2 활성제는 스테아릭산이고, ⑥ 상기 전고체 전지용 바인더는 상기 제1 활성제 및 제2 활성제가 4 내지 5:1 중량비로 혼합된 것이고, ⑦ 상기 유기용매는 부틸 부티레이트이고, ⑧ 상기 전고체 전지용 바인더를 제조하는 단계에서 열처리하는 진공 분위기 하에서 140 내지 160 °C의 온도로 10 내지 14 시간 동안 수행하는 것이고, ⑨ 상기 전고체 전지용 바인더는 라만 분석 시 435 내지 445 cm^{-1} 의 파장영역 및 500 내지 510 cm^{-1} 의 파장영역에서 각각 폴리설파이드 결합 피크 및 디설파이드 결합 피크를 나타내며, 상기 폴리설파이드 결합 피크/디설파이드 결합 피크의 세기(intensity) 비율이 1.4 내지 1.8일 수 있다.
- [0076] 다만, 상기 9가지 조건들 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우 500회 충방전 사이클링 이후부터 전극 기재의 탈리 또는 전극 깨짐 현상이 발생하였고, 전고체 전지의 내구성이 급격하게 저하되었다. 또한 전고체 전지의 충방전 용량이 사이클 수가 증가함에 따라 현저하게 저하되었고, 500회 충방전 후 출력밀도 감소 비율이 약 40% 이상이었으며, 용량 유지율이 70% 미만으로 낮은 것을 알 수 있었다.
- [0077] 또한 본 발명은 상기 바인더 조성물 및 황화물계 고체전해질을 포함하는 고체전해질용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 고체전해질용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 고체전해질층을 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 고체전해질층의 제조방법을 제공한다.
- [0078] 상기 열처리하는 진공 또는 불활성 분위기 하에서 120 내지 180 °C의 온도, 바람직하게는 130 내지 170 °C의 온도, 가장 바람직하게는 진공 분위가 하에서 140 내지 160 °C의 온도로 10 내지 14 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0079] 또한 본 발명은 상기 바인더 조성물, 황화물계 고체전해질, 전극 활물질 및 도전재를 포함하는 전극용 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 전극용 슬러리 조성물을 기판 상에 캐스팅한 후 열처리하여 전고체 전지용 전극을 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0080] 상기 열처리하는 진공 또는 불활성 분위기 하에서 120 내지 180 °C의 온도, 바람직하게는 130 내지 170 °C의 온도, 가장 바람직하게는 진공 분위가 하에서 140 내지 160 °C의 온도로 10 내지 14 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0081] 상기 전고체 전지용 전극은 상기 전극 활물질 67 내지 79.5 중량%, 황화물계 고체전해질 20 내지 30 중량% 및 바인더 0.5 내지 3 중량%를 포함할 수 있다.
- [0082] 상기 전고체 전지용 전극은 3차원 네트워크 구조를 갖는 바인더를 혼합함으로써 적은 함량으로도 집전체 상에 전극 슬러리 도포가 가능하고, 성형성이 우수하며 전극 기재와의 탈리 및 전극 깨짐 현상을 방지하여 전극의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0083] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지용 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다. 상기 도 1을 참조하면, 유기용매에 고분자, 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 분산시켜 바인더 조성물을 제조한다. 그 다음 유기용매에 상기 바인더 조성물, 전극 활물질, 황화물계 고체전해질 및 도전재를 혼합하여 전극 슬러리를 제조한다. 이어서 기판 상에 상기 전극 슬러리를 캐스팅한 후 열처리하여 전고체 전지를 제조하는 과정을 개략적으로 보여준다.
- [0084] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0085] **실시예 1 내지 3 및 비교예 1**
- [0086] (1) 전고체 전지용 바인더의 제조
- [0087] 고분자로 부타디엔 고무(Butadiene rubber, BR), 황 공여체로 황(S), 가황촉진제로 2-메르캅토벤조티아졸(2-Mercaptobenzothiazole, MBT), 제1 활성제로 산화아연(ZnO), 제2 활성제로 스테아르산(Stearic acid)을 각각 준비하였다.
- [0088] 유기용매인 부틸 부티레이트(Butyl butyrate)에 고분자, 황 공여체, 가황 촉진제, 제1 활성제 및 제2 활성제를 하기 표 1과 같은 비율로 혼합하여 전고체 전지용 전고체 전지용 바인더 조성물을 제조하였다.

표 1

구분 (중량부)	고분자(BR)	황 공여체(S)	가황 촉진제(MBT)	제1 활성제 (ZnO)	제2 활성제 (Stearic acid)
실시예1	100	3	1	5	1
실시예2	100	2	2	5	1
실시예3	100	1	3	5	1
비교예1	100	-	-	-	-

[0089]

[0090]

(2) 전고체 전지용 전극의 제조

[0091]

유기용매인 부틸 부티레이트(Butyl butyrate)에 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물 1.5 중량%, 전극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 70 중량%, 고체전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 27.5 중량%, 도전제인 SuperC65 1 중량%를 혼합하여 전극 슬러리를 제조하였다. 그 다음 기판 상에 상기 전극 슬러리를 캐스팅한 후 진공 분위기 하에 150 °C의 온도에서 12시간 동안 열처리하여 전고체 전지용 전극을 제조하였다.

[0092]

실험예 1: 라만(Raman) 분석

[0093]

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물에 대해 탄소-황 결합 유무를 확인하기 위해 라만(Raman) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다. 이때, 상기 라만 분석은 514 nm의 Ar-ion laser를 이용하여 측정하였다.

[0094]

도 2는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물의 라만(Raman) 분석 결과 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 비교예 1과 비교하여 상기 실시예 1 내지 3에서만 탄소-황 결합을 나타내는 피크들이 검출되었다. 구체적으로 435 내지 445 cm^{-1} 에서 폴리설파이드 결합(polysulfidic bond)(R-Sx-R) 피크와 500 내지 510 cm^{-1} 에서 디설파이드 결합(disulfidic bond)(R-S-S-R) 피크가 검출된 것을 확인하였으며, 이를 통해 가황이 성공적으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

[0095]

실험예 2: XRD 분석

[0096]

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물에 대해 황화물계 고체전해질과의 혼합성을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0097]

도 3은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물에 황화물계 고체전해질을 혼합하여 제조된 황화물계 고체전해질층의 XRD 결과 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 경우 고체전해질 피크와 거의 동일한 것으로 보아 황화물계 고체전해질에 바인더를 혼합하여도 결정구조 상이 붕괴되지 않고 그대로 안정하게 유지되는 것을 확인하였다.

[0098]

실험예 3: 탄성력 및 인장강도 물성 평가

[0099]

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물에 대해 인장강도의 기계적 물성을 평가하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다. 상기 탄성력 및 인장강도는 Stress-strain curve를 이용하여 평가하였다.

[0100]

도 4는 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 전고체 전지용 바인더 조성물의 인장강도 시험 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 가황 전인 상기 비교예 1에 비해 가황 후 바인더의 탄성력과 인장강도 물성이 현저하게 향상된 것을 확인하였다. 상기 탄성력은 초기 기울기로 판단할 수 있으며, 기울기가 클수록 고탄성을 의미하였다. 또한 상기 실시예 1의 경우 높은 연성 특성으로 인해 가장 길게 늘어나는 것을 알 수 있었다.

[0101]

실험예 4: 충방전 성능 평가

[0102]

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 전고체 전지에 적용한 후 충방전 성능과 사이클수에 따른 전지의 율속 특성 및 수명 특성을 평가하였다. 그 결과는 도 5 내지 7에 나타내었다.

[0103]

도 5는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 초기 충방전 사이클 전압-

용량 평가 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 상기 비교예 1에 비해 방전 용량이 향상된 것을 확인하였다.

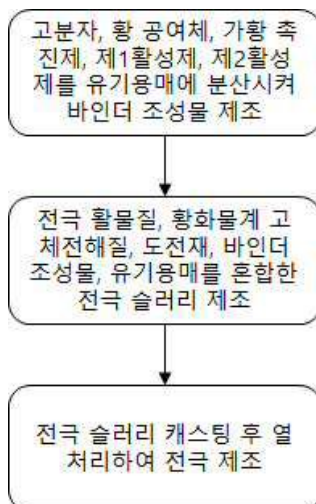
[0104] 도 6은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 충방전 사이클에 따른 율속 특성 평가 그래프이다. 상기 도 6을 참조하면, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 상기 비교예 1에 비해 과전압이 감소되어 율속 특성이 현저하게 향상된 것을 알 수 있었다.

[0105] 도 7은 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 전극을 포함한 전고체 전지의 충방전 사이클에 따른 수명 특성 평가 그래프이다. 상기 도 7을 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 100회 충방전 사이클 후 방전용량이 90 mAh/g 이하로 낮은 수준을 나타내었으나, 상기 실시예 1 내지 3의 경우 100회 사이클에도 방전용량이 120 mAh/g로 장시간 높게 유지되어 전지 성능이 향상되었음을 확인하였다. 특히 상기 실시예 2의 경우 가장 높은 방전용량으로 장시간 유지되는 것을 알 수 있었다.

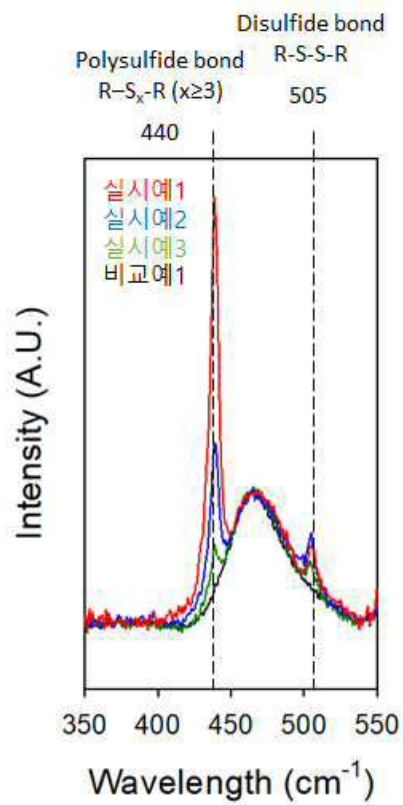
[0106] 이상과 같이, 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 전고체 전지용 바인더는 고분자 사슬을 황으로 가교시키는 가황 공정을 도입하여 3차원 네트워크 구조를 갖는 고분자를 형성함으로써 황화물계 고체 전해질의 손상을 최소화하는 동시에 전극 건조 시 기재와의 탈리 현상 및 전극 깨짐이 일어나지 않으며, 전지 구동 시 전극 내 활물질의 팽창 및 수축을 억제하거나 전극 내 물질들의 접촉을 유지시키는 수준의 물성을 가져 전지 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

도면

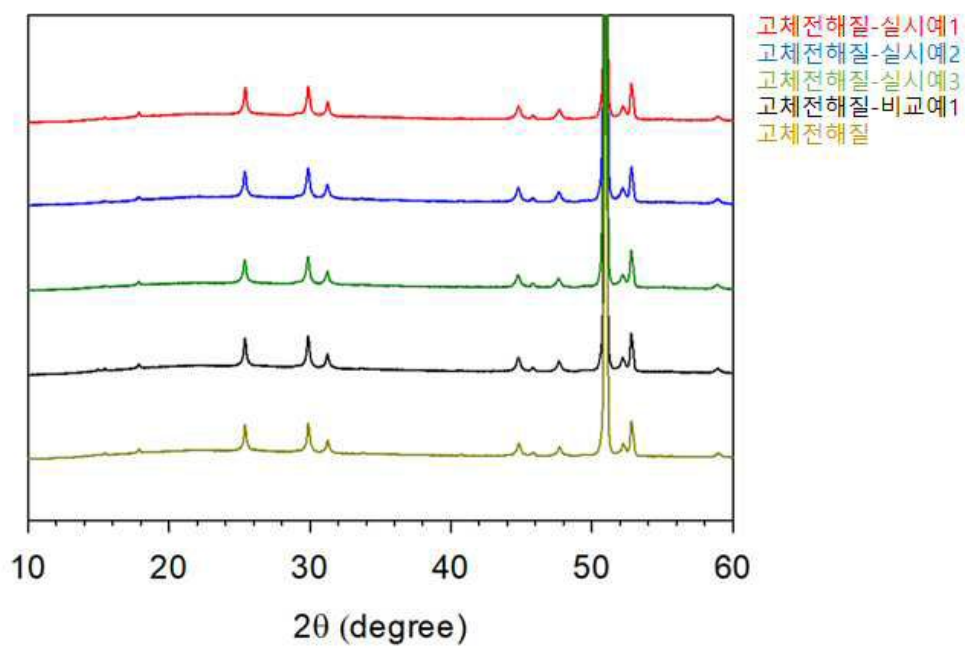
도면1



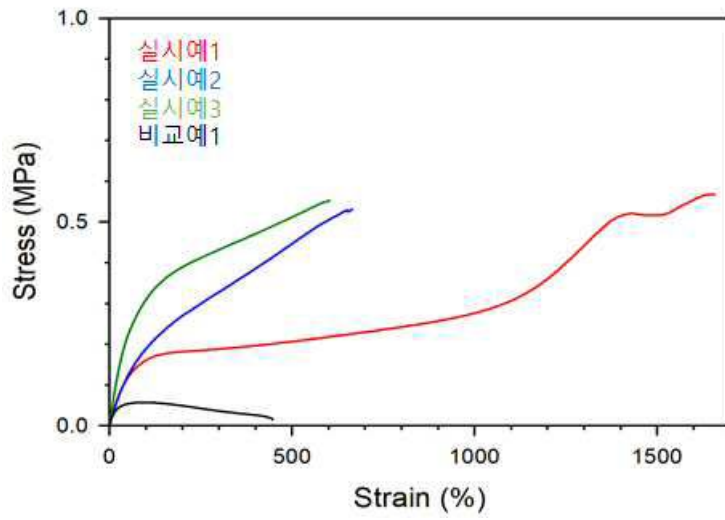
도면2



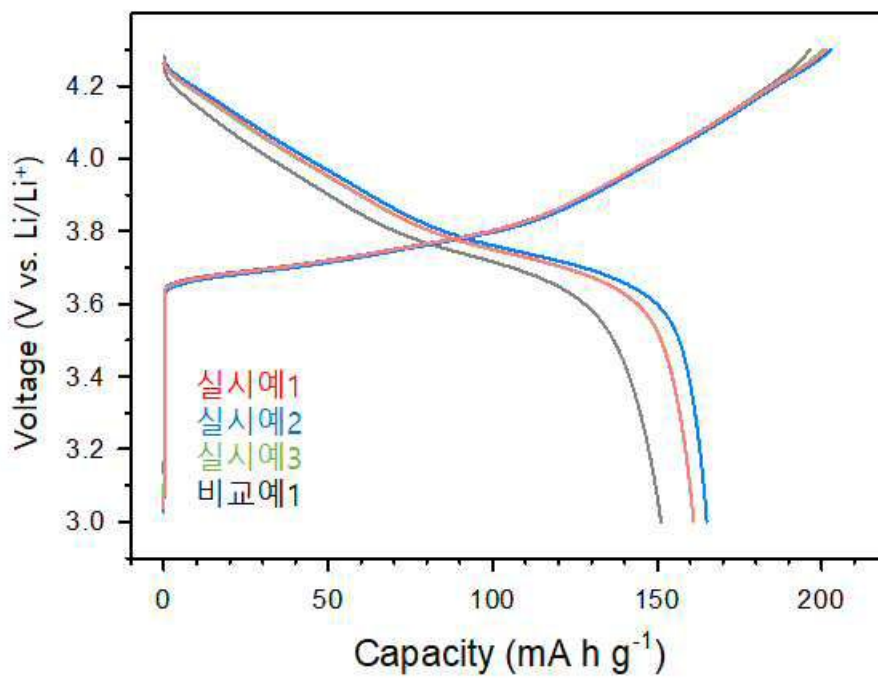
도면3



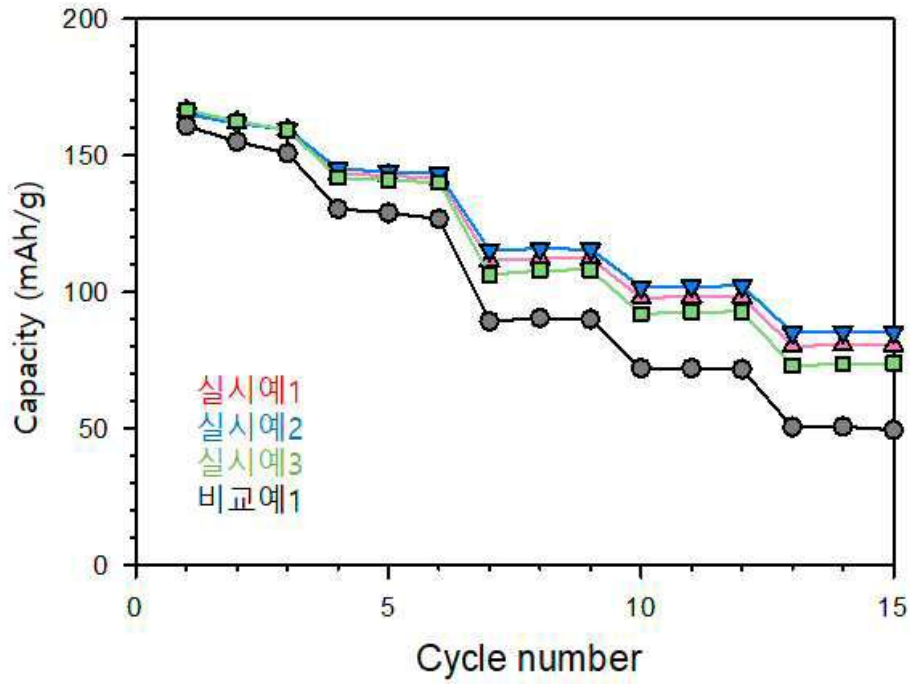
도면4



도면5



도면6



도면7

