



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년01월16일  
 (11) 등록번호 10-1352791  
 (24) 등록일자 2014년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/06 (2006.01)  
 H01M 10/0525 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0148965  
 (22) 출원일자 2012년12월18일  
 심사청구일자 2012년12월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2012150909 A  
 JP2003147514 A  
 KR1020100109891 A  
 KR1020120095987 A

(73) 특허권자  
 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단  
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
 현대자동차주식회사  
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)  
 (72) 발명자  
 손삼익  
 경기도 수원시 장안구 만석로159번길 31,102동  
 1104호 (정자동, 경남아너스빌)  
 박노정  
 경기도 수원시 영통구 봉영로1517번길 73, 926동  
 1302호 (영통동, 벽적골9단지아파트)  
 (74) 대리인  
 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

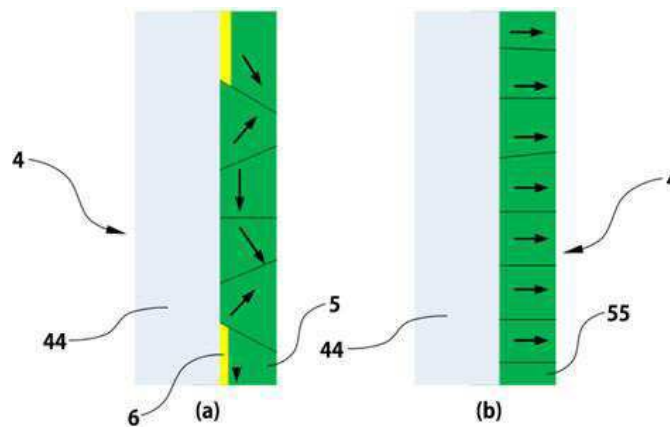
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬이온 이차전지에서 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조

**(57) 요약**

본 발명은 리튬이온 전지의 전해질로 적용되는 리튬화합물의 박막에 대한 이온전도 통로 구조에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 특정 리튬화합물 전해질의 표면에 형성되는 리튬 금속박막 표면에 리튬화합물을 배향성을 갖는 구조로 도포함으로써 계면저항을 줄여서 전지 성능을 개선하는 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조에 관한 것이다.

**대표도** - 도5



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에서, 상기 고체전해질은  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  로 구성되고, 상기 전해질 박막은 리튬 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  가 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 코팅된 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지에서의 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 배향성을 가지는 코팅된 구조는 전압을 걸어주는 방식에 의해 형성된 구조인 것을 특징으로 하는 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조.

**청구항 3**

음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 전해질 박막이 상기 청구항 1의 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조를 포함하는 리튬이온 이차전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬이온 전지의 전해질로 적용되는 리튬화합물의 박막에 대한 이온전도 통로 구조에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 특정 리튬화합물 전해질과 접하는 리튬 금속박막 표면에 리튬화합물을 배향성을 갖는 구조로도포함으로서 계면저항을 줄여서 전지 성능을 개선하는 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬 이온을 이용하는 이차전지는 리튬 이온이 음극과 양극에 위치에 있을 때의 화학적 에너지 차이를 전기에너지로 전환하여 사용하는 장치로서, 전자 전류가 흐르는 통로와 이온 전류가 흐르는 통로를 분리해야 한다.

[0003] 기존 기술에서는 이온 전류가 흐르는 통로, 즉 리튬 양이온은 전도가 되지만 전자전류가 흐르지 못하는 막을 구성하기 위하여 용매 속에 리튬 양이온과 그에 상반되는 음이온이 녹아 있는 액체 전해질을 사용하여 왔다. 즉, 액체 전해질은 리튬 이온은 쉽게 이동하고, 전자는 이동을 억제하는 전지 구성요소의 하나이다. 유기 용매를 사용하는 액체 전해질은 누수와 증발을 억제하기 위한 기밀 설계가 필요하고 이차전지 내부에서 단락이 발생하는 경우 화재 발생시 연료원이 되어, 이차전지의 안정성과 효율(이온전도도) 증대를 위하여 액체전해질을 대신할 고체이온 전도체 또는 젤 형태의 이온전도체로 치환하고자 하는 노력이 광범위하게 이루어지고 있다.

[0004] 이와 같이, 리튬 이온 배터리는 리튬이 양극과 음극에 위치했을 때의 화학에너지를 전기에너지로 변환하기 위해서, 전자 전류가 흐르는 회로와 전자는 흐를 수 없고 이온전류만 흐르는 전해질 부분으로 전류의 흐름을 분리해야 만하므로 기존의 대부분의 배터리는 액체전해질을 사용해 오고 있다. 그런데, 액체전해질은 이온전도도가 상온에서  $10^{-2}$  S/cm 정도로서 이온전도도가 높으나, 소자 내부에 유기 용매를 포함하는 액체를 함유 하고 있어 화학적/기계적 안정성에 많은 약점을 가지고 있다.

[0005] 이러한 액체전해질의 단점을 극복하기 위하여 젤 형태의 폴리머 전해질이 적용되고 있다. 그러나 폴리머 전해질의 경우에도 유기 용매를 함유하여 배터리 내부 단락 등의 문제가 발생하면 인화성 연료가 되어 배터리 안전성을 저해한다.

- [0006] 또한, 액체 및 폴리머 전해질의 약점들을 극복하기 위해서 인화성이 없는 고체전해질이 개발 되고 있는데, 대표적인 고체전해질인 LISiCon 과 Thio-LISiCon 의 일부 유도체들이 상온에서 액체전해질에 근접하는 이온전도도를 보인다는 보고가 있어왔으며, 이온 전고물성을 향상시키기 위해서 다양한 원소를 이용한 도핑 방법들이 시도 되었다. 즉, 고체전해질은 안정성이 높은 대신 이온전도도가 낮아서 이온전도도를 높이기 위해서 물질 구조에 외부 원소를 치환하거나 인위적으로 결함을 유도하는 등의 다양한 노력이 진행되고 있다. 최근에는 Ge이 도핑된  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  구조가 (LGPS로 명명됨) 상온에서 액체전해질의 이온전도도에 근접하는 것으로 발표 되었는데, 이 구조는 육면체형 격자의 c 축 방향으로 Li 이온이 부분적으로 채워진 1차원 전도 통로가 있는 구조로서, 고체전해질의 전도도가  $10^{-2} Scm^{-1}$  에 가깝고, 전기화학적 안정성이 있는 것으로 발표되었다(Kamaya et al. Nature Mat., 2011).
- [0007] 한편, 리튬이온 이차전지의 전해질 성능 향상과 관련하여, 여러 가지 특허문헌이 발표되었다.
- [0008] 일본공개특허 제2011-9130호에서는 전고체 리튬 이차전지와 관련하여 양극, 음극, 고체전해질의 열팽창율 차이에 의한 일체화 문제를 해결하기 위해 각 구성품의 결정방향을 제한한 구조가 제안되어 있고, 일본공개특허 제2011-150817(2010.1.19)에서는 전고체 전지와 관련하여 고체전해질 분말 층을 사이에 두고 양극과 음극을 양쪽에 배치한 전지 구조가 제안되어 있다.
- [0009] 또한, 일본공개특허 제2009-20687호에서는 이온 2차 전지의 제조 방법으로서, 고체전해질 성형 그린 바디와 양/음극 성형 그린 바디를 동시에 고온에서 굽는 공정을 채용한 기술이 제안되어 있고, 일본공개특허 제2010-282803호에서는 전고체 리튬이온 2차전지의 제조방법으로서, 전하로 대전시킨 고체전해질 분말을 반송 가스과 함께 내뿜어 고체전해질 층을 형성하는 제조 방법이 제안되어 있다.
- [0010] 그 외에도, 한국등록특허 제10-659049호에서는 무기계 고체전해질로서 유리질 고체전해질의 기본 조성과 첨가제 적용 조성에 관한 기술이, 일본공개특허 제2012-48973호에서는 황화물계 고체 전해질과 Iodine 도핑법이 제안되어 있고, 일본공개특허 제2008-21416호에서는 산화물 황화물 혼합 고체전해질 조성, 그리고 일본공개특허 제2005-228570호에서는  $Li_2S-P_2S_5$  조성의 고체전해질의 제조방법이 제안되어 있다.
- [0011] 그러나 이러한 종래의 특허 문헌은 소재 물성을 개선하기 위한 조성 최적화, 공정 최적화에 대한 내용과 전지 구조에 대한 내용으로 고체전해질에서의 주요한 문제인 계면 저항에 대한 근본적인 원인 접근이 부족하고 소재와 시스템을 통합적으로 고려하지 못하여 계면 저항 개선을 통한 전지 성능 향상에 한계가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 1. 일본공개특허 제2011-9130호
- (특허문헌 0002) 2. 일본공개특허 제2011-150817호
- (특허문헌 0003) 3. 일본공개특허 제2009-20687호
- (특허문헌 0004) 4. 일본공개특허 제2010-282803호
- (특허문헌 0005) 5. 한국등록특허 제10-659049호
- (특허문헌 0006) 6. 일본공개특허 제2012-48973호
- (특허문헌 0007) 7. 일본공개특허 제2008-21416호
- (특허문헌 0008) 8. 일본공개특허 제2005-228570호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 위와 같은 리튬이온 2차전지에 대한 성능 개선의 문제점을 해결하기 위해 오랫동안 연구한 결과, 고체전해질의

이온 전도 메커니즘을 규명하고 시스템 내에서 이온 전달 저항을 최소화하기 위해 물질의 배향성을 제어할 필요성을 확인하였다. 이에 전해질을 구성하는 리튬화합물을  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질로 구성하고 기존의 시도처럼 외부 새로운 원자가 도핑된 구조가 아니라 리튬화합물 전해질 박막으로 도입되는 리튬금속 박막에 리튬화합물을 배향성을 가지도록 코팅하여 1차원 이온전도 통로가 잘 보전된 소자 구조 또는 계면 구조로 구성하면 전지 성능이 크게 개선된다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0014] 따라서 본 발명은 리튬이온 이차전지에서 리튬화합물 고체전해질 박막으로 도입되는 리튬금속 박막에 리튬화합물을 배향성을 가지도록 코팅한 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조를 제공하는데 목적이 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 리튬화합물 고체전해질 박막에 배향성을 주어 이온전도 통로 보호 구조가 적용되어 전지 성능이 개선된 리튬이온 이차전지를 제공하는데 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 상기와 같은 과제해결을 위하여, 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에서, 상기 고체전해질은  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  로 구성되고, 상기 전해질 박막은 리튬 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  가 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 코팅된 구조로 이루어진 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조를 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 전해질 박막이 상기와 같은 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조를 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 리튬이온 이차전지에서의 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조는 종래와는 달리 전해질 박막의 리튬 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  가 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 코팅된 구조로 이루어져 있어서, 이온통로의 바람직한 구조를 형성하여 리튬 음극과  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  물질 내에서 Li 이온이 효과적으로 전달되어 계면 저항을 줄일 수 있으므로 전해질 저항, 전극 저항, 전극/전해질 계면 저항 중에서 전극/전해질 계면 저항을 줄여 인해 전지 성능을 크게 향상시키는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  구조에서 Li 이온의 전달 경로를 보여주는 개념도로서, (a)는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  의 일반적 집합 구조이고, (b)는 각 단위구조에서의 Li 이온 전달 통로의 구조적 특징을 개념적으로 나타낸 것이다.

도 2는 Perdew-Burke-Ernzerhof functional Functional 을 사용하여 얻은 Density Function Theory 계산 결과, Li 이온의 이동장벽(migration barrier)인 전해질 막의 단위경로(path coordinate)당 이동에너지 측정 결과를 보여주는 그래프이다.

도 3은 고체전해질을 적용한 리튬이온 이차전지 구조로서, 음극과 양극 사이에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질이 배치된 리튬이온 이차전지 구조도이다.

도 4는 고체전해질을 적용한 리튬이온 이차전지 구조에서 양극 활물질과 고체전해질 계면, 음극 활물질과 고체전해질 계면을 배향성을 가진  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질 박막을 배치한 리튬이온 이차전지 구조도이다.

도 5는 도 4의 활물질과 고체전해질의 계면을 확대한 구조로,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질 박막을 삽입한 구조이다. (a)는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층이 배향성이 없이 도포된 구조이고, (b)의 경우는 본 발명에 따라  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층이 배향성을 가지도록 형성된 구조를 보여준다.

도 6은 전극 구조에 대한 활물질-전해질에 대한 계면 회로 모델의 구성도이다. 본 회로도에는 전지 작동 중의 전

지 구성품의 저항 분석에 사용되는 모델이 되기도한다.

도 7은 본 발명의 실험에 1에서의 임피던스 Fitting에 의한 임피던스 분석결과를 실시예와 비교예에 대한 전지에서 계면저항을 측정치를 비교한 그래프이다. 도표의 화살표는 도 6의 회로도를 이용하여 임피던스를 분석한 결과 확인된 계면저항 성분을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0021] 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에서, 상기 고체전해질은 리튬 이온전도성을 띄는 물질로 LISICon, thio-LISICon, Perovskitite, Garnet 등의 보고된 고체전해질을 사용할 수 있다. 활물질과 상기 고체전해질 사이의  $Li_3PS_4$  박막을 배치하고 이 전해질 박막은  $Li_3PS_4$  내에서의 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 코팅된 구조에 관한 것이다.
- [0022] 이러한 본 발명은 소자 제작 시  $Li_3PS_4$  계열의 고체전해질의 계면이 음극과 양극 표면과 접하는 부분에서 리튬 박막의 계면에 Li 이온이 과량 도포 되게 함으로써 1차원 리튬 이온 전도 통로가 막히지 않게 하는 기술이다.
- [0023] 일반적으로, LGPS 구조는 Li 이온이 부분적으로 점유 (69%와 64%)하고 있어 리튬 이온 전달이 용이한 1차원 전도 통로가 존재한다.  $Li_3PS_4$  도 b축 방향으로 1차원 전도 통로가 존재하며, Li 이온이 부분적으로 점유(68%, 28%)하고 있으며, 부분적으로 점유된 위치들 간의 Li 이온의 확산 장벽 에너지는 0.1 eV 이하 이다. 실제의 소자 제작 단계에서 이러한 1차원적인 Li 이온의 전도통로를 유지시켜 주는 것이 리튬 이온 전달을 최적화하는 핵심 기술 요소이며, 이온 반경이 다른 외부 원자의 도핑 등은 이 같은 현상을 유지시켜주는 기술인데, 본 발명은 이러한 기술적 원리에서 리튬이온 통로의 이온 이동 조건을 최적화시킨 구조이다.
- [0024] 리튬 이온의 이동을 기반으로하는 이차전지의 요소기술로서 이온전도 막의 제작에 관련된 기술에서 고체전해질로 사용되는 Lithium -Tetrathiosphosphate ( $Li_3PS_4$ ) 고체 구조는 우수한 고체형 Li 이온 전도 물질로 다양한 도핑 방법이 개발되어져 왔는데, 특히 결정 구조의 b 축 방향으로 Li 이온이 부분적으로 채워져 있는 1차원 전도 통로가 존재 한다. 만약 이러한 Li이 부분적으로 채워져 있는 1차원 전도 통로를 효과적으로 이용 할 수 있다면, 추가적인 외부 이온 도핑 등의 노력이 없이도 우수한 Li 이온 전도 막을 구현 할 수 있게 되는 것이다.
- [0025] 따라서 본 발명에서는 Thio-LISICon 계열의  $Li_3PS_4$  를 이용한 전지에서 이온전도향상을 위해 물질 내의 우선적인 1차원 이온전도 통로를 유지하기 위하여, 종래 기술에서 시도한 새로운 원자가 도핑된 구조를 구현하는 것이 아니라 소재의 이온전달 통로가 전지 구조에서도 잘 작동하도록 1차원 이온전도 통로가 잘 보존된 배향성을 가지는 계면 구조를 새로이 구성한 것에 특징을 두고 있다.
- [0026] 본 발명에서는  $Li_3PS_4$  구조에서 Li 이온의 전달 경로를 확인하기 위해 Li 이온이 전파될 수 있는 경로 별로 Li 이온 전파에 따르는 에너지 장벽을 계산 과학을 통하여 확인하였으며 그 중에서 가장 에너지 장벽이 낮은 통로의 경로는 도 1과 같은 구조적 특성을 가진다는 사실을 밝혀내었다. 즉,  $Li_3PS_4$  구조에서 Li 이온의 전달 경로는 도 1(a)의  $Li_3PS_4$  의 일반적 집합 구조에서 각 단위구조는 도 1(b)와 같은 Li 이온 전달 통로를 가지고 있는 것이다.
- [0027] 이와 관련하여 Perdew-Burke-Ernzerhof functional Functional 을 사용하여 얻은 Density Function Theory 계산 결과는 도 2와 같다. 도 2의 그래프를 통해 알 수 있듯이, 부분적으로 점유하고 있는 Li 이온의 이동장벽 (migration barrier)인 전해질 막의 단위경로(path coordinate)당 이동에너지는 0.1 eV 이하로 매우 작다. 그러므로 1차원 집합구조인 체인 선상에서의 부분적으로 점유된 Li 이온은 외부의 작용 없이도 쉽게 b축 방향, 즉 이온 전달방향인 <010> 방향으로 chain 선상을 따라 움직일 수 있다.
- [0028] 이러한 본 발명에 따른 이론적 배경에 근거할 때,  $Li_3PS_4$ 를 적용한 전지에서 Li 이온의 이동을 최대화하기 위해서는  $Li_3PS_4$  의 배향성을 제어할 필요가 있다. 왜냐하면, 리튬 음극과  $Li_3PS_4$ 이 특정한 배향성을 가지지 않는 경우 국부적인 Li 이온 리치페이스(Rich Phase)가 형성되고 Li 이온의 이동도 차이가 발생하여 전체적으로 계면 저항을 증가시키기 때문이다. 그러므로 리튬 음극과  $Li_3PS_4$ 의 리튬이온 이동경로(010) 면이 접하도록  $Li_3PS_4$ 를 리튬이온의 이동방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 성장시키는 경우 리튬 음극과  $Li_3PS_4$  물질 내에서 Li

이온이 효과적으로 전달되어 계면 저항을 줄일 수 있게 되는 것이다.

- [0029] 이와 같이, 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에서, 상기 고체전해질을  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  로 구성하고 그 전해질 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  가 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록 코팅된 구조를 가진다.
- [0030] 이러한 본 발명의 전극 구조를 좀더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 전형적인  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 를 전해질로 적용한 전고체전지 구조에서  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 의 b 축 방향이 리튬이온 전지의 음극(1)에서 양극(2)으로 향하도록 설치된 리튬이온 전지는 도 3과 같다. 여기서는 음극(1)과 양극(2) 사이에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질(3)이 배치된 구조를 보여주고 있다.
- [0032] 도 3의 전극 구조에서  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질(3)과 인접하는 음극(1)과 양극(2)의 각 사이에는 각각 리튬 박막의 전해질 막(4)이 배치되는데 그 구조는 도 4와 같다. 도 4에서는 고체전해질의 양측에 전해질 막(리튬 박막)이 형성된 구조를 가지는데, 본 발명에서는 이러한 각각의 전해질 막(4)의 계면 각 한쪽 면에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  로 추가의 Li 가 과량 도포된 구조를 가진다.
- [0033] 이렇게 Li 박막(4)의 계면에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(5)이 추가 도포된 구조는 도 5에 나타내었다.
- [0034] 도 5(a)에서는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(5)이 추가 도포되어 있지만, 배향성이 없이 도포된 구조이고 그 계면에 Li 이온 리치페이스(Rich Phase)(6)가 형성된 구조를 보여주고 있다. 도 5(a)에서는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(5)은 배향성이 없고, 그 도포층에서 리튬 이온전달 속도의 차이로 인해 일부 계면에 Li 이온 리치페이스(Rich Phase)(6)가 형성되는데, 이러한  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(5)에 Li 이온 리치페이스(Rich Phase)(6)가 형성된 부분과 그렇지 않은 부분의 이온 전달 특성 차이로 인해 국부적인 저항이 상승하게되고 이로 인해 전지 전체의 반응 속도가 저하되는 문제가 있다.
- [0035] 그러나, 도 5(b)의 경우는 본 발명에 따라 리튬박막(44)에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(55)이 배향성을 가지도록 형성된 구조를 보여준다. 도 5(b)에서는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(55)이 배향성을 가지며 형성된 구조이므로 Li 이온 리치페이스(Rich Phase)가 형성될 공간이 없이 일정한 계면을 가지므로  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(55)의 전면에 걸쳐 동일한 이온 이동도를 나타내게 된다.
- [0036] 이러한 본 발명의 도 5(b)의 배향성을 가지는 구조는 리튬 박막(44)에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층(55)을 형성할 때 전압을 걸어주는 방법으로 배향성을 가지도록 한다. 예컨대 통상의 리튬 박막에 스프터링 방법으로  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  분말을 스프터하여 도포층을 형성하는 과정에서 박막의 양측에 200-400 Volt 범위의 전압을 걸어주면서 스프터링을 실시하면 용이하게 배향성을 가지는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층이 형성된다.
- [0037] 상기한 바와 같이, 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에서, 고체전해질을  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  로 구성하고 그 전해질 박막인 리튬 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  가 리튬이온 이동 방향과 동일한 방향으로 배향성을 가지도록  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  코팅 시에 전압을 걸어주면서 코팅시켜서  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층이 형성된 전해질 박막을 구성하고, 이를 전지 구성의 전해질 박막으로 적용함으로써, 종래의 전지에 비해 성능이 우수한 바람직한 성능의 리튬이온 이차전지로 제조할 수 있다.
- [0038] 이렇게 제조된 본 발명의 전극 구조에 대한 활물질-전해질에 대한 계면 회로 모델은 도 6에 도시한 바와 같다. 이러한 도 6의 회로모델에서 계면에 배향성을 부여한 본 발명의 전극 구조는 배향성이 없는 경우에 비해 리튬이온 통로를 바람직한 형태로 유지하고 그 통로를 보호하는 구조로 형성되어 있기 때문에 이온 이동이 원활하게 유지되어 계면저항이 크게 낮아지므로 전지 성능이 크게 향상되는 것이다.
- [0039] 따라서 본 발명은 음극과 양극 사이에 고체전해질이 배치되고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지에 있어서, 상기 전해질 박막이 상기와 같이 배향성을 가지도록 구성된 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 경로 보호 구조를 가지는 리튬이온 이차전지를 포함한다.
- [0040] 이와 같이, 본 발명에 따른 전극 구조는 활물질과 고체전해질 사이의 리튬 이온 전달 저항을 개선하기 위해 고체전해질에서의 리튬 이온 전달 메커니즘을 분석하고 전해질 막의 배향성을 제어함으로써, 리튬이온 이차전지의

임피던스 분석 결과 전해질의 배향성을 제어한 전지 구조의 경우 배향성 없는 전극 구조에 비해 계면 저항이 개선됨을 확인 할 수 있다.

[0041] 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0042] 실시예

[0043] 음극과 양극 사이에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  고체전해질을 배치하고 상기 고체전해질과 음극 및 양극 사이에 각각 Li 박막(호일)으로 전해질 박막이 배치된 리튬이온 이차전지를 구성하되, 전해질 박막인 리튬박막의 제조는 200 um 두께의 Li 호일에 진공, Ar 분위기, 200-400 V bias 조건에서 Li 박막 일측면에 배향성을 가지는  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층을 형성시켜 제조하고, 이를 상기 전해질 박막으로 적용하여 리튬이온 이차전지를 제조하였다.

[0044] 비교예

[0045] 상기 실시예와 동일하게 실시하되 전해질 박막으로 적용되는 Li 박막에  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층을 형성시키는 과정에서 전압을 걸어주는 것을 시행하지 아니하고 동일 조건으로 스프터링하여  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층을 형성하고 전지 제작에 적용하였다.

[0046] 실험예 1

[0047] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 각 리튬이온 이차전지를 교류 주파수 1MHz~0.1Hz 영역에서 전압 10mV를 가하면서 전지의 임피던스를 측정하고 도 6에 기술한 등가 회로를 이용하여 Fitting에 의하여 계면저항을 측정 비교하였다. 이러한 임피던스 분석결과는 도 7에 비교그래프로 나타내었다. 도 7에 나타난 분석 결과를 보면, 배향성 제어막을 가지는 경우(실시예)가 무배향성 막을 적용한 경우(비교예)에 비해 계면저항이 월등히 개선된 결과를 보여주고 있다.

[0048] 실험예 2

[0049] 상기 실시예와 비교예에 따른 리튬이온 이차 전지에 대한 성능 확인을 위해 실험예 1과는 별도로 동일 조건에서 충/방전 평가, 수명 특성 등의 물성을 비교 실험하였다. 이때 실험 방법은 각각 정전류방식으로 1/20 C조건으로 시행하였다.

[0050] 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

[0051]

측정항목	실시예	비교예
1차 방전량 (mAh/g <sub>s</sub> )	800	700
수명 특성 (수명 평가 후 잔존 용량/초기 용량)	60% after 40회	45% after 40회

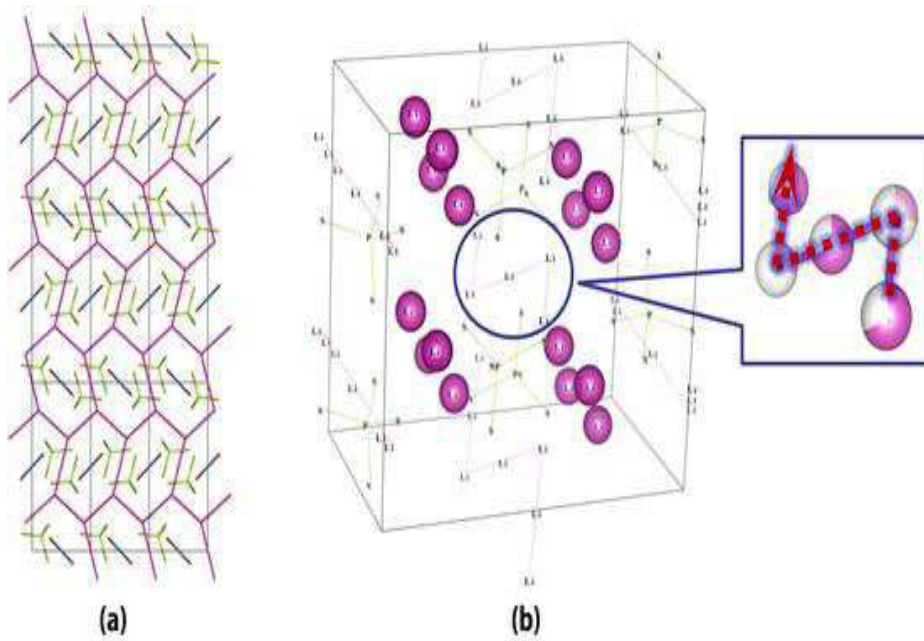
[0052] 상기 표 1에서와 같이, 전해질 막으로 배향성 제어막을 적용한 실시예의 경우 무배향성 막을 적용한 비교예에 비해 1차 방전량, 수명 특성 등의 물성에서 10% 이상의 향상된 결과를 나타내었다 이는 초기 내부 저항에 의한 이온 전달 억제가 일부 해소되고, 수명 진행에 따라 계면 막힘 현상이 억제된 것으로 판단되고, 본 발명에 따른 리튬화합물 전해질 박막의 이온전도 통로 보호 구조를 가지는 전지가 우수한 전지 성능을 나타낸다는 것이 확인되었다.

**부호의 설명**

- [0053]
- 1 - 음극
  - 2 - 양극
  - 3 - 고체 전해질
  - 4 - 전해질 막
  - 44 - 리튬박막
  - 5, 55 -  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  도포층
  - 6 -  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  리치페이스

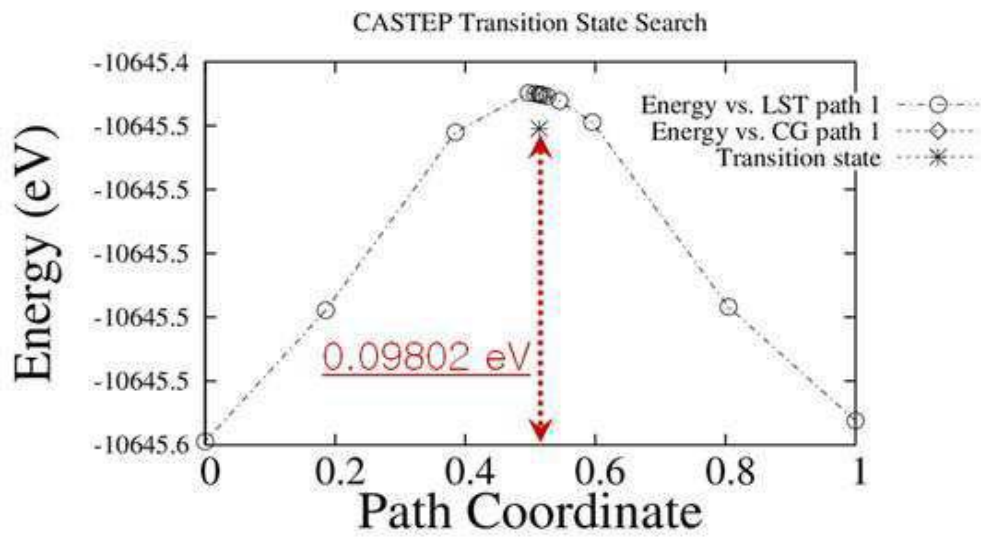
**도면**

**도면1**

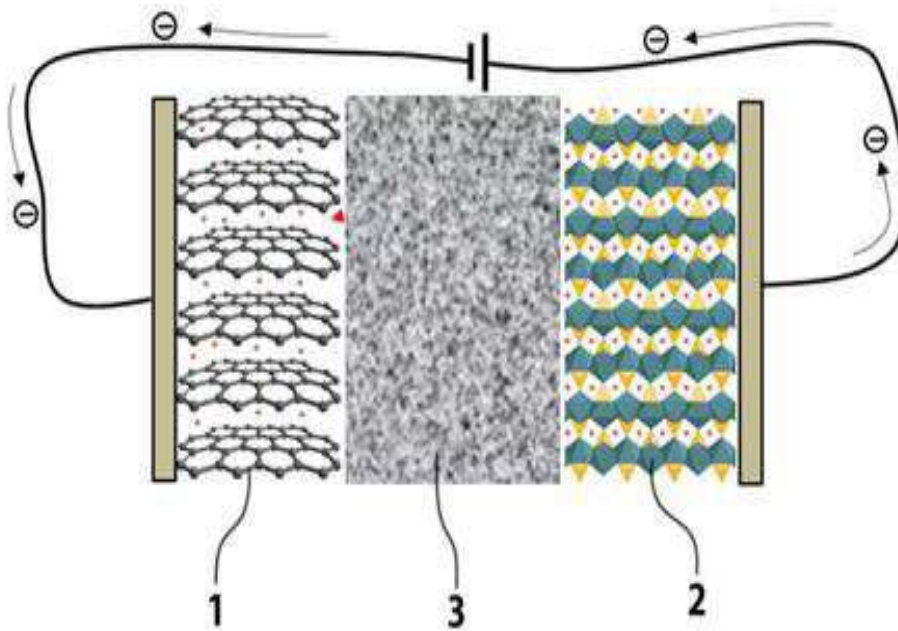




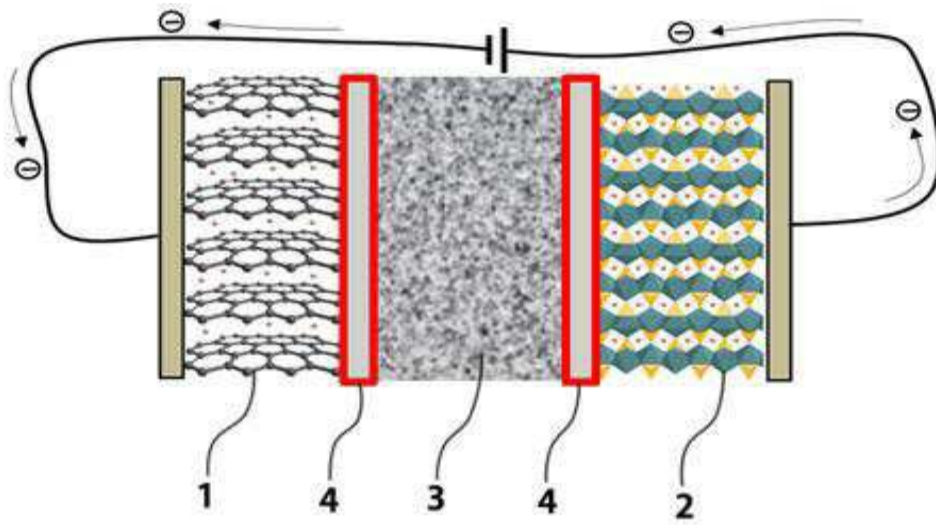
도면2



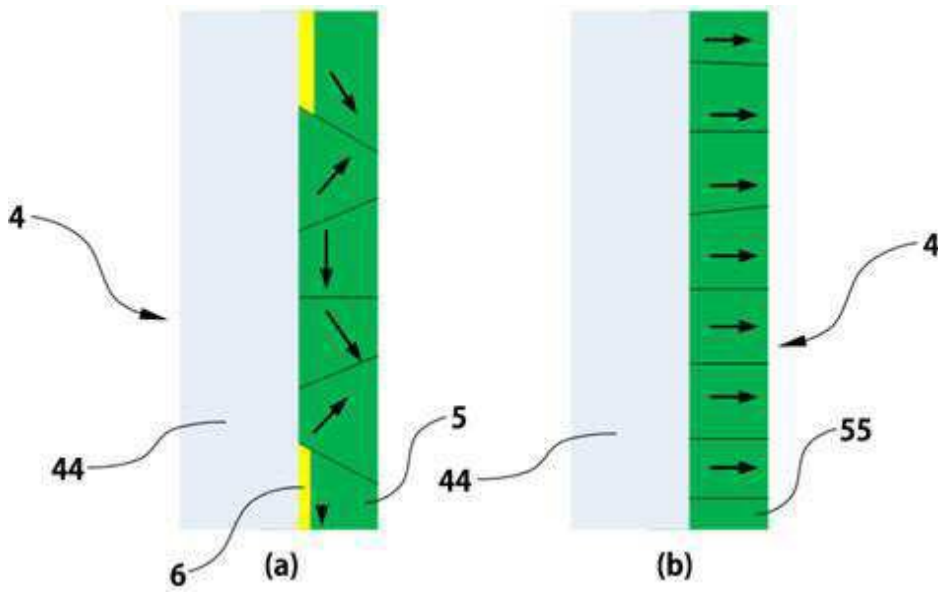
도면3



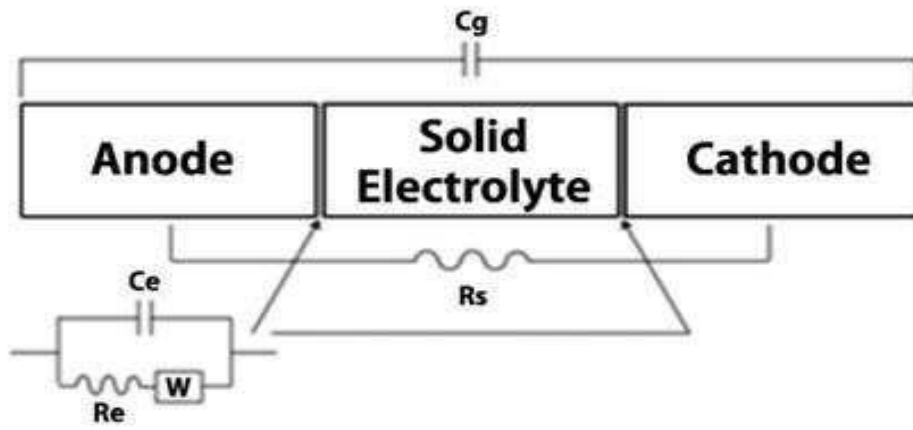
도면4



도면5



도면6



도면7

