(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0044166
(43) 공개일자 2018년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 10/0585* (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
*H01M 10/0562* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 10/0585* (2013.01)
*H01M 10/0525* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0137932
(22) 출원일자 2016년10월21일
심사청구일자 2016년10월21일

(71) 출원인
**창원대학교 산학협력단**
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
**임형태**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동 1708호(반림동, 트리비앙아파트)
**진주성**
부산광역시 해운대구 해운대로469번길 190, 102동 101호(우동, 센텀현대아파트)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**김정수**

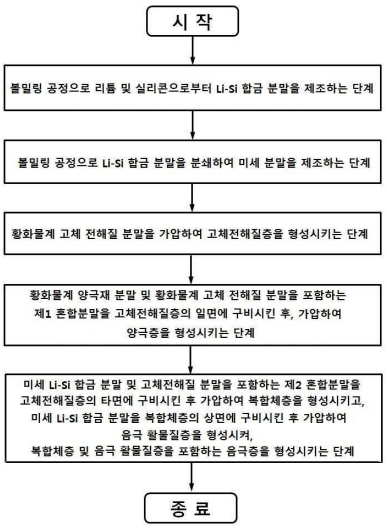
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **계면특성이 향상된 전고체 전지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 전고체 전지**

## (57) 요 약

본 발명에 따른 계면특성이 향상된 전고체 전지의 제조방법에 따르면, 전극활물질을 이차밀링을 통해 미세화시켜, 10 내지 30 $m^2/g$의 입자평균 비표면적을 갖는 미세 전극활물질을 제조하고, 제조한 미세 전극활물질을 이용하여 복합체층 및 전극활물질층의 경사구조를 갖는 음극을 형성시킴에 따라, 복합체층과 고체전해질층 간에 이온의 이동 및 전극활물질층과 집전층 간에 전자의 이동이 원활히 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 전극과 전해질 간의 계면면적을 보다 넓히게 되어 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있어 우수한 전기·화학적 성능을 갖는 전고체 전지를 제조할 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***H01M 10/0562*** (2013.01)
*H01M 2300/0068* (2013.01)
*H01M 2300/0094* (2013.01)
*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자
**박혜원**
경상남도 창원시 성산구 대정로 142, 109동 907호
(대방동, 대방대동아파트)

**최한울**
경상남도 창원시 의창구 천주로 33, 105동 1103호
(동정동, 동정동흥한웰가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A1A1A05001187
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단
연구사업명 일반연구자지원사업-신진연구
연구과제명 전해질 내부 기준전극을 이용한 전고체 리튬이차전지 성능 및 안정성 분석 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

(a) 볼밀링(ball milling) 공정으로 리튬(Li) 및 실리콘(Si)으로부터 Li-Si 합금 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)의 볼밀링 공정에서 사용한 볼 보다 직경이 작은 볼을 이용한 볼밀링 공정으로 상기 Li-Si 합금 분말을 분쇄하여 미세 분말을 제조하는 단계;

(c) 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계;

(d) 황화물계 양극재 분말 및 상기 황화물계 고체전해질 분말을 포함하는 제1 혼합분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성시키는 단계; 및

(e) 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말 및 상기 고체전해질 분말을 포함하는 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 복합체층을 형성시키고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말을 상기 복합체층의 상면에 구비시킨 후 가압하여 음극활물질층을 형성시켜, 복합체층 및 음극활물질층을 포함하는 음극층을 형성시키는 단계를 포함하는 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서는, 직경 3 내지 7㎜의 지르코니아 볼(ball) 및 직경 8 내지 12㎜의 지르코니아 볼을 이용해 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 직경 1 내지 2㎜의 지르코니아 볼을 이용해 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서는, 200 내지 500 rpm으로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 600 내지 800 rpm으로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서는, 볼에 대한 리튬(Li) 분말 및 실리콘(Si) 분말을 100 : 1 내지 120 : 1의 무게비로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 볼에 대한 합금 분말을 10 : 1 내지 30 : 1의 무게비로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 제조한 합금 분말은 입자평균 비표면적(specific surface area)이 1 내지 10 $m^2$/g이고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 분말은 입자평균 비표면적이 20 내지 30 $m^2$/g인 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Li-Si 합금은 $Li_{22}Si_5$를 포함하고, 상기 황화물계 고체전해질 분말은 $Li_2S$-$P_2S_5$를 포함하며, 상기 황화물계

양극재 분말은 $TiS_2$를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 제1 혼합분말은 상기 $TiS_2$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$를 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 제2 혼합분말은 상기 $Li_{22}Si_5$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$을 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지 제조방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

양극의 상부 및 음극의 하부에는 집전체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 전극과 전해질의 계면특성이 향상되어 우수한 전기·화학적 성능을 갖는 전고체 전지를 제조하는 방법과 이에 의해 제조된 전고체 전지에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 최근, 리튬이차전지는 상기와 같은 특성으로 인해 스마트 폰(smart phone), 넷북(net book) 등의 휴대용 모바일 장치에 전원을 공급하는 전지로 사용될 뿐만 아니라, 하이브리드 자동차(hybrid vehicle) 등에 에너지를 공급하기 위한 에너지 공급부재로 활용되고 있다. 상기한 리튬이차전지는 양극과 음극에서 일어나는 산화·환원 반응을 통해 지속적인 에너지의 저장과 사용이 가능한 전지로, 다른 전지에 비해 에너지 밀도와 출력이 높아 에너지 전환 효율이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0003] 하지만, 현재 상용화 되어있는 리튬이차전지는 액체 전해질을 포함하여 지속적인 사용 시 배터리에 변형이 발생하며, 발화원이 있을 경우에 쉽게 불이 붙은 성질이 있고 전지 내에서 부반응 발생 시 가스가 발생하여 전지의 성능 및 안정성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.

[0004] 상기한 문제점을 해결하기 위해서, 종래에는 이온을 이동시킬 수 있는 고체 상의 고체전해질을 도입하여 폭발과 발화의 위험이 낮아 안정하게 사용될 수 있는 전고체 리튬이온전지에 관한 기술내용이 개시된 바 있다.

[0005] 일례로, 종래 특허문헌 1(제10-2012-0039447호)은 '고체전해질, 상기 고체전해질을 포함하는 리튬 이차 전지, 상기 고체전해질용 입자의 제조방법 및 고체전해질용 입자'에 관한 것으로, 진밀도가 2.20 내지 2.50 $g/cm^2$인 $Li_{(1+x)}Ti_{(2-x)}Al_x(PO_4)_3(0\leq x\leq 1)$ 입자를 포함하는 고체전해질과 상기 고체전해질을 포함하는 리튬이차전지에 관한 기술내용이 개시된 바 있다.

[0006] 또 다른 예로, 종래 특허문헌 2(제10-1462125호)는 '전고체 리튬 전지'에 관한 것으로, 전해질로서 황화물계 고체전해질을 사용하고, 정극 활물질로서 리튬과 산화 환원쌍으로서 작용하는 금속 원소, 전자 절연성의 산화물을 형성하는 금속 원소를 함유하는 산화물을 사용하며, 또한 황화물 고체전해질에 접촉하는 정극 활물질의 표면에 있어서의 전자 절연성 산화물을 형성하는 금속 원소를 고농도로 한 전고체 리튬 전지에 관한 기술내용이 개시된 바 있다.

[0007] 하지만, 상기 문헌들에 개시된 전고체 리튬전지는, 전고체 전지의 특성상 전극과 전해질의 접촉계면에서만 전기화학반응이 발생하게 되는데, 고체전해질을 사용함에 따라, 전극 및 전해질 간의 계면면적이 작아 전기·화학적 반응성이 떨어지는 문제로 인해 성능이 액체 전해질보다 현저히 낮다는 한계가 있어 중·대형화가 필요한 제품군에 도입되기 힘들다는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 상기한 바와 같은 한계를 극복할 수 있도록, 우수한 전기·화학적 특성을 갖는 전고체 전지에 관한 연구가 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2012-0039447호 (공개일 : 2012.04.25)

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1462125호 (등록일 : 2014.11.10)

(특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2015-0069523호 (공개일 : 2015.06.23)

(특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1324729호 (등록일 : 2013.10.28)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 전극과 전해질간의 계면특성의 문제로 인해 성능 저하를 나타내는 종래의 전고체 이차전지가 갖는 단점을 극복하고자, 음극과 전해질간의 계면특성을 개선시켜 향상된 성능을 나타내는 전고체 전지를 제조할 수 있는 방법에 관한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은, (a) 볼밀링(ball milling) 공정으로 리튬(Li) 및 실리콘(Si)으로부터 Li-Si 합금 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)의 볼밀링 공정에서 사용한 볼 보다 직경이 작은 볼을 이용한 볼밀링 공정으로 상기 Li-Si 합금 분말을 분쇄하여 미세 분말을 제조하는 단계; (c) 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계; (d) 황화물계 양극재 분말 및 상기 황화물계 고체전해질 분말을 포함하는 제1 혼합분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성시키는 단계; 및 (e) 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말 및 상기 고체전해질 분말을 포함하는 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 복합체층을 형성시키고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말을 상기 복합체층의 상면에 구비시킨 후 가압하여 음극활물질층을 형성시켜, 복합체층 및 음극활물질층을 포함하는 음극층을 형성시키는 단계를 포함하는 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 상기 단계 (a)에서는, 직경 3 내지 7㎜의 지르코니아 볼(ball) 및 직경 8 내지 12㎜의 지르코니아 볼을 이용해 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 직경 1 내지 2㎜의 지르코니아 볼을 이용해 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 상기 단계 (a)에서는, 200 내지 500 rpm으로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 600 내지 800 rpm으로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 상기 단계 (a)에서는, 볼에 대한 리튬(Li) 분말 및 실리콘(Si) 분말을 100 : 1 내지 120 : 1의 무게비로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 제조하고, 상기 단계(b)에서는 볼에 대한 합금 분말을 10 : 1 내지 30 : 1의 무게비로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 미세 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 단계 (a)에서 제조한 합금 분말은 입자평균 비표면적(specific surface area)이 1 내지 10 $m^2$/g이고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 분말은 입자평균 비표면적이 20 내지 30 $m^2$/g인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 Li-Si 합금은 $Li_{22}Si_5$를 포함하고, 상기 황화물계 고체전해질 분말은 $Li_2S$-$P_2S_5$를 포함하며, 상기 황화물계 양극재 분말은 $TiS_2$를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 제1 혼합분말은 상기 $TiS_2$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$를 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 제2 혼합분말은 상기 $Li_{22}Si_5$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$을 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기에 기재된 방법에 의해 제조된 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0020] 또한, 상기 전고체 전지는 양극의 상부 및 음극의 하부에 집전체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.

## 발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 계면특성이 향상된 전고체 전지의 제조방법에 따르면, 음극활물질을 이차밀링을 통해 미세화시켜, 10 내지 30 $m^2/g$의 입자평균 비표면적을 갖는 미세 전극활물질을 제조하고, 제조한 미세 전극활물질을 이용하여 복합체층 및 전극활물질층의 경사구조를 갖는 음극을 형성시킴에 따라, 복합체층과 고체전해질층 간에 이온의 이동 및 전극활물질층과 집전층 간에 전자의 이동이 원활히 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 전극과 전해질 간의 계면면적을 보다 넓히게 되어 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있어 우수한 전기·화학적 성능을 갖는 전고체 전지를 제조할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지의 제조방법을 나타낸 공정이다.

도 2는 (a) 실시예, (b) 비교예 1 및 (c) 비교예 2에 따른 방법에 의해 제조된 전고체 전지의 구조를 모식적으로 나타낸 구조도이다.

도 3은 (a) 실시예, (b) 비교예 1 및 (c) 비교예 2에 따른 방법에 의해 제조된 전고체 전지의 내부 입자 분포를 나타낸 개념도이다.

도 4는 실시예에 따른 방법에 의해 2차 밀링(secondary milling) 전·후의 합금 분말의 비표면적을 나타낸 그래프이다.

도 5는 400 μA의 전류를 1회 이상 인가하였을 때, (a) 실시예, (b) 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해 제조된 전고체 전지의 충방전 특성을 나타낸 충방전 용량곡선이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명에서 "경사구조(gradient structure) 음극"이란, 고체전해질과 집전체 사이의 음극층에 음극활물질과 고체전해질을 혼합한 복합체층을 삽입하여 고체전해질의 함량을 고체전해질층 방향으로는 높게, 집전체 방향으로는 낮게 분포시키는 구조를 가지는 음극을 의미하는 것이다. 상기와 같이 음극활물질과 고체전해질을 포함하는 복합체층 및 음극활물질로만 이루어진 음극활물질층을 포함하는 경사구조의 음극이 구비된 전고체 전지는 복합체층과 고체전해질층 간의 이온 이동 및 음극활물질층과 집전층 간의 전자 이동이 원활해 전기화학반응이 더욱 활발하게 일어날 수 있다.

[0024] 상기한 전고체 전지에서는 전극과 전해질의 접촉계면에서만 전기화학반응이 발생하게 되는데, 본 발명에서는 상기한 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지의 제조시, 2차 밀링을 통해 입자평균 비표면적이 넓은 음극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 복합체층 및 음극활물질층을 형성시킴에 따라 음극과 전해질 계면의 면적이 보다 증가되어 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있어 전기·화학적 성능이 우수한 전고체 전지를 제조할 수 있는 방법에 관한 기술내용을 제공한다.

[0025] 특히, 상기와 같은 방법으로 제조한 전고체 전지는 음극활물질을 이차밀링하여 미세 음극활물질을 제조하고, 제조한 미세 음극활물질을 이용해 복합체층 및 음극활물질층의 경사구조를 갖는 음극을 형성시킴에 따라, 경사구조만을 적용한 종래의 전고체 전지나, 이차밀링한 미세 음극활물질만을 사용한 종래의 전고체 전지에 비해 충방전용량이 현저히 향상된 매우 우수한 전기·화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[0027] 본 발명은, 본 발명은, (a) 볼밀링(ball milling) 공정으로 리튬(Li) 및 실리콘(Si)으로부터 Li-Si 합금 분말을

제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)의 볼밀링 공정에서 사용한 볼 보다 직경이 작은 볼을 이용한 볼밀링 공정으로 상기 Li-Si 합금 분말을 분쇄하여 미세 분말을 제조하는 단계; (c) 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계; (d) 황화물계 양극재 분말 및 상기 황화물계 고체전해질 분말을 포함하는 제1 혼합분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성시키는 단계; 및 (e) 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말 및 상기 고체전해질 분말을 포함하는 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 복합체층을 형성시키고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말을 상기 복합체층의 상면에 구비시킨 후 가압하여 음극활물질층을 형성시켜, 복합체층 및 음극활물질층을 포함하는 음극층을 형성시키는 단계를 포함하는 경사구조 음극을 포함하는 전고체 전지 제조방법을 제공한다.

[0028] 상기 단계 (a)는, 볼밀링(ball milling) 공정으로 리튬(Li) 및 실리콘(Si)으로부터 Li-Si 합금 분말을 제조하는 단계이다.

[0029] 본 단계에서는 전고체 전지를 제조하기 위해서, 리튬의 합금화/비합금화가 가능한 리튬 금속(Li metal) 혹은 리튬 합금(Li alloy)을 이용하여 음극활물질을 제조할 수 있으며, 고체전해질과 물성이 서로 잘 맞아 리튬 이온 및 전자를 원활하게 유통시킬 수 있는 Li-Si 합금을 제조하고, 이를 음극활물질로 사용할 수 있다.

[0030] 상기 Li-Si 합금을 제조하기 위해서, 본 단계에서는, 리튬(Li) 분말 및 실리콘(Si) 분말을 혼합 분쇄하여 전지의 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 Li-Si 포함 합금 분말을 제조할 수 있다.

[0031] 상기 Li-Si 합금은, 리튬(Li) 함량이 높을수록 초기 용량이 증가하고, 리튬(Li) 함량이 낮을수록 부피팽창률이 감소하여 비가역율이 감소하는 장점이 있어, 바람직하게는, 리튬(Li) 분말과 실리콘(Si) 분말을 볼밀링 공정으로 혼합 분쇄하여 초기용량이 높은 $Li_{22}Si_5$의 조성을 갖는 음극활물질을 포함하는 합금 분말을 제조할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 합금 분말은 리튬 금속 또는 리튬 합금 이외에도, 실리콘(Si)의 합금을 포함하여 전지의 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 획기적으로 향상시키도록 구성할 수 있으며, 상기 실리콘 합금은, 실리콘(Si)과 $M_1$을 포함하는 합금일 수 있고, 상기 $M_1$ 원소는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0033] 본 단계에서는 상기 합금 분말을 제조하기 위해서, 크기가 서로 다른 두 개 이상의 볼(ball)을 이용한 유성 볼밀링 공정(planatary ball milling process)을 통해 상기 Li 과립제와 Si 분말을 혼합분쇄할 수 있으며, 이때 사용되는 볼(ball)은 미세화를 담당하는 직경 3 내지 7mm인 볼(ball)과 분쇄를 담당하는 직경 8 내지 12mm인 볼(ball)을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 볼(ball)에 대한 Li 과립제 및 Si 분말의 무게비는 100 : 1 내지 120 : 1이 되도록 조절할 수 있으며, 보다 바람직하게는 110 : 1의 무게비로 유성 볼밀링 공정을 수행할 수 있다.

[0034] 상기한 바와 같은 조건의 유성 볼밀링 공정을 통해 제조된 합금 분말은 입자평균 비표면적이 1 내지 10 $m^2/g$이고, 바람직하게는 1 내지 5 $m^2/g$으로, 입자의 크기가 커 전극과 전해질 계면의 면적이 좁아 전극과 고체전해질층과의 전기화학반응이 활발히 일어나지 못하는 단점이 있다.

[0035] 상기 단계 (b)는, 상기 단계 (a)의 볼밀링 공정에서 사용한 볼 보다 직경이 작은 볼을 이용한 볼밀링 공정으로 상기 합금 분말을 분쇄하여 상기 합금 분말을 미세화하여, 미세 분말을 제조하는 단계이다. 본 단계에서는 상기와 같은 합금 분말의 입자평균 비표면적을 보다 증가시켜 전기화학반응이 활발히 일어날 수 있도록 제조한 합금 분말을 직경이 작은 볼로 추가로 볼밀링하여 입자평균 비표면적이 넓은 미세 분말을 제조할 수 있다.

[0036] 본 단계에서는, 상기와 같은 비표면적이 넓은 미세 분말을 제조하기 위해서, 상기 단계 (a)에서 사용한 볼 보다 직경이 작은 볼을 이용하여 합금 분말을 볼밀링하도록 구성하여 합금 분말의 입자를 미세화시킨 미세 분말을 제조할 수 있다. 이를 위해, 본 단계에서는 직경 1 내지 2mm인 볼을 이용하여 유성볼밀링 공정을 수행하고, 볼에 대한 합금 분말을 10 : 1 내지 30 : 1의 무게비로 유성볼밀링 공정을 수행하여 상기 합금 분말을 미세화하도록 구성할 수 있다.

[0037] 상기와 같이 합금 분말을 미세화시킴에 따라, 제조된 미세 분말은 입자평균 비표면적이 10 내지 30 $m^2/g$으로 단계 (a)에서 제조한 합금 분말에 비해 전기화학반응이 활발히 일어날 수 있는 넓은 입자평균 비표면적을 갖게 된다. 보다 바람직하게는, 본 단계에서는 상기와 같은 2차 볼밀링을 통해 20 내지 30 $m^2/g$의 입자평균 비표면적을

갖는 미세 분말을 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명에서는, 상기와 같이 2차 볼밀링처리되어 비표면적이 넓은 미세 분말을 제조하고, 미세 분말을 고체전해질 분말과 함께 혼합하여 후술할 단계에서 복합체층을 형성시킨 후, 미세 분말 만으로 이루어진 음극활물질층을 형성시킴에 따라, 복합체층 및 음극활물질층의 경사구조를 이루어 복합체층과 고체전해질층 간의 이온 이동 및 음극활물질층과 집전층 간의 전자 이동이 보다 원활해질 수 있고, 입자평균 비표면적이 보다 넓은 미세 분말로 고체전해질층 상에 복합체층과 음극활물질층을 형성시킴에 따라, 음극과 전해질의 계면면적을 보다 넓히게 되어 전기화학반응이 우수해 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있는 전고체 전지를 제조할 수 있다.

[0039] 따라서, 상기와 같은 방법으로 제조한 전고체 전지는 음극활물질을 이차밀링하여 미세 음극활물질을 제조하고, 제조한 미세 음극활물질을 이용해 복합체층 및 음극활물질층의 경사구조를 갖는 음극을 형성시킴에 따라, 경사구조만을 적용한 종래의 전고체 전지나, 이차밀링한 미세 음극활물질만을 사용한 종래의 전고체 전지에 비해 충방전용량이 현저히 향상된 매우 우수한 전기·화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0040] 상기 단계 (c)는, 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계이다.

[0041] 상기 고체전해질 분말은, 황(S) 원소를 포함하는 고체전해질으로, 물과 공기에 불안정하지만 연성이기 때문에 제조가 용이하고 높은 이온전기전도도를 가지는 특성으로 인해 고체전해질층을 형성하도록 사용될 수 있다. 상기 고체전해질은 리튬(Li), $M_2$ 원소 및 황(S)으로 이루어지고, 상기 $M_2$ 원소는 P, Si, Ti, Sb, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Zr, V, Nb 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 $Li_2S$-$P_2S_5$을 포함하는 고체전해질 분말을 사용할 수 있다.

[0042] 본 단계에서는 상기 고체전해질층을 제조하기 위해서, 고체전해질 분말의 입자 크기를 미세화하여 고체전해질 및 전극과의 계면 특성을 향상시키도록 구성하는 것이 바람직하며, 이를 위해서 황화물계 고체전해질 원료 조성물을 유성 볼밀링 공정으로 볼밀링하여 미세화된 입자크기를 갖는 황화물계 고체전해질 분말을 제조하고, 미세화된 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시킬 수 있다. 상기한 고체전해질 분말을 제조하기 위해서 사용되는 볼(ball)은 직경 8 내지 12㎜인 볼(ball)을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 볼밀링 공정은 메커니컬 밀링(mechanical milling)의 일종으로 고체전해질 원료 조성물이 원료단계에서는 이온이 움직이는 전도성이 매우 적어 전해질로서는 사용할 수 없으나, 메커니컬 밀링으로 처리한 후에는 이온 전도성이 매우 향상되어 전지재료로서의 이용이 가능한 수준에 이르게된다.

[0043] 특히, $Li_2S$ 및 $P_2S_5$을 볼밀링하여 황화물계 고체전해질인 $Li_2S$-$P_2S_5$을 제조하는 경우, 상기 $Li_2S$ 및 $P_2S_5$는 7:2~4의 mol%비로 혼합하여 황화물계 고체전해질 분말을 제조하는 것이 바람직한데, 이는 mol%비가 7:2 미만인 경우나 7:4를 초과하는 경우에는 고체전해질의 이온 전도도가 감소되기 때문이다.

[0044] 상기 고체전해질층은 상기와 같이 제조된 고체전해질 분말을 몰드에 공급한 후, 가압하여 형성시킬 수 있다. 이때, 고체전해질층을 형성시키는 과정에서 발생되는 계면에서의 저항을 높히는 요인이 되는 기공(defect) 및 크랙(crack)을 최소화하도록 가압하는 것이 바람직하며, 충분한 기계적 강도를 가지도록 고체전해질층의 두께를 제어할 수 있다.

[0045] 상기 단계 (d)는, 황화물계 양극재 분말 및 상기 황화물계 고체전해질 분말을 포함하는 제1 혼합분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성시키는 단계이다.

[0046] 상기 양극재 분말은 상기 고체전해질에 포함된 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 원활이 이루어질 수 있는 황화물계 양극 활물질을 포함하며, 상기 양극 활물질은 $M_3$ 원소 및 황(S)을 포함하고, 상기 $M_3$ 원소는 Ti, P, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In, Zr, V, Nb 또는 이들의 혼합물 포함할 수 있다. 상기 양극재 분말은 바람직하게는 전해질과 부반응을 일으키지 않고 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 원활하게 이루어지는 층상구조를 갖는 황화물계인 $TiS_2$를 양극 활물질로 포함할 수 있다.

[0047] 또한, 본 단계에서는 양극재 분말과 상기 고체전해질 분말을 혼합하여 제1 혼합분말을 제조하고, 제1 혼합분말을 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극재 및 고체전해질의 복합화하여 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 원활히 이루어질 수 있는 양극층을 형성시키는 것이 바람직하다.

[0048] 일례로, 상기 양극재 분말로 $TiS_2$ 분말을 사용하고, 고체전해질 분말로 $Li_2S$-$P_2S_5$ 분말을 사용하는 경우, $TiS_2$ 분말과 $Li_2S$-$P_2S_5$ 분말을 혼합한 제1 혼합분말을 상기 고체전해질층의 상부에 구비시키고 상기 제1 혼합분말을 가

압하여 양극층을 형성시킬 수 있다. 이때, $TiS_2$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$는 1:0.5~1.5의 무게비로 혼합하는 것이 바람직한데, 이는 무게비가 1:0.5 미만이거나 1:1.5를 초과하는 경우에는 양극층의 전기화학 반응속도 감소할 수 있기 때문이다.

[0049] 상기 단계 (e)는, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말 및 상기 고체전해질 분말을 포함하는 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 복합체층을 형성시키고, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 Li-Si 합금 분말을 상기 복합체층의 상면에 구비시킨 후 가압하여 음극활물질층을 형성시켜, 복합체층 및 음극활물질층을 포함하는 음극층을 형성시키는 단계이다.

[0050] 본 단계에서는 상기 단계 (b)에서 추가로 볼밀링공정을 수행하여 10 내지 30 $m^2$/g인 넓은 입자평균 비표면적을 갖는 미세 분말을 고체전해질 분말과 함께 혼합하여 제2 혼합분말을 제조하고, 상기 제2 혼합분말을 가압하여 복합체층을 형성시킬 수 있다.

[0051] 일례로, 상기 단계 (b)에서 제조되어 입자평균 비표면적이 10 내지 30 $m^2$/g인 $Li_{22}Si_5$을 포함하는 미세 분말을 사용하고, $Li_2S$-$P_2S_5$을 포함하는 고체전해질을 사용하는 경우에는, 상기 $Li_{22}Si_5$ 분말과 $Li_2S$-$P_2S_5$를 혼합한 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 하부에 구비시키고 가압하여 복합체층을 형성시킬 수 있다. 이때, 상기 $Li_{22}Si_5$ 및 $Li_2S$-$P_2S_5$는 1:0.5~1.5의 무게비로 혼합하는 것이 바람직한데, 이는 무게비가 1:0.5 미만이거나 1:1.5를 초과하는 경우에는 음극의 전기화학 반응 속도가 감소하기 때문이다.

[0052] 또한, 상기 단계 (b)에서 제조한 미세 분말을 상기 복합체층의 상면에 구비시킨 후, 가압하여 음극활물질층을 형성시킬 수 있다.

[0053] 본 단계에서는 상기 복합체층의 상면에 미세 분말을 구비시킨 후, 가압하여 음극활물질층을 형성시킴에 따라, 전극활물질과 전해질을 혼합한 복합체층과 음극활물질층의 경사구조를 갖는 음극을 형성시킬 수 있으며, 상기와 같이 경사구조를 갖는 음극은 복합체층과 고체전해질층 간의 이온 이동 및 음극활물질층과 집전층 간의 전자 이동이 원활히 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 입자평균 비표면적이 넓은 음극활물질을 이용하여 복합체층 및 음극활물질층을 형성시킴에 따라 음극과 전해질 계면의 면적을 보다 넓히게 되어 전기화학반응이 우수해 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있는 우수한 전기·화학적 특성을 갖는 전고체 전지를 제조할 수 있다.

[0054] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 계면특성이 향상된 전고체 전지의 제조방법에서는, 고체전해질층, 양극층, 복합체층 및 음극활물질층을 형성시키기 위해서, 25 내지 35 MPa로 가압하는 것이 바람직한데, 이는 상기 가압이 25 MPa 미만으로 수행되는 경우에는 음극과 고체전해질의 계면 간 비접촉이 발생하는 문제가 있고, 35 MPa를 초과하는 경우에는 음극과 고체전해질에 균열(crack)이 발생할 수 있기 때문이다. 또한, 리튬 이온이 공기 중에 노출되면 반응을 일으키기 때문에 모든 공정이 아르곤 기체나 질소 기체 분위기의 불활성 기체 분위기 하에서 진행하는 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 본 단계에서는 복합체층의 상면에 음극활물질층을 형성시켜 전고체 전지를 제조한 후, 형성된 양극의 상부 및 상기 음극의 하부에 집전체층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하도록 구성하여 양극의 상부 및 상기 음극의 하부에는 형성된 전기에너지를 회로에 전달할 수 있다.

[0056] 이를 위해, 상기 황화물계 양극 활물질의 전도성을 향상시킬 수 있는 탄소, 점성이 있는 유기용제 및 PVDF를 혼합한 슬러리와 알루미늄 등의 양극 집전체를 이용하여 전고체 전극의 양극에 마이크로미터 단위의 얇은 막의 형태로 양극 집전체층을 형성시킬 수 있다. 또한, 배터리 내에서 전기가 만들어지는 과정에서 부식이 일어나지 않으며, 온도변화가 발생해도 온도에 따른 부피변화가 없고, 전기를 전달하는 전도성이 있는 금속을 사용하여 얇은 막의 형태로 내부식성 산화 피막 형태의 음극의 집전체층을 형성시킬 수 있다.

[0057] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 전고체 전지의 제조방법에 따르면, 전극과 전해질을 혼합한 복합체층과 음극활물질층을 포함하여 경사구조를 갖는 음극을 형성시켜 복합체층과 고체전해질층 간의 이온 이동 및 음극활물질층과 집전층 간의 전자 이동이 원활히 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 입자평균 비표면적이 넓은 음극활물질을 이용하여 복합체층 및 음극활물질층을 형성시킴에 따라 음극과 전해질 계면의 면적을 보다 넓히게 되어 전기화학반응이 우수해 리튬의 이용률을 극대화시킬 수 있도록 계면특성이 향상된 전고체 전지를 제조할 수 있다. 또한, 고온의 소성 과정이나 가열 과정이 없어 고체전해질층에 발생하는 결함을 최소화하며, 몰드에 고체전해질, 음극활물질, 양극 활물질을 주입하여 가압해 생산하기 때문에 공정이 단순하여 보다 경제적으로 전고체 전지를 제조할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명은 상기에 기재된 방법으로 제조된 전고체 전지를 제공한다. 상기 전고체 전지는 상기 양극의 상부 및 상기 음극의 하부에는 형성된 전기에너지를 회로에 전달하는 집전체를 추가로 포함할 수 있다.

[0059] 기존의 전고체 이차전지의 경우 전지의 특성상 전해질이 고체로 구성되어 있어, 계면특성의 문제로 인해 성능이 현저히 떨어지는 문제점이 있었으나, 본 발명에 따른 전고체 전지는, 입자평균 비표면적이 넓은 음극활물질이 적용된 경사구조(gradient structure)의 음극이 도입됨으로써, 고체전해질과 음극활물질간의 계면면적이 넓을 뿐만 아니라, 복합체층 및 음극활물질층의 경사구조의 음극이 구비되어 전극과 고체전해질층과의 전기화학반응을 활발히 일어나 고출력, 중·대형화가 필요한 제품군에도 적용이 가능한 우수한 전기·화학적 성능을 갖는다.

[0060] 특히, 본 발명에 따른 2차밀링 및 경사구조가 동시에 적용되어, 종래의 경사구조 및 2차밀링을 적용하지 않은 전고체 전지, 경사구조만을 적용한 전고체 전지 또는 이차밀링 적용한 전고체 전지에 비해 충방전용량이 현저히 향상된 매우 우수한 전기·화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0061] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[0062] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0063] **<실시예>**

[0064] 실시예에 따른 전고체 전지를 제조하기 위해서, 음극재로는 Li의 함량이 높은 조성일수록 초기 용량이 증가하고, 함량이 낮은 조성일수록 부피팽창률이 감소하여 비가역율이 감소하는 장점이 있는 Li-Si계를 사용하는데, Li-Si계의 여러 조성물들의 상평형도를 참조하여 물질의 특성을 살펴본 후, $Li_{22}Si_5$를 음극재로 선택하였다.

[0065] 공기 중에 반응을 일으키지 않도록 아르곤 (Ar)기체 분위기를 유지할 수 있는 글러브 박스(Glove box) 내에서 상기 $Li_{22}Si_5$를 제조하였으며, 이를 위해 제작된 포트(Pot) 안의 BPR(ball to powder ratio)이 110:1이 되도록 무게비를 고려하여, 리튬 과립(Li granula) 0.213g과 실리카 분말(Si powder) 0.196g을 넣은 후 패킹하고, 5mm 크기의 지르코니아 볼(Zirconia ball)과 10mm 크기의 지르코니아 볼(Zirconia ball)이 각각 15개씩 들어있는 유성형 볼밀링기(planetary ball milling machine)를 이용해 370 rpm에서 1차 밀링하여 $Li_{22}Si_5$를 합성하였다.

[0066] 상기 합성된 $Li_{22}Si_5$의 입자크기는 ㎛ 단위로, 입자를 보다 미세화하기 위하여 상기 볼밀링과 동일한 방법으로 한번 더 2차 밀링(secondary milling)을 진행하였다. 상기 2차 밀링은 BPR을 20:1로 1mm 크기의 지르코니아 볼을 넣고 700 rpm에서 밀링을 진행하여 보다 미세한 입자크기를 가진 2차 밀링된 $Li_{22}Si_5$를 합성하였다.

[0067] 전해질로는 물과 공기에 불안정하지만, 연성으로 제조하기 용이하고, 높은 전도도를 가지는 황화물계 전해질인 $Li_2S$-$P_2S_5$를 선택하였다. 상기 $Li_2S$-$P_2S_5$를 합성하기 위해서 비활성기체인 아르곤 기체 분위기의 포트 내에 $Li_2S$ 및 $P_2S_5$의 최적 mol% 비를 고려하여 7:3 비율로 분말을 넣은 후 잘 합성이 되도록 10mm 크기의 지르코니아 볼을 10개 넣고 유성 볼밀링 공정을 수행하여 $Li_2S$-$P_2S_5$를 합성하였다.

[0068] 그리고, 양극재로는 전해질과 같은 황화물계이지만, 부반응을 일으키지 않고 Li이온의 삽입 및 탈리가 원활하게 이루어지는 층상구조를 갖는 황화물계인 $TiS_2$를 양극재로 사용하였다.

[0069] 상기 음극활물질($Li_{22}Si_5$), 전해질($Li_2S$-$P_2S_5$) 및 양극 활물질($TiS_2$)을 이용하여 전고체 전지를 제조하기 위해서, 먼저 제작된 몰드(mold) 안에 $Li_2S$-$P_2S_5$을 0.1g 넣고 30MPa 압력 하에 프레스하여 디스크 펠릿(disc pellet) 형태의 고체전해질층을 형성시켰다.

[0070] 그리고, 상기 고체전해질층의 상면에 양극 활물질인 $TiS_2$와 $Li_2S$-$P_2S_5$(solid electrolyte, S.E)을 0.08g씩 1:1의 비율로 혼합하여 제조한 제1 혼합분말 0.16g을 몰드에 넣고 프레스하여 고체전해질층의 일면에 양극층을 형성시켰다.

[0071] 아울러, 몰드를 반대편으로 돌려 양극 활물질과 $TiS_2$와 동일한 무게를 적용시키기 위해 2차 밀링(secondary milling, SM)된 $Li_{22}Si_5$ 0.04g 및 $Li_2S$-$P_2S_5$ 0.04g을  각각 투입하고 혼합하여 제조한 제2 혼합분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 복합체층을 형성시켰으며, 형성시킨 복합체층 상에 2차 밀링된 Li-Si을 0.04g 첨가한 후, 가압하여 음극활물질층을 형성시킴으로써, 경사구조의 음극을 갖는 전고체 리튬이차전지를

제조하였으며, 도 2(a) 및 도 3(a)에 제조한 전고체 리튬이차전지의 구조를 나타내었다.

[0072] **<비교예 1>**

[0073] 2차 밀링하지 않은 음극활물질을 이용하고, 음극활물질 및 전고체전해질의 복합체층을 형성시키지 않은 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법을 이용하여 고체전해질층, 고체전해질층의 일면에 형성된 양극층 및 고체전해질층의 타면에 형성된 음극층이 구비되어 도 2(b) 및 도 3(b)에 나타낸 바와 같은 구조를 갖는 전고체 리튬이차전지의 구조를 나타내었다.

[0074] **<비교예 2>**

[0075] 경사구조를 형성시키지 않는 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법으로 2차밀링한 미세 음극활물질(SM)을 이용하여 도 2(c) 및 도 3(c)에 나타낸 바와 같은 구조를 갖는 전고체 리튬이차전지의 구조를 나타내었다.

[0076] **<실험예 1> 음극활물질의 비표면적 측정**

[0077] 2차 밀링(secondary milling)에 의한 음극활물질의 입자의 특성 변화를 분석하기 위해서, 실시예에 따른 방법에 의해 1차 밀링하여 제조한 음극활물질(before) 및 2차 밀링하여 제조한 음극활물질(after)의 비표면적(specific surface area, $m^2/g$)을 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0078] 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예에 따른 방법에 의해 2차 밀링처리된 음극활물질은 입자크기가 감소되어 비표면적이 대략 23.4 $m^2/g$으로 나타나, 1차 밀링하여 제조한 음극활물질이 갖는 비표면적인 2.7 $m^2/g$에 비하여 8배 이상 증가한다는 사실을 확인할 수 있었으며, 이를 통해, 2차 밀링한 음극활물질을 사용할 경우, 음극 및 고체전해질의 계면특성을 향상시킬 수 있을 것으로 예측되었다.

[0079] **<실험예 2> 리튬이차전지의 전기·화학적 성능 비교**

[0080] 제조한 전고체 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 비교하기 위해서, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해 제조된 전고체 리튬이차전지에 200 μA의 전류를 인가하여 충방전을 실시해 전지 전압(cell voltage)에 따른 충방전 용량(capacity)을 측정한 결과, 도시하지는 않았으나, 비교예 1에 따른 전고체 리튬이차전지에 비해 2차밀링을 적용한 비교예 2에 따른 전고체 리튬이차전지의 충방전 용량이 더욱 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0081] 또한, 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 방법에 의해 제조된 전고체 리튬이차전지에 400 μA의 전류를 인가하여 각각 14회(cycle), 10회(cycle) 및 6회(cycle)씩 충방전을 실시해 전지 전압(cell voltage)에 따른 충방전 용량(capacity)을 측정하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0082] 도 5(a)에 나타난 바와 같이, 400 μA의 조건에서 실시예에 따른 전고체 리튬이차전지는 충방전 용량이 비교예 1(도 5(b)) 및 비교예 2(도 5(c))에 따른 전고체 리튬이차전지에 비해 훨씬 높은 것을 확인할 수 있으며, 충방전 횟수(capacity cycle)가 증가하여도 안정적으로 충방전할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

[0083] 하지만, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 전고체 리튬이차전지의 충방전 용량은 400 μA의 조건에서는 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

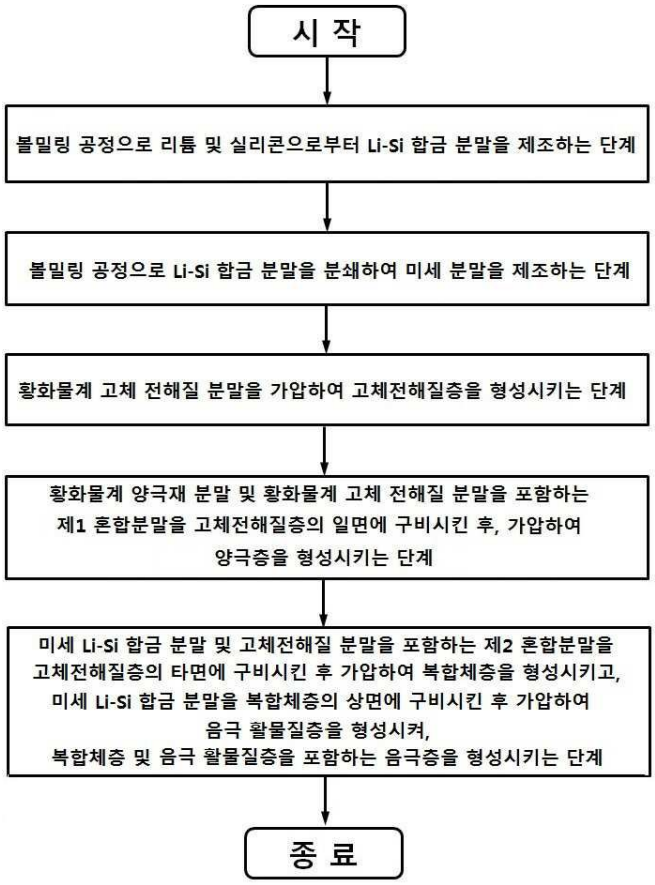
[0084] 상기와 같이 200 μA의 전류를 인가하여 충방전 속도가 낮은 조건에서 충방전을 실시할 경우에는, 2차밀링의 적용으로 인해 비교예 2에 따른 전고체 리튬이차전지의 충방전 용량이 높은 것으로 확인되었으나, 400 μA의 전류를 인가하여 충방전 속도가 높은 조건에서는 2차밀링의 적용만으로는 충방전 용량의 향상에 큰 차이가 나타나지 않는다고 판단할 수 있었다.

[0085] 상기와 같은 점을 미루어볼 때, 실시예에 따른 전고체 리튬이차전지는 경사구조 및 2차밀링이 동시에 적용되어 충방전 속도가 높은 경우에도 2차밀링의 적용만으로는 달성할 수 없는 충방전 용량의 향상효과를 달성할 수 있음을 예측할 수 있었다.

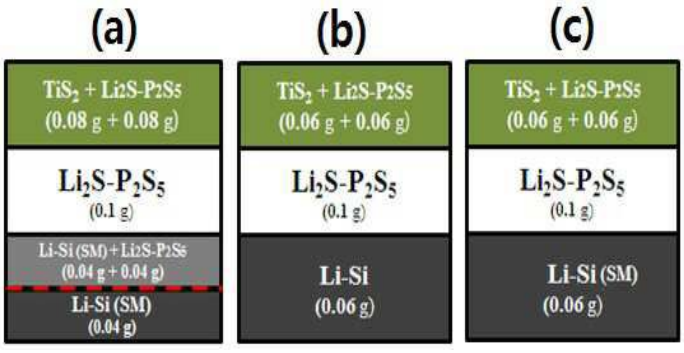
[0086] 상기한 바와 같은 결과를 통해, 2차 밀링한 미세 음극활물질을 이용하고, 복합체층 및 전극활물질층의 경사구조 음극을 형성시킨 실시예의 전고체 리튬이차전지는 우수한 전기·화학적 특성을 나타내어, 본 발명의 전고체 전지의 제조방법은 전고체 전지의 계면특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 도면

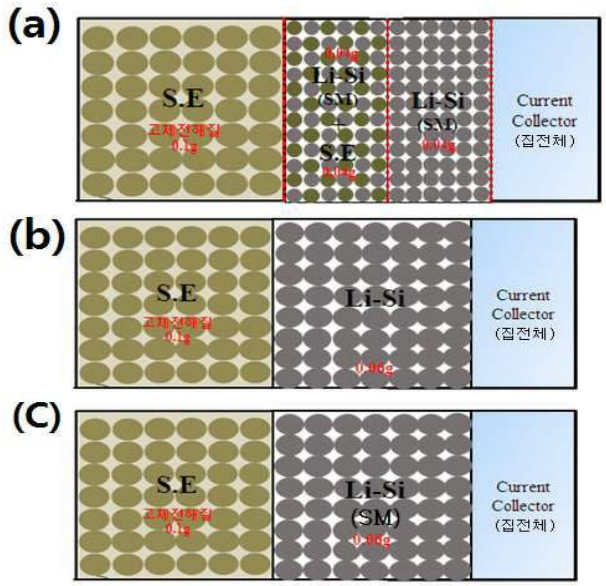
### 도면1


시 작
볼밀링 공정으로 리튬 및 실리콘으로부터 Li-Si 합금 분말을 제조하는 단계
볼밀링 공정으로 Li-Si 합금 분말을 분쇄하여 미세 분말을 제조하는 단계
황화물계 고체 전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계
황화물계 양극재 분말 및 황화물계 고체 전해질 분말을 포함하는
제1 혼합분말을 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여
양극층을 형성시키는 단계
미세 Li-Si 합금 분말 및 고체전해질 분말을 포함하는 제2 혼합분말을
고체전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 복합체층을 형성시키고,
미세 Li-Si 합금 분말을 복합체층의 상면에 구비시킨 후 가압하여
음극 활물질층을 형성시켜,
복합체층 및 음극 활물질층을 포함하는 음극층을 형성시키는 단계
종 료

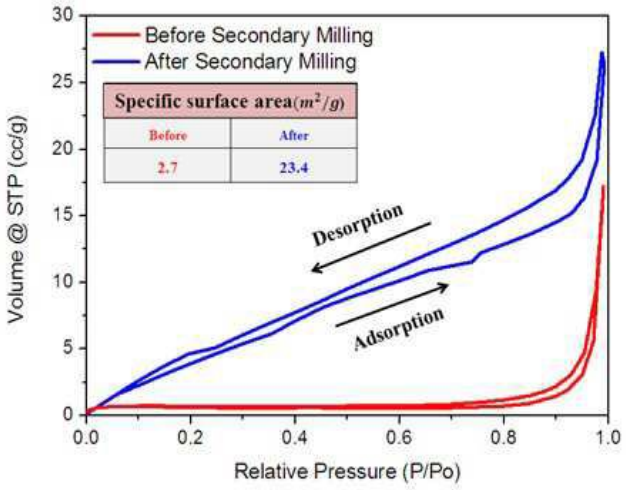
### 도면2


(a)
(b)
(c)
TiS2 + Li2S-P2S5
(0.08 g + 0.08 g)
TiS2 + Li2S-P2S5
(0.06 g + 0.06 g)
TiS2 + Li2S-P2S5
(0.06 g + 0.06 g)
Li2S-P2S5
(0.1 g)
Li2S-P2S5
(0.1 g)
Li2S-P2S5
(0.1 g)
Li-Si (SM) + Li2S-P2S5
(0.04 g + 0.04 g)
Li-Si (SM)
(0.04 g)
Li-Si
(0.06 g)
Li-Si (SM)
(0.06 g)

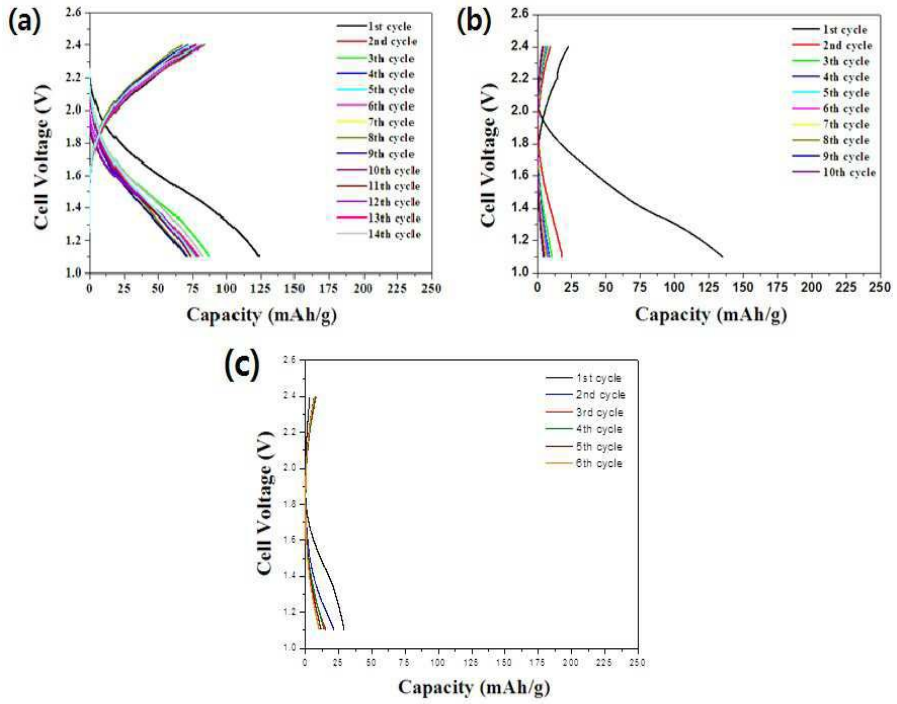
도면3


(a)
S.E
Li-Si
(SM)
Li-Si
(SM)
S.E
Current
Collector
(집전체)
(b)
S.E
Li-Si
Current
Collector
(집전체)
(C)
S.E
Li-Si
(SM)
Current
Collector
(집전체)

도면4


Before Secondary Milling
After Secondary Milling
Specific surface area($m^2/g$)
Before
After
2.7
23.4
Desorption
Adsorption
Volume @ STP (cc/g)
Relative Pressure (P/Po)
0
5
10
15
20
25
30
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면5


(a)
Cell Voltage (V)
Capacity (mAh/g)
1st cycle
2nd cycle
3th cycle
4th cycle
5th cycle
6th cycle
7th cycle
8th cycle
9th cycle
10th cycle
11th cycle
12th cycle
13th cycle
14th cycle
(b)
Cell Voltage (V)
Capacity (mAh/g)
1st cycle
2nd cycle
3th cycle
4th cycle
5th cycle
6th cycle
7th cycle
8th cycle
9th cycle
10th cycle
(c)
Cell Voltage (V)
Capacity (mAh/g)
1st cycle
2nd cycle
3rd cycle
4th cycle
5th cycle
6th cycle