

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

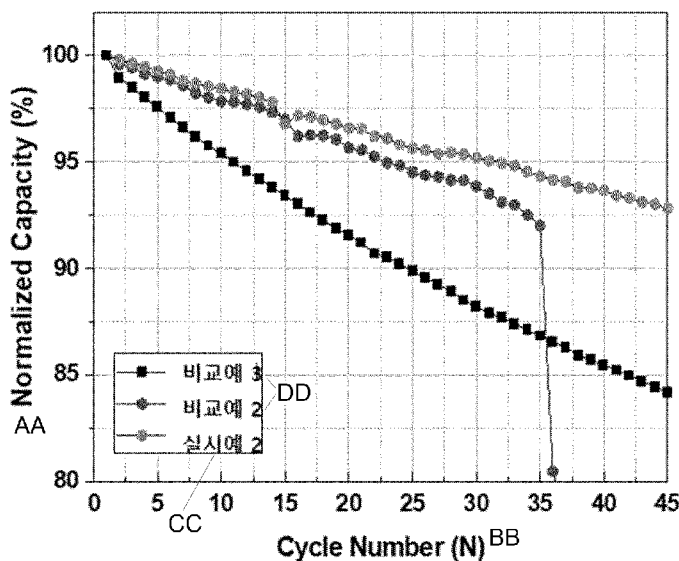
(43) 국제공개일
2022년 5월 19일 (19.05.2022) WIPO | PCT

WO 2022/102994 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/014241
 - (22) 국제출원일: 2021년 10월 14일 (14.10.2021)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2020-0149184 2020년 11월 10일 (10.11.2020)KR
 - (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
 - (72) 발명자: 윤종건 (YOON, Jong Keon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 하희진 (HAH, Hoejin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정혜리 (JUNG, Hyeri); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김희탁 (KIM, Hee-Tak); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 이주혁 (LEE, Ju-Hyuk); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ANODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY AND ALL-SOLID-STATE BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지



AA ... Normalized Capacity (%)
 BB ... Cycle Number (N)
 CC ... Example 2
 DD ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to an anode for an all-solid-state battery and an all-solid-state battery including same, the anode enabling provision of an all-solid-state battery having superb properties of contact between an anode and a solid electrolyte, as well as improved lifespan properties.

(57) 요약서: 본 발명은 보다 향상된 수명 특성과 함께, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성을 나타내는 전고체 전지의 제공을 가능케 하는 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.



WO 2022/102994 A1

명세서

발명의 명칭: 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 11월 10일자 한국 특허 출원 제 10-2020-0149184 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 보다 향상된 수명 특성과 함께, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성을 나타내는 전고체 전지의 제공을 가능케 하는 전고체 전지용 음극 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 이차전지는 주로 모바일 기기나 노트북 컴퓨터 등의 소형 분야에 적용되어 왔지만, 최근에는 그 적용방향이 중대형 분야로 확장되고 있으며, 주로 에너지저장장치(energy storage system, ESS) 또는 전기자동차 (electric vehicle, EV) 등과 관련하여 고에너지 및 고출력이 요구되는 분야로 확장되고 있다. 이러한 중대형 이차전지의 경우 소형과는 달리 온도, 충격 등과 같은 작동환경이 가혹할 뿐만 아니라 더욱 많은 전지를 사용해야 하기 때문에 우수한 성능이나 적절한 가격과 함께 안전성이 확보될 필요가 있다. 현재 상용화된 대부분의 이차전지는 리튬염을 유기용매에 녹인 액체 전해질을 이용하고 있기 때문에 누액을 비롯하여 발화 및 폭발에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있다.
- [5] 따라서, 최근에는 전고체 전지(all-solid-state battery)에 대한 개발이 이루어지고 있는데, 전고체 전지는 상기 액체 전해질 대신 고체 전해질을 이용하는 전지로서, 기존의 액체 전해질을 적용한 리튬 이차 전지에 비해 열적 안정성이 높다는 장점이 있다. 또한, 상기 전고체 전지는 높은 에너지 밀도 및 출력 특성이나, 제조 공정의 단순화 및 전지의 대형화/컴팩트화의 측면에서도, 기존의 리튬 이차 전지에 비해 유리하므로, 최근 들어 이에 대한 연구 및 관심이 집중되고 있다.
- [6] 한편, 기존의 전고체 전지의 경우, 기존의 리튬 이차 전지와 마찬가지로 주로 흑연 음극을 사용하였으나, 최근 들어서는 전지의 용량 특성을 보다 높이기 위해, 리튬 금속 음극이나, 실리콘계 활물질을 사용한 음극의 사용이 다수 검토 및 연구되고 있다. 이러한 리튬 금속 음극 및 실리콘계 음극은 모두 높은 이론 용량을 가짐에 따라, 높은 용량과 에너지 밀도 구현이 가능하다.
- [7] 그러나, 상기 리튬 금속 음극을 사용할 경우, 전지의 초기 충방전 과정에서, 양극에서 음극으로 이동하는 리튬이 음극 표면에 수지상 돌기 형태 등으로 적층되어 리튬 덴드라이트가 형성됨에 따라, 전지의 수명 특성 및 안정성을 저하시키는 단점이 있다. 또, 상기 실리콘계 음극 역시 충방전 과정에서 큰 부피

변화가 야기되어, 전지의 수명 특성 등이 크게 저하되는 단점이 있다. 그러므로, 보다 높은 용량 및 에너지 밀도의 구현이 가능하면서도, 수명 특성 등이 향상된 음극 및/또는 전고체 전지의 개발이 계속적으로 요청되고 있는 실정이다.

- [8] 또한, 전고체 전지는 고체 전해질을 포함하므로, 이러한 전고체 전지의 성능을 온전히 발현하기 위해서는, 각 전극과, 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성이 확보되어, 높은 이온 전도도가 달성될 것이 요구된다. 그러나, 고체 전해질의 특성상, 각 전극에 스며들기 어려우며, 충분한 접촉 면적을 확보하기도 쉽지 않으므로, 상기 전극과, 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성이나, 낮은 계면 저항 및 높은 이온 전도도가 확보된 전고체 전지는 아직까지 제대로 개발되지 못하고 있는 실정이다.

- [9] 상술한 종래 기술의 문제점으로 인해, 보다 향상된 수명 특성과 함께, 전극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성 등을 나타내는 전고체 전지 관련 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 이에 본 발명은, 높은 에너지 밀도를 나타내면서도, 향상된 수명 특성과, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성을 나타내는 전고체 전지의 제공을 가능케 하는 전고체 전지용 음극을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명은 또한, 상기 음극을 포함하여, 높은 에너지 밀도, 향상된 수명 특성과, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성과, 낮은 계면 저항을 나타내는 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 이에 본 발명은 결정성 탄소층;
- [13] 상기 결정성 탄소층 상에 형성되어 있고, 전자 결핍 상태(electron deficient state) 탄소 원자들로 형성된 탄소 결합 구조를 포함하며, 상기 탄소 결합 구조의 형성부에 나노 스케일의 기공들이 형성된 무정형 탄소층; 및
- [14] 상기 무정형 탄소층의 기공들 내에 형성된 고체 전해질 재료를 포함하는 전고체 전지용 음극을 제공한다.
- [15] 본 발명은 또한, 양극 집전체와, 상기 양극 집전체 상에 형성된 리튬 복합 산화물계 양극 활물질층을 포함한 양극;
- [16] 상술한 본 발명의 음극; 및
- [17] 양극 및 음극 사이에 개재된 추가의 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 음극은 별도의 리튬 금속 박막 등 3차원적으로 형성되는 별도의 활물질층을 제외하거나 최소한으로 포함하면서도, 결정형 탄소층을 화학적 처리하여 전자 결핍 상태(electron deficient state)의 탄소 원자들로 된 탄소 결합

- 구조와, 다수의 나노 기공들을 포함한 무정형 탄소층을 포함하는 것이다.
- [19] 이러한 탄소 결합 구조를 포함한 무정형 탄소층의 형성에 의해, 기존 리튬 금속 음극을 적용한 전지에서 3차원적인 추가 박막 형태로 형성되는 리튬 금속 박막 등 활물질층을 없애거나 줄일 수 있다. 따라서, 이러한 리튬 금속 박막 등으로부터 리튬 덴드라이트 등이 성장하는 것을 근본적으로 억제할 수 있다.
- [20] 이에 더하여, 상기 무정형 탄소층에서, 탄소 결합 구조에 전자 결핍 상태의 다수의 탄소 원자들이 포함됨에 따라, 이들 탄소 원자에 전자를 공여하면서 다수의 리튬 이온 및/또는 이를 함유한 리튬 화합물이 삽입될 수 있다. 또한, 이러한 리튬 이온 등을 핵으로 하여 이들을 중심으로 리튬 금속이 균일하게 전착될 수 있다. 따라서, 이러한 무정형 탄소층은 이와 동일 평면 상에 2차원적으로 형성되는 균일한 리튬 전착을 유도할 수 있고, 이렇게 전착된 리튬 금속이 리튬 이온 공급원을 갖는 활물질층으로 작용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 음극은 기존의 리튬 금속 음극을 적용한 경우에 상응하는 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [21] 부가하여, 상기 무정형 탄소층에 다수 형성된 나노 기공들 내에는, 고체 전해질 재료가 채워질 수 있으므로, 음극, 더 나아가, 활물질층으로 작용하는 리튬 금속과, 나노 기공들 내에 채워진 고체 전해질 간에 충분한 접촉 면적이 확보될 수 있고, 그 결과, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성, 낮은 계면 저항 및 높은 이온 전도도가 달성될 수 있다.
- [22] 결과적으로, 본 발명의 음극을 사용하면, 리튬 덴드라이트의 형성이 억제되어 향상된 수명 특성을 나타내면서도, 리튬 금속 음극을 적용한 경우에 준하게 높은 에너지 밀도를 가지며, 음극 및 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성이 확보된 전고체 전지의 제공이 가능하게 된다.
- [23] 이러한 전고체 전지는 우수한 셀 성능 및 수명 특성을 나타낼 수 있으며, 전기 자동차 등에 적용되는 차세대 전지로서 매우 바람직하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1a 및 도 1b는 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전 단계에서, 각 탄소층 표면을 SEM 및 TEM으로 각각 분석한 결과를 나타낸다.
- [25] 도 2a 내지 2c는 실시예 1의 각 제조 단계별로, 카본 페이퍼 및 음극을 EDS로 원소 분석하여, 그 분석 결과를 각각의 대응하는 SEM 사진과 함께 나타낸 것이다.
- [26] 도 3은 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전 단계에서, 각 탄소층을 XPS로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [27] 도 4는 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전 단계에서, 각 탄소층을 라만 스펙트럼 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [28] 도 5는 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전

단계에서, 각 탄소층 표면을 BET 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

[29] 도 6a 내지 6d는 실시예 1 및 비교예 1에서 고체 전해질 재료를 형성한 이후의 음극 표면(전, 후면)을 SEM으로 각각 분석한 결과를 나타낸다.

[30] 도 7은 비교예 2, 3 및 실시예 3의 전지에 대해, 수명 특성을 비교 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[31] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[32] 본 명세서에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[33]

[34] 위와 같은 정의를 기반으로, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들은 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[35] 전고체 전지용 음극

[36] 발명의 일 구현예에 따르면, 결정성 탄소층;

[37] 상기 결정성 탄소층 상에 형성되어 있고, 전자 결핍 상태(electron deficient state) 탄소 원자들로 형성된 탄소 결합 구조를 포함하며, 상기 탄소 결합 구조의 형성부에 나노 스케일의 기공들이 형성된 무정형 탄소층; 및

[38] 상기 무정형 탄소층의 기공들 내에 형성된 고체 전해질 재료를 포함하는 전고체 전지용 음극이 제공된다.

[39] 이러한 일 구현예의 음극은 후술하는 제조 방법과 같이, 결정성 탄소층을 제공하는 결정성 탄소직물 표면을 플라즈마 산화 처리하고, 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks; MOF)의 표면 코팅 및 이의 탄화 등을 진행하여 상기 무정형 탄소층을 형성하고, 이러한 무정형 탄소층 상에 슬러리 코팅 방법 등을 적용해 고체 전해질 재료를 형성하여 제조되는 것이다.

[40] 상기 결정성 탄소층에 대한 화학적 처리의 결과, 상기 결정성 탄소층 상에는, 전자 결핍 상태(electron deficient state)의 탄소 원자들이 다수 형성되면서, 이들

전자 결핍 상태의 탄소 원자들이 포함된 탄소 결합 구조를 포함하는 망상 구조의 무정형 탄소층이 형성될 수 있다.

- [41] 또한, 상기 무정형 탄소층에는, 상기 금속 유기 골격체가 탄화 및 분해되면서, 상기 탄소 결합 구조의 형성부에 0.5 내지 2nm, 혹은 0.8 내지 1.5nm, 혹은 1.0 내지 1.2nm의 나노 기공들이 다수 형성될 수 있다.
- [42] 참고로, 이러한 무정형 탄소층의 비결정성 특성, 탄소 결합 구조의 형성(전자 결핍 상태의 탄소 원자들의 형성) 및 다수의 나노 기공들의 형성은 후술하는 TEM 분석, XPS 분석, 라만 스펙트럼 분석 및 BET 분석 등을 통해 확인될 수 있다.
- [43] 상기 무정형 탄소층에는, 상기 전자 결핍 상태의 다수의 탄소 원자들이 포함되고, 0.5 내지 2nm, 보다 구체적으로, 1.0 내지 1.2nm의 직경을 갖는 다수의 나노 기공들이 형성된다. 따라서, 상기 탄소 원자들에 대해 전자를 공여하는 역할을 하는 리튬의 conduction band로부터 탄소 결합 구조의 valence band로 전자가 공여되어, 다수의 리튬 이온 및/또는 이를 함유한 리튬 화합물(예를 들어, Li_3C_8 과 같은 형태의 탄화 리튬 화합물)의 형태를 갖는 리튬이 상기 전자 결핍 상태의 탄소 원자들에 잘 흡착, 결합 및 삽입(intercalation)될 수 있다. 또, 이렇게 삽입된 리튬 이온 등은, 일종의 핵으로 작용하여, 이러한 리튬 이온 등을 중심으로 탄소 결합 구조 주위에서 리튬 금속이 균일하게 전착될 수 있다.
- [44] 상기 리튬 이온 등과, 이를 중심으로 전착된 리튬 금속은, 예를 들어, 상기 다수의 나노 기공 내에, 2차원적으로 삽입 및 형성될 수 있고, 상기 음극의 리튬 이온 공급원으로 작용할 수 있다. 따라서, 일 구현예의 음극에는, 리튬 이온 공급원이 상기 무정형 탄소층과 동일 평면 상(또는 그 내부)에 2차원적으로 포함될 수 있다. 그러므로, 이러한 무정형 탄소층은 그 자체로 2차원적 평면으로 포함된 리튬 이온 공급원(무정형 탄소층에 전착된 리튬 금속)을 갖는 활물질층으로 작용할 수 있으며, 그 결과 3차원적인 추가 박막 형태로 형성되는 리튬 금속 박막 등을 실질적으로 부가하지 않더라도, 기존의 리튬 금속 음극을 적용한 경우에 상응하는 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [45] 또한, 3차원적 추가 박막 형태의 리튬 금속 박막 등이 실질적으로 부가되지 않으면서, 무정형 탄소층의 탄소 결합 구조 내에 리튬 이온 공급원이 2차원적으로 형성될 수 있으므로, 음극 위에 추가 형성된 별도의 리튬 금속 박막 등으로부터 리튬 덴드라이트 등이 성장하는 것을 근본적으로 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 일 구현예의 음극을 포함한 전고체 전지는 크게 향상된 수명 특성 및 안전성을 나타낼 수 있다.
- [46] 부가하여, 상기 무정형 탄소층에 다수 형성된 나노 기공들 내에는, 고체 전해질 재료가 채워질 수 있으므로, 음극, 더 나아가, 활물질층으로 작용하는 전착된 리튬 금속과, 나노 기공들 내에 채워진 고체 전해질 간에 충분한 접촉 면적이 확보될 수 있다. 따라서, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성, 낮은 계면 저항 및 높은 이온 전도도가 달성될 수 있다.

- [47] 결과적으로, 일 구현예의 음극을 사용하면, 리튬 덴드라이트의 형성이 억제되어 향상된 수명 특성 등을 나타내면서도, 리튬 금속 음극을 적용한 경우에 준하게 높은 에너지 밀도를 가지며, 음극 및 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성이 확보된 전고체 전지의 제공이 가능하게 된다.
- [48] 한편, 상술한 무정형 탄소층의 제반 특성, 예를 들어, 비결정성, 탄소 결합 구조의 형성(전자 결핍 상태의 탄소 원자들의 형성) 및 다수의 나노 기공들의 형성은 상기 음극 표면, 예를 들어, 무정형 탄소층에 대해, TEM 분석, XPS 분석, 라만 스펙트럼 분석 및 BET 분석 등을 진행하여 확인될 수 있다.
- [49] 먼저, 상기 무정형 탄소층은 TEM 분석을 진행한 결과를 통해, 무질서하고 비결정성을 나타내는 탄소 원자들로 형성되었음이 확인될 수 있다. 또한, 이러한 TEM 이미지를 통해, 약 1 내지 100nm, 혹은 약 2 내지 70nm의 두께를 갖는 복수의 그래핀층과 같은 형태로 형성됨을 확인할 수 있고, 다수의 결합부를 갖는 층(defective layer)의 형태로 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [50] 또, 상기 무정형 탄소층을 XPS 분석하였을 때, 제조 과정에서의 금속 유기 골격체의 형성 후 탄화 및 분해과정에 기인하며, 다수의 나노 기공(vacancy)들이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또, 상기 XPS 분석 결과에서, 상기 전자 결핍 상태의 탄소 원자들을 포함한 탄소 결합 구조, 예를 들어, 상기 나노 기공들에서 유래한 별도의 피크를 확인할 수 있다. 특히, 이러한 탄소 결합 구조에서 유래한 별도의 피크 / sp^2 오비탈 혼성화 구조를 갖는 탄소(전자 결핍 상태를 갖지 않는 정상 탄소)에서 유래한 피크의 비율이 0.3 이상, 혹은 0.35 내지 0.50, 혹은 0.4 내지 0.45로 되어, 상당한 비율로 전자 결핍 상태의 탄소 원자 및 이를 포함한 탄소 결합 구조가 고밀도로 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [51] 추가로, 상기 무정형 탄소층을 라만 스펙트럼 분석한 결과를 통해, 상기 탄소 결합 구조에서 유래한 1500 cm^{-1} 이하, 혹은 $1100\text{ 내지 }1500\text{ cm}^{-1}$ 의 피크(D 밴드; 탄소 결합 구조의 전자 결핍 상태의 탄소에서 유래한 피크)가 1500 cm^{-1} 초과 2000 cm^{-1} 이하에서 관찰되는 피크(G 밴드; Graphitic 구조를 갖는 정상 탄소 유래 피크) 이상의 강도를 나타냄이 확인될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 D 밴드의 피크 / 상기 P 밴드의 피크로 정의되는 강도 비율은 1 이상, 혹은 1 내지 1.5. 혹은 1.1 내지 1.3로 될 수 있다.
- [52] 이러한 라만 스펙트럼 분석 결과를 통해서도, 일 구현예의 음극에 포함된 무정형 탄소층 상에 상당한 비율로 전자 결핍 상태의 탄소 원자 및 이를 포함한 탄소 결합 구조가 고밀도로 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [53] 부가하여, 상기 무정형 탄소층의 라만 스펙트럼 결과에서는, 2500 cm^{-1} 이상, 혹은 $2500\text{ 내지 }2900\text{ cm}^{-1}$, 혹은 $2600\text{ 내지 }2800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 추가적인 넓은 피크가 확인될 수 있다. 이로부터, 상기 무정형 탄소층이 복수의 탄소층을 포함하는 형태를 가질 수 있음이 확인될 수 있다.
- [54] 추가로, 상기 무정형 탄소층에 포함된 다수의 나노 기공의 형성은 질소 흡착을 이용한 BET 표면 분석을 통해서도 확인될 수 있으며, 이의 구체적인 분석 결과는

후술하는 시험예에도 기재되어 있다.

- [55] 상술한 바와 같이, 상기 무정형 탄소층에는, 다수의 나노 기공 및 전자 결핍 상태의 탄소 원자들을 포함한 탄소 결합 구조가 고밀도로 형성되어 있으므로, 이러한 탄소 결합 구조 및 나노 기공을 매개로, 리튬 이온 및/또는 리튬 화합물이 2차원적으로 삽입(intercalation)될 수 있고, 이러한 리튬 이온 등을 중심으로 전착된 리튬 금속이 상기 무정형 탄소층 상에 2차원적으로 포함될 수 있다. 상기 리튬 이온 등과, 리튬 금속은 음극의 리튬 이온 공급원으로 작용할 수 있다.
- [56] 그 결과, 음극 위에 3차원적인 별도 박막 형태로 추가 형성된 리튬 금속 박막 등을 실질적으로 적용하지 않으면서도, 상기 무정형 탄소층이 그 내부에 2차원적으로 형성된 고밀도의 리튬 이온 공급원을 포함하여 그 자체로 활물질층으로 작용할 수 있다. 그러므로, 일 구현예의 음극을 포함한 전고체 전지는 기존의 리튬 금속 음극을 적용한 전지에 준하거나 이보다 높은 고용량 및 고에너지 특성을 나타낼 수 있다. 더 나아가, 상기 별도 박막 형태로 형성된 리튬 금속 박막 등으로부터 리튬 덴드라이트가 전극 외부로 3차원적 성장하는 등의 문제점 또한 근본적으로 억제될 수 있으므로, 일 구현예의 음극을 포함한 전고체 전지는 크게 향상된 수명 특성 및 안전성을 나타낼 수 있다.
- [57] 한편, 상술한 일 구현예의 음극에서, 상기 무정형 탄소층의 나노 기공들 내에는 고체 전해질 재료가 포함되어 있다. 이러한 고체 전해질 재료가 음극 상에 다수의 나노 기공들 내에 포함됨에 따라, 음극, 더 나아가 활물질층으로 작용하는 리튬 금속 등과, 고체 전해질이 큰 접촉 면적을 가질 수 있다. 따라서, 일 구현예의 음극을 포함한 전고체 전지는 음극 및 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성, 낮은 계면 저항 및 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [58] 이러한 고체 전해질 재료는, 예를 들어, 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함하는 슬러리 조성물을 상기 무정형 탄소층 상에 코팅 및 건조하여 형성될 수 있으며, 그 결과, 상기 나노 기공들 내에 함침되어 형성될 수 있다. 또한, 이러한 방법에 의해 최종 형성된 음극에서, 상기 나노 기공들 내에 존재하는 고체 전해질 재료는, 고체 전해질 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [59] 상기 고체 전해질의 종류는 특히 제한되지 않으며, 이전부터 전고체 전지에 사용 가능한 것으로 알려진 임의의 고체 전해질, 예를 들어, 산화물계, 황화물계 또는 폴리머계 고체 전해질 등을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 다만, 상기 슬러리 코팅 공정성이나, 고체 전해질 재료의 높은 이온 전도도 등을 고려하여, 황화물계 고체 전해질을 적절히 사용할 수 있다.
- [60] 이러한 황화물계 고체 전해질은, 예를 들어, 하기 화학식 1의 황화물계 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 다양한 황화물계 화합물 중에서도, 높은 이온 전도도 및 우수한 코팅 공정성을 나타내는 아기로다이트(agyrodite)계 화합물, 예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 의 복합체 화합물 등을 바람직하게 사용할 수 있다:

[61] [화학식 1]

[62] $\text{M}_a^1\text{M}_b^2\text{S}_c\text{X}_d^1$

- [63] 상기 화학식 1에서, M¹은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택된 1종 이상이며, M²은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W 또는 La이고, X¹은 F, Cl, Br, I, Se, Te 또는 O이고, 0<a≤6이고, 0<b≤6이고, 0<c≤6이고, 0≤d≤6이다.
- [64] 또한, 상기 고체 전해질과 함께 포함되는 바인더는 상기 슬러리 코팅 공정성과, 상기 음극에 대한 고체 전해질의 접착성 등을 고려하여 추가되는 성분으로서, 기존에 양극 또는 음극 등 전극 형성을 위해 사용 가능한 것으로 알려진 임의의 고분자 바인더를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.
- [65] 이러한 고분자 바인더의 예로는, 아크릴계 바인더, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 바인더, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE)계 바인더 또는 니트릴 부타디엔 고무(NBR) 등의 부타디엔 고무계 바인더 등을 들 수 있고, 이외에도 다양한 고분자 바인더를 사용할 수 있음은 물론이다.
- [66] 한편, 상술한 일 구현예의 음극에서, 상기 무정형 탄소층을 지지하는 상기 결정성 탄소층은 결정성 탄소 직물 등으로부터 형성됨에 따라, 복수의 탄소 섬유를 포함하고, 1 내지 50 μ m, 혹은 2 내지 30 μ m, 혹은 1 내지 10 μ m의 두께를 가질 수 있다. 이로서, 상기 음극은 적절한 기계적, 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [67] 이러한 결정성 탄소층은 상기 활물질층으로 작용하는 무정형 탄소층을 지지하면서, 일종의 음극 집전체로서 작용할 수 있으며, 이에 따라, 일 구현예의 음극에서는 별도의 금속 집전체를 생략하는 것도 가능하다.
- [68] 다만, 상기 일 구현예의 음극은 상기 집전체로서 작용하는 결정성 탄소층, 상술한 리튬 이온 공급원을 포함하여 활물질층으로 작용하는 무정형 탄소층 및 이러한 무정형 탄소층의 나노 기공들 내에 형성된 고체 전해질 재료만을 포함할 수도 있지만, 추가적으로, 상기 결정성 탄소층을 지지하는 구리 집전체, 니켈 집전체 또는 스테인리스(SUS) 집전체 등 금속 집전체를 더 포함할 수도 있다. 이러한 추가적인 금속 집전체는 일반적인 전고체 전지나, 리튬 이차 전지의 전극에서의 금속 집전체의 구성에 따를 수 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [69] **음극의 제조 방법**
- [70] 한편, 상술한 전고체 전지의 음극은, 복수의 탄소 섬유를 포함한 결정성 탄소직물을 산소 플라즈마 처리하여 표면 산화시키는 단계; 상기 표면 산화된 결정성 탄소직물, 질소 전구체 및 금속 전구체를 반응시켜, 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks; MOF)가 코팅된 탄소직물을 형성하는 단계; 상기 금속 유기 골격체가 코팅된 탄소직물을 700°C 이상의 온도에서 소성하여 탄화하여, 상기 결정성 탄소직물 상에 무정형 탄소층을 형성하는 단계; 및 상기 무정형 탄소층 상에 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리 조성물을 코팅 및 건조하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [71] 또한, 이러한 방법으로 음극을 형성한 이후에, 상기 음극 또는 이를 포함하는 전지를 전기화학적 반응시켜, 상기 무정형 탄소층 상에 리튬 이온 또는 탄화리튬

화합물을 결합시키고, 상기 리튬 이온 또는 탄화리튬 화합물을 중심으로 리튬 금속을 전착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [72] 이러한 제조 방법에 따르면, 결정성 탄소층에 대응하는 결정성 탄소직물을 산소 플라즈마 처리하여 표면 산화하고, 이러한 표면 산화된 결정성 탄소직물과, 질소 전구체 및 금속 전구체를 반응시켜, 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks; MOF)가 코팅된 탄소직물을 형성할 수 있다. 이어서, 이를 고온 소성 및 탄화하여 상기 금속 유기 골격체를 분해 및 제거함에 따라, 금속 유기 골격체가 형성되었던 부분에, 전자 결핍 상태(electron deficient state)의 탄소 원자들로 형성된 탄소 결합 구조 및 나노 기공들과, 이를 포함하는 무정형 탄소층을 형성할 수 있다.
- [73] 이후, 상기 무정형 탄소층 상에, 고체 전해질, 예를 들어, 황화물 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리 조성물을 코팅하고 건조하여, 상기 무정형 탄소층의 나노 기공들 내에 고체 전해질 및 바인더를 포함한 고체 전해질 재료를 함침시켜 형성할 수 있다.
- [74] 또한, 선택적으로 상기 고체 전해질 재료가 나노 기공들 내에 형성된 음극 또는 이를 포함하는 전지를 전기화학적 반응시켜, 상기 무정형 탄소층 상에 리튬 이온 또는 탄화리튬 화합물을 삽입시키고, 이를 중심으로 리튬 금속을 전착시킬 수 있다. 이를 통해, 상기 무정형 탄소층 내에 2차원적으로 형성된 리튬 이온 공급원을 형성할 수 있고, 상술한 우수한 특성을 나타내는 일 구현예의 음극을 제조할 수 있다.
- [75] 이미 상술한 바와 같이, 상기 리튬 이온이나 리튬 금속 등은 무정형 탄소층 내의 탄소 결합 구조 주위에 2차원적으로 삽입 및 형성될 수 있으므로, 3차원적으로 별도 부가된 리튬 금속 박막 등과 달리, 이로부터 리튬 덴드라이트 성장 등을 야기하지 않게 된다. 또한, 상기 리튬 금속 등이 음극의 리튬 이온 공급원으로 작용하여 이를 포함한 무정형 탄소층이 그 자체로 활물질층으로 작용할 수 있다.
- [76] 상기 다른 구현예의 제조 방법에서, 상기 결정성 탄소 직물로는, 예를 들어, 1 내지 $8\mu\text{m}$, 혹은 3 내지 $5\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 탄소 섬유들로 형성된 탄소 종이(carbon paper)를 사용할 수 있으며, 이외에도 이에 준하는 결정성 탄소 직물을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.
- [77] 또한, 상기 산소 플라즈마 처리 공정에서는, 상기 결정성 탄소 직물의 일면 또는 양면을 산소 플라즈마, 또는 산소 및 아르곤 등 불활성 기체가 혼합된 혼합 가스 플라즈마로 표면 처리하여, 표면 산화를 진행할 수 있으며, 이를 통해, 이후에 금속 유기 골격체 및 탄소 결합 구조가 형성될 부분을 정의할 수 있다.
- [78] 그리고, 상기 금속 유기 골격체가 코팅된 탄소직물을 형성하는 단계에서, 상기 금속 유기 골격체의 종류나, 이의 형성을 위한 질소 전구체 및 상기 금속 전구체의 종류는 특히 제한되지 않는다. 이는 다른 구현예의 제조 방법에서, 상기 금속 유기 골격체는 이후 단계에서 탄화되어 탄소를 제외한 나머지 모든 금속 및 유기 성분들이 제거되며, 상기 탄소 성분 역시 탄소 결합 구조의

형성에만 기여하기 때문이다.

- [79] 다만, 위 단계에서 형성될 수 있는 금속 유기 골격체의 구체적인 예로는, Zn_2 DOT (MOF-74), $Cu_2(BDC-Br)_2(H_2O)_2$ (MOF-101), $Zn_4O(BTB)_2$ (MOF-177), $[Fe_3O(BDC)_3(DMF)_3][FeCl_4] \cdot (DMF)_3$ (MOF-235), $Al(OH)(BPYDC)$ (MOF-253), $Zn_4O(BDC)_3 \cdot 7DEF \cdot 3H_2O$ (IRMOF-1 (MOF-5)), $Zn_4O(TPDC)_3 \cdot 17DEF \cdot 2H_2O$ (IRMOF-16), $Zr_6O_6(BDC)_6$ (UiO-66), $Zr_6O_6(BPDC)_6$ (UiO-67), $Zr_6O_6(TPDC)_6$ (UiO-68), $Al(OH)(BDC)$ (MIL-53), $Al(OH)(BDC-NH_2)$ (MIL-53(Al)-NH₂), $Fe_3O(MeOH)_3(O_2CCH=CHCO_2)_3 \cdot MeCO_2 \cdot nH_2O$ (MIL-88A), $Fe_3O(MeOH)_3(O_2C(CH_2)_2CO_2)_3 \cdot AcO \cdot (MeOH)_{4.5}$ (MIL-88-Fe), $2Fe_3O(OH)(H_2O)_2(BDC-Me_2)_3$ (MIL-88B-4CH₃), $Fe^{III}_3O(H_2O)_2F \cdot (BTC)_2 \cdot nH_2O$ (MIL-100-Fe), $Cr_3O(H_2O)_2F \cdot (BDC)_3 \cdot nH_2O$ (MIL-101), $Cu_3(BTC)_2$ (HKUST-1 (MOF-199)), $Gd_2(BDC-NH_2)_3(DMF)_4$ (LIC-10), $Zn(MIM)_2$ (ZIF-8), $Zn(FIM)_2$ (ZIF-90), $Cu_2(PZDC)_2(4,4'-BPY)$ (CPL-2), $[Cu(HFBBA)(phen)_2](H_2HFBBA)_2(H_2O)(HCO_2)$ (F-MOF-1), 및 $Cu_{24}(m-BDC)_{24}(DMF)_{14}(H_2O)_{10}$ (MOP-1)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다. 이외에도, 탄소층 상에 형성 가능한 다양한 금속 유기 골격체를 별다른 제한 없이 모두 형성할 수 있다.
- [80] 다만, 이러한 금속 유기 골격체의 형성 및 탄화에 의해 탄소 결합 구조를 적절히 형성하기 위해, ZIF-8 등과 같은 금속 제올라이트-이미다졸 구조체 형태의 금속 유기 골격체를 바람직하게 형성할 수 있다.
- [81] 또한, 상기 금속 유기 골격체의 종류에 따라, 당업자가 이에 대응하는 질소 전구체 및 금속 전구체를 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 제올라이트-이미다졸 구조체 형태의 금속 유기 골격체를 형성함에 있어서는 메틸 이미다졸 등의 이미다졸계 화합물을 질소 전구체로서 바람직하게 사용할 수 있으며, 이외에도 상술한 금속 유기 골격체의 종류에 따라, 다양한 질소 전구체를 선택하여 사용할 수 있다.
- [82] 그리고, 상기 질소 전구체와 반응하는 금속 전구체의 종류에 있어서도, 상술한 금속 유기 골격체의 종류에 따라, 당업자가 적절한 금속 함유 화합물을 자명하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [83] 이러한 금속 전구체의 예로는, 아연(Zn), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 지르코늄(Zr), 철(Fe), 크롬(Cr) 및 가돌리늄(Gd)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 함유 화합물 등을 들 수 있고, 이러한 금속의 질산염, 수산화염 또는 황산염 등의 각종 염이나, 이들의 수화물 및/또는 용매화물 형태의 화합물을 별다른 제한 없이 사용할 수 있다.
- [84] 한편, 상술한 금속 유기 골격체가 코팅된 탄소직물을 형성하는 단계에서는, 상기 표면 산화된 결정성 탄소 직물, 질소 전구체 및 상기 금속 전구체를 물 또는 메탄올 등의 극성 유기 용매 내에서, 교반 하에 반응시킬 수 있으며, 반응 이후에 극성 유기 용매를 사용한 세척 및 건조 단계를 추가로 진행할 수도 있다. 이러한 세척 및 건조 단계의 구체적인 진행 조건은 후술하는 실시예에 구체적으로

기재되어 있다.

- [85] 한편, 상기 금속 유기 골격체가 코팅된 탄소직물을 형성한 후에는, 이를 700°C 이상, 혹은 700 내지 1300°C, 혹은 800 내지 1200°C의 온도에서 소성하여 탄화할 수 있다. 이러한 탄화 공정을 진행하면, 상기 금속 유기 골격체가 탄화, 분해 및 제거되고, 상술한 탄소 결합 구조 및 나노 기공들을 포함한 무정형 탄소층이 형성될 수 있다.
- [86] 이후, 선택적으로, 염산을 이용한 무기 불순물 제거 공정, 세척 공정 및 건조 공정을 추가 진행할 수 있다.
- [87] 이어서, 상기 무정형 탄소층 상에, 상기 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리 조성물을 코팅 및 선택적으로 건조하는 공정을 진행할 수 있다. 이때, 상기 코팅 공정은 고체 전해질 및 바인더를 포함한 고체 전해질 재료가 나노 기공들 내에 균일하게 형성될 수 있도록 하기 위해, 바 코팅 또는 침지 코팅의 방법으로 진행할 수 있다.
- [88] 다만, 이러한 슬러리 조성물에 포함되는 구체적인 용매의 종류나, 구체적인 코팅 공정의 진행 조건은 이미 공지된 한국 등록 특허 제 1506833 호 등을 통해 잘 알려져 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [89] 한편, 상술한 방법으로 고체 전해질 재료를 형성한 후에는, 상기 음극을 전기화학적 반응시켜, 상기 무정형 탄소층 상에 리튬 이온 또는 탄화리튬 화합물을 결합 및 삽입시키고, 상기 리튬 이온 등을 핵으로 하여 이를 중심으로 리튬 금속을 전착시킬 수 있다.
- [90] 이러한 전기화학적 반응은 음극 제조시의 별도의 리튬 이온 삽입 반응 또는 리튬 금속 전착 반응으로 진행될 수도 있지만, 전고체 전지 제조 후, 이의 활성화 등을 위한 초기 충방전 단계의 진행으로 대체될 수도 있다. 예를 들어, 이러한 초기 충방전 단계의 진행 과정 중에 자연스럽게 나타나는 전기 화학적 반응에 의해, 상기 리튬 이온 또는 탄화리튬 화합물이 결합되고, 이로부터 리튬 이온의 intercalation 및 리튬 금속의 전착이 일어날 수 있다.
- [91] 전고체 전지
- [92] 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 음극을 포함하는 전고체 전지가 제공된다. 이러한 다른 구현예의 전고체 전지는 양극 집전체와, 상기 양극 집전체 상에 형성된 리튬 복합 산화물계 양극 활물질층을 포함한 양극; 및 상술한 일 구현예의 음극을 포함할 수 있으며, 추가로, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 추가의 고체 전해질층을 더 포함할 수도 있다.
- [93] 상기 또 다른 구현예의 전고체 전지는, 전술한 일 구현예의 음극을 포함하여, 기존의 리튬 금속 음극을 적용한 전지에 준하는 높은 에너지 밀도 및 고용량 특성을 나타내면서도, 리튬 덴드라이트의 성장 등이 근본적으로 억제되어 향상된 수명 특성 및 안전성을 나타낼 수 있다. 또한, 나노 기공들 내에 고체 전해질 재료가 균일하게 형성되어, 음극 및 고체 전해질 간의 충분한 접촉 특성, 낮은 계면 저항 및 우수한 이온 전도도가 확보될 수 있다.

- [94] 이러한 다른 구현예의 전고체 전지에서, 상기 양극 및 음극 사이에 추가적인 고체 전해질층이 더 포함될 수도 있는데, 이러한 고체 전해질층은 음극의 나노 기공들 내에 포함된 고체 전해질 재료와 동일 또는 상이한 고체 전해질 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [95] 또한, 이러한 고체 전해질층은 상기 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리 조성물을 양극 또는 음극의 전극 상에 코팅하거나, 상기 슬러리 조성물을 별도의 이형지에 코팅 및 건조하여 고체 전해질층을 형성한 후 이를 상기 전극에 적층하거나, 혹은 고체 전해질을 다공성 부직포에 함침시키는 방법 등으로 형성할 수 있다. 다만, 이러한 추가의 고체 전해질층의 조성 및 형성 방법은 기존에 잘 알려진 전고체 전지의 고체 전해질층의 조성 및 형성 방법에 따를 수 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [96] 이러한 추가적인 고체 전해질층의 부가에 의해, 전극 및 고체 전해질 간의 이온 전도도 및 접촉 특성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 또한 상기 다공성 부직포 등을 사용하는 경우, 고체 전해질 및 전고체 전지의 기계적 물성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [97] 한편, 상기 다른 구현예의 전고체 전지에서, 음극 및 고체 전해질층을 제외한 양극 등 나머지 구성 요소는 통상적인 전고체 전지의 구성에 따를 수 있다. 이러한 양극은, 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [98] 상기 양극은 활물질 및 바인더, 경우에 따라서는 상술한 고체 전해질, 예를 들어, 상기 음극 또는 추가의 고체 전해질층에 포함된 것과 동일한 황화물 고체 전해질, 도전제 및 충전제 등을 용매 중에서 혼합하여 슬러리 상의 양극 합제로 제조하고, 이 양극 합제를 각각의 양극 집전체에 도포하여 제조한다. 이때, 상기 고체 전해질 및 바인더에 관해서는 이미 음극 등에 관하여 상술한 바와 같으며, 나머지 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [99] 한편, 상기 양극 활물질의 경우, 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 리튬 복합 산화물계 물질이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 철 또는 이들의 조합의 금속; 및 리튬;의 복합 산화물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [100] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 양극 활물질로, 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c$

≤ 0.05 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_4\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .

- [101] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [102] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [103] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [104] 상기 도전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프

블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[105] 상기 일 구현예의 전고체 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 단위 셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지 모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다. 나아가, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지 팩이 구성될 수 있다.

[106]

[107] 이하, 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 이들을 평가하는 시험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[108]

[109] **실시예 1: 전고체 전지용 음극의 제조**

[110] Carbon paper (HCP010N, Shanghai Hesun Electric Co. Ltd. USA)를 구매하여, oxygen plasma treatment를 이용해 상기 카본 페이지의 앞뒤 면을 모두 표면 산화시켰다. 이때, 상기 플라즈마 처리는 산소와 아르곤 가스가 혼합된 혼합 가스를 흘려주면서 앞면과 뒷면에 대한 플라즈마를 각각 15분간 처리하는 방법으로 진행하였다.

[111] 그 다음, 상온에서, 2-methyl imidazole (13.136 g, 8 eq)가 용해되어 있는 100 ml 메탄올 내에, 상기 표면 산화된 카본 페이지를 넣고 6시간동안 교반하였다. 그 다음 해당 용액에 Zinc nitrate hexahydrate (5.95 g, 1 eq)가 용해된 메탄올 100 mL를 추가로 넣어준 뒤 12시간 교반하였다. 이를 통해, 아연-유기 골격체(ZLF-8)가 코팅된 카본 페이지를 형성하였다.

[112] 위 교반을 종료한 후, 아연-유기 골격체가 코팅된 카본 페이지를 꺼내 순수 메탄올을 이용해 3-5회 교반을 하며 세척하였다.

[113] 이어서, 약 80°C의 온도 및 진공 상태의 오븐 속에서, 상기 카본 페이지를 12시간 유지시켜 건조하였다. 이와 같은 건조까지의 과정을 1회로 설정하고, 총 2회에 걸쳐 아연-유기 골격체 코팅을 반복하였다.

[114] 건조된 카본 페이지를 탄화하기 위해서 승온 온도 속도 5°C min⁻¹에서 1000°C까지 상승시킨 뒤 질소 분위기에서 5시간동안 소성 및 탄화하였다.

[115] 탄화된 카본 페이지를 2 M 염산 용액에서 6시간 동안 교반을 하면서 불순 무기물 (Zn)을 제거하였다. 염산에서 카본 페이지를 꺼내 Deionized water (DI)에 담구어 각 20분씩 3차례 교반하며 세척한 뒤, 7시간 동안 진공오븐, 70°C에서 마지막으로 건조하였다. 상술한 공정에 따라, 상기 카본 페이지의 결정성 탄소층 상에 무정형 탄소층이 형성되었다.

[116] 한편, 황화물 고체 전해질인 Li₂S-P₂S₅ 및 바인더인 NBR을 95 : 5의 중량비로 아니솔(Anisole)에 투입하여 고체 전해질 재료의 형성을 위한 슬러리

조성물(고형분 함량 60wt%)을 준비하였다. 이러한 슬러리 조성물을 Thinkky mixer에서 1분 동안 2000rpm의 속도로 혼합하여 형성하였다.

[117] 상기 슬러리 조성물을 상기 무정형 탄소층 상에 바 코팅하고, 상온/상압상태에서 밤샘(overnight) 건조하여, 상기 무정형 탄소층 상에 고체 전해질 재료를 형성하였다.

[118] 한편, 실시예 1의 음극에 대한 전기 화학적 반응은 실시예 2의 전지 형성 후의 충방전 과정으로 대체되었다. 이상의 과정을 통해, 실시예 1의 음극이 제조되었다.

[119]

[120] **실시예 2: 실시예 1의 음극을 포함하는 전고체 전지의 제조**

[121] 먼저, 양극 및 추가의 고체 전해질층을 다음의 방법으로 준비하였다.

[122] 양극 활물질인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 황화물 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 바인더인 NBR, 그리고, 도전제인 VGCF를 75.5:22.1:1.5:1의 중량비로 아니솔(Anisole)에 투입하여 양극 활물질층 형성용 슬러리 조성물(고형분 함량 70wt%)를 준비하였다. 이를 알루미늄 박막(두께: 약 $10\mu\text{m}$)의 일면에 도포하고 60°C 에서 6시간 동안 건조하여 양극을 준비하였다.

[123] 한편, 황화물 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 및 바인더인 NBR을 95 : 5의 중량비로 아니솔(Anisole)에 투입하여 고체 전해질층 형성을 위한 슬러리 조성물(고형분 함량 60wt%)을 준비하였다. 이러한 슬러리 조성물을 Thinkky mixer에서 1분 동안 2000rpm의 속도로 혼합하여 형성하였다. 상기 슬러리 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 소재 이형지의 일면에 도포하고, 상온 상압 조건에서 밤샘(overnight) 건조하고 이형지를 제거하여 고체 전해질층을 준비하였다. 이때, 고체 전해질층의 두께는 $30\mu\text{m}$ 였다.

[124] 다음으로, 상기 양극과 고체 전해질층을 적층하고, 500 MPa의 압력으로 5분 동안 가압하여 양극 및 고체 전해질층의 적층체를 준비하였다. 수득된 상기 적층체에서 양극의 기공도는 15vol%, 고체 전해질층의 기공도는 5vol%였다.

[125] 계속하여, 상기 적층체와, 실시예 1에서 제조된 음극을 순차적으로 적층하고, 200 MPa에서 5분 동안 가압하여 전극 조립체를 수득하였다. 상술한 각 단계에서 가압은 CIP(Cold isotatic pressing) 장치를 이용하여 수행되었다. 상술한 과정을 통해, 실시예 2의 전고체 전지가 제조되었다.

[126]

[127] **비교예 1 및 2: 음극 및 전고체 전지의 제조**

[128] 실시예 1에서 최초 원료로 사용된 탄소 페이퍼 상에 실시예 1과 동일한 조성의 슬러리 조성물을 동일 방법으로 코팅하여 고체 전해질 재료를 형성하였다.

[129] 이러한 비교예 1의 음극을 실시예 1의 음극 대신 포함하는 전고체 전지를 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하여, 이를 비교예 2의 전고체 전지로 하였다. 이러한 비교예 1 및 2에서도, 음극에 대한 전기 화학적 반응은 전지 제조 후의 충방전 과정으로 대체되었다.

[130]

[131] **비교예 3: 음극 및 전고체 전지의 제조**

[132] 실시예 1의 음극 대신, 20 μ m의 두께로 형성된 리튬 금속 박막을 음극으로 사용하였다. 구체적으로, 상기 음극은 두께 10 μ m의 니켈 집전체의 표면에 20 μ m 두께의 리튬 금속 박막이 부착된 상태로 준비되었다.

[133] 또한, 이하의 방법으로 양극, 고체 전해질층 및 전고체 전지를 순차 제조하였다. 먼저, 양극은 실시예 2와 동일한 방법으로 형성하였다.

[134] 한편, 황화물 고체 전해질인 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 및 바인더인 NBR을 95 : 5의 중량비로 아니솔(Anisole)에 투입하여 고체 전해질층 형성을 위한 슬러리 조성물(고형분 함량 60wt%)을 준비하였다. 이러한 슬러리 조성물을 Thinky mixer에서 1분 동안 2000rpm의 속도로 혼합하여 형성하였다. 상기 슬러리 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 소재 이형지의 일면에 도포하고, 상온 상압 조건에서 밤샘(overnight) 건조하고 이형지를 제거하여 제 1 고체 전해질층을 준비하였다. 또한, 이러한 제 1 고체 전해질층과 동일한 방법으로 별도의 제 2 고체 전해질층을 준비하였다. 이때 각각의 고체 전해질층의 두께는 30 μ m였다.

[135] 다음으로, 상기 양극과 제 1 고체 전해질층을 적층하고, 500 MPa의 압력으로 5분 동안 가압하여 양극 및 제 1 고체 전해질층의 적층체를 준비하였다. 계속하여, 제 2 고체 전해질층을 상기 적층체에 추가 적층하고, 500 MPa의 압력으로 5분 동안 가압하여, 양극, 제 1 및 제 2 고체 전해질층의 적층체를 준비하였다.

[136] 계속하여, 상기 적층체와, 상기 리튬 금속 박막을 포함한 음극을 순차적으로 적층하고, 200 MPa에서 5분 동안 가압하여 전극 조립체를 수득하였다. 상술한 각 단계에서 가압은 CIP(Cold isotatic pressing) 장치를 이용하여 수행되었다. 상술한 과정을 통해, 비교예 3의 전고체 전지가 제조되었다.

[137]

[138] **실�험예 1: 음극의 탄소층의 SEM 및 TEM 분석**

[139] 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전 단계에서, 각 탄소층 표면을 SEM 및 TEM으로 각각 분석하여, 그 SEM 및 TEM 이미지를 각각 도 1a 및 1b에 도시하였다.

[140] 먼저, 도 1a를 참고하면, 비교예 1의 음극에 포함된 탄소층은 SEM 이미지를 통해, 3-5 μ m의 직경을 갖는 탄소 섬유들이 뭉쳐진 상태로 확인된다. 이에 비해, 도 1b를 참고하면, 실시예 1의 음극에는, 결정성 탄소층의 섬유 표면에 망상의 결합 탄소층이 형성되었음이 확인된다.

[141] 또한, 도 1a의 TEM 이미지를 참고하면, 비교예 1의 탄소층에서는, 규칙적인 탄소 결정면인 (100) 결정면이 관찰되며 (해당 (100)결정면은 격자간격이 0.341 nm) FFT 분석을 통해서 굉장히 규칙적인 탄소 배열이 존재하는 결정성 탄소층으로 이루어짐을 알 수 있다. 이에 비해, 도 1b의 TEM 이미지를 참고하면, 실시예 1의 탄소층 표면에는, 약 1.03 nm 두께의 defective layer가 복수로 생성된

것을 알 수 있으며, 비교예 1과 달리 FFT 분석 결과, 무질서하고 무정형의 탄소가 생성된 것을 알 수 있다.

[142]

[143] **실험예 2: 음극의 탄소층의 EDS 분석**

[144] 상기 고체 전해질 재료를 형성하기 전 단계에서, 실시예 1의 각 제조 단계별로, 카본 페이퍼 및 음극을 EDS로 원소 분석하여, 그 분석 결과를 각각의 대응하는 SEM 사진과 함께 도 2a 내지 2c에 도시하였으며, 이러한 분석 결과에 따른 각 제조 단계별 원소 함량을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다. 이러한 EDS 원소 분석시, 제조 과정에서의 아연-유기 골격체(ZLF-8)의 형성 및 탄화에 의한 제거 여부를 확인하기 위해, 탄소, 산소, 질소 및 아연의 4 가지 원소 함량을 분석하였다.

[145] 구체적으로, 최초 원료 상태의 (a) 카본 페이퍼의 원소 분석 결과(도 2a), (b) 탄화 직전의 원소 분석 결과(도 2b), 및 (c) 탄화에 의해 무정형 탄소층을 형성한 이후의 원소 분석 결과(도 2c)를 각각 구분하여 정리하였다.

[146]

[147] [표1]

	Weight %			
	Carbon	Oxygen	Nitrogen	Zinc
(a) 원료 상태	97.48	2.52	-	-
(b) 탄화 직전	87.67	2.31	6.97	3.05
(c) 탄화이후의 탄소층	96.92	3.08	0.00	0.00

[148] 상기 표 1 및 도 2a 내지 2c의 원소 분석 결과를 참고하면, 탄화 단계 이전의 아연 전구체 및 질소 전구체(메틸이미다졸)의 반응에 의해, 카본 페이퍼 상에 아연-유기 골격체가 형성 및 코팅되었다가, 탄화 및 소성에 의해 모두 제거되어, 최종 음극 및 무정형 탄소층에는 잔류하지 않음이 확인되었다.

[149] 이에, 실시예 1에서 최종 형성된 음극의 특성은 상기 아연-유기 골격체가 아닌, 탄소 결합 구조의 형성에 의해서만 좌우됨을 확인하였다.

[150]

[151] **실험예 3: 무정형 탄소층의 탄소 결합 구조 및 나노 기공 분석(XPS, 라만 스펙트럼 및 BET 표면 분석)**

[152] 먼저, 비교예 1 및 실시예 1의 음극 제조 과정 중, 고체 전해질 재료의 형성 전 단계에서, 각 탄소층을 XPS로 분석하여, 그 분석 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3을 참고하면, 실시예 1에서는, 아연-유기 골격체가 형성 및 코팅되었다가 탄화 및 제거된 과정에 기인하여, 무정형 탄소층 상에 다수의 나노 기공(vacancy)들이 형성되었음이 확인되었다.

- [153] 또한, 상기 비교예 1 및 실시예 1의 XPS 분석 결과에서, 전자 결핍 상태의 탄소 원자들을 포함한 탄소 결합 구조, 특히, 상기 나노 기공들에서 유래한 별도의 피크(non-conjugated C 피크)가 확인되었다. 특히, 실시예 1의 분석 결과에서는, 이러한 탄소 결합 구조에서 유래한 별도의 피크 / sp^2 오비탈 혼성화 구조를 갖는 탄소(전자 결핍 상태를 갖지 않는 정상 탄소)에서 유래한 피크의 강도 비율이 0.403으로 되어, 이러한 강도 비율이 0.175로 되는 비교예 1에 비해 강하게 나타남이 확인되었다.
- [154] 이를 통해, 실시예 1의 음극에 포함된 무정형 탄소층에 나노 기공 및 전자 결핍 상태의 탄소 원자들을 포함한 탄소 결합 구조가 고밀도로 형성되었음이 확인되었다.
- [155] 한편, 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 각각 형성된 탄소층을 라만 스펙트럼 분석하여, 그 분석 결과를 도 4에 도시하였다.
- [156] 도 4를 참고하면, 실시예 1의 전극에서는, 상기 탄소 결합 구조에서 유래한 1100 내지 1500 cm^{-1} 의 피크(D 밴드; 탄소 결합 구조의 전자 결핍 상태의 탄소에서 유래한 피크)가 1500 cm^{-1} 초과 2000 cm^{-1} 이하에서 관찰되는 피크(G 밴드; Graphitic 구조를 갖는 정상 탄소 유래 피크) 이상의 강도를 나타내며, I_D/I_G ratio로 정의되는 이들의 강도 비가 1.124로 높게 나타남이 확인되었다. 이에 비해, 비교예 1의 전극에서는 상기 I_D/I_G ratio로 정의되는 피크의 강도비가 0.788로 낮게 나타남이 확인되었다.
- [157] 이러한 라만 스펙트럼 분석 결과를 통해서도, 실시예 1의 음극에서는, 무정형 탄소층 상에 상당한 비율로 전자 결핍 상태의 탄소 원자 및 이를 포함한 탄소 결합 구조가 고밀도로 형성되었음이 확인되었다.
- [158] 추가로, 상기 실시예 1의 라만 스펙트럼 분석 결과에서는, 약 2700 cm^{-1} 근방에서, 그래핀층의 개수를 판단하는 2D 피크가 상당한 강도로 추가 확인되었으며, 이러한 피크는 비교예 1에서는 확인되지 않았다. 이러한 2D 피크가 G 피크와 비교하여, 약 0.34의 강도 비율로 나타나는 점으로부터, 실시예 1의 음극에 포함된 무정형 탄소층은 복수의 그래핀층을 포함한 형태로 형성되었음이 확인되었다. 참고로, 통상 2D/G 비율이 약 4정도 값이 Single layer graphene을 의미하여 1 이하의 값이 multilayer graphene을 의미하는 것으로 알려져 있다.
- [159] 마지막으로, 실시예 1 및 비교예 1의 탄소층 표면을 BET 분석하여 그 결과를 도 5에 도시하였다. 보다 구체적으로, 질소 흡착을 이용해 BET 기공 분석을 진행하였다. 도 5를 참고하면, 비교예 1의 탄소층에서는, 20-120 nm 사이의 기공이 발달되어 있는 것을 알 수 있으며, 실시예 1의 전극에서는, 약 1.1 nm 크기의 나노 기공이 주요하게 발달된 것을 알 수 있다. 이러한 실시예 1의 나노 기공은 상기 XPS 및 라만 스펙트럼 분석 결과에서 확인된 고밀도의 탄소 결합 구조에 대응하는 것으로 확인되었다.
- [160]

[161] **실험예 4: 고체 전해질 재료 형성 이후의 음극 표면 특성 평가**

[162] 실시예 1 및 비교예 1에서, 고체 전해질 재료를 형성한 이후의 음극 표면을 SEM으로 분석하여 도 6a 내지 6d에 도시하였다. 보다 구체적으로, 도 6a는 실시예 1에서 고체 전해질 재료를 형성한 이후의 음극의 전면에 대한 SEM 사진이고, 도 6b 및 6c는 이러한 음극의 후면에 대한 SEM 사진이다. 또, 도 6d는 비교예 1에서 고체 전해질 재료를 형성한 이후의 음극의 후면에 대한 SEM 사진이다.

[163] 상기 도 6a 내지 6d를 참고하면, 실시예 1의 음극에서는, 고체 전해질 재료가 음극의 전면에서 후면에 이르기까지 충분히 침투하여 무정형 탄소층의 나노 기공들 내에 균일하게 형성되어 있음이 확인되었다. 이에 비해, 비교예 1의 음극에서는, 고체 전해질 재료가 음극의 후면에 이르기까지 충분히 침투/형성되지 못하였다.

[164] 이로부터, 실시예 1의 음극에서는, 무정형 탄소층의 나노 기공 구조들로 인해, 상기 음극과, 고체 전해질의 충분한 접촉 특성이 확보될 수 있음이 확인되었다.

[165]

[166] **실험예 5: 전고체 전지의 수명 특성 평가**

[167] 실시예 2, 비교예 2 및 3의 전지에 대해, 수명 특성을 비교 평가하여, 그 결과를 도 7에 도시하였다. 보다 구체적으로, 이러한 수명 특성은 다음의 방법으로 평가되었다.

[168] 먼저, 상기 실시예 및 비교예의 방법으로 용량 20.8mAh의 전고체 전지를 제작하고, 4.25V(0.05C cut off) 0.1C로 CC-CV 모드로 충전하고, 0.1C로 3V까지 방전하여 충방전 시험 및 전기 화학적 반응을 진행하였다. 이러한 충방전 시험의 사이클을 반복하여, 방전 용량의 용량 유지율을 측정하였다.

[169] 도 7을 참고하면, 실시예 2의 전지는 비교예 2 및 3의 전지에 비해 크게 향상된 용량 유지율 및 수명 특성을 나타냄이 확인되었다. 이는 실시예 2의 음극 및 전지에서 리튬 덴드라이트의 성장이 효과적으로 억제되며, 음극 및 고체 전해질 간의 우수한 접촉 특성 및 이온 전도도가 발현되기 때문으로 예측된다.

[170] 이에 비해, 비교예 2의 전지는 용량 유지율 및 수명 특성이 실시예 2에 비해 열악할 뿐 아니라, 수명 특성 평가 과정에서 단락이 발생하여 약 35 사이클의 시점에서 수명 특성 평가가 중단되었다. 또한, 비교예 3의 전지는 음극에서 리튬 덴드라이트의 성장 등으로 인해, 실시예에 비해 크게 열악한 수명 특성을 나타냄이 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] 결정성 탄소층;
상기 결정성 탄소층 상에 형성되어 있고, 전자 결핍 상태(electron deficient state) 탄소 원자들로 형성된 탄소 결합 구조를 포함하며, 상기 탄소 결합 구조의 형성부에 나노 스케일의 기공들이 형성된 무정형 탄소층; 및 상기 무정형 탄소층의 기공들 내에 형성된 고체 전해질 재료를 포함하는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 고체 전해질 재료는 황화물 고체 전해질 및 바인더를 포함하는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서, 상기 황화물 고체 전해질은 하기 화학식 1의 황화물계 화합물을 포함하는 전고체 전지용 음극:
[화학식 1]
 $M^1_a M^2_b S_c X^1_d$
상기 화학식 1에서, M^1 은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택된 1종 이상이며, M^2 은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 이다.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서, 상기 바인더는 아크릴계 바인더, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 바인더, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE)계 바인더 또는 부타디엔 고무계 바인더를 포함하는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 기공들은 0.5 내지 2nm의 직경을 갖는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 결정성 탄소층은 복수의 탄소 섬유를 포함하고, 1 내지 50 μ m의 두께를 갖는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 무정형 탄소층은 1 내지 100 nm의 두께를 갖는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 무정형 탄소층에 삽입(intercalation)된 리튬 이온 또는 탄화 리튬 화합물과, 상기 리튬 이온 또는 탄화리튬 화합물을 중심으로 전착된 리튬 금속을 더 포함하는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 상기 리튬 이온 또는 탄화 리튬 화합물과, 상기 리튬 금속은 상기 무정형 탄소층과 동일 평면 상에 2차원적으로 결합되어 있는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 리튬 이온 또는 탄화 리튬 화합물에서 유래한 리튬이 상기 전자 결핍 상태의 탄소 원자들에 전자를 제공하여, 상기 탄소 결합 구조에 결합되어 있는 전고체 전지용 음극.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 고체 전해질 재료는 상기 무정형 탄소층 상에

황화물 고체 전해질, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리 조성물을 코팅하여 형성되는 전고체 전지용 음극.

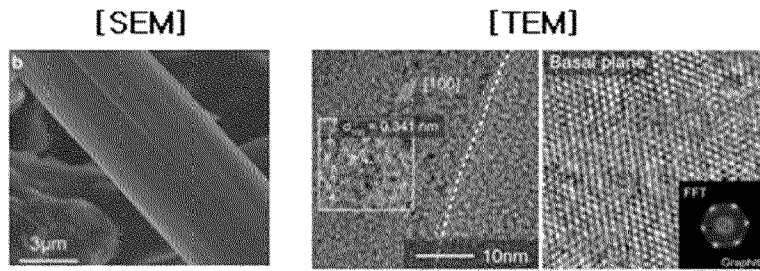
[청구항 12] 양극 집전체와, 상기 양극 집전체 상에 형성된 리튬 복합 산화물계 양극 활물질층을 포함한 양극;

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 음극; 및

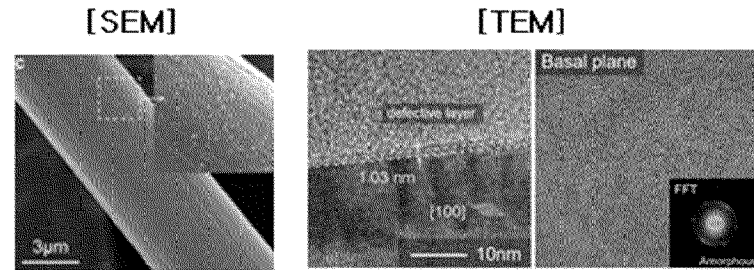
상기 양극 및 음극 사이에 개재된 추가의 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 고체 전해질층은 바인더 및 황화물 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

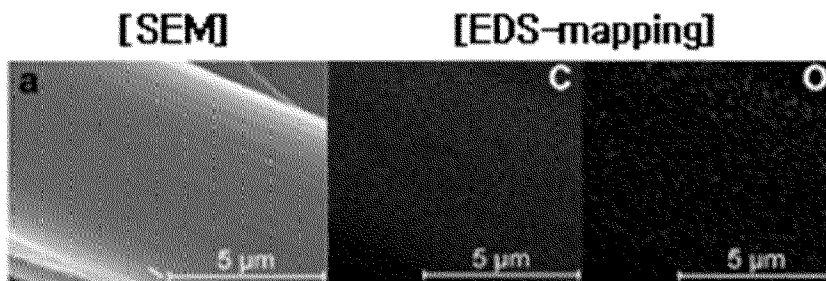
[도 1a]



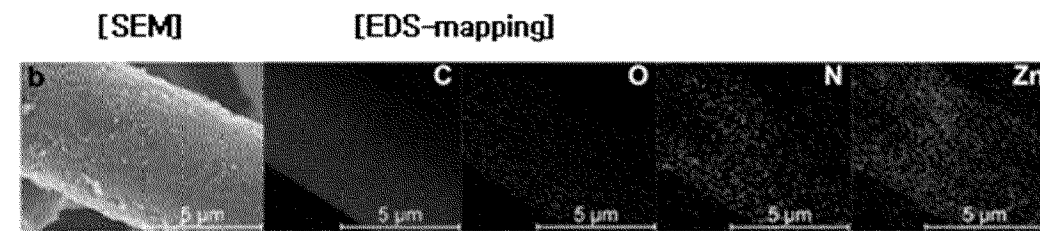
[도 1b]



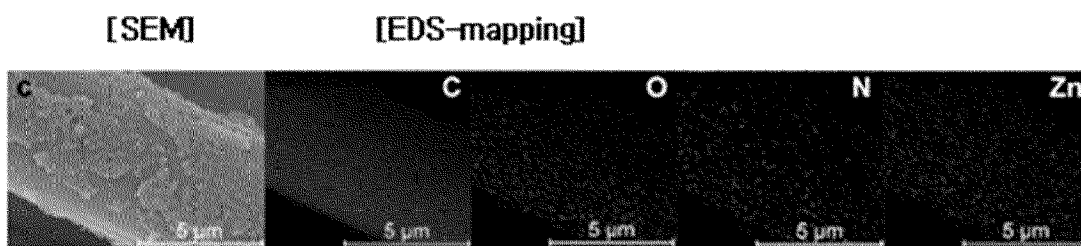
[도 2a]



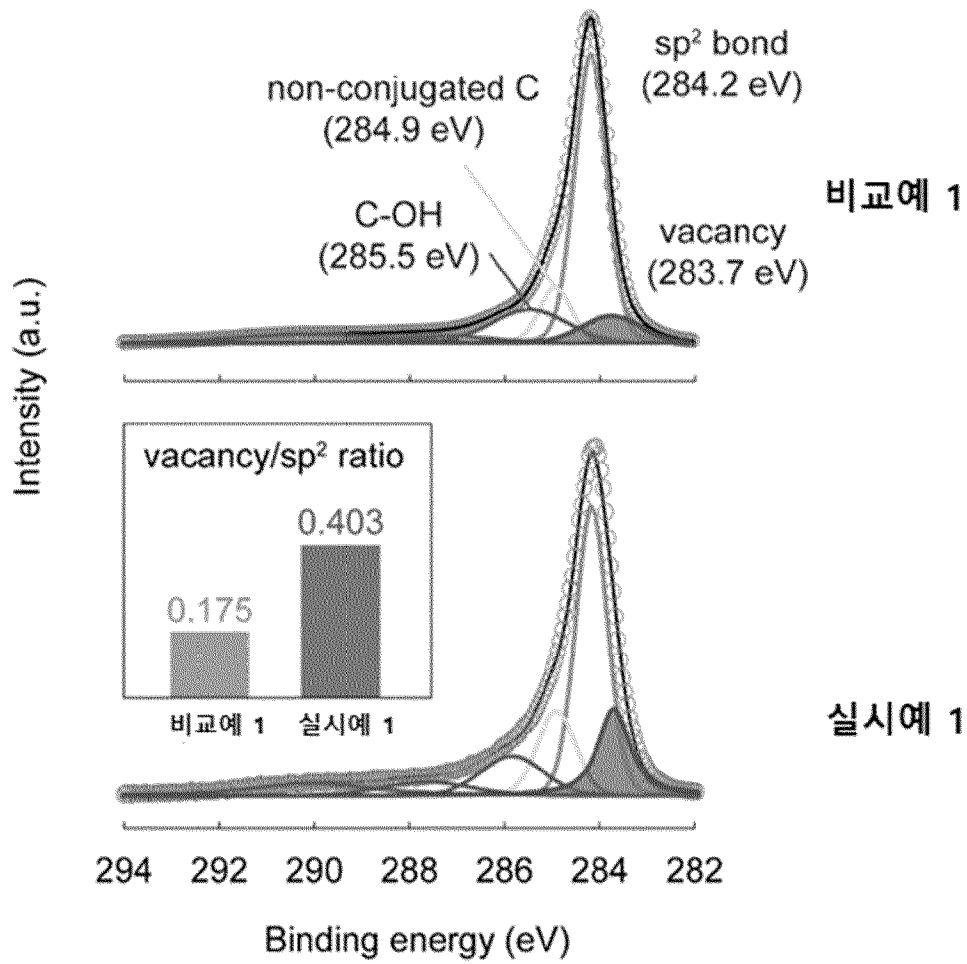
[도 2b]



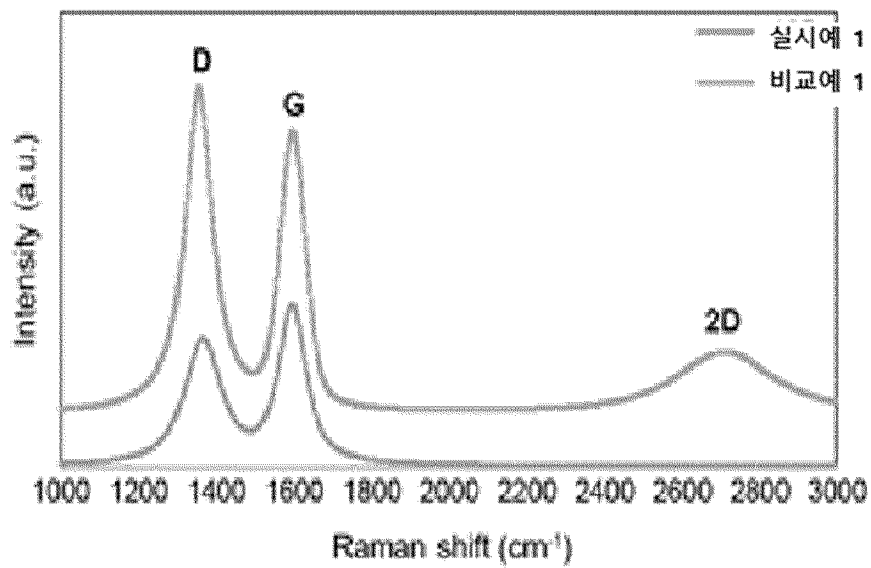
[도 2c]



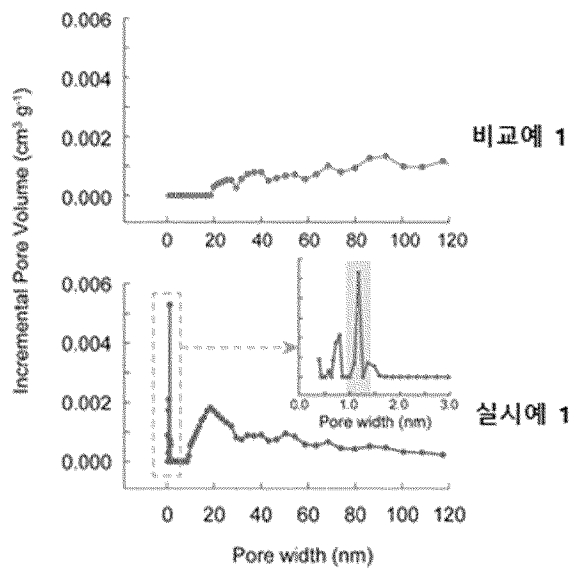
[도3]



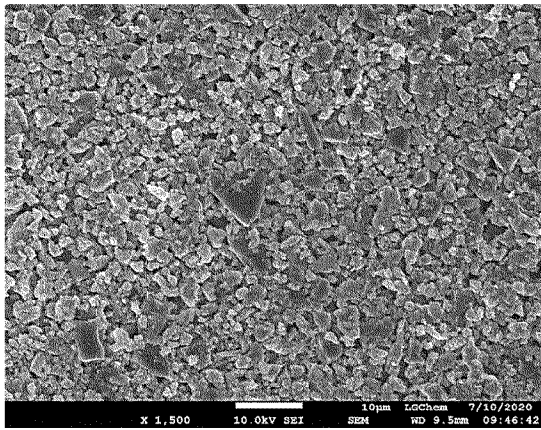
[도4]



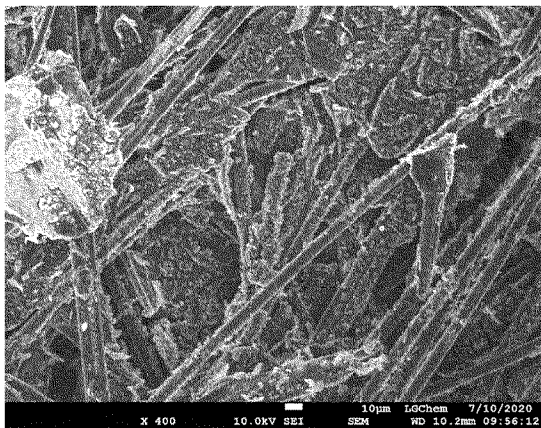
[도5]



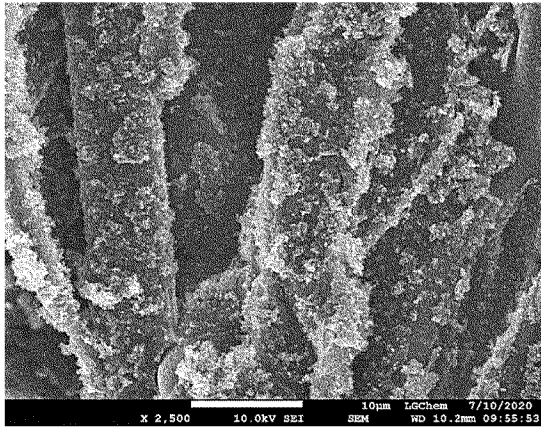
[도6a]



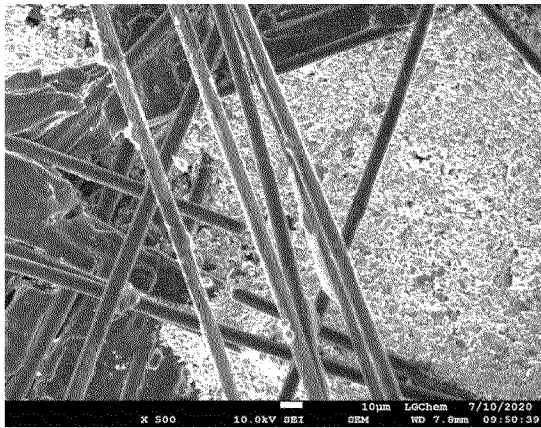
[도6b]



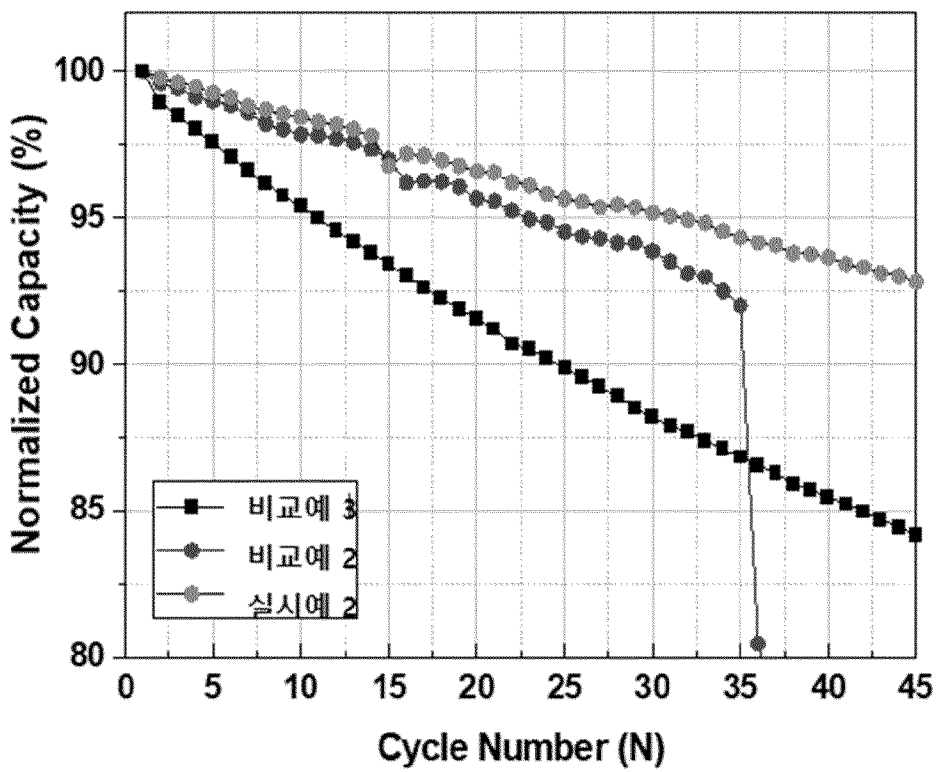
[도6c]



[도6d]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/133(2010.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 결정성 탄소층(crystalline carbon layer), 무정형 탄소층(amorphous carbon layer), 전고체 전지(all solid battery), 고체 전해질 재료(solid electrolyte material), 음극(negative electrode), 금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs), 공극(pore)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111082050 A (LANZHOU UNIVERSITY) 28 April 2020 (2020-04-28) See claims 1-6.	1-13
A	KR 10-2014-0137371 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 02 December 2014 (2014-12-02) See entire document.	1-13
A	KR 10-2020-0072269 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 22 June 2020 (2020-06-22) See entire document.	1-13
A	KR 10-1906043 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 30 November 2018 (2018-11-30) See entire document.	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2022		Date of mailing of the international search report 07 February 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHU, M. et al. Dendrite-free metallic lithium in lithiophilic carbonized metal-organic frameworks. Advanced energy materials. 2018, vol. 8, no. 18, pp. 1703505(1)-1703505(7). See entire document.	1-13
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/014241

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111082050	A	28 April 2020	None	
KR	10-2014-0137371	A	02 December 2014	CN 104205467	A 10 December 2014
				DE 112013001595	T5 08 January 2015
				US 2015-0017549	A1 15 January 2015
				WO 2013-140942	A1 26 September 2013
KR	10-2020-0072269	A	22 June 2020	None	
KR	10-1906043	B1	30 November 2018	KR 10-2018-0108221	A 04 October 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/133(2010.01); C01B 32/182(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 결정성 탄소층(crystalline carbon layer), 무정형 탄소층(amorphous carbon layer), 전고체 전지(all solid battery), 고체 전해질 재료(solid electrolyte material), 음극(negative electrode), 금속 유기 골격체(metal organic frameworks, MOFs), 공극(pore)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CN 111082050 A (LANZHOU UNIVERSITY) 2020.04.28 청구항 1-6	1-13
A	KR 10-2014-0137371 A (스미토모덴키교교가부시키가이샤) 2014.12.02 전문	1-13
A	KR 10-2020-0072269 A (현대자동차주식회사 등) 2020.06.22 전문	1-13
A	KR 10-1906043 B1 (연세대학교 산학협력단) 2018.11.30 전문	1-13
A	ZHU, M. 등, "Dendrite-free metallic lithium in lithiophilic carbonized metal-organic frameworks", Advanced energy materials, 2018, 제8권, 제18호, 페이지 1703505(1)-1703505(7) 전문	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년02월07일(07.02.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년02월07일(07.02.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 111082050 A	2020/04/28	없음	
KR 10-2014-0137371 A	2014/12/02	CN 104205467 A	2014/12/10
		DE 112013001595 T5	2015/01/08
		US 2015-0017549 A1	2015/01/15
		WO 2013-140942 A1	2013/09/26
KR 10-2020-0072269 A	2020/06/22	없음	
KR 10-1906043 B1	2018/11/30	KR 10-2018-0108221 A	2018/10/04