

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0131663
(43) 공개일자 2022년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0036595

(22) 출원일자 2021년03월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

(72) 발명자

최선호

인천광역시 부평구 부평북로 431, 103동 603호(삼산동, 삼산주공미래타운아파트)

장용준

경기도 성남시 분당구 정자일로 121, 104동 1803호(정자동, 더샵스타파크)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

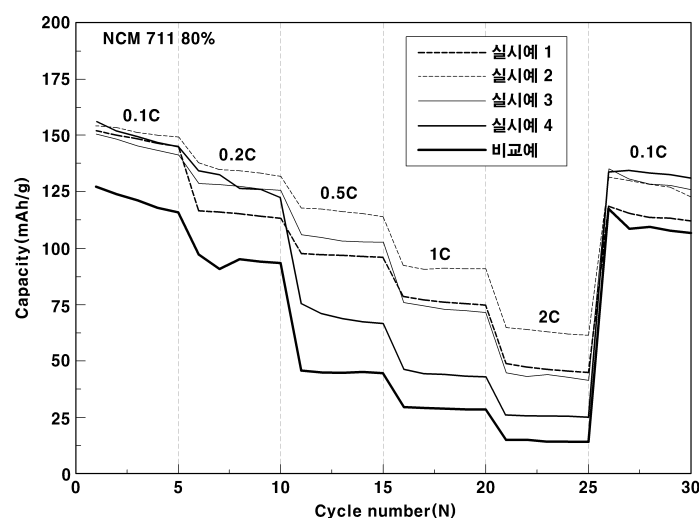
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전고체전지용 복합전극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극

(57) 요약

본 발명은 전고체전지용 복합전극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법은 고체전해질 전구체 용액을 변경하여 코팅층에 포함되는 고체전해질의 조성을 자유롭게 변경할 수 있을 뿐만 아니라, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하는 바, 공정의 효율성을 향상시키므로 경제성이 우수한 장점이 있다. 또한, 상기 제조방법으로 제조된 전고체전지용 복합전극은 이에 포함된 코팅층 내 비정질 고체전해질을 적정 비율로 포함하는 바, 상기 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)가 낮아짐에 따라 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 향상되므로, 이를 포함하여 제조한 전고체전지는 초기방전용량 및 초기수명 등의 전지성능이 우수한 장점이 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

(72) 발명자

송인우

경기도 과천시 별양로 180, 807동 405호(부림동, 주공아파트)

이상현

경기도 용인시 수지구 진산로66번길 10, 521동 102호(풍덕천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

이상수

경기도 고양시 일산동구 강석로 110, 509동 1203호(마두동, 강촌마을5단지아파트)

김소영

전라북도 정읍시 충정로 531-3, 106동 506호(공평동, 목련아파트)

최성현

경상남도 창원시 마산합포구 오동동14길 67, 102동 1302호(오동동, 중앙마린파이버아파트)

김사흠

경기도 수원시 팔달구 수성로101번길 20, 121동 1504호(화서동, 꽃피양지마을(대우아파트))

임재민

경기도 수원시 영통구 매영로310번길 12, 524동 1202호(영통동, 신성.신안.쌍용.진흥아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 1종 이상의 고체전해질 전구체와, 적어도 1종 이상의 극성용매를 혼합한 전구체 용액을 준비하는 단계;

상기 전구체 용액을 교반하는 단계;

상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 및

상기 전극 슬러리를 열처리하여 전고체전지용 복합전극을 얻는 단계;를 포함하고,

상기 전고체전지용 복합전극은 활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액에 포함된 고체전해질 전구체 : 극성용매의 질량비는 8~10 : 1인 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 전구체는 Li_2S , P_2S_5 , LiCl , LiBr , 및 LiI 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성용매는 고리형 에터(Cyclic ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile; ACN), 에탄올(Ethanol; EtOH), 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액을 교반하는 단계에서,

상기 교반 속도는 250~280rpm인 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전극 슬러리를 제조하는 단계에서,

상기 전극슬러리에 포함되는 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비는 1 : 8~10인 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고체전해질 전구체와 다른 추가 고체전해질 전구체를 포함하는 추가 전구체 용액을 준비하는 단계를 더 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계는,
 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
 상기 혼합물에 추가 전구체 용액을 투입하는 단계를 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
 상기 전극 슬러리에 포함되는, 고체전해질 전구체와 추가 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비는 1 : 8~10인 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계에서,
 전극 슬러리 전체 100중량% 기준, 도전재를 0.1~0.5중량%의 함량으로 더 투입하는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
 상기 열처리하는 140~160℃의 온도에서 1~3시간 동안 수행되는 것인 전고체전지용 복합전극 제조방법.

청구항 12

활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함하고,
 상기 코팅층은 비정질 고체전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 복합전극.

청구항 13

제12항에 있어서,
 상기 고체전해질은 PS_4^{3-} 을 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극.

청구항 14

제12항에 있어서,
 상기 고체전해질은 Li_3PS_4 , Li_6PS_5Cl , Li_6PS_5ClBr , 및 Li_6PS_5Br 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극.

청구항 15

제12항에 있어서,
 상기 비정질 고체전해질의 함량은, 상기 코팅층 전체 100중량% 기준, 비정질 고체전해질 20~80중량%로 포함하는 것인 전고체전지용 복합전극.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 200nm 이하인 것인 전고체전지용 복합전극.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)는 18~30 GPa인 것인 전고체전지용 복합전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체전지용 복합전극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차 및 대용량 전력 저장장치의 요구가 높아지면서 이를 충족시키기 위한 다양한 전지의 개발이 이루어져 왔다.

[0003] 그 중, 리튬 이차전지는 다양한 이차전지 중에서 에너지밀도 및 출력 특성이 가장 우수하여 널리 상용화되었다. 리튬 이차전지로는 유기용매를 포함하는 액체 타입의 전해질을 포함하는 리튬 이차전지(이하 '액체 타입 이차전지'라 함)가 주로 사용되고 있었다.

[0004] 하지만, 액체 타입 이차전지는 액체전해질이 전극 반응에 의해 분해되어 전지의 팽창을 야기하고 액체전해질의 누출에 의한 발화의 위험성이 지적되고 있었다. 이러한 액체 타입 이차전지의 문제점을 해소하기 위해서, 안정성이 우수한 고체전해질을 적용한 리튬 이차전지(이하 '전고체전지'라 함)가 주목받고 있다.

[0005] 한편, 고체전해질은 산화물계와 황화물계로 나눌 수 있다. 황화물계 고체 전해질이 산화물계 고체전해질과 비교하여 높은 리튬이온 전도도를 가지고, 넓은 전압 범위에서 안정하기 때문에, 고체전해질로 황화물계 고체전해질을 주로 사용하고 있는 실정이다.

[0006] 한편, 상기 황화물계 고체전해질을 활물질 상에 코팅시켜 합성하기 위한 복합전극 제조방법으로, 종래에는 고체 전해질을 열처리하여 최종적으로 제조하는 단계와 이를 용매에 투입시켜 용해시킨 후, 활물질상에 코팅시키는 단계를 포함하는 2단계를 거쳐 복합전극을 제조하였다.

[0007] 다만, 상기 제조방법은 두 번의 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있고 공정시간이 길며, 완전 용해가 가능한 용매만을 선택하여 제조해야 하므로 제한된 용도로만 사용되어야 하는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2090285호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 다음과 같다.

[0010] 고체전해질 전구체와 극성용매를 혼합한 전구체 용액을 준비하고 이를 교반한 다음 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조한 뒤 이를 열처리하는 단계를 포함하여, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 복합전극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법은 적어도 1종 이상의 고체전해질 전구체와, 적어도 1종 이상의 극성용매를 혼합한 전구체 용액을 준비하는 단계; 상기 전구체 용액을 교반하는 단계; 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 전극 슬러리를 열처리하여 전고체전지용 복합전극을 얻는 단계;를 포함하고, 상기 전고체전지용 복합전극은 활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 전구체 용액에 포함된 고체전해질 전구체 : 극성용매의 질량비는 8~10 : 1일 수 있다.
- [0014] 상기 고체전해질 전구체는 Li_2S , P_2S_5 , LiCl , LiBr , 및 LiI 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 극성용매는 고리형 에터(Cyclic ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile; ACN), 에탄올(Ethanol; EtOH), 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 전구체 용액을 교반하는 단계에서, 상기 교반 속도는 250~280rpm일 수 있다.
- [0017] 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 전극슬러리에 포함되는 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비는 1 : 8~10일 수 있다.
- [0018] 상기 전고체전지용 복합전극 제조방법은 상기 고체전해질 전구체와 다른 추가 고체전해질 전구체를 포함하는 추가 전구체 용액을 준비하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계는, 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 추가 전구체 용액을 투입하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 전극 슬러리에 포함되는, 고체전해질 전구체와 추가 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비는 1 : 8~10일 수 있다.
- [0021] 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계에서, 전극 슬러리 전체 100중량% 기준, 도전제를 0.1~0.5중량%의 함량으로 더 투입할 수 있다.
- [0022] 상기 열처리는 140~160℃의 온도에서 1~3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극은 활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층은 비정질 고체전해질을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 고체전해질은 PS_4^{3-} 을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 고체전해질은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{ClBr}$, 및 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 비정질 고체전해질의 함량은, 상기 코팅층 전체 100중량% 기준, 비정질 고체전해질 20~80중량%로 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 코팅층의 두께는 200nm 이하일 수 있다.
- [0028] 상기 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)는 18~30 GPa일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법은 고체전해질 전구체 용액을 변경하여 코팅층에 포함되는 고체전해질의 조성을 자유롭게 변경할 수 있을 뿐만 아니라, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하는 바, 공정의 효율성을 향상시키므로 경제성이 우수한 장점이 있다.
- [0030] 또한, 상기 제조방법으로 제조된 전고체전지용 복합전극은 이에 포함된 코팅층 내 비정질 고체전해질을 적정함량으로포함하는 바, 상기 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)가 낮아짐에 따라 활물질과 코팅층의 접촉면적이 향상되므로, 이를 포함하여 제조한 전고체전지는 초기방전용량 및 초기수명 등의 전지성능이 우수한 장점이 있다.

[0031] 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

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.

도 2a는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 SEM 이미지이고, 도 2b는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 코팅층을 확대한 SEM이미지이다.

도 3a는 비교예에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 SEM 이미지이고, 도 3b는 비교예에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 코팅층을 확대한 SEM이미지이다.

도 4는 실시예 1 내지 4, 및 비교예에 따른 전고체전지용 복합전극로 제조한 전고체 전지의 사이클 횟수 대비 방전용량을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0034] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0035] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0038] 종래 전고체전지용 전극 제조 시, 열처리하여 고체전해질을 최종적으로 제조하는 단계와 이를 용매에 투입시켜 용해시킨 후, 활물질상에 코팅시키는 단계를 포함하는 두 번의 공정을 거쳐야 하는 번거로움이 있고 공정시간이 길며, 완전 용해가 가능한 용매만을 선택하여 제조해야 하므로 제한된 용도로만 사용되어야 하는 문제점이 있었다.

[0039] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 고체전해질 전구체와 극성용매를 혼합한 전구체 용액을 준비하고, 이를 교반한 다음 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조한 뒤 이를 열처리하여 전고

체전지용 복합전극을 얻는 경우, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하여 공정의 효율을 향상시키면서도, 이를 포함하는 전고체전지용 복합전극으로 제조한 전고체 전지의 전지성능을 향상시키는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다. 이를 참조하면, 적어도 1종 이상의 고체전해질 전구체와, 적어도 1종 이상의 극성용매를 혼합한 전구체 용액을 준비하는 단계(S10); 상기 전구체 용액을 교반하는 단계(S20); 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조하는 단계(S30); 및 상기 전극 슬러리를 열처리하여 전고체전지용 복합전극을 얻는 단계(S40);를 포함한다. 이에 따라 얻어진 전고체전지용 복합전극은 활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 상기 전구체 용액을 준비하는 단계(S10)는 합성하고자 하는 고체전해질의 고체전해질 전구체를 적어도 1종 이상, 그리고 상기 고체전해질 전구체를 용해시킬 수 있는 극성용매를 적어도 1종 이상을 섞어 혼합한 전구체 용액을 준비하는 단계이다.
- [0043] 상기 고체전해질 전구체는 최종산물인 코팅층 내 원하고자 하는 고체전해질로 합성할 수 있는 전구체를 사용할 수 있는 물질, 예를 들어, Li_2S , P_2S_5 , LiCl , LiBr , 및 LiI 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있고, 특정 물질만을 포함하지 않는다.
- [0044] 다만, 후술할 추가 전구체 용액 준비 여부에 따라 상기 전구체 용액에 포함되는 고체전해질 전구체의 종류가 달라질 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 추가 전구체 용액을 준비하지 않을 경우, 상기 전구체 용액에 포함될 수 있는 고체전해질 전구체는 적어도 1종 이상, 바람직하게는, 2종 이상이 전구체 용액에 포함될 수 있고, 더 바람직하게는, 상기 2종 이상의 고체전해질 전구체는 Li_2S , 및 P_2S_5 을 포함할 수 있으며, 원하고자 하는 최종 고체전해질의 종류에 따라 추가적으로 다른 고체전해질 전구체가 더 추가될 수 있다.
- [0046] 한편, 추가 전구체 용액을 준비할 경우, 상기 전구체 용액에 포함될 수 있는 고체전해질 전구체는 적어도 1종 이상, 바람직하게는, 1종의 고체전해질 전구체가 전구체 용액에 포함될 수 있고, 더 바람직하게는, 상기 1종의 고체전해질 전구체는 P_2S_5 을 포함할 수 있으며, 추가적으로 합성할 다른 고체전해질 전구체는 추가 전구체 용액에 포함될 수 있다.
- [0047] 상기 전구체 용액에 포함되는 극성용매는 적어도 1종 이상을 포함하여, 상기 고체전해질 전구체를 용해시켜 전구체 용액을 제조할 수 있으면 특별하게 제한되지 않는다.
- [0048] 이에, 상기 극성용매는 고리형 에터(Cyclic ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile; ACN), 및 에탄올(Ethanol; EtOH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있고, 특히, 고리형 에터(Cyclic ether)는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)을 포함할 수 있고, 특정 종류를 포함하는 것으로 한정되지 않는다.
- [0049] 바람직하게는, 상기 극성용매는 1종 또는 2종을 포함할 수 있고, 1종 이상을 포함할 경우, 완전 용해에 가깝도록 출발원료를 용해시키므로 고리형 에터(Cyclic ether)를 포함할 수 있다. 또한, 2종을 포함할 경우, 공용매 시스템에서 완전 용해에 가깝도록 출발원료를 용해시키므로 아세토나이트릴(Acetonitrile; ACN)과 에탄올(Ethanol; EtOH)을 포함할 수 있고, 더 바람직하게는, 극성용매가 2종을 포함할 경우, 상기 아세토나이트릴(ACN)과 에탄올(EtOH)을 질량비 $\text{ACN} : \text{EtOH} = 4 \sim 5 : 1$ 로 포함할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, ACN의 함량이 너무 낮으면 EtOH의 작용기인 $-\text{OH}$ 와 출발원료, 특히 P_2S_5 와 극심한 반응을 유도하는 단점이 있고, ACN의 함량이 너무 높으면 불완전 용해에 가깝게 용해가 되는 단점이 있다.
- [0050] 이때, 상기 전구체 용액에 포함된 고체전해질 전구체 : 극성용매의 질량비는 $8 \sim 10 : 1$ 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 고체전해질 전구체의 함량이 너무 적으면 고체전해질 코팅층이 생기지 않는 단점이 있고, 고체전해질 전구체 함량이 너무 많으면 고체전해질 코팅층이 너무 두꺼워지는 단점이 있다.
- [0051] 즉, 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법은 고체전해질 전구체 용액내 고체전해질 전구체를 자유롭게 변경하여, 코팅층에 포함되는 고체전해질의 조성을 자유롭게 변경하여, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성시킬 수 있으므로, 고체전해질 조성의 다양성 및 공정의 효율성을 확보할 수

있는 장점이 있다.

[0052] 상기 전구체 용액을 교반하는 단계(S20)는 상기 고체전해질 전구체와 극성용매를 혼합하여 제조(S10)한 전구체 용액을 교반하여 고르게 분산시켜 고체전해질 합성을 준비하는 단계이다.

[0053] 상기 교반은 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 방법, 예를 들어, 물리적인 교반방법으로 이루어진 균으로부터 선택된 것으로 교반할 수 있고, 특정한 것으로 제한되지 않는다.

[0054] 상기 전구체 용액을 교반하는 교반 속도는 고체전해질 전구체 입자가 극성 용매 내에서 균일하게 입도분포를 보일 수 있는 속도로서, 바람직하게는, 250~280rpm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 교반 속도가 너무 느리면 용해 및 합성이 원활하게 이루어지지 않는 단점이 있고, 너무 빠르면 균일한 혼합 및 합성이 이루어지지 않는 단점이 있다.

[0055] 전극 슬러리를 제조하는 단계(S30)는 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 활물질 표면에 고체전해질 합성시키는 단계이다.

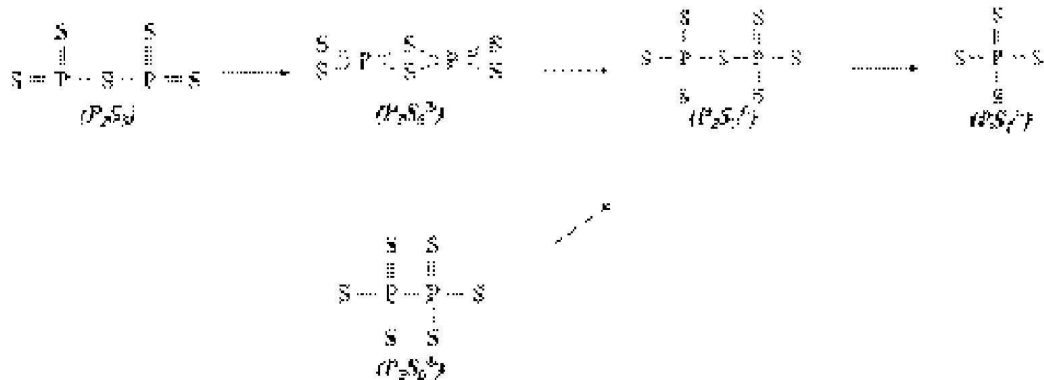
[0056] 상기 활물질은 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 활물질로써, 극성에 따라 활물질이 달라질 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질일 경우, 천연흑연, 인조흑연, 흑연탄소섬유, 수지소성탄소 등의 탄소재료나, 고체 전해질과 합재화되는 합금계 재료가 사용될 수 있다. 상기 합금계 재료로서는 리튬합금(LiAl, LiZn, Li₃Bi, Li₃Cd, Li₃Sb, Li₄Si, Li_{4.4}Pb, Li_{4.4}Sn, Li_{0.17}C, LiC₆ 등)이나, 티탄산리튬(Li₄Ti₅O₁₂), Zn 등의 금속산화물 등을 들 수 있다. 또한, 양극 활물질일 경우, 산화물 활물질 또는 황화물 활물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물 활물질은 LiCoO₂, LiMnO₂, LiNiO₂, LiVO₂, Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC) 등의 암염충형 활물질, LiMn₂O₄, Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄ 등의 스피넬형 활물질, LiNiVO₄, LiCoVO₄ 등의 역스피넬형 활물질, LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄ 등의 올리빈형 활물질, Li₂FeSiO₄, Li₂MnSiO₄ 등의 규소 함유 활물질, LiNi_{0.8}Co_(0.2-x)Al_xO₂ (0<x<0.2)과 같이 천이 금속의 일부를 이종 금속으로 치환한 암염충형형 활물질, Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO₄ (M은 Al, Mg, Co, Fe, Ni, Zn 중 적어도 일종이며 0<x+y<2)와 같이 천이 금속의 일부를 이종 금속으로 치환한 스피넬형 활물질, Li₄Ti₅O₁₂ 등의 티탄산 리튬일 수 있다. 또한, 상기 황화물 활물질은 구리 쉼브렐, 황화철, 황화 코발트, 황화 니켈 등일 수 있다.

[0057] 다만, 추가 전구체 용액 준비 여부에 따라 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계가 달라질 수 있다.

[0058] 구체적으로, 추가 전구체 용액을 준비하지 않는 경우, 전술한 바와 같이, 2종 이상의 고체전해질 전구체가 전구체 용액에 포함되어 있으므로, 추가 전구체 용액을 따로 준비할 필요 없이 활물질을 투입하여 전극 슬러리를 제조할 수 있다.

[0059] 이때, 상기 활물질 표면에서 고체전해질 전구체끼리 반응을 통해, 고체전해질 합성이 시작될 수 있다. 구체적으로, 활물질 표면에 표면에너지가 있어 리튬이온과 결합이 가능한 바, 시드(Seed)를 형성하면서 고체전해질 합성이 시작될 수 있다. 특히, 고체전해질 전구체인 P₂S₅는 하기 반응식 1의 과정을 거치면서, 최종 산물인 고체전해질 내 음이온으로 포함될 수 있다.

[0060] [반응식 1]



[0061]

[0062] 한편, 추가 전구체 용액을 준비할 경우, 상기 교반된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 혼합물을 제조하는

단계, 및 상기 혼합물에 추가 전구체 용액을 투입하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 혼합물을 제조하는 단계는 상기 1종의 고체전해질 전구체 포함된 전구체 용액에 활물질을 투입하여 혼합물을 제조하는 단계이다.

- [0063] 상기 추가 전구체 용액을 준비하는 단계는 상기 먼저 준비했던 전구체 용액에 포함되어 있는 고체전해질 전구체와는 다른 고체전해질 전구체와 극성용매를 혼합하여 추가 전구체 용액을 준비하는 단계이다. 먼저 준비했던 전구체 용액 내 고체전해질 전구체와 반응할 수 있는 다른 고체전해질 전구체를 포함하는 추가 전구체 용액을 준비하여, 이를 혼합물에 투입하여 고체전해질 합성을 위한 반응을 시킬 수 있다. 상기 고체전해질 전구체의 종류를 제외하고 추가 전구체 용액을 제조하는 방법은 상기 전구체 용액을 제조하는 방법과 동일할 수 있다.
- [0064] 상기 추가 전구체 용액은 하나의 추가 전구체 용액 내 2종 이상의 고체전해질 전구체가 포함될 수 있거나, 2개 이상의 추가 전구체 용액 내 각각 1종의 고체전해질 전구체가 포함될 수 있거나, 또는, 2개 이상의 추가 전구체 용액 내 각각 2종 이상의 고체전해질 전구체가 포함될 수 있고, 특정 조합만으로 한정되지 않는다.
- [0065] 상기 준비한 추가 전구체 용액은 상기 준비한 혼합물에 투입함으로써 전극 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 추가 전구체 용액을 투입함에 따라, 전구체 용액에 포함된 고체전해질 전구체와 추가 전구체 용액에 포함된 고체전해질 전구체가 반응하여 고체전해질을 활물질 표면에서 합성할 수 있다. 상기 합성 내용은 상기 기술한 내용과 동일할 수 있다.
- [0066] 이와 같이, 추가 전구체 용액을 따로 준비하여 합성하는 이유는 전해질의 용해도를 향상시켜 보다 균일한 코팅이 가능하게 하는 장점이 있기 때문이다.
- [0067] 이에 따라, 제조된 전극 슬러리 내, 추가 전구체 용액을 따로 준비하지 않는 경우는 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비, 또는, 추가 전구체 용액을 따로 준비한 경우는 고체전해질 전구체와 추가 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비가 각각 독립적으로 1 : 8~10일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 활물질의 함량이 너무 낮으면 전해질 코팅층이 두꺼워지는 단점이 있고, 너무 많으면 전해질 코팅층이 너무 얇게 형성되어 접촉면적이 극대화되기 어려운 단점이 있다.
- [0068] 또한, 상기 전극 슬러리를 제조하는 단계에서 도전재를 더 투입시켜 전극 슬러리를 제조할 수 있다.
- [0069] 상기 도전재는 카본블랙(Carbon black), 전도성 흑연(Conducting graphite), 에틸렌 블랙(Ethylene black), 그래핀(Graphene) 등일 수 있고, 특정 성분을 포함하는 것으로 제한되지 않는다.
- [0070] 바람직하게는, 상기 도전재는 전극 슬러리 전체 100중량% 기준, 0.1~0.5중량%의 함량으로 더 투입될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 도전재의 함량이 너무 낮으면 전자전도 패스가 형성이 되지 않는 단점이 있고, 너무 많으면 도전재의 응집으로 인한 불균일한 전자전도 패스 형성이 되는 단점이 있다.
- [0071] 즉, 본 발명에 따른 전고체전지용 복합전극 제조방법은 고체전해질 전구체 용액을 변경하여 코팅층에 포함되는 고체전해질의 조성을 자유롭게 변경할 수 있을 뿐만 아니라, 활물질 표면에 고체전해질 합성하여 코팅층을 형성시킬 수 있어, 공정의 효율성이 우수한 바 경제성이 우수한 장점이 있다.
- [0072] 상기 전고체전지용 복합전극을 얻는 단계(S40)는 상기 전극 슬러리를 건조 및 열처리하여, 합성된 고체전해질의 입자를 성장시켜 코팅층을 형성시킴에 따라, 최종적으로, 활물질 상에 코팅층을 일정 두께로 포함하고 있는 전고체전지용 복합전극을 얻는 단계이다.
- [0073] 상기 제조한 전극 슬러리를 열처리하기 전에 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조 단계는 상기 전극 슬러리를 상온에 진공 건조시킬 수 있다.
- [0074] 상기 전극 슬러리를 열처리하는 방법은 합성된 고체전해질 입자를 성장시킬 수 있는 방법이라면, 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는, 상기 열처리는 140~160℃의 온도에서 1~2시간 동안 수행될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 열처리 온도가 너무 낮으면 용매의 휘발이 불충분한 단점이 있고, 너무 높으면 이온전도도가 낮은 안정상이 형성되는 단점이 있다. 또한, 열처리 시간이 너무 짧으면 용매의 휘발이 불충분한 단점이 있고, 너무 길면 활물질과 전해질 사이의 부반응을 유도하는 단점이 있다.
- [0075] 즉, 상기 열처리 과정을 통해 고체전해질 입자가 입자성장하면서 결정질 고체전해질보다는 비정질 고체전해질을 다수 함량으로 포함하는 코팅층이 형성되는 바, 코팅층의 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)가 낮아짐에 따라 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 향상시키므로, 추후 상기 복합전극으로 제조한 전고체전지의 초기방전용량 및 초기수명 등의 전지성능이 우수한 장점이 있다.

- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체전지용 복합전극은 상기 특징을 갖는 전고체전지용 복합전극 제조방법에 따라 제조되어, 활물질; 및 상기 활물질 상에 위치하고, 고체전해질을 포함하는 코팅층;을 포함한다.
- [0078] 상기 코팅층은 일정한 두께로 형성될 수 있으며, 바람직하게는, 코팅층의 두께 200nm 이하일 수 있고, 바람직하게는, 170~195nm일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 코팅층의 두께가 너무 두꺼우면 활물질과 전해질 사이의 전자 전도패스가 원활하게 형성되지 않는단점이 있다.
- [0079] 상기 코팅층은 결정질 고체전해질, 및 비정질 고체전해질을 적절한 비율로 포함할 수 있고, 바람직하게는, 비정질 고체전해질을 다수 함량으로 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는, 상기 코팅층 전체 100중량% 기준, 비정질 고체전해질 20~80중량%로 포함할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 비정질 고체전해질의 함량이 너무 낮으면 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)가 높아져 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 저하될 수 있는 단점이 있다.
- [0080] 상기 코팅층은 PS_4^{3-} 을 포함하는 고체전해질을 포함할 수 있고, 바람직하게는, 상기 고체전해질은 Li_3PS_4 , 및 Li_6PS_5Cl 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0081] 즉, 상기 제조방법으로 제조된 전고체전지용 복합전극은 이에 포함된 코팅층 내 비정질 고체전해질의 함량 비율이 높아지는 바, 상기 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)가 18~30GPa 정도로 낮아짐에 따라 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 향상되므로, 이를 포함하여 제조한 전고체전지는 초기방전용량 및 초기수명 등의 전지성능이 우수한 장점이 있다.
- [0083] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] **실시예 1 : 추가 전구체 용액을 준비하지 않고 전고체전지용 복합전극 제조**
- [0086] (S10) 극성용매로 고리형 에터(Cyclic ether)인 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)을 준비하고, 고체전해질 전구체로 Li_2S 와 P_2S_5 를 준비하고, 이를 혼합용해하여 전구체 용액을 준비하였다. 이때, 전구체 용액에 포함되어 있는 고체전해질 전구체 : 극성용매의 질량비는 9:1였다.
- [0087] (S20) 상기 전구체 용액을 승온속도 $1^{\circ}C/min$ 로 승온시킨 다음, $50^{\circ}C$ 에서 1~5분 동안 교반기틀을 사용하여 교반 속도 250 ~ 280 rpm로 교반하였다.
- [0088] (S30) 상기 전구체 용액과 활물질을 투입하고, 5~24시간 동안 교반하여 전극 슬러리를 제조하였다. 이때, 고체전해질 전구체 : 활물질의 질량비가 1:9 가 되도록 투입하였고, 전극 슬러리 전체 100중량% 기준, 도전재를 0.1~0.5중량%의 함량으로 더 투입하였다.
- [0089] (S40) 상기 전극 슬러리를 상온에서 진공 건조시킨 후, $150^{\circ}C$ 의 온도로 1 ~ 2시간 동안 열처리하여, 최종적으로, 활물질 표면에 고체전해질을 포함하는 코팅층을 포함하는 복합전극을 얻었다.
- [0091] **실시예 2 : 1개의 추가 전구체 용액을 준비하여 전고체전지용 복합전극 제조**
- [0092] 실시예 1과 비교했을 때, 고체전해질 전구체를 P_2S_5 만을 포함시켜 전구체 용액을 제조하는 것과, 추가 고체전해질 전구체를 Li_2S 로 포함시켜 추가 전구체 용액을 제조하여 전극 슬러리 제조 시 추가로 투입하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 전고체전지용 복합전극을 제조하였다.
- [0094] **실시예 3 : 2개의 추가 전구체 용액을 준비하여 전고체전지용 복합전극 제조**
- [0095] 실시예 2과 비교했을 때, 추가 고체전해질 전구체를 $LiCl$ 로 포함시켜 추가 전구체용액을 하나 더 제조하여 전극 슬러리 제조 시 추가로 투입하는 것을 제외하고, 실시예 2과 동일하게 전고체전지용 복합전극을 제조하였다.

[0097] **실시예 4 : 추가 전구체 용액을 준비하지 않고 전고체전지용 복합전극 제조**

[0098] 실시예 1과 비교했을 때, 전구체 용액 제조 시, 극성용매로 테트로하이드로퓨란(Tetrahydrofuran) 대신 아세토나이트릴(Acetonitrile; ACN)과 에탄올(Ethanol; EtOH)을 4~5 : 1의 질량비로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 전고체전지용 복합전극을 제조하였다.

[0100] **비교예 : 합성된 고체전해질을 이용한 복합전극 제조**

[0101] 실시예 1과 비교했을 때, 전구체 용액 대신 합성 후, 열처리까지 끝난 Argyrodite 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{BrxCli}_x$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$)을 에탄올(Ethanol; EtOH)과 혼합한 고체전해질 용액을 준비한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 전고체전지용 복합전극을 제조하였다.

[0103] **실험예 1 : 전고체전지용 복합전극의 코팅층 분석**

[0104] 실시예 1 내지 4, 및 비교예에 따라 복합전극을 제조하고, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 통해 상기 복합전극 내 코팅층을 SEM 이미지로 분석하였다.

[0105] 구체적으로, 도 2a는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 SEM 이미지이고, 도 2b는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 코팅층을 확대한 SEM이미지이다. 또한, 도 3a는 비교예에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 SEM 이미지이고, 도 3b는 비교예에 따라 제조한 전고체전지용 복합전극의 코팅층을 확대한 SEM이미지이다.

[0106] 상기 도 2a 및 도 2b를 참고하면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 실시예 2에 따른 복합전극의 코팅층은 얇고 균일한 두께로 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 3a 및 도 3b를 참고하면, 비교예에 따른 복합전극의 코팅층은 두껍고 불규칙한 두께로 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0107] 또한, 상기 SEM 이미지를 바탕으로, 코팅층의 두께 및 코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus)를 분석하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	코팅층의 영스 모듈러스(Young's modulus) (GPa)	두께 (nm)
실시예 1	18	185
실시예 2	18	190
실시예 3	20	192
실시예 4	19	186
비교예	25	230

*영스 모듈러스 : 초음파 공명을 이용한 공진법을 통해 재료의 동탄성계수를 측정

[0109] 상기 표 1을 분석하면, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 4에 따른 복합전극의 두께는 200nm 이하로 얇고, 영스 모듈러스(Young's modulus)도 22~25 GPa로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 즉, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하여 공정의 효율성을 향상시키는, 본 발명에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극은 이에 포함된 코팅층은 고르고 얇은 두께를 가질 뿐만 아니라, 적정 비율로 비정질 고체전해질을 포함하고 있어, 영스 모듈러스(Young's modulus)가 낮다는 장점이 있어, 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 향상되는 특징이 있다.

[0111] **실험예 1 : 전고체전지용 복합전극에 따른 전고체전지의 충방전 특성 평가**

[0112] 실시예 1 내지 4, 및 비교예에 따라 복합전극을 제조한 뒤, 상기 복합전극으로부터 전고체 반전지 를 제조하고, 충방전 특성 평가를 위해 초기방전용량과 수명을 분석한 뒤 그 결과를 하기 표 2, 및 도 4에 나타내었다.

표 2

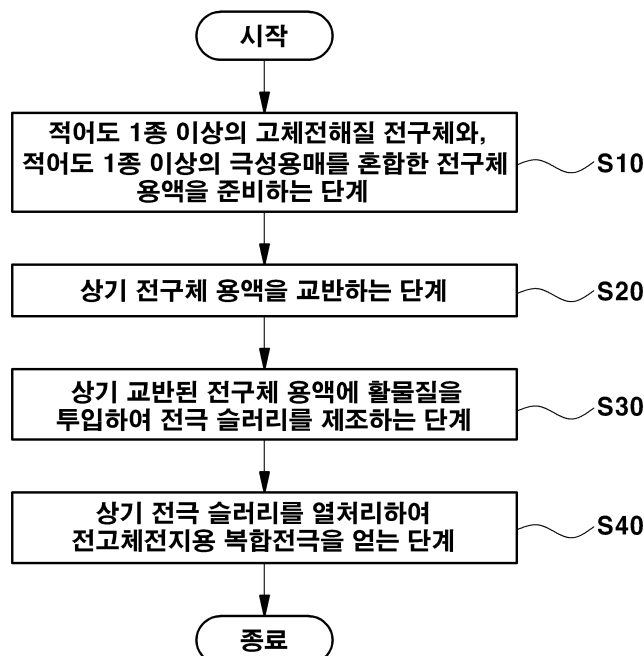
구분	초기(1st) 방전용량 (mAh/g)	수명 (% , @ 25cycle)
실시예 1	152.33	29.53
실시예 2	154.67	39.85
실시예 3	150.75	27.66
실시예 4	155.88	16.21
비교예	127.46	11.02
* 충방전 특성 평가 : 전고체 Li 만전지를 제조하여 율속 특성을 평가		

도 4는 실시예 1 내지 4, 및 비교예에 따라 복합전극으로 제조한 전고체 전지의 사이클 횟수 대비 방전용량을 나타낸 그래프이다. 상기 표 2 및 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 4에 따른 복합전극으로 제조한 전고체전지의 초기방전용량은, 종래 제조방법에 따른 복합전극으로 제조한 전고체전지의 초기방전용량보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 4에 따른 복합전극으로 제조한 전고체전지의 수명도, 종래 제조방법에 따른 복합전극으로 제조한 전고체전지의 수명보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

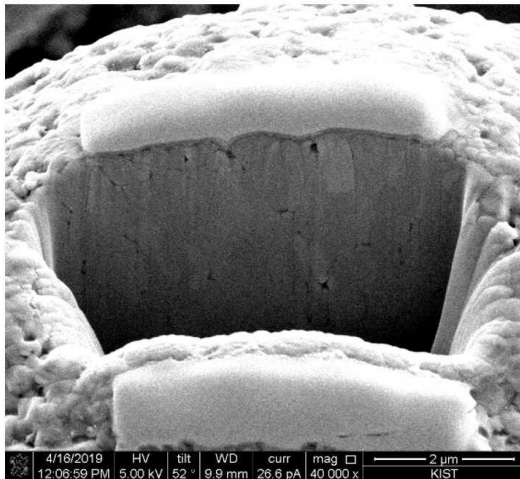
즉, 즉, 활물질 표면에 고체전해질 합성과 동시에 이를 포함하는 코팅층을 형성하여 공정의 효율성을 향상시키는, 본 발명에 따라 제조된 전고체전지용 복합전극은 이에 포함된 코팅층은 고르고 얇은 두께를 가질 뿐만 아니라, 높은 비율로 비정질 고체전해질을 포함하고 있어, 영스 모듈러스(Young's modulus)가 낮다는 장점이 있어, 활물질과 코팅층의 접촉 면적이 향상되므로, 이를 포함하여 제조한 전고체전지는 초기방전용량 및 초기수명 등의 전지성능이 우수한 장점이 있다.

도면

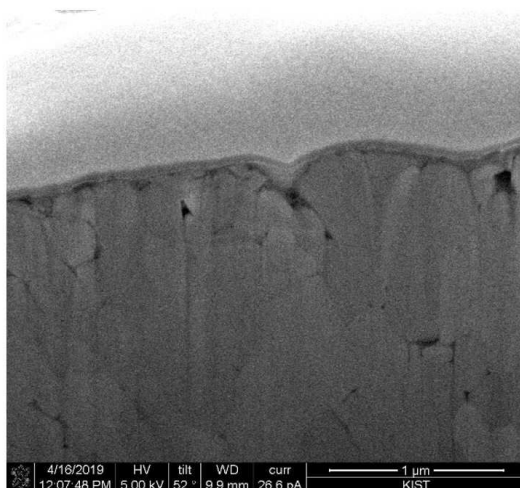
도면1



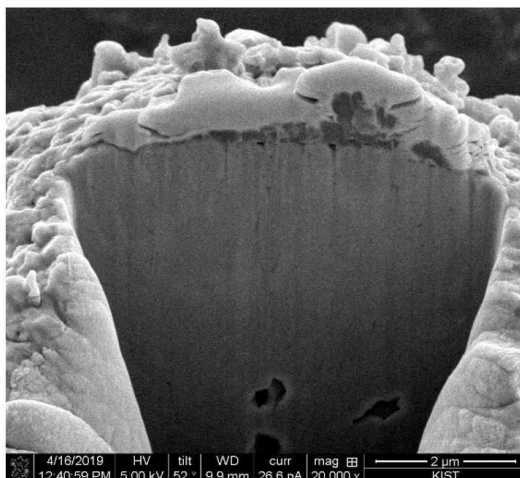
도면2a



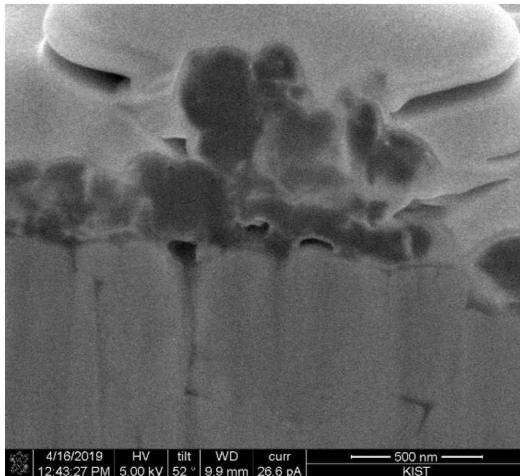
도면2b



도면3a



도면3b



도면4

