



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0121951
(43) 공개일자 2016년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0051853
(22) 출원일자 2015년04월13일
심사청구일자 2015년04월13일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
정윤석
서울 용산구 효창원로 88, 103동 802호 (용문동, 브라운스톤아파트)
오대양
경기 부천시 원미구 길주로 262, B동 404호 (중동, 이안 더 클래식)
(74) 대리인
유미특허법인

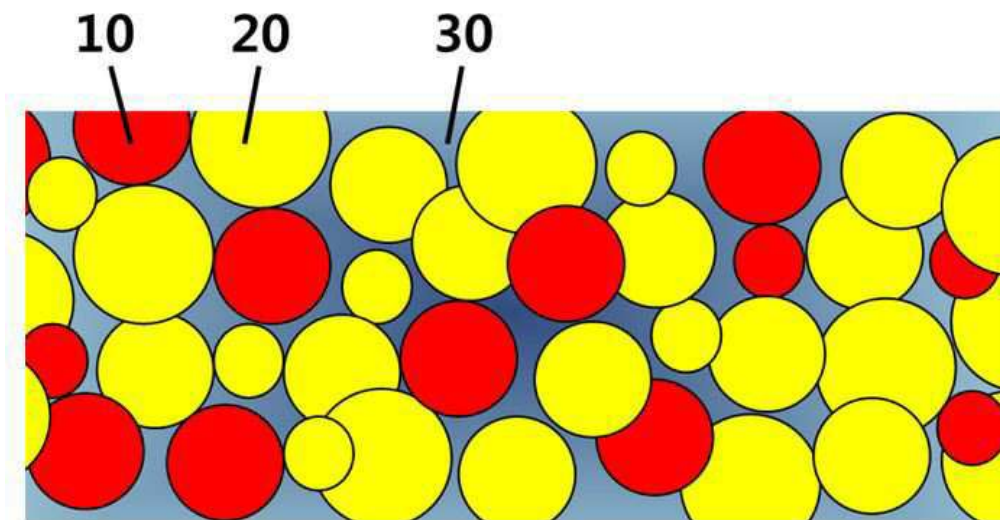
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

고체 전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포된, 유기 액체 전해질;을 포함하며, 분말 형태인, 고체 전해질 복합체를 제공하는 한편, 이를 제조하는 방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0065 (2013.01)

조성주

울산 울주군 언양읍 반연리 유니스트길 50, 102동
 410호(울산과학기술대학교)

(72) 발명자

이상영

부산 해운대구 세실로 174, 109동 1602호 (좌동,
 삼성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711013789
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	아연금속-공기 2차전지용 음이온 선택투과 복합 분리막 개발
기 여 율	1/1
주관기관	국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및
상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포된, 유기 액체 전해질;을 포함하며,
분말 형태인,
고체 전해질 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는,
복수의 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물인,
고체 전해질 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자는,
하기 화학식 1로 표시되는 것인,
고체 전해질 복합체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W,

X= F, Cl, Br, 또는 I,

$0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자는,
하기 화학식 2로 표시되는 것인,
고체 전해질 복합체.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W,

X= F, Cl, Br, 또는 I,

$0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는,

복수의 결정질 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 비정질 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물인, 고체 전해질 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 액체 전해질은,

이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물인,

고체 전해질 복합체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염에 대한 이온 전도성 유기 용매의 몰비(이온 전도성 유기 용매의 몰수:금속염의 몰수)는,

1:0.5 내지 1:5인 것인,

고체 전해질 복합체.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염은,

리튬헥사플루오르포스페이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오르아세네이트, 과염소산리튬, 리튬테트라클로로알루미늄에이트, 리튬 비스옥살레이토 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드 ($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), 소듐헥사플루오르포스페이트, 소듐테트라플루오로보레이트, 소듐헥사플루오르안티모네이트, 과염소산나트륨, 염화나트륨, 요오드화나트륨, 이들의 각 유도체, 또는 이들의 혼합물인,

고체 전해질 복합체.

청구항 9

제6항에 있어서,

이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 이온 전도성 유기 용매는,

환형의(cyclic) 카보네이트(carbonate)계 용매, 글림(glyme)계 용매, 에터(ether)계 용매 중에서 선택되는 것인,

고체 전해질 복합체.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 액체는,

암모늄(Ammonium), 이미다조늄(Imidazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 피페리디늄(Piperidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 피라졸륨(Pyrazolium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리디늄(Pyridinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 피롤리늄(Pyrrrolinium), 피롤륨(Pyrrrolium), 트리아졸륨(Triazolium), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 양이온, 및 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , RSO_3^- , $RCOO^-$ (상기 R은 C1 내지 C9인 알킬기 또는 페닐기임), PF_6^- , $(CF_3SO_3^-)_2$, $(CF_2CF_2SO_3^-)_2$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것인,

고체 전해질 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 복합체 100 중량%에 대해,

상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 전체는 50.0 내지 99.9 중량% 포함되고, 상기 유기 액체 전해질은 0.1 내지 50.0 중량% 포함되는 것인,

고체 전해질 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 복합체의 이온 전도도는,

상온(25 ℃)에서 1×10^{-4} 내지 5×10^{-2} S/cm인,

고체 전해질 복합체.

청구항 13

황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계;

유기 액체 전해질을 준비하는 단계; 및

상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수

득하는 단계;를 포함하는,
고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;는,
볼-믹싱(ball-mixing) 또는 수동-믹싱(manual-mixing) 중 어느 하나의 방법을 사용하여 수행되는 것인,
고체 전해질 복합체의 제조 방법.

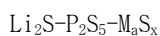
청구항 15

제13항에 있어서,
상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계; 이후에,
상기 수득된 고체 전해질 복합체를 펠렛화(pelletizing), 펠렛 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 더 포함하는 것인,
고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,
황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계;는,
밀링(milling), 멜트 퀀칭(melt quenching)법, 또는 액상법 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 분말을 상기 황화물계 고체 전해질 분말로 제조하는 것인,
고체 전해질 복합체의 제조 방법.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W,

$$0 \leq a \leq 6,$$

$$0 \leq b \leq 6.$$

청구항 17

제13항에 있어서,
유기 액체 전해질을 준비하는 단계;는,
이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물을 준비하는 것인,

고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 18

복수의 전극 활물질 입자;

복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및

유기 액체 전해질;을 포함하며,

상기 복수의 전극 활물질 입자 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 균일하게 분포되고, 상기 각 입자 사이의 공극에 상기 유기 액체 전해질이 분포된 것인,

복합 전극.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 복합 전극 전체 100 중량%에 대해,

상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 20 내지 70 중량% 포함되고, 상기 유기 액체 전해질은 2 내지 7 중량% 포함되고, 상기 복수의 전극 활물질 입자는 잔부로 포함되는 것인,

복합 전극.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 복수의 전극 활물질 입자는.

리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 전극 활물질 입자를 포함하는 것인,

복합 전극.

청구항 21

제18항에 있어서,

복수의 도전제 입자;를 더 포함하는 것인,

복합 전극.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 복합 전극 전체 100 중량부에 대해, 상기 복수의 도전제 입자는 0.5 내지 6 중량부 포함되는 것인,

복합 전극.

청구항 23

제21항에 있어서,
상기 복수의 도전재 입자는,
수퍼 피(super p), 활성탄(activated carbon), 카본 블랙(carbon black), 및 그래핀(graphene) 을 포함하는 군
에서 선택된 하나 이상의 도전재 입자를 포함하는 것인,
복합 전극.

청구항 24

양극;
음극; 및
전해질;을 포함하고,
상기 전해질은,
제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질 복합체인,
전고체 전지.

청구항 25

제24항에 있어서,
상기 양극 또는 상기 음극 중 어느 하나의 전극은,
리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S),
이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 것인,
전고체 전지.

청구항 26

양극;
음극; 및
전해질;을 포함하고,
상기 양극 또는 상기 음극 중 어느 하나의 전극은,
제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 복합 전극인,
전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고체 전해질 복합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차 전지는, 리튬염(Lithium salt)을 유기 용매(flammable organic solvent)에

녹인 유기 액체 전해질을 이용하고 있다. 그런데, 상기 유기 액체 전해질은 누액, 발화, 폭발 등에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있기 때문에, 이를 해소하기 위한 대안으로 고체 전해질이 각광받고 있다.

[0003] 고체 전해질은 유기 액체 전해질과 달리 안전성을 보장할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 고용량화 및 제조 비용 절감 면에서도 장점이 있다. 구체적으로, 고체 전해질을 이용한 전지, 즉 전고체 전지는 박막형과 후막형 타입으로 나눌 수 있다. 이 중에서 후막형 전고체 전지는, 단순히 유기 액체 전해질을 대체하여 고체 전해질을 적용한 형태인 것이며, 이른바 복합형(composite-type) 전고체 전지로 불리운다.

[0004] 여기서 고체 전해질은, 활물질과 복합(경우에 따라서는 도전재 입자가 더 복합)된 전극층의 형태로 적용되는데, 이러한 전극층의 두께는 현재 상용화된 리튬 이온 전지와 근접하게 제어될 수 있다.

[0005] 다만, 이러한 고체 전해질을 적용한 전고체 전지의 전기화학적 성능이 우수하게 발현하기 위해서는, 그 전극층의 기반이 되는 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구된다. 그러나, 일반적으로 고체 전해질은 압착(pressing)하더라도 기공(pore)을 거의 포함하지 않는 완벽히 밀집된(dense) 펠렛(pellet)의 형태로 구현하기 어려운 특성을 가지고 있어, 전극층 내에서 활물질과 긴밀하게 접촉되는 데 한계가 있다.

[0006] 나아가, 전고체 전지가 안정적으로 구동되기 위해서는, 그 기반이 되는 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 계면 안정성이 요구된다. 하지만, 일반적으로 고체 전해질 및 활물질의 화학적 성질이 상이하여, 이들이 서로 접촉하는 계면이 안정적으로 유지되기 어렵다.

[0007] 따라서, 유기 액체 전해질 및 고체 전해질 각각의 문제점을 해소할 수 있는 전해질이 요구되는 실정이나, 아직까지 이에 대한 연구가 부족하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차 전지는, 리튬염(Lithium salt)을 유기 용매(flammable organic solvent)에 녹인 유기 액체 전해질을 이용하고 있다. 그런데, 상기 유기 액체 전해질은 누액, 발화, 폭발 등에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있기 때문에, 이를 해소하기 위한 대안으로 고체 전해질이 각광받고 있다.

[0009] 고체 전해질은 유기 액체 전해질과 달리 안전성을 보장할 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 고용량화 및 제조 비용 절감 면에서도 장점이 있다. 구체적으로, 고체 전해질을 이용한 전지, 즉 전고체 전지는 박막형과 후막형 타입으로 나눌 수 있다. 이 중에서 후막형 전고체 전지는, 단순히 유기 액체 전해질을 대체하여 고체 전해질을 적용한 형태인 것이며, 이른바 복합형(composite-type) 전고체 전지로 불리운다.

[0010] 여기서 고체 전해질은, 활물질과 복합(경우에 따라서는 도전재 입자가 더 복합)된 전극층의 형태로 적용되는데, 이러한 전극층의 두께는 현재 상용화된 리튬 이온 전지와 근접하게 제어될 수 있다.

[0011] 다만, 이러한 고체 전해질을 적용한 전고체 전지의 전기화학적 성능이 우수하게 발현하기 위해서는, 그 전극층의 기반이 되는 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구된다. 그러나, 일반적으로 고체 전해질은 압착(pressing)하더라도 기공(pore)을 거의 포함하지 않는 완벽히 밀집된(dense) 펠렛(pellet)의 형태로 구현하기 어려운 특성을 가지고 있어, 전극층 내에서 활물질과 긴밀하게 접촉되는 데 한계가 있다.

[0012] 나아가, 전고체 전지가 안정적으로 구동되기 위해서는, 그 기반이 되는 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 계면 안정성이 요구된다. 하지만, 일반적으로 고체 전해질 및 활물질의 화학적 성질이 상이하여, 이들이 서로 접촉하는 계면이 안정적으로 유지되기 어렵다.

[0013] 따라서, 유기 액체 전해질 및 고체 전해질 각각의 문제점을 해소할 수 있는 전해질이 요구되는 실정이나, 아직까지 이에 대한 연구가 부족하다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포된, 유기 액체 전해질;을 포함하며, 분말 형태인, 고체 전해질 복합체를 제공한다.

- [0015] 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0016] 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는, 복수의 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0017] 이때, 상기 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0018] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{PM}_b\text{S}_c\text{X}_d$
- [0019] 상기 화학식 1에서, M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W이고, X= F, Cl, Br, 또는 I이며, $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다.
- [0020] 이와 독립적으로, 상기 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자는, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.
- [0021] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{PM}_b\text{S}_c\text{X}_d$
- [0022] 상기 화학식 2에서, M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W이고, X= F, Cl, Br, 또는 I이며, $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다.
- [0023] 한편, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는, 복수의 결정질 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 비정질 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0024] 상기 유기 액체 전해질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0025] 상기 유기 액체 전해질은, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 구체적으로, 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염에 대한 이온 전도성 유기 용매의 몰비(이온 전도성 유기 용매의 몰수:금속염의 몰수)는, 1:0.5 내지 1:5일 수 있다.
- [0027] 이때, 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염은, 리튬헥사플루오르포스페이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오르아세네이트, 과염소산리튬, 리튬테트라클로로알루미늄에이트, 리튬 비스옥살레이트 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설폰아미드 ($\text{Li}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), 소듐헥사플루오르포스페이트, 소듐테트라플루오로보레이트, 소듐헥사플루오르안티모네이트, 과염소산나트륨, 염화나트륨, 요오드화나트륨, 이들의 각 유도체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0028] 이와 독립적으로, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 이온 전도성 유기 용매는, 환형의(cyclic) 카보네이트(carbonate)계 용매, 글림(glyme)계 용매, 에터(ether)계 용매 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 이온 전도성 액체는, 암모늄(Ammonium), 이미다조늄(Imidazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 피페리디늄(Piperidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 피라졸륨(Pyrazolium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리디늄(Pyridinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 피롤리늄(Pyrrrolinium), 피롤륨(Pyrrrolium), 트리아졸륨(Triazolium), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 양이온, 및 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , RSO_3^- , RCOO^- (상기 R은 C1 내지 C9인 알킬기 또는 페닐기임), PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 상기 고체 전해질 복합체의 조성 및 그 이온 전도도에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0031] 상기 고체 전해질 복합체 100 중량%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 전체는 50.0 내지 99.9 중량%, 상기 유기 액체 전해질은 0.1 내지 50.0 중량% 포함되는 것일 수 있다.

- [0032] 또한, 상기 고체 전해질 복합체 100 몰%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 전체는 50.0 내지 99.9 몰%, 상기 유기 액체 전해질은 0.1 내지 50.0 몰% 포함되는 것일 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 고체 전해질 복합체의 이온 전도도는, 상온(25 °C)에서 1×10^{-4} 내지 5×10^{-2} S/cm일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계; 유기 액체 전해질을 준비하는 단계; 및 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는, 고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0036] 상기 혼합은, 볼-믹싱(ball-mixing) 또는 수동-믹싱(manual-mixing) 중 어느 하나의 방법을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 고체 전해질 복합체를 펠렛화(pelletizing), 펠렛 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0038] 황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계;는, 밀링(milling), 멜트 퀴칭(melt quenching)법, 또는 액상법 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 분말을 상기 황화물계 고체 전해질 분말로 제조하는 것일 수 있다.
- [0039] [화학식 3] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{M}_a\text{S}_x$
- [0040] 상기 화학식 3에서, M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W이고, $0 \leq a \leq 6$ 이고, $0 \leq x \leq 6$ 이다.
- [0041] 유기 액체 전해질을 준비하는 단계;는, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물을 준비하는 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 복수의 전극 활물질 입자; 복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및 유기 액체 전해질;을 포함하며, 상기 복수의 전극 활물질 입자 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 균일하게 분포되고, 상기 각 입자 사이의 공극에 상기 유기 액체 전해질이 분포된 것인, 복합 전극을 제공한다.
- [0043] 구체적으로, 상기 복합 전극 전체 100 중량%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 20 내지 70 중량% 포함되고, 상기 유기 액체 전해질은 2 내지 7 중량% 포함되고, 상기 복수의 전극 활물질 입자는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 복수의 전극 활물질 입자는, 리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 전극 활물질 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 한편, 상기 복합 전극은, 복수의 도전재 입자;를 더 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0046] 상기 복합 전극 전체 100 중량부에 대해, 상기 복수의 도전재 입자는 0.5 내지 6 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 복수의 도전재 입자는, 슈퍼 피(super P), 활성탄(activated carbon), 카본 블랙(carbon black), 및 그래

핀(graphene)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 도전재 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 전해질은, 전술한 것 어느 하나에 따른 고체 전해질 복합체인, 전고체 전지를 제공한다.

[0049] 상기 양극 또는 상기 음극 중 어느 하나의 전극은, 리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0050]

[0051] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 양극 또는 상기 음극 중 어느 하나의 전극은, 전술한 것 중 어느 하나의 복합 전극인, 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질 복합체는, 유기 액체 전해질의 우수한 이온 전도성 및 황화물계 고체 전해질의 탁월한 안전성을 동시에 취하되 이들 사이의 계면이 안정하게 유지되는 분말 형태이며, 전고체 전지의 전기 화학적 성능 및 내구성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.

[0053] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 고체 전해질 복합체의 제조 방법은, 단순히 혼합하는 공정에 의하여 상기 우수한 특성을 지닌 고체 전해질 복합체를 양산하는 데 기여할 수 있다.

[0054] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 복합 전극은, 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 및 유기 액체 전해질이 전극 활물질과 복합된 형태이므로, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질의 장점(즉, 폭발, 발화 등의 위험으로부터 안전함) 및 상기 유기 액체 전해질의 장점(즉, 상기 전극 활물질 입자와의 안정적인 계면 형성)을 모두 취할 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 전고체 전지는, 상기 고체 전해질 복합체 또는 상기 복합 전극을 포함함으로써, 액체 전해질 및 고체 전해질의 각 이점을 취하여 전기 화학적 성능 및 내구성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질 복합체를 포함하는 전극층을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 황화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 전극층을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3 내지 7은, 여러 가지 유기 용매에 대해 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 각각 기록한 것이다.

도 8 내지 13은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들을 펠렛으로 성형한 후, 각각에 대한 임피던스를 측정하여 기록한 것이다.

도 14 내지 18은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들에 대한 X-선 회절 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들에 대한 전기 화학적 창을 나타낸 것이다.

도 20 내지 23은, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들을 적용한 각 전지에 대해, 순환 전압전류법에 따른 분석 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 24 내지 29는, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들을 적용한 각 전지에 대해, 임피던스를 측정한 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 30 내지 34는, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 샘플들을 적용한 각 전지에 대해, X-선 회절 분석을 실시한 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 36 내지 39는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체전지들에 대해, 순환 전압전류법에 의한 분석을 수행한 결과를 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0058] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포된, 유기 액체 전해질;을 포함하며, 분말 형태인, 고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0059] 이는, 고체 전해질 및 유기 액체 전해질이 복합된 형태로서, 1) 상기 복합체 내 각 물질이 접촉하는 계면이 안정적으로 유지되어, 2) 앞서 살펴본 유기 액체 전해질 및 고체 전해질의 각 장점을 취하되 3) 각 단점을 상쇄할 수 있는, 4) 분말 형태의 고체 전해질 복합체에 해당한다.
- [0060] 1) 일반적으로, 유기 액체 전해질은 극성이며, 고체 전해질은 극성인 물질과 반응성이 있으므로, 이들 사이의 계면이 불안정하여 복합화하기 어렵다. 그에 반면, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 고체 전해질 복합체의 경우, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 상기 유기 액체 전해질이 안정적으로 분포된 분말이므로, 전고체 전지에 적용되기에 적합하다.
- [0061] 이를 위해, 상기 고체 전해질 복합체 내 유기 액체 전해질은, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자와 반응성이 거의 없고, 열적 안정성이 우수한 물질일 수 있다.
- [0062] 2) 구체적으로, 이러한 고체 전해질 층을 포함하는 전고체 전지는, 다음과 같이 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 및 상기 유기 액체 전해질의 이점을 모두 취할 수 있다.
- [0063] 상기 고체 전해질 복합체 내 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는, 일반적으로 고체 전해질로 사용되는 산화물계 물질(예를 들어, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등의 조성) 보다 우수한 연성을 지니고 있는 물질이므로, 저온 압착(cold pressing)만으로도 입자 사이의 긴밀한 접촉이 가능하며, 이러한 특성은 전고체 전지의 초기 전도도가 우수하게 발현되는 데 기여한다.
- [0064] 또한, 상기 고체 전해질 복합체 내 유기 액체 전해질은, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포됨으로써, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 이온 전달 경로를 제공해준다.
- [0065] 3) 나아가, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 상기 유기 액체 전해질에 의한 누액, 발화, 폭발 등에 대한 잠재적인 위험성을 상쇄시키고, 상기 유기 액체 전해질은 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자에 의한 (활물질 입자와의) 계면 불안정성을 감쇄시킬 수 있다.
- [0066] 4) 아울러, 상기 고체 전해질 복합체는 분말 형태이며, 펠렛화(pelletizing)하더라도 통상의 고체 전해질과 다름 없이 그 형태가 안정적으로 유지될 수 있으며, 이를 고체 전해질 층으로 포함하는 전고체 전지는 전기 화학적인 안정성을 확보할 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 고체 전해질 복합체에 관하여 보다 자세히 설명하기로 하며, 실시예 및 이에 대한 실험예에서는 상기 고체 전해질 복합체의 이점을 직접 확인할 수 있다.
- [0068] 우선, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0069] 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는, 상온에서 높은 전도도(예: $>10^{-4}$ S/cm)를 가지는 황화물계 고체 전해질 입자가 복수개 포함된 것일 수 있고, 예를 들면 복수의 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0070] 이는, 이와 관련하여, 상기 리튬(Lithium) 황화물계 물질, 또는 상기 소듐(Sodium) 황화물계 물질은, 산화물계 물질(예를 들어, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등의 조성) 에 비하여 보다 우수한 연성을 지니고 있는 물질이다. 따라서, 전술한 바와 같이 저온 압착(cold pressing)만으로도 입자 간 긴밀한 접촉이 가능하며, 이러한 특성은 전고체 전지의 초기 전도도가 우수하게 발현되는 데 기여할 수 있다.

- [0071] 이때, 상기 리튬(Lithium) 황화물계 고체 전해질 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0072] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{PM}_b\text{S}_c\text{X}_d$
- [0073] 상기 화학식 1에서, M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W이고, X= F, Cl, Br, 또는 I이며, $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다.
- [0074] 이와 독립적으로, 상기 소듐(Sodium) 황화물계 고체 전해질 입자는, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.
- [0075] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{PM}_b\text{S}_c\text{X}_d$
- [0076] 상기 화학식 2에서, M= B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, 또는 W이고, X= F, Cl, Br, 또는 I이며, $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다.
- [0077] 한편, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는, 복수의 결정질 황화물계 고체 전해질 입자, 복수의 비정질 황화물계 고체 전해질 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0078] 즉, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 결정질인 입자로만 이루어질 수도 있고, 비정질인 입자로만 이루어질 수 있으나, 결정질인 입자 및 비정질인 입자의 혼합물일 수도 있다.
- [0079] 상기 유기 액체 전해질에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0080] 상기 유기 액체 전해질은, 전술한 바와 같이, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자와 반응성이 거의 없고, 열적 안정성이 우수한 물질이며, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 분포되어 추가적인 이온 전달 경로를 제공할 수 있는 물질이라면, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0081] 예를 들면, 상기 유기 액체 전해질은, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0082] 구체적으로, 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염에 대한 이온 전도성 유기 용매의 몰비(이온 전도성 유기 용매의 몰수:금속염의 몰수)는, 1:0.5 내지 1:5 이다. 일 수 있다.
- [0083] 즉, 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질은, 상기 한정된 몰비의 범위를 만족하도록 상기 이온 전도성 유기 용매에 상기 금속염을 해리시킨 것일 수 있다.
- [0084] 만약 상기 한정된 범위를 초과하도록 상기 금속염을 상기 유기 용매에 과량 해리시킬 경우, 상기 금속염이 더 이상 녹지 못하고 석출되어 불균일상의 액체 전해질이 만들어지는 문제가 있다. 이와 달리, 상기 한정된 범위 미만으로 상기 금속염을 상기 유기 용매에 소량 해리시킬 경우, 액체 전해질의 이온전도도가 낮아지며, 상기 고체 전해질과의 반응성이 커진다는 문제가 있다.
- [0085] 이때, 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 금속염은, 상기 이온 전도성 유기 용매에 해리될 수 있는 금속염이라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0086] 예를 들면, 상기 금속염은 리튬헥사플루오르포스페이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오르아세네이트, 과염소산리튬, 리튬테트라클로로알루미늄에이트, 리튬 비스옥살레이트 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설폰아미드 ($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), 소듐헥사플루오르포스페이트, 소듐테트라플루오로보레이트, 소듐헥사플루오르안티모네이트, 과염소산나트륨, 염화나트륨, 요오드화나트륨, 이들의 각 유도체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0087] 이와 독립적으로, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질 내 이온 전도성 유기 용매는, 상기 금속염을 해리시킬 수 있으며 이온 전도성인 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 환형의(cyclic) 카보네이트(carbonate)계 용매, 글림(glyme)계 용매, 에터(ether)계 용매 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 상기 이온 전도성 유기 용매가 상기 카보네이트(carbonate)계 용매일 경우, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 감마-부틸로락톤(γ -butyrolactone), 또는 이들이 조합된 혼합 용매일 수 있다.

- [0089] 또한, 상기 이온 전도성 유기 용매가 상기 글림(glyme)계 용매일 경우, 아세토니트릴(acetonitrile), 석시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 세바코니트릴(sebaconitrile) 등과 같은 니트릴계 용매, 에틸렌 글리콜 디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether), 트라이 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether), 또는 이들이 조합된 혼합 용매일 수 있다.
- [0090] 그리고, 상기 이온 전도성 유기 용매가 에터(ether)계 용매일 경우, 하이드로플루오로에터(hydrofluoroether), 다이메틸에터(dimethylether), 또는 이들이 조합된 혼합 용매일 수 있다.
- [0091] 한편, 상기 이온 전도성 액체는, 적어도 하나의 양이온 및 적어도 하나의 음이온을 포함하여 이온 전도성이 있는 액체 물질이라면 특별히 한정되지는 않으며, 예를 들면, 암모늄(Ammonium), 이미다조늄(Imidazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 피페리디늄(Piperidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 피라졸륨(Pyrazolium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리디늄(Pyridinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 피롤리늄(Pyrrolinium), 피롤륨(Pyrronium), 트리아졸륨(Triazolium), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 양이온, 및 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , RSO_3^- , $RCOO^-$ (상기 R은 C1 내지 C9인 알킬기 또는 페닐기임), PF_6^- , $(CF_3SO_3)^-_2$, $(CF_2CF_2SO_3)^-_2$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 음이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 상기 고체 전해질 복합체의 조성 및 그 이온 전도도에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0093] 상기 고체 전해질 복합체 100 중량%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 전체는 50.0 내지 99.9 중량% 포함되고, 상기 유기 액체 전해질은 0.1 내지 50.0 중량% 혹은 포함되는 것일 수 있다.
- [0094] 만약 상기 고체 전해질 복합체 내 복수의 황화물계 고체 전해질이 상기 한정된 범위를 초과하도록 과량 포함될 경우, 상대적으로 상기 유기 액체 전해질은 미량 포함될 수 밖에 없어, 목적하는 고체 전해질 복합체의 특성이 나타나지 않는 문제가 있다. 이와 달리, 상기 고체 전해질 복합체 내 복수의 황화물계 고체 전해질이 상기 한정된 범위 미만으로 소량 포함될 경우, 상대적으로 상기 유기 액체 전해질은 과량 포함될 수 밖에 없어, 분말 형태가 아닌 슬러리 형태가 될 수 있으며, 분말 형태로 형성되더라도 압착 과정 중 상기 유기 액체 전해질이 넘쳐 흐르는 누액 문제가 발생 할 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 고체 전해질 복합체 100 몰%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 전체는 50.0 내지 99.9 몰%, 상기 유기 액체 전해질은 0.1 내지 50.0 몰% 포함되는 것일 수 있다. 상기 고체 전해질 복합체 100 몰% 기준으로 각 성분의 함량을 한정하는 것은, 상기 고체 전해질 복합체 100 중량%를 기준으로 각 성분의 함량을 한정 한 것과 동일한 이유이다.
- [0096] 한편, 상기 고체 전해질 복합체의 이온 전도도는, 상온(25 ℃)에서 1×10^{-4} 내지 5×10^{-2} S/cm일 수 있다.
- [0097] 이는, 일반적으로 알려진 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도(25 ℃에서 Li_3PS_4 기준, 1×10^{-3} S/cm)보다 높은 범위의 이온 전도도에 해당된다. 앞서 기재한 바와 같이, 상기 황화물계 고체 전해질 입자만으로는 입자 간 접촉 특성에 한계가 있다.
- [0098] 그러나, 상기 고체 전해질 복합체의 경우 유기 액체 전해질이 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에 위치함으로써 이온 전달 경로를 추가로 제공할 수 있고, 그 결과 상기 일반적으로 알려진 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도에 비하여 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있는 것이다.
- [0099] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계; 유기 액체 전해질을 준비하는 단계; 및 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 포함하는, 고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0100] 앞서 설명한 바와 같이, 일반적으로는 고체 전해질 및 액체 전해질이 하이브리드(hybrid)된 전해질을 제조하기 어려우나, 상기 고체 전해질 복합체의 제조 방법은 단순히 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체

전해질을 혼합하는 공정에 의하여 이들 물질이 복합화된 형태의 분말을 수득할 수 있다.

- [0101] 이를 위해, 상기 유기 액체 전해질은 상기 황화물계 고체 전해질 분말과 반응성이 거의 없고, 열적 안정성이 우수한 물질일 수 있다. 또한, 상기 각 원료 물질(즉, 상기 유기 액체 전해질 및 상기 황화물계 고체 전해질 분말)의 혼합비를 제어함으로써, 상기 최종적으로 수득되는 고체 전해질 복합체의 전기 화학적인 안정성 또한 확보할 수 있다.
- [0102] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 고체 전해질 복합체의 제조 방법을 자세히 설명한다. 단, 상기 최종적으로 수득되는 고체 전해질 복합체에 관한 설명은 전술한 바와 같아 생략한다.
- [0103] 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0104] 상기 혼합 과정에서, 상기 황화물계 고체 전해질 분말을 이루는 복수의 입자 사이의 공극으로 상기 유기 액체 전해질이 침투될 수 있고, 상기 각 원료 물질이 서로 안정한 계면을 유지하며 접촉될 수 있으므로, 최종적으로 수득되는 고체 전해질 복합체는 전기화학적으로 안정적인 물질이 될 수 있다.
- [0105] 이때, 상기 공극에 상기 유기 액체 전해질이 고르게 분포될수록, 최종적으로 수득되는 고체 전해질 복합체는 안정한 계면을 이룰 수 있으며, 상기 유기 액체 전해질에 의하여 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 이온 전달 경로를 제공해 줄 수 있음은 전술한 바와 같다.
- [0106] 이를 위해, 상기 혼합은 상기 각 원료 물질을 균일하게 분산시킬 수 있는 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 볼-믹싱(ball-mixing) 또는 수동-믹싱(manual-mixing) 중 어느 하나의 방법을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0107] 한편, 상기 황화물계 고체 전해질 분말 및 상기 유기 액체 전해질을 혼합하여, 분말 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계; 이후에, 상기 수득된 고체 전해질 복합체를 펠렛화(pelletizing), 펠렛 형태인 고체 전해질 복합체를 수득하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0108] 전술한 바와 같이, 일반적으로 고체 전해질은 압착(pressing)하더라도 기공(pore)을 거의 포함하지 않는 밀집된(dense) 펠렛(pellet)의 형태로 구현하기 어려운 특성을 가지고 있다. 그에 반면, 상기 수득된 분말 형태의 고체 전해질 복합체에 포함된 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 산화물계 물질(예를 들어, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등의 조성)에 비하여 보다 우수한 연성을 지니고 있는 물질이며, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공극에는 유기 액체 전해질이 위치하므로, 펠렛화되기에 용이하다.
- [0109] 한편, 황화물계 고체 전해질 분말을 준비하는 단계;는, 밀링(milling), 멜트 퀀칭(melt quenching)법, 또는 액상법 중 어느 하나의 방법을 사용하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 분말을 상기 황화물계 고체 전해질 분말로 제조하는 것일 수 있다.
- [0110] [화학식 3] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{M}_3\text{S}_x$
- [0111] 상기 화학식 3에서, $0 \leq a \leq 6$ 이고, $0 \leq x \leq 6$ 이다.
- [0112] 또한, 유기 액체 전해질을 준비하는 단계;는, 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질, 이온 전도성 액체, 또는 이들의 혼합물을 준비하는 것일 수 있다.
- [0113] 이때, 상기 유기 액체 전해질로 상기 이온 전도성 유기 용매에 금속염이 해리된 물질을 준비하는 경우, 금속염에 대한 이온 전도성 유기 용매의 몰비(이온 전도성 유기 용매의 몰수:금속염의 몰수)는, 1:0.5 내지 1:5일 수 있고, 이와 같은 몰비 한정 이유는 전술한 바와 같다.
- [0114] 또한, 상기 이온 전도성 유기 용매, 상기 금속염, 및 상기 이온 전도성 액체 역시 각각 전술한 물질 중에서 선택될 수 있다.
- [0115] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 복수의 전극 활물질 입자; 복수의 황화물계 고체 전해질 입자; 및 유기 액

체 전해질;을 포함하며, 상기 복수의 전극 활물질 입자 및 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 균일하게 분포되고, 상기 각 입자 사이의 공극에 상기 유기 액체 전해질이 분포된 것인, 복합 전극을 제공한다.

[0116] 일반적인 전고체 전지의 전극은, 고체 전해질 및 활물질이 복합(경우에 따라서는 도전제 입자가 더 복합)된 형태이다. 도 2는, 상기 복합 전극과 달리, 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 및 활물질로만 이루어진 전극을 개략적으로 도시한 것으로, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자(10) 사이의 공극에 활물질 입자(30)가 분포되어 있으나, 빈 공간이 채워지지 못한 형태가 됨을 알 수 있다.

[0117] 그에 반면, 상기 복합 전극은 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 및 상기 유기 액체 전해질이 상기 전극 활물질과 안정적으로 복합된 형태이므로, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질의 장점(즉, 폭발, 발화 등의 위험으로부터 안전함) 및 상기 유기 액체 전해질의 장점(즉, 상기 전극 활물질 입자와의 안정적인 계면 형성)을 모두 취할 수 있는 복합 전극에 해당된다.

[0118] 이와 관련하여, 도 1은 상기 복합 전극을 개략적으로 도시한 것으로, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자(10) 사이의 공극에 활물질 입자(30)가 분포되어 있고, 나머지 빈 공간을 유기 액체 전해질(30)을 채우는 형태가 됨을 알 수 있다.

[0119] 따라서, 이를 적용한 전고체 전지가 리튬 이차 전지인 경우, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 그 자체와는 계면 특성이 좋지 않은 활물질을 사용하더라도, 상기 유기 액체 전해질에 의하여 이러한 활물질과 안정적으로 긴밀하게 접촉될 수 있으므로, 이를 적용한 전지는 전기 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 그 성능(예를 들면, 초기 이온 전도도 등)이 향상될 수 있다.

[0120] 또한, 리튬의 가역적인 충전 및 방전에 따라 부피 변화가 크게 일어나는 활물질을 사용하더라도, 상기 유기 액체 전해질에 의하여 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 이온 전달 경로를 가지므로, 이를 적용한 전지는 충방전을 거듭하더라도 이온 전도도의 저하가 최소화될 수 있다.

[0121] 나아가, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 상기 유기 액체 전해질에 의한 누액, 발화, 폭발 등에 대한 잠재적인 위험성을 상쇄시키고, 상기 유기 액체 전해질은 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자에 의한 (활물질 입자와의) 계면 불안정성을 감쇄시킬 수 있다.

[0122] 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 및 상기 유기 액체 전해질에 관한 설명은 전술한 바와 같고, 이를 제외한 상기 복합 전극의 특성을 이하에서 설명한다.

[0123] 구체적으로, 상기 복합 전극 전체 100 중량%에 대해, 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자는 20 내지 70 중량% 포함되고, 상기 유기 액체 전해질은 2 내지 7 중량% 포함되고, 상기 복수의 전극 활물질 입자는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0124] 만약 상기 고체 전해질 복합체 내 복수의 황화물계 고체 전해질이 상기 한정된 범위를 초과하도록 과량 포함될 경우, 상대적으로 상기 유기 액체 전해질은 미량 포함될 수 밖에 없어, 목적하는 고체전해질 복합체의 특성이 나타나지 않는 문제가 있다.

[0125] 이와 달리, 상기 고체 전해질 복합체 내 복수의 황화물계 고체 전해질이 상기 한정된 범위 미만으로 소량 포함될 경우, 상대적으로 상기 유기 액체 전해질은 과량 포함될 수 밖에 없어, 분말 형태가 아닌 슬러리 형태가 될 수 있으며, 분말 형태로 형성되더라도 압착 과정 중 상기 유기 액체 전해질이 넘쳐 흐르는 누액 문제가 발생할 수 있다.

[0126] 상기 복수의 전극 활물질 입자는, 특별히 한정되지 않지만, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

[0127] 즉, 상기 전극 활물질 중 리튬의 가역적인 충전 및 방전에 따라 부피 변화가 크게 일어나는 활물질을 사용하더라도, 상기 고체 전해질 복합체는 상기 유기 액체 전해질에 의하여 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 이온 전달 경로를 가지므로, 이를 적용한 전지는 충방전을 거듭하더라도 이온 전도도의 저하가 최소화될 수 있다.

[0128] 예를 들면, 상기 전극은, 리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석

(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 전극 활물질 입자를 포함하는 것일 수 있다.

- [0129] 한편, 상기 복합 전극은, 복수의 도전재 입자;를 더 포함하는 것일 수 있으며, 이 경우에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0130] 상기 복합 전극 전체 100 중량부에 대해, 상기 복수의 도전재 입자는 0.5 내지 10 중량부 포함되는 것일 수 있다.
- [0131] 만약 상기 복합 전극 전체 100 중량부에 대해, 상기 복수의 도전재 입자가 10 중량부를 초과하여 더 포함될 경우, 4 V 이상의 고전압에서의 부반응이 가속화될 수 있으며, 에너지 질량 밀도 및 에너지 부피 밀도가 감소될 수 있다. 이와 달리, 0.5 중량부 미만으로 더 포함될 경우, 그 양이 지나치게 적어 상기 복합 전극에 도전성을 부여하는 효과가 미미하다.
- [0132] 상기 복수의 도전재 입자는, 도전성이 있는 입자라면 특별히 한정되지는 않지만, 슈퍼 피(super p), 활성탄(activated carbon), 카본 블랙(carbon black), 및 그래핀(graphene)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상의 도전재 입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0133] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 전해질은, 전술한 것 어느 하나에 따른 고체 전해질 복합체인, 전고체 전지를 제공한다.
- [0134] 이는, 전술한 것 어느 하나에 따른 고체 전해질 복합체를 포함함으로써, 상기 양극 또는 상기 음극에 포함된 활물질과의 접촉 및 계면 특성이 우수하여 전기화학적으로 안정할 뿐만 아니라 그 성능이 향상된 것일 수 있고, 나아가 충방전을 거듭하더라도 그 성능 저하가 방지될 수 있는 전고체전지에 해당된다.
- [0135] 상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극에 포함되는 전극 활물질은, 특별히 한정되지 않지만, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [0136] 즉, 상기 전극 활물질 중 리튬의 가역적인 충전 및 방전에 따라 부피 변화가 크게 일어나는 활물질을 사용하더라도, 상기 고체 전해질 복합체는 상기 유기 액체 전해질에 의하여 상기 복수의 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 이온 전달 경로를 가지므로, 이를 적용한 전지는 충방전을 거듭하더라도 이온 전도도의 저하가 최소화될 수 있다.
- [0137] 예를 들면, 상기 전극은, 리튬메탈계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0138] 상기 리튬메탈계 산화물의 경우, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (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 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 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 .

- [0139] 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.
- [0140] 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 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0141] 한편, 상기 카본계 물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0142] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 대한 시험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0143] **시험예 1: 액체 전해질 및 고체 전해질의 반응성 평가**
- [0144] 일반적으로 액체 전해질 및 고체 전해질의 반응성이 어떠한지 평가하기 위하여, 액체 전해질 또는 액체 전해질의 제조에 사용될 수 있는 유기 용매에 고체 전해질을 투입한 뒤 24 시간 동안 보관하여 그 변화를 관찰하였다.
- [0145] 구체적으로, 고체 전해질로는 결정질의 황화물계 고체 전해질인 Li_3PS_4 (이하, LPS) 및 $(\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12})$ (이하, LGPS)를 각각 사용하였다.
- [0146] 또한, 액체 전해질로는 글림(Glyme)계 유기 용매인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에터(tetraethylene glycol dimethyl ether)에 금속염인 리튬 비스-트리플루오로메탄설폰이미드(Lithium bis-trifluoromethanesulfonimide, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, 이하 LiTFSA)를 혼합한 형태의 유기 액체 전해질, 또는 상기 금속염과 혼합되지 않는 유기 용매 그 자체를 사용하였다.
- [0147] 구체적으로, 상기 유기 액체 전해질의 경우, 상기 금속염에 대한 상기 글림계 용매의 몰비가 1:1(금속염:글림계 용매)이 되도록 혼합한 용액(이하, LiG3), 상기 몰비가 1:4(금속염:글림계 용매)가 되도록 혼합한 용액(이하, Li(G3)4)를 사용하였다.
- [0148] 또한, 상기 금속염과 혼합되지 않는 유기 용매의 경우, 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMF), 아세토나이트릴(acetonitrile, AN), 디메틸 포름아마이드(dimethyl formamide), 및 1-메틸-3-피롤리딘올(1-methyl-3-pyrrolidinol, NMP)를 사용하였다.
- [0149] 상기 유기 액체 전해질 및 상기 유기 용매 각각을 상기 고체 전해질 각각과 다양하게 조합하여, 그 반응성을 확인하였다.
- [0150] 도 3은, 상기 유기 용매 중 디메틸 설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMF)에 대해 상기 고체 전해질 각각을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 기록한 것이다.

- [0151] 도 4는, 상기 유기 용매 중 아세토나이트릴(acetonitrile, AN)에 대해 상기 고체 전해질 각각을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 기록한 것이다.
- [0152] 도 5는, 상기 유기 용매 중 디메틸 포름아마이드(dimethyl formamide)에 대해 상기 고체 전해질 각각을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 기록한 것이다.
- [0153] 도 6은, 상기 유기 액체 전해질 중 LiG3에 대해 상기 고체 전해질 각각을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 기록한 것이다.
- [0154] 도 7은, 상기 유기 액체 전해질 중 Li(G3)4에 대해 상기 고체 전해질 각각을 투입한 직후 및 24 시간 경과 후 사진들을 기록한 것이다.
- [0155] 도 3 내지 7에서, 상기 고체 전해질 중 LPS는 LiG3를 제외한 모든 경우 반응하여, 시간이 지날수록 용액의 색이 변해가는 것이 확인된다. 상기 고체 전해질 중 LGPS 또한 LiG3를 제외한 모든 경우 반응하지만, LPS보다 용액의 색 변화 정도가 작다. 이를 통해, 상기 유기 액체 전해질 또는 상기 유기 용매와의 반응성은, LGPS가 LPS보다 낮다고 추론된다.
- [0156] **실시예 1: 고체 전해질 복합체의 제조**
- [0157] 본 발명의 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따라, 황화물계 고체 전해질 및 유기 액체 전해질을 원료 물질로 사용하여, 고체 전해질 복합체를 제조하였다. 그 자세한 제조 공정은 다음과 같다.
- [0158] **(1) 황화물계 고체 전해질의 선택**
- [0159] 시험예 1과 동일하게, 결정질의 황화물계 고체 전해질인 Li_3PS_4 (이하, LPS) 및 $(\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12})$ (이하, LGPS)를 각각 선택하였다.
- [0160] **(2) 유기 액체 전해질의 제조**
- [0161] 시험예 1에서 사용한 유기 액체 전해질과 동일하게, 글림(Glyme) 계열 유기 용매인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에터(tetraethylene glycol dimethyl ether)에 금속염인 LiTfSA를 1:1 및 1:4의 몰비(금속염:글림계 유기 용매)혼합하여 LiG3 및 Li(G3)4를 각각 제조하였다.
- [0162] 또한, 상기 글림(Glyme)계 용매 대신 나이트릴(Nitrile)계 용매인 아세토나이트릴(Acetonitrile)을 사용하여, 상기 아세토나이트릴(Acetonitrile)에 금속염인 LiTfSA를 1:2의 몰비(금속염:나이트릴계 유기 용매)혼합된 용액(이하, Li(AN)2)를 제조하였다.
- [0163] **(3) 고체 전해질 복합체의 제조**
- [0164] 상기 (1)에서 선택된 고체 전해질 및 상기 (2)에서 제조된 유기 액체 전해질을 다양한 비율로 혼합하여, 고체 전해질 복합체 샘플 1 내지 6로 수득하였다.
- [0165] **고체 전해질 복합체 샘플 1**
- [0166] 구체적으로, 상기 LiG3에 대한 상기 LPS의 몰비가 9:1(LPS:LiG3)이고, 상기 LiG3 및 상기 LPS의 총 질량이 250mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000rpm에서 2분 30초 동안 수행). 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 1이라 한다.
- [0167] **고체 전해질 복합체 샘플 2**
- [0168] 상기 Li(G3)4에 대한 상기 LPS의 몰비가 9:1(LPS:Li(G3)4)이고, 상기 Li(G3)4 및 상기 LPS의 총 질량이 250 mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000 rpm에서 2분 30초 동안 수행). 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 2라 한다.
- [0169] **고체 전해질 복합체 샘플 3**
- [0170] 상기 LiG3에 대한 상기 LPS의 몰비가 7:3(LPS:LiG3)이고, 상기 LiG3 및 상기 LPS의 총 질량이 250mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000 rpm에서 2분 30초 동안 수행) 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 3이라 한다.

- [0171] **고체 전해질 복합체 샘플 4**
- [0172] 또한, 상기 LiG3에 대한 상기 LGPS의 몰비가 9:1(LGPS:LiG3)이고, 상기 LiG3 및 상기 LGPS의 총 질량이 250mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000 rpm에서 2분 30초 동안 수행). 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 4라 한다.
- [0173] **고체 전해질 복합체 샘플 5**
- [0174] 그리고, 상기 LiAN2에 대한 상기 LPS의 몰비가 9:1(LPS:LiAN2)이고, 상기 LiAN2 및 상기 LGPS의 총 질량이 250mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000rpm에서 2분 30초 동안 수행). 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 5라 한다.
- [0175] **고체 전해질 복합체 샘플 6**
- [0176] 상기 LiAN2에 대한 상기 LGPS의 몰비가 9:1(LGPS:LiAN2)이고, 상기 LiAN2 및 상기 LGPS의 총 질량이 250mg이 되도록 상기 두 가지 물질을 볼밀(ball-mill)을 통해 고르게 혼합하였다(5 mm 지르코니아 볼을 이용하여 2000rpm에서 2분 30초 동안 수행). 이때 수득된 고체 전해질 복합체를 샘플 6이라 한다.
- [0177] 상기 샘플 1 내지 6은, 하기 시험예들에 의하여, 본 발명에 따르는 것과 따르지 않는 것으로 구별될 수 있다.
- [0178] **시험예 2: 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체의 물리적 특성 평가**
- [0179] 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체는, 일반적인 고체 전해질과 외관상 차이가 없는 분말 형태를 띄고 있다. 또한 이를 펠렛화(pelletizing) 하여도, 일반적인 고체 전해질 펠렛과의 외관 상 차이가 없다.
- [0180] 구체적으로, 도 8 내지 9는 LPS:LiG3의 몰비가 9:1이 되도록 복합화된 샘플1에 관한 SEM 사진이고, 도 10 내지 11는 복합화되지 않은 고체 전해질인 LPS에 관한 SEM 사진이다.
- [0181] 도 8 내지 9, 및 도 10 내지 11를 상호 대비하면, 물리적인 특성의 차이가 거의 없는 것으로 관찰된다. 즉, 샘플1은, 복합화되지 않은 고체 전해질인 LPS와 마찬가지로 분말 형태임을 알 수 있다.
- [0182] 보다 구체적으로, 도 9 및 도 11을 상호 대비하면, 샘플1은, 복합화되지 않은 고체 전해질인 LPS에 비하여 더욱 잘 뭉쳐진 상태인 것으로 관찰된다. 이는, 샘플1의 경우, 복수의 LPS 입자 사이의 공극(void)을 액체 전해질이 잘 메워준 것에 기인한 것으로 추론된다.
- [0183] 한편, 도 12 내지 13은 LGPS:LiG3의 몰비가 9:1이 되도록 복합화된 샘플4에 관한 SEM 사진이고, 도 14 내지 15는 복합화되지 않은 고체 전해질인 LGPS에 관한 SEM 사진이다.
- [0184] 도 12 내지 13, 및 도 14 내지 15를 상호 대비하더라도, 물리적인 특성의 차이가 거의 없는 것으로 관찰된다. 오히려, 샘플 4의 경우, 더욱 잘게 부서진 분말 형태를 띄고 있으며, 이는 액체 전해질을 혼합하며 볼밀하는 과정에 의한 것으로 추론된다.
- [0185] 이들 각 분말을 30 ℃에서 360 Mpa의 압력을 인가하는 조건으로 냉간 압착하여 펠렛화할 경우, 더욱 큰 차이가 관찰되었다.
- [0186] 구체적으로, 도 16 내지 17은, LPS:LiG3의 몰비가 9:1이 되도록 복합화된 샘플 1 펠렛에 관한 SEM 사진이고, 도 18 내지 19는 복합화되지 않은 고체 전해질인 LPS 펠렛에 관한 SEM 사진이다.
- [0187] 도 16 내지 17, 및 도 18 내지 19를 상호 대비하면, 샘플1 펠렛의 표면은, 복합화되지 않은 고체 전해질인 LPS 펠렛보다 훨씬 적은 크랙(crack)들을 가지고 있다. 이러한 크랙(crack)은 펠렛화하는 과정에서 형성되는 것이므로, 샘플(#)에 포함된 유기 액체 전해질은 크랙(crack)의 형성을 억제시킨 것으로 추론된다.
- [0188] 한편, 도 20 내지 21는, LGPS:LiG3의 몰비가 9:1이 되도록 복합화된 샘플4 펠렛에 관한 SEM 사진이고, 도 22 내지 23은 복합화되지 않은 고체 전해질인 LGPS 펠렛에 관한 SEM 사진이다.
- [0189] 도 20 내지 21, 및 도 22 내지 23을 상호 대비하더라도, 샘플(4) 펠렛의 표면은, 복합화되지 않은 고체 전해질인 LGPS 펠렛보다 훨씬 적은 크랙(crack)들을 가지고 있고, 앞서의 추론과 동일한 추론이 가능하다.
- [0190] **시험예 3: 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체의 화학적 특성 및 전기화학적 특성 평가**

- [0191] 임피던스 분석, X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석, 및 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)에 의한 분석을 통해, 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체의 화학적 안정성과 전기화학적 안정성을 확인하였다.
- [0192] (1) 임피던스 분석
- [0193] f 13 mm의 원통형의 틀에 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체(샘플 1 내지 6) 150 mg을 넣고 370Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛으로 성형한 후, 각각에 대해 임피던스를 측정하여 도 24 내지 29에 나타내었다.
- [0194] 구체적으로, 도 24은 샘플 1에 대한 것이고, 도 25는 샘플 2에 관한 것이고, 도 26은 샘플 3에 대한 것이고, 도 27은 샘플 4에 대한 것이고, 도 28은 샘플 5에 대한 것이고, 도 29는 샘플 6에 대한 것이다.
- [0195] 도 24 내지 29를 통해, 각 샘플의 화학적 안정성을 평가할 수 있다. 결과적으로 시간의 경과에 따라 저항 값이 증가하는 샘플은 화학적으로 안정하지 못한 것이다.
- [0196] 우선, 도 24(샘플 1), 도 26(샘플 3), 및 도 27(샘플 4)의 경우, 온도 평형이 맞춰지는 3시간 이후로 시간이 지남에 따라 저항 값이 변하지 않는 것으로 나타난다. 이를 통해, LPS 및 LGPS는 각각 LiG3와 화학적으로 안정적인 복합체를 형성하였다고 평가할 수 있다.
- [0197] 구체적으로, LPS 및 LiG3을 포함하는 고체 전해질 복합체에 관한 도24(샘플1) 및 도 26(샘플 3)를 대비해보면, 고체 전해질 복합체 내 LiG3의 함량이 증가하더라도 화학적인 안정성이 유지되는 것으로 평가할 수 있다.
- [0198] 이와 달리, 도 25(샘플 2) 및 도 28(샘플 5)에서는 시간의 경과에 따라 저항값이 증가하는 경향이 나타났다. 이를 통해, Li(G3)4 및 LiAN2는 각각 LPS와 화학적으로 안정적인 복합체를 형성하지 못하였다고 평가할 수 있다.
- [0199] 한편, 도 29(샘플 6)에서는 온도 평형이 맞춰지는 3시간 이후로 시간이 지남에 따라 저항 값이 변하지 않는 것으로 나타나며, LGPS 및 LiAN2는 화학적으로 안정적인 복합체를 형성하였다고 평가할 수 있다. 이는, 시험예 1에서 확인한 바와 같이, LGPS가 LPS보다 유기계 액체 전해질과의 반응성이 더 적은 것과 관련이 있다.
- [0200] (2) X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석
- [0201] 실시예 1에서 제조된 각 고체 전해질 복합체에 대해, Cu K α radiation (1.54056 Å가 장착된 D8-Bruker Advance diffractometer를 사용하였다. 모든 XRD 패턴은 40 kV and 40 mA 를 사용하여 continuous scanning mode로 1.5° min⁻¹ 조건으로 기록하였다. 그 결과를 도 30 내지 34에 나타내었다.
- [0202] 구체적으로, 도 30는 샘플 1에 관한 것이고, 도 31는 샘플 2에 관한 것이고, 도 32은 샘플 4에 관한 것이고, 도 33은 샘플 5에 관한 것이고, 도 34는 샘플 6에 관한 것이다. 도 30 내지 34를 통해, 상기 각 샘플들의 화학적 안정성을 다시 한 번 확인할 수 있다.
- [0203] 우선, 화학적으로 안정한 고체전해질 복합체인 LPS 및 LiG3의 복합체, LGPS 및 LiG3의 복합체, 그리고 LGPS 및 LiAN2의 복합체에 관한 X-선 회절 분석 결과는 도 30, 도 32 그리고 도 34에 나타나 있다.
- [0204] 도 30, 도 32 그리고 도 34에서, 상기 화학적으로 안정한 고체전해질 복합체들은, 복합화되지 않은 고체 전해질과 동일한 X-선 회절 패턴이 나타났다. 이를 통해, 상기 화학적으로 안전한 고체전해질 복합체들은, 복합화되지 않은 고체 전해질과 동일한 구조를 가지며, 유기 액체 전해질이 황화물계 고체 전해질 입자 사이의 공간에 안정적으로 분포되어 있다는 것을 알 수 있다.
- [0205] 그에 반면, 화학적으로 불안정한 고체전해질 복합체인 LPS 및 Li(G3)4의 복합체 및 LPS 및 LiAN2의 복합체에 관한 X-선 회절 분석 결과는 도 31 및 도 33에 나타나 있다.
- [0206] 도 31 및 도 33에서는, 상기 화학적으로 불안정한 고체전해질 복합체들은 시간이 경과함에 따라 복합화되지 않은 고체 전해질과는 다른 X-선 회절 패턴이 나타났다. 이처럼 다른 결정 구조상이 나타난 것은, 황화물계 고체 전해질 입자와 유기 액체 전해질이 서로 반응하여 상기 화학적으로 불안정한 고체전해질 복합체들이 형성된 것임을 알 수 있다. 나아가, 화학적인 불안정성으로 인하여 이온 전도도 값이 저하될 것임을 추론할 수 있다.

[0207] (3) 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)에 의한 분석

[0208] 도 35의 a 내지 d는, 실시예 1에서 제조된 각 샘플들의 전기 화학적 창을 나타낸다. 구체적으로, 1.5 내지 5.0 V vs. Li/Li⁺ 전위에서 0.2 mVs⁻¹의 주사 속도로 순환 전압전류법을 실시 하였다. 이를 통해, 상기 전압 범위에 따른 실시예 1 샘플들의 전기화학적 안정성을 평가할 수 있다.

[0209] 실시예 2: 복합 전극의 제조 및 이를 포함하는 전고체 전지의 제작

[0210] 본 발명의 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따라, 전극 활물질, 황화물계 고체 전해질 및 유기 액체 전해질을 원료 물질로 사용하여, 복합 전극을 제조하였다. 또한, 각 복합 전극을 양극으로 사용하여 전고체 전지 샘플 1 내지 4로 제작하였다. 그 자세한 공정은 다음과 같다.

[0211] 전고체 전지 샘플 1

[0212] 황, 황성탄, 및 고체 전해질(LPS)을 볼밀(ball milling, 황 : 황성탄 : 고체전해질 = 25 : 25 : 50 질량비)로 고르게 만든 혼합 분말 100 중량부에 대해, LiG3 10 중량부를 첨가하여, 이를 양극 물질로 사용하였다.

[0213] 이와 별도로 제작된 고체 전해질(LPS)의 펠렛 위에, 상기 양극 물질을 10mg 얹은 다음, 음극 활물질로는 리튬-인듐(Li-In) 합금을 사용하여 상기 양극 활물질이 얹혀진 펠렛의 반대편 쪽에 60mg 얹고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 전고체 전지 샘플 1로 제작하였다.

[0214] 전고체 전지 샘플 2

[0215] 고체 전해질(LGPS), 액체 전해질(LiG3), 및 LiCoO₂-를 LiCoO₂ : LGPS : LiG3 = 70 : 27 : 3의 중량비로 혼합하여, 이를 양극 물질로 사용하였다.

[0216] 이와 별도로 제작된 고체 전해질 (LPS-LGPS Bilayer)의 펠렛 위에, 상기 양극 물질을 10 mg 얹은 다음, 음극 활물질로는 리튬-인듐(Li-In) 합금을 사용하여 상기 양극 활물질이 얹혀진 펠렛의 반대편 쪽에 60mg 얹고 370Mpa의 압력으로 눌러주어 전고체 전지 샘플 2로 제작하였다.

[0217] 상기 LPS-LGPS Bilayer 형태의 고체 전해질 펠렛은, 120 mg의 LGPS를 120 Mpa의 압력을 인가하며 냉간 압축함으로써 펠렛(pellet)으로 성형한 후, 그 위에 30 mg의 LPS를 얹고 다시 120 Mpa의 압력을 인가하며 냉간 압축함으로써 펠렛(pellet)으로 성형한, LPS-LGPS 이중층 형태의 고체 전해질 펠렛이다.

[0218] 전고체 전지 샘플 3

[0219] 고체 전해질(LGPS), 액체전해질(LiG3), 및 Al₂O₃로 코팅된 LiCoO₂-(LiCoO₂: Al₂O₃의 중량비는 0.05:99.95)의 혼합물(-Al₂O₃로 코팅된 LiCoO₂: LGPS : LiG3 = 70 : 27 : 3의 중량비)을 양극 물질로 사용하였다.

[0220] 이와 별도로 제작된 고체 전해질 (LPS-LGPS Bilayer) 펠렛 위에, 상기 양극 물질을 10mg 얹은 다음, 음극 활물질로는 리튬-인듐(Li-In) 합금을 사용하여 상기 양극 활물질이 얹혀진 펠렛의 반대편 쪽에 60mg 얹고 370Mpa의 압력으로 눌러주어 전고체 전지 샘플 3으로 제작하였다.

[0221] 상기 LPS-LGPS Bilayer 형태의 고체 전해질 펠렛은, 전고체 전지 샘플 3과 동일한 방식으로 제조된 것을 사용하였다.

[0222] 전고체 전지 샘플 4

[0223] 고체 전해질(LGPS), 도전재(Super P) 액체 전해질(LiG3) 및 LiFePO₄-의 혼합물 (-LGPS : LiFePO₄- : 도전재 : LiG3 = 27 : 20 : 3 : 3의 중량비)을 양극 물질로 사용하였다.

[0224] 이와 별도로 제작된 고체 전해질 (LPS-LGPS Bilayer) 펠렛 위에, 상기 양극 물질을 10mg 얹은 다음, 음극 활물질로는 리튬-인듐(Li-In) 합금을 사용하여 상기 양극 활물질이 얹혀진 펠렛의 반대편 쪽에 60mg 얹고 370Mpa의 압력으로 눌러주어 전고체 전지 샘플 4로 제작하였다.

[0225] 상기 LPS-LGPS Bilayer 형태의 고체 전해질 펠렛은, 전고체 전지 샘플 3과 동일한 방식으로 제조된 것을 사용하였다.

[0226] **시험예 4: 실시예 2에서 제조된 각 전고체 전지의 전기화학적 특성 평가**

[0227] 실시예 2에서 제조된 각각의 전고체 전지에 대해, 다양한 전압 범위에서 순환 전압전류법에 의한 분석을 수행하였다. 이와 대비하기 위해, 액체 전해질을 포함하지 않는 양극 물질을 사용하여 전고체 전지를 제작한 뒤, 순환 전압전류법에 의한 분석을 수행하였다.

[0228] 도 36 및 37은, 전고체 전지 샘플 1 및 이에 대비되는 전고체 전지에 대해, 순환 전압전류법에 따라 1.0 내지 3.0 V의 전압 범위에서 320 mA g^{-1} 의 전류를 인가하여 리튬의 충방전을 거듭한 결과에 관한 것이다.

[0229] 도 36 및 37에서 S-AC-LPS+LiG3로 표시된 것은 전고체 전지 샘플 1에 관한 것이다. 또한, S-AC-LPS로 표시된 것은, 전고체 전지 샘플 1과 달리 LiG3를 첨가하지 않고 양극 물질을 제조하고, 이를 사용하여 샘플 1과 동일한 방식으로 제작한 전고체 전지에 관한 것이다.

[0230] 도 36 및 도 37을 통해, 고체 전해질 및 활물질만을 포함하는 양극보다, 유기 액체 전해질, 고체 전해질 및 활물질이 복합된 양극의 경우, 양극 내 활물질인 황의 부피 변화에 따른 접촉성 저하(contact loss)를 개선하고, 추가적인 리튬 이온의 이동 경로를 제공해주기 때문에, 더 나은 성능이 발현됨을 알 수 있다.

[0231] 도 38은, 전고체 전지 샘플 2, 3 및 이들에 대비되는 전고체 전지에 대해, 순환 전압전류법에 따라 3.0 내지 4.3 V의 전압 범위에서 14 mA g^{-1} 의 전류를 인가하여 리튬의 충방전을 거듭한 결과에 관한 것이다.

[0232] 도 38에서, b-LCO/LGPS + LiG3로 표시된 것은 전고체 전지 샘플 2에 관한 것이고, ALD-LCO/LGPS + LiG3로 표시된 것은 전고체 전지 샘플 3에 관한 것이다. 또한, b-LCO/LGPS 로 표시된 것은, 전고체 전지 샘플 2와 달리 LiG3를 첨가하지 않고 양극 물질을 제조하고, 이를 사용하여 샘플 2와 동일한 방식으로 제작한 전고체 전지에 관한 것이다.

[0233] 도 38를 통해서도, 고체 전해질 및 활물질만을 포함하는 양극보다, 유기 액체 전해질, 고체 전해질 및 활물질이 복합된 양극의 경우, 전고체 전지의 전기화학적 성능이 우수하게 발현됨을 확인할 수 있다. 이는, 전고체 전지 샘플 2 및 3의 양극 내 액체 전해질이 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 리튬 이온 경로를 제공할 뿐만 아니라, 황화물계 고체 전해질 입자 및 산화물계 양극 활물질 사이의 화학적 불안정성을 줄여주기 때문이다. 또한 상기 산화물계 양극 활물질의 표면이 Al_2O_3 로 코팅된 경우 전기화학적 성능이 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.

[0234] 도 39는, 전고체 전지 샘플 4 및 이들에 대비되는 전고체 전지에 대해, 순환 전압전류법에 따라 2.5 내지 4.0 V의 전압 범위에서 15 mA g^{-1} 의 전류를 인가하여 리튬의 충방전을 거듭한 결과에 관한 것이다.

[0235] 도 39에서, b-LFP/LGPS + LiG3로 표시된 것은 전고체 전지 샘플 4에 관한 것이다. 또한, b-LFP/LGPS로 표시된 것은, 전고체 전지 샘플 4와 달리 LiG3를 첨가하지 않고 양극 물질을 제조하고, 이를 사용하여 샘플 4와 동일한 방식으로 제작한 전고체 전지에 관한 것이다.

[0236] 도 39를 통해서도, 고체 전해질 및 활물질만을 포함하는 양극보다, 유기 액체 전해질, 고체 전해질 및 활물질이 복합된 양극의 경우, 전고체 전지의 전기화학적 성능이 우수하게 발현됨을 확인할 수 있다. 이는, 전고체 전지 샘플 4의 양극 내 액체 전해질이 황화물계 고체 전해질 입자 이외의 추가적인 리튬 이온 경로를 제공할 뿐만 아니라, 황화물계 고체 전해질 입자 및 산화물계 양극 활물질 사이의 화학적 불안정성을 줄여주기 때문이다.

[0237] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

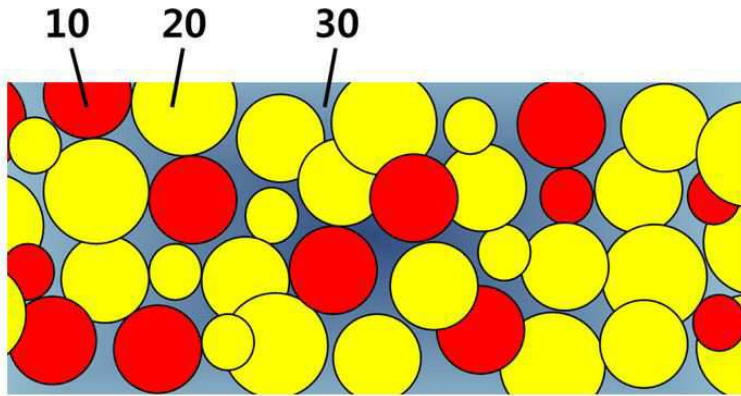
[0238] 10: 황화물계 고체 전해질 입자

20: 활물질

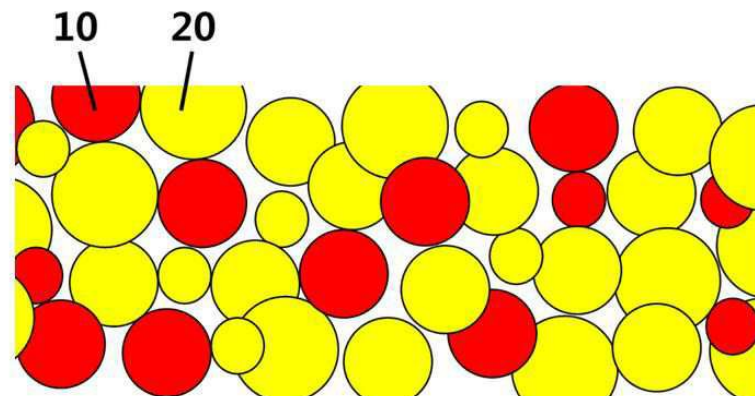
30: 유기 액체 전해질

도면

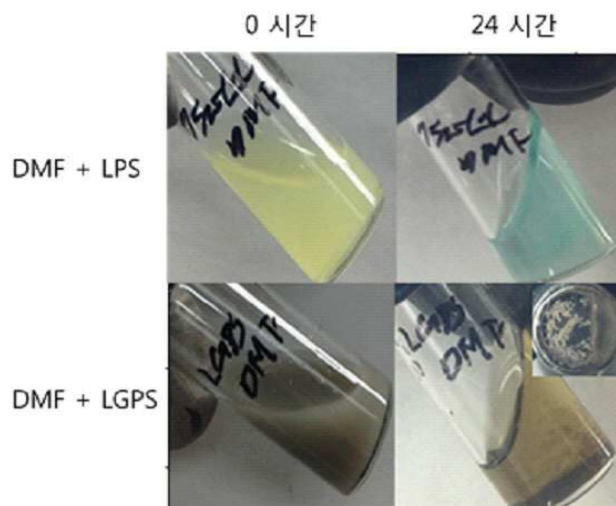
도면1



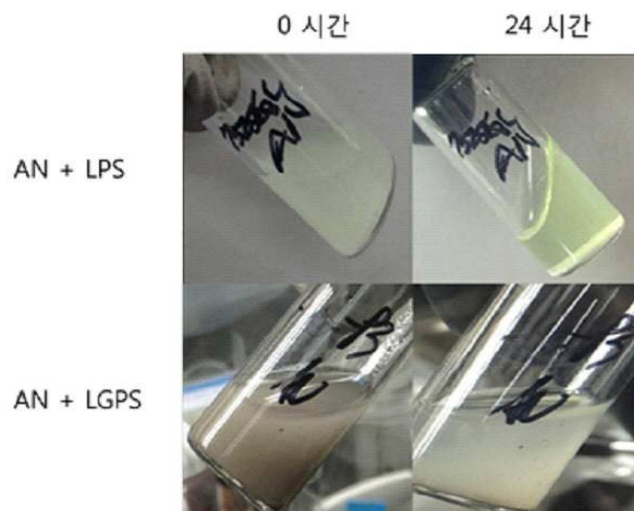
도면2



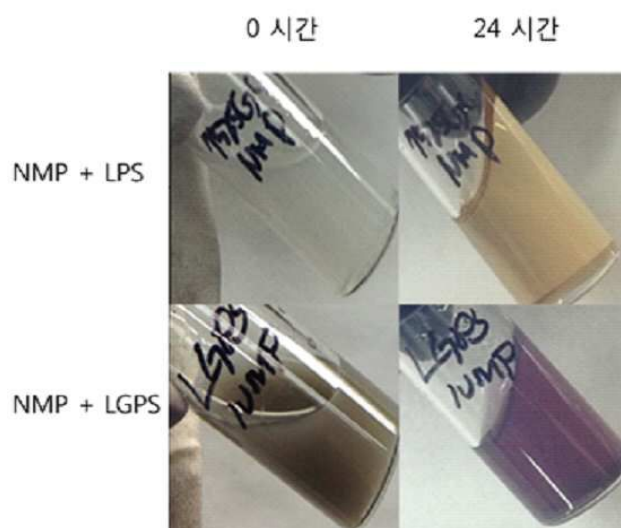
도면3



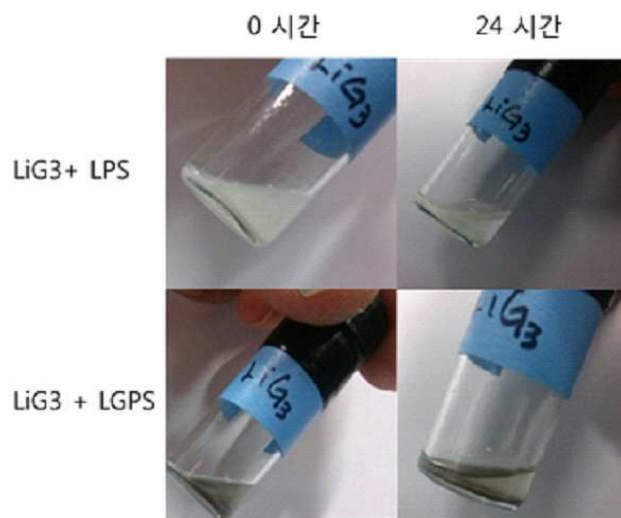
도면4



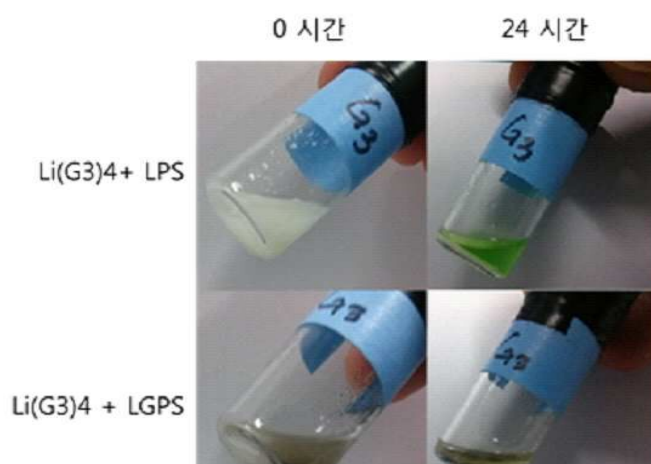
도면5



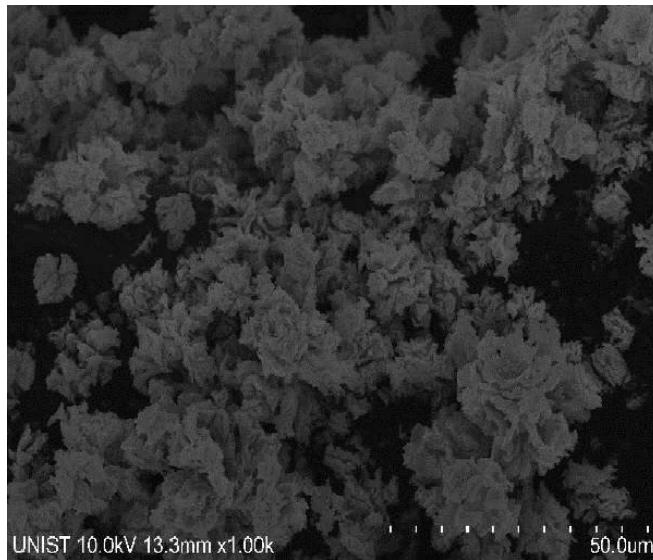
도면6



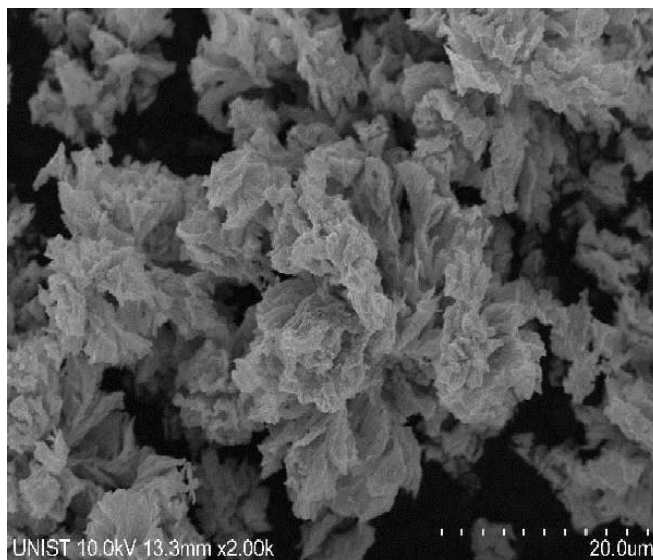
도면7



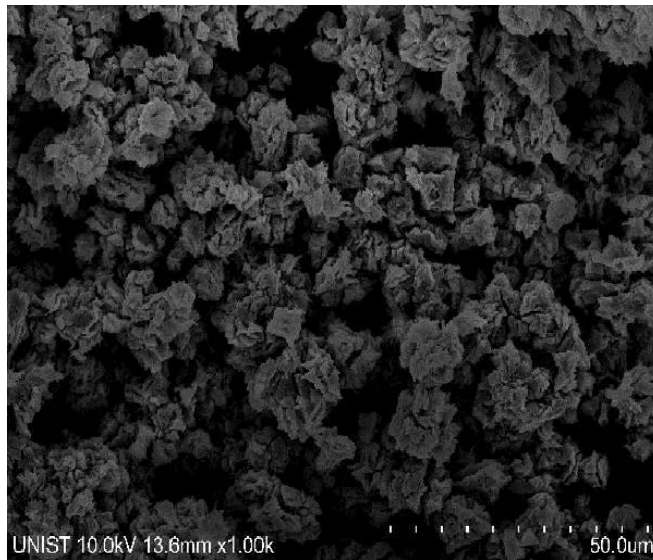
도면8



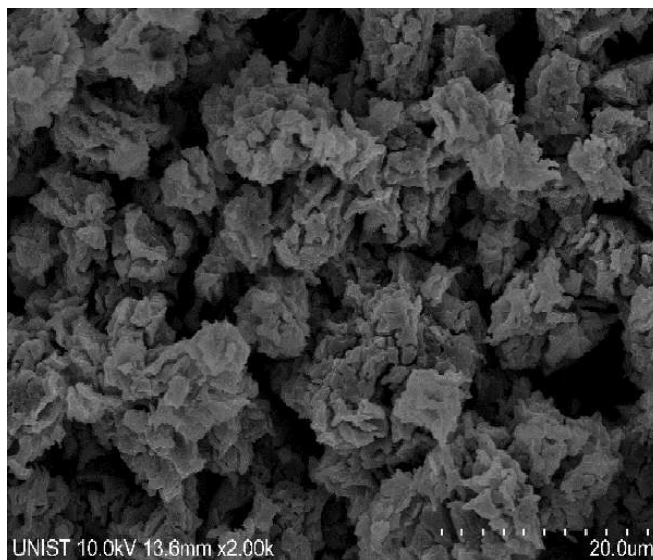
도면9



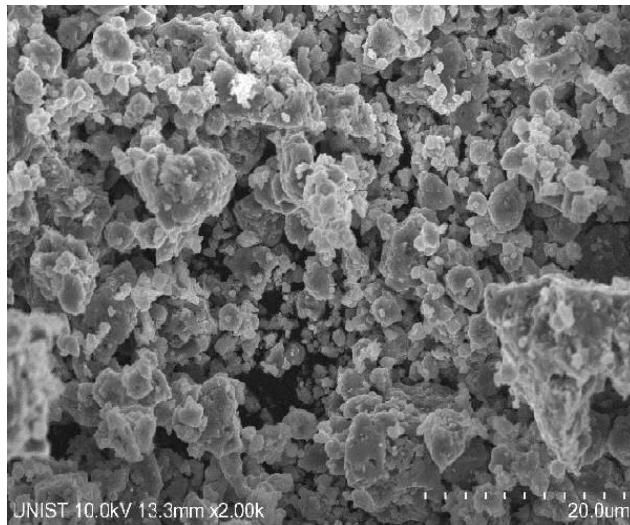
도면10



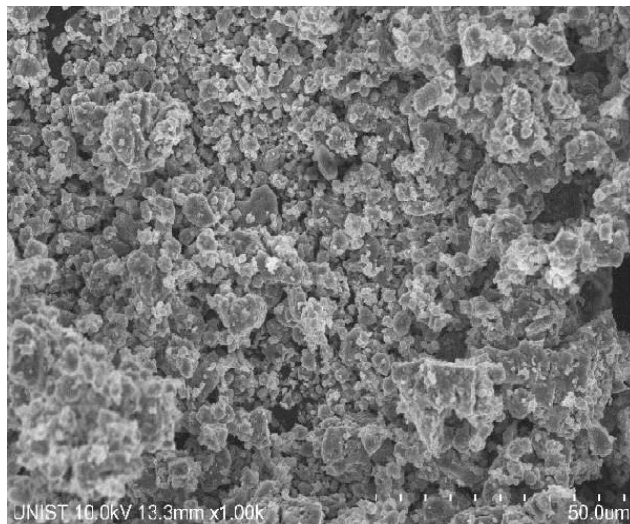
도면11



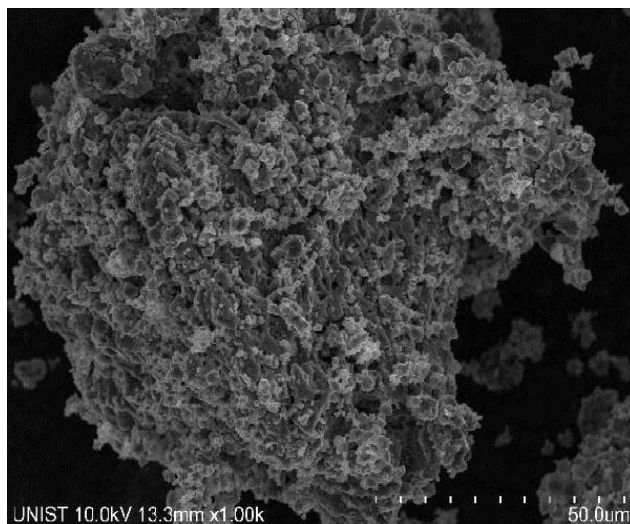
도면12



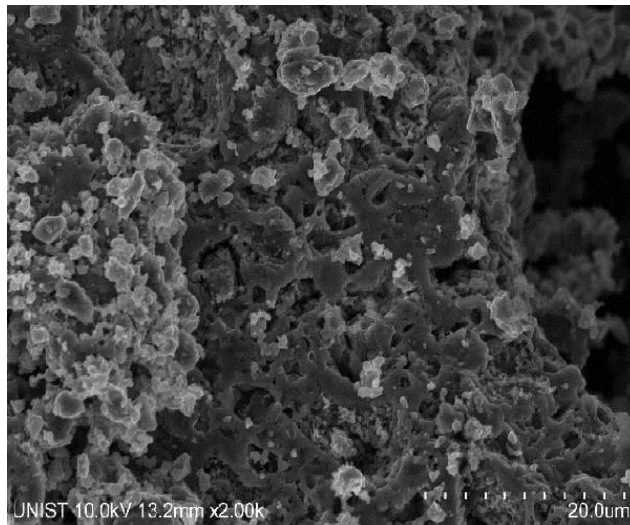
도면13



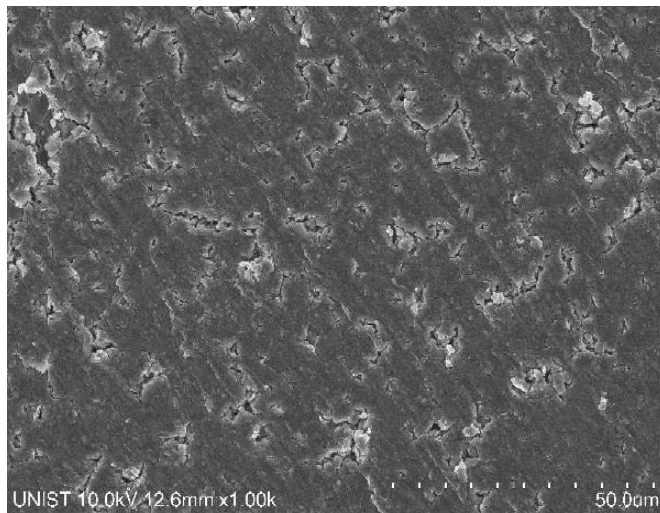
도면14



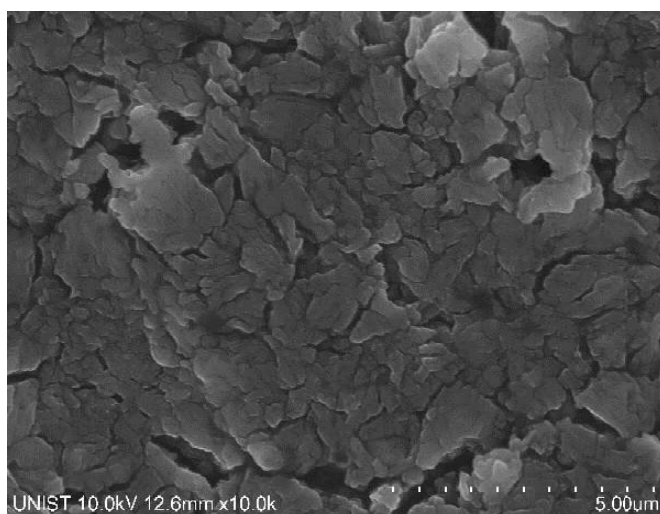
도면15



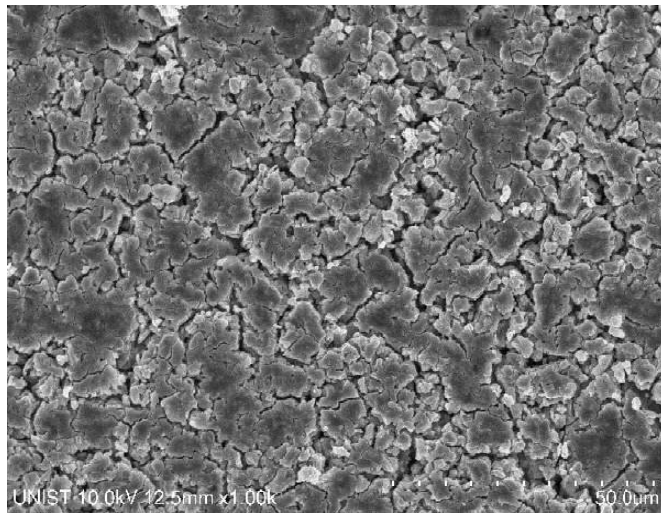
도면16



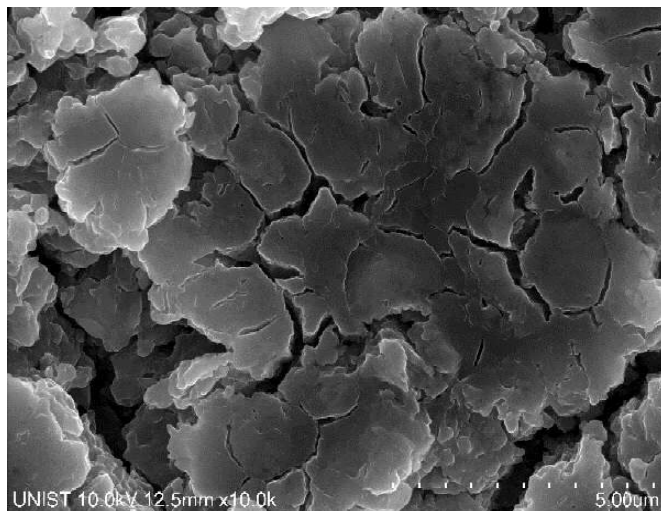
도면17



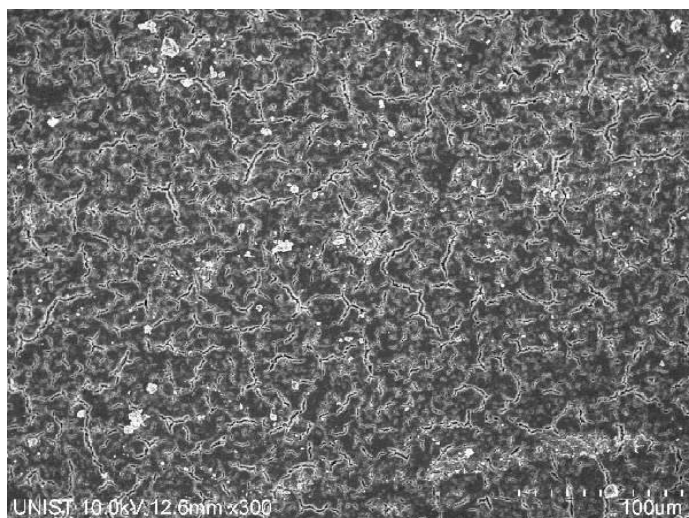
도면18



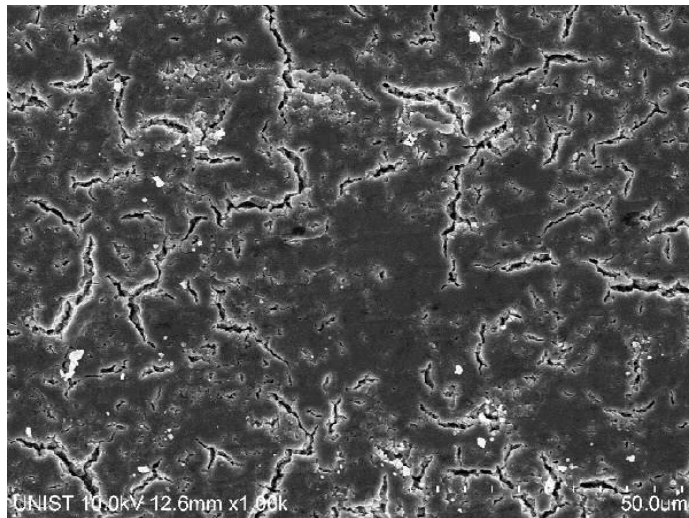
도면19



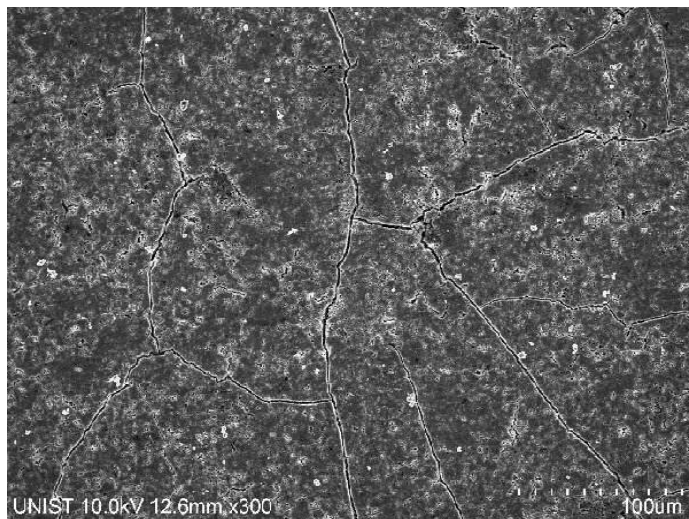
도면20



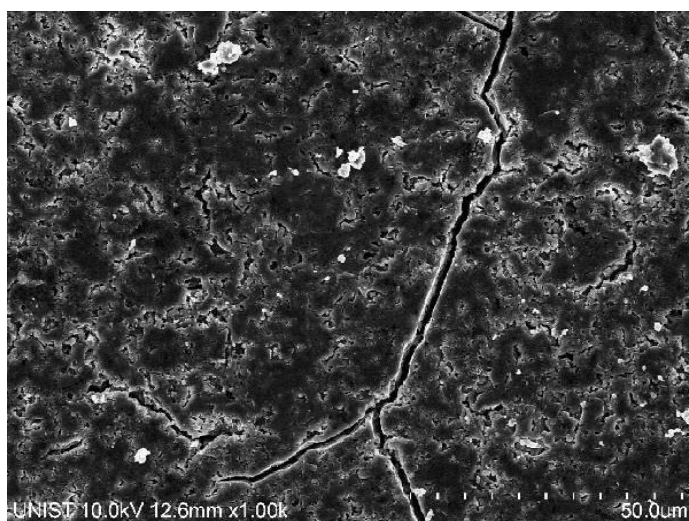
도면21



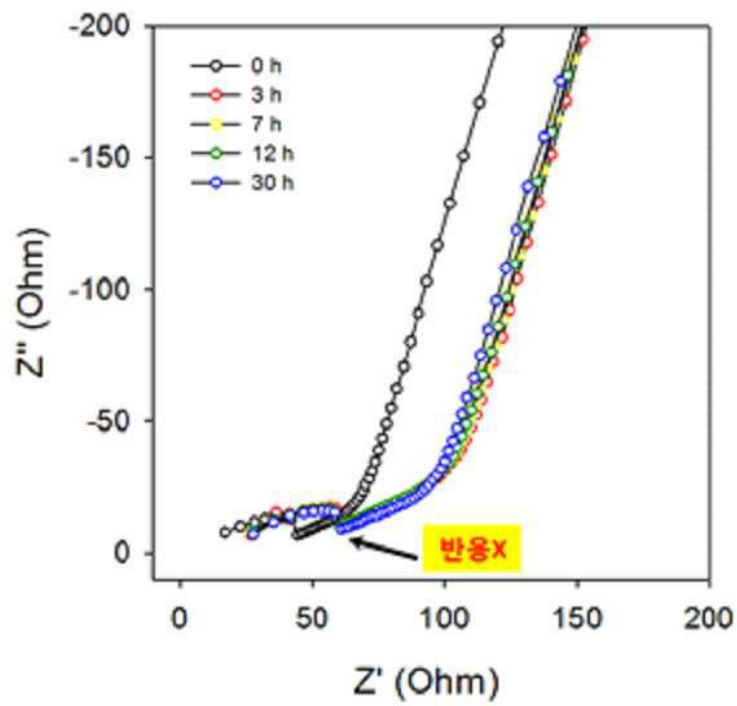
도면22



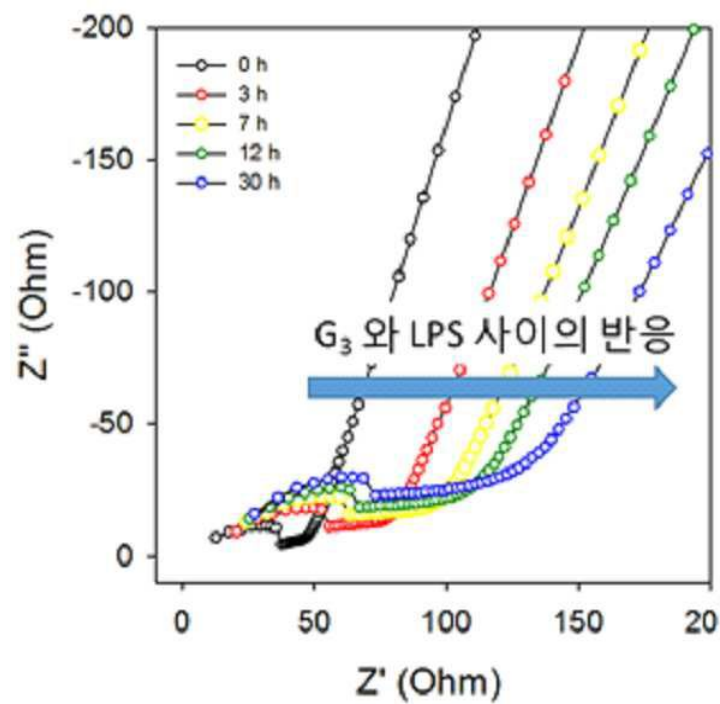
도면23



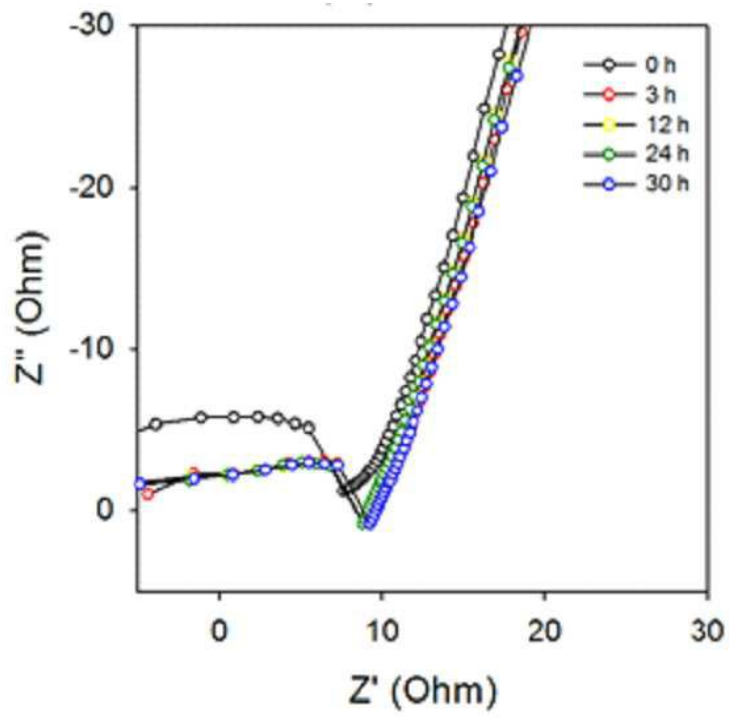
도면24



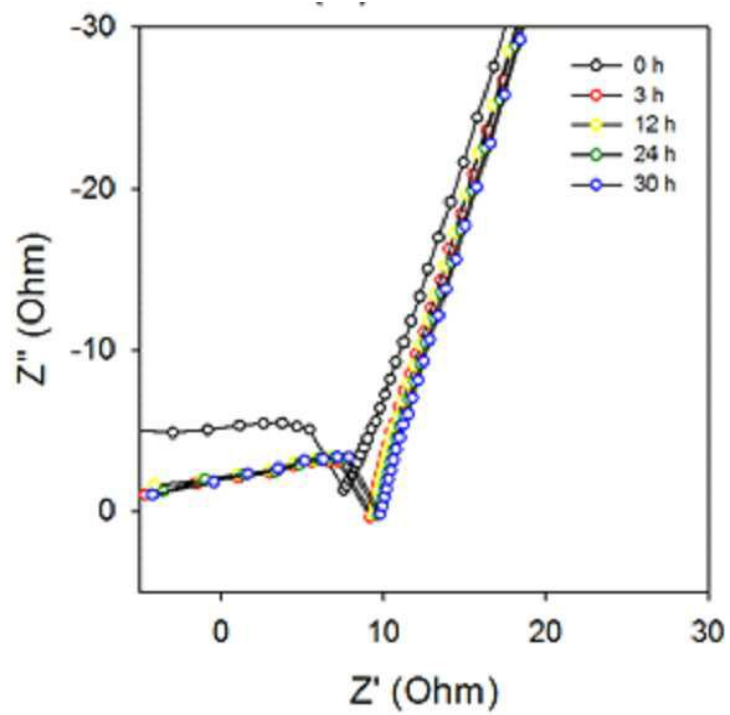
도면25



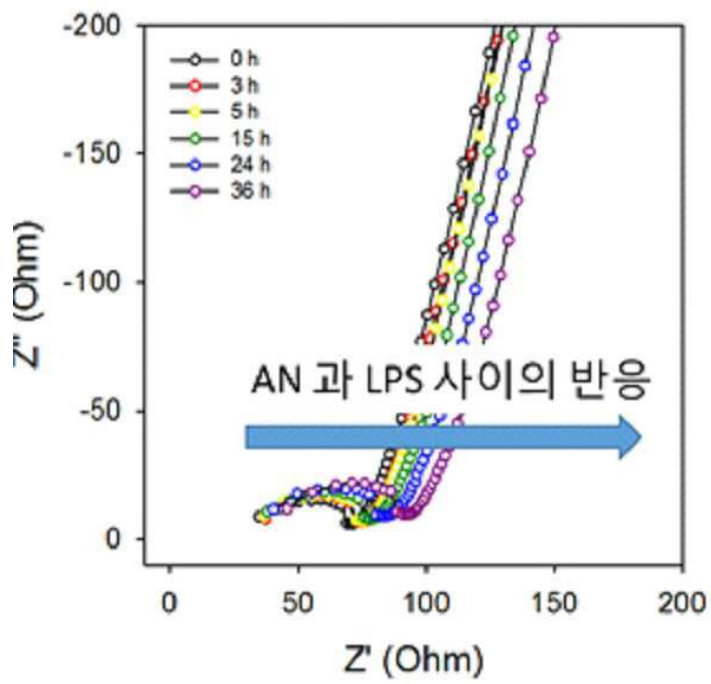
도면26



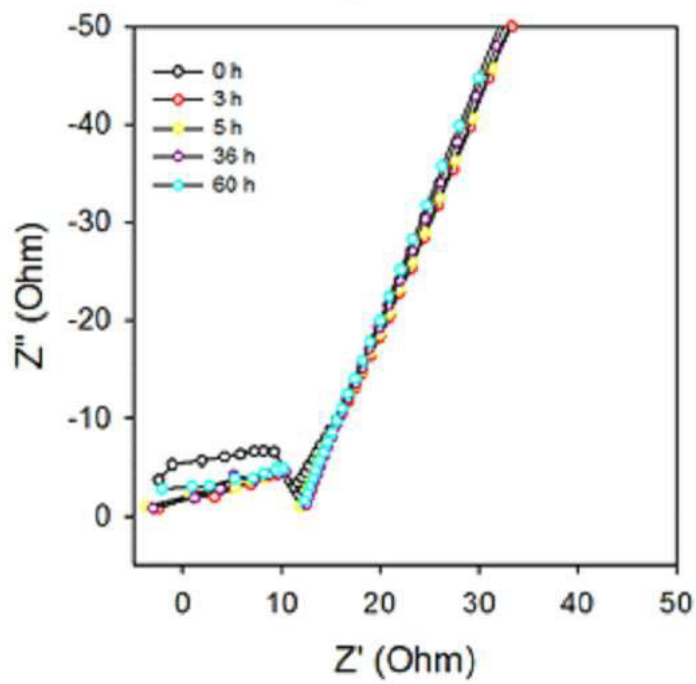
도면27



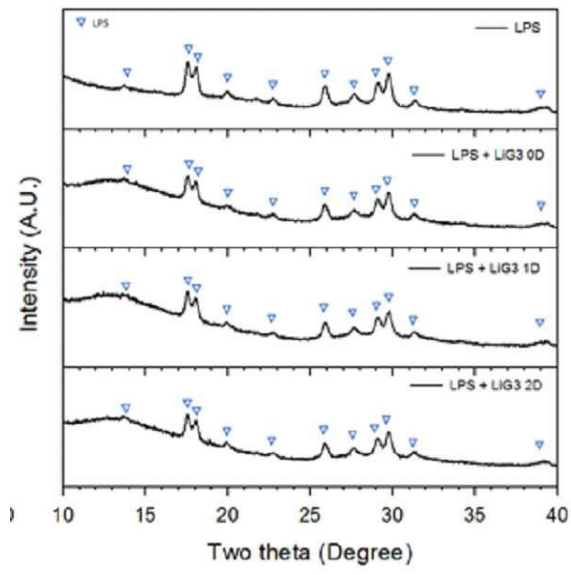
도면28



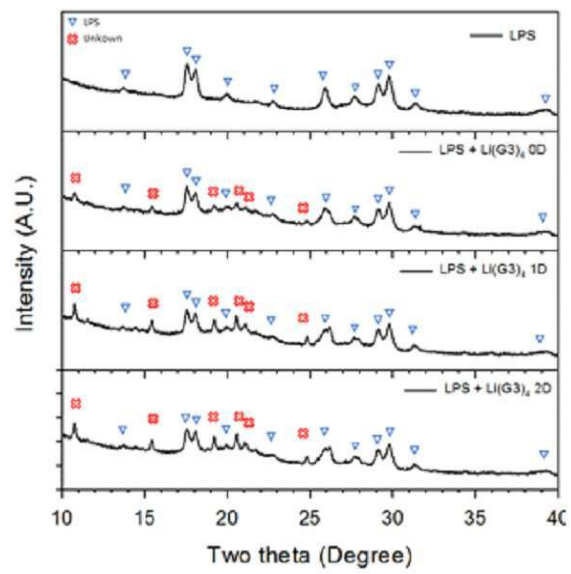
도면29



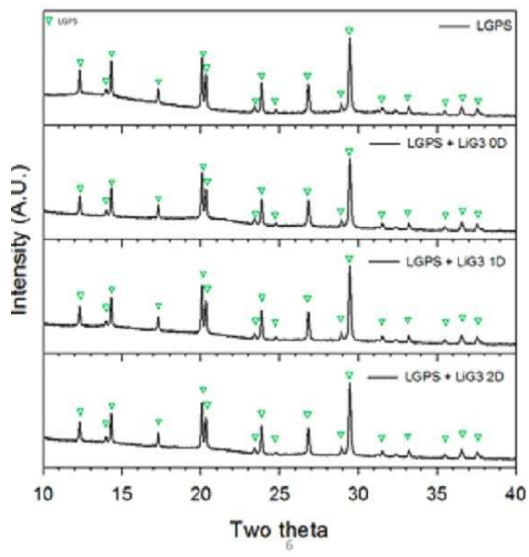
도면30



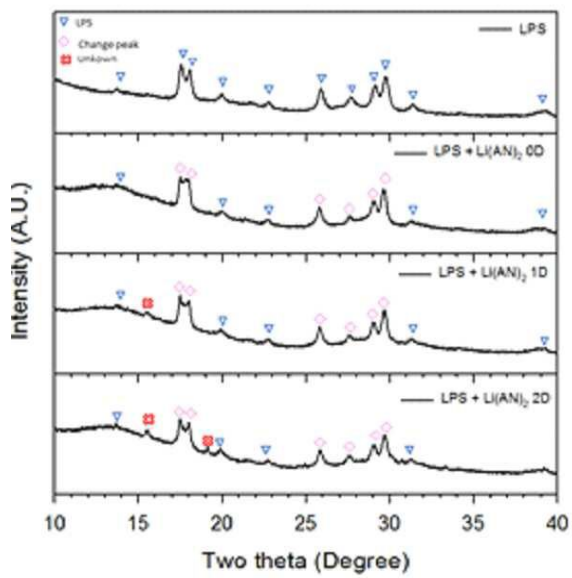
도면31



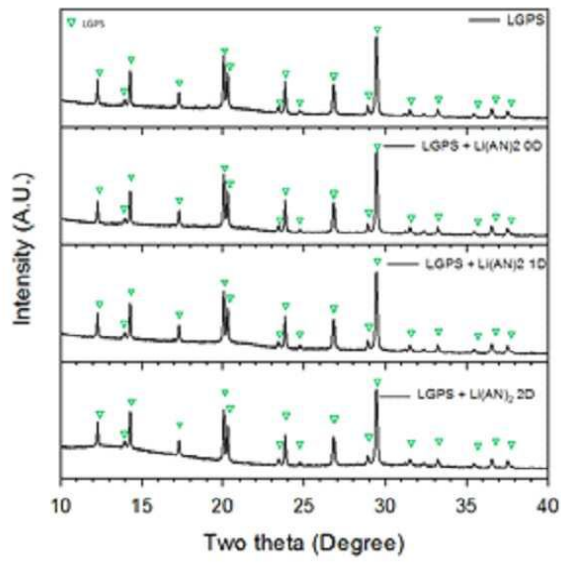
도면32



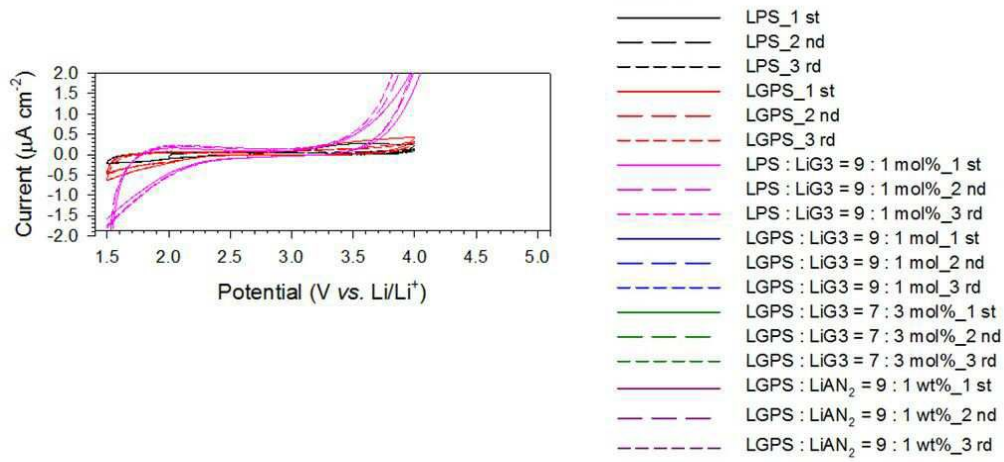
도면33



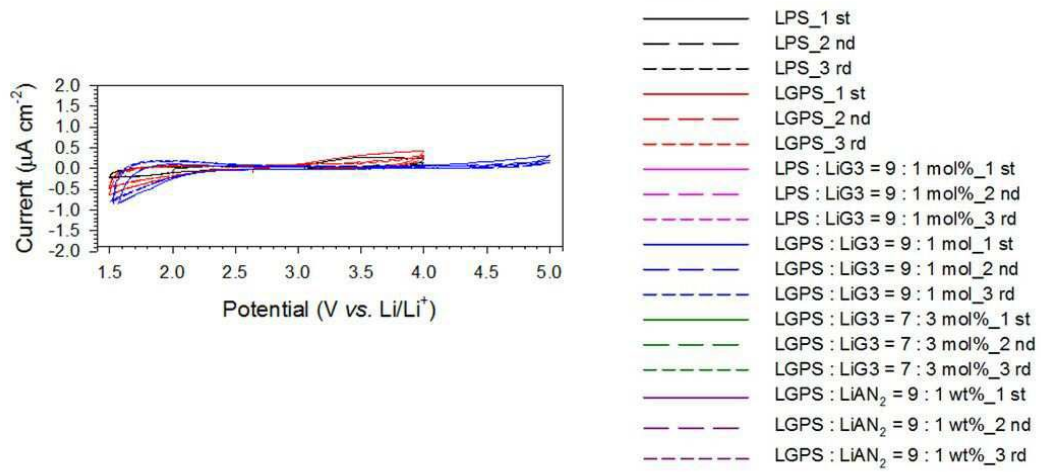
도면34



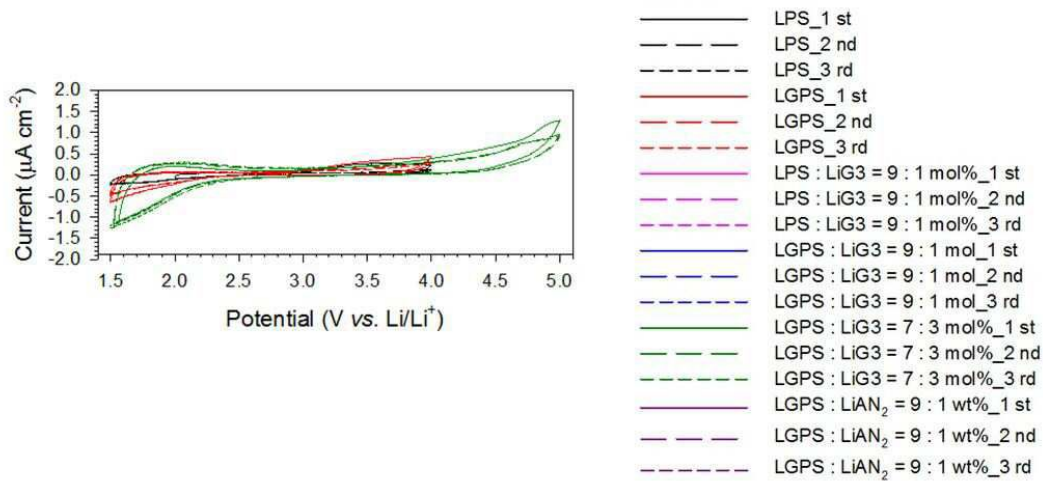
도면35a



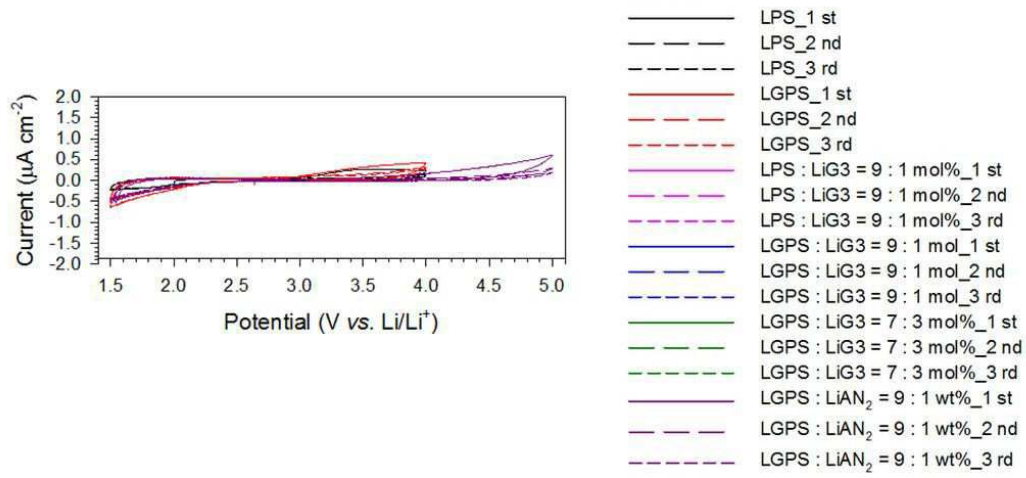
도면35b



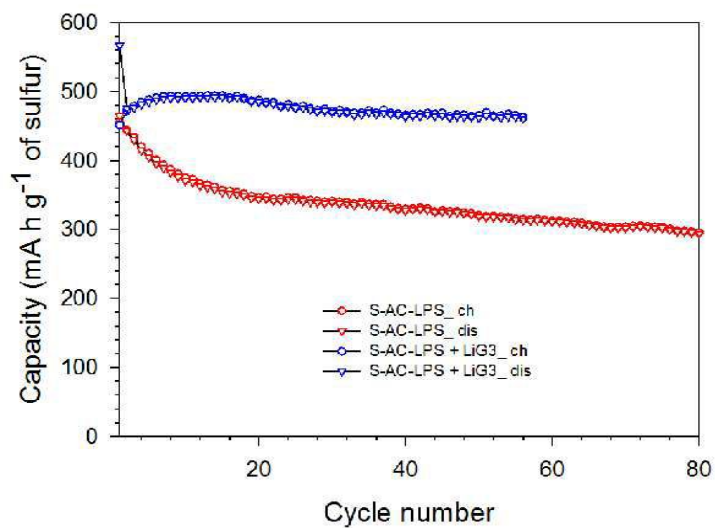
도면35c



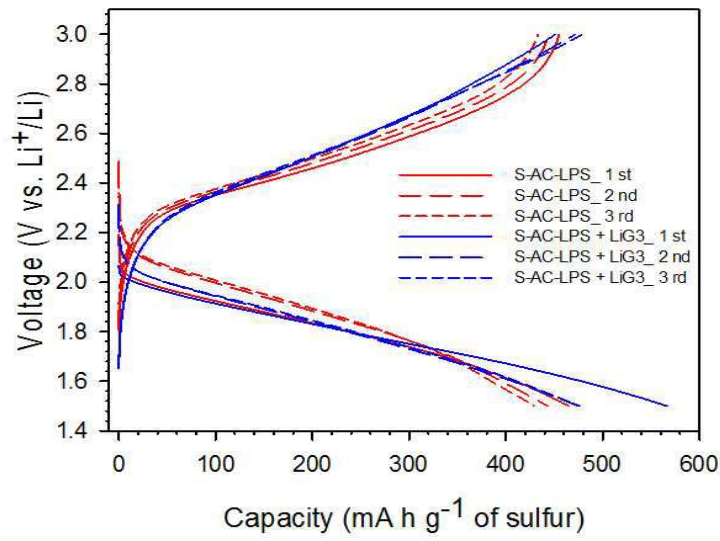
도면35d



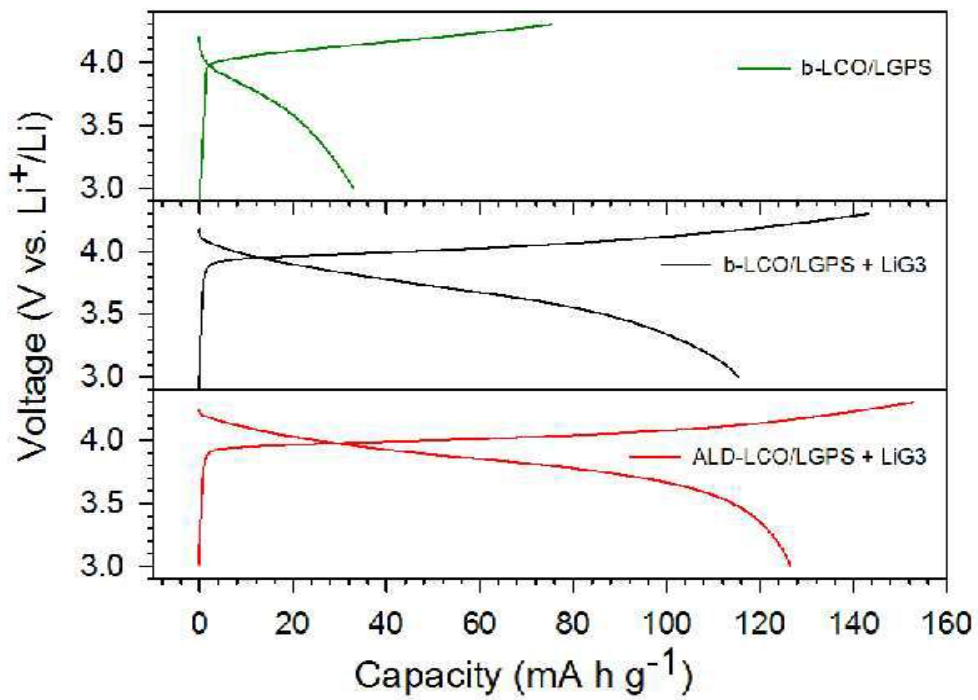
도면36



도면37



도면38



도면39

