(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0045039
(43) 공개일자 2025년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0127816
(22) 출원일자 2023년09월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동,파크원)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김명수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
박민식
서울특별시 송파구 충민로 152, 301동 1202호 (장지동, 송파파인타운3단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호, 이명구

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전고체 전지용 양극 및 전고체 전지**

(57) 요 약

본 발명은 전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전고체 전지용 양극 및 전고체 전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
권혜진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
송민상
대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
강소라
대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
유민재
경기도 용인시 기흥구 서그내로53번길 3-38, 204호 (서천동)
정재우
경기도 용인시 수지구 풍덕천로 33, 613동 703호 (풍덕천동, 신정마을6단지아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]

$Li_{1+3x}Al_{5-x}O_8$

상기 x는 0<x<0.04이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 x는 $0.01 \leq x \leq 0.03$인, 전고체 전지용 양극 활물질

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코팅부의 두께는 10 내지 200nm인, 전고체 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5 중량부로 포함하는 것인, 전고체 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 이온 전도도는 $1X10^{-8}S/cm$ 이상인, 전고체 전지용 양극 활물질.

청구항 6

(1)리튬 전구체, 알루미늄 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

(2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및

(3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법으로,

상기 양극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법:

[화학식 2]

$Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$

상기 y는 $0 \leq x < 0.04$이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬 전구체 및 알루미늄 전구체는 1:5 내지 1.09:4.97의 몰비로 혼합되는 것인, 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 소성 처리는 1 내지 10℃/분의 속도로 400 내지 1000℃까지 승온시킨 후, 1 내지 5시간 동안 수행하는 것인, 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 y는 $0 < y < 0.04$인, 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전고체 전지용 양극.

청구항 11

제10항의 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 고분자계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 전고체 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질을 포함하는 것인, 전고체 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전고체 전지용 양극 및 전고체 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차전지는 IT 모바일 기기를 비롯한 휴대용 기기의 전원으로 폭넓게 사용되고 있으며, 최근에는 소형 리튬 이차전지에서 중대형 이차전지로 시장이 본격적으로 성장하고 있다. 특히 자동차용 전지로서의 사용이 급격히 증가하고 있는 추세이다. 리튬 이차전지가 전기 자동차의 전원으로 사용하기 위해서는 높은 에너지밀도와 고출력 특성이 요구되며, 특히 안전성의 확보가 중요시되고 있다.

[0004] 기존 리튬 이차전지는 액체 상태의 비수계 유기 전해질을 사용하고 있으며, 이는 발화와 폭발의 위험성을 가지고 있다. 실제로 이를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 발생하고 있기 때문에 이러한 문제점을 해결하는 것이 시급하다.

[0005] 전고체 전지는 이러한 유기 전해질을 고체 전해질로 대체한 것으로 전극 및 전해질 등 전지의 구성요소가 모두 고체로 이루어진 전지로서, 수용하고 있는 고체 전해질 자체의 높은 안전성에 기인하여 발화 및 폭발의 위험성을 원천적으로 해결하는 것이 가능하다.

[0006] 전고체 리튬 이온 이차전지의 고체 전해질로 사용되고 있는 후보로는 겔 타입의 폴리머 전해질, 황화물계, 산화물계 고체 전해질 등이 있는데 그 중에서도 황화물계 고체 전해질은 $1X10^{-2}$S/cm 이상의 높은 리튬 이온 전도도의 값을 보이며, 5V 이상의 넓은 전위 창을 가지고 있어 극한 환경에서도 특성의 열화가 적으며, 고에너지 밀도의 리튬 이온 이차전지 설계에도 큰 이점을 가지고 있다.

[0007] 이러한 황화물계 고체 전해질을 적용한 전고체 전지의 경우, 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질의 계면에서 발생하는 높은 계면 저항에 의해 용량이 제대로 발현되지 않는 문제점이 있다. 이러한 계면 저항의 주원인으로는 1)양극 활물질과 고체 전해질내의 리튬 이온의 화학적 포텐셜 차이로 고체 전해질 계면의 리튬 부족층이 형성되는 공간 전하층 현상, 2)양극 활물질과 고체 전해질 계면에서의 화학적 반응에 의한 계면 불순물층 형성 등이 제안되고 있다.

[0008] 상기 문제를 해결하기 위하여 양극 활물질 표면에 코팅층을 도입하는 기술이 적용되고 있으며, 코팅층의 물질로 Li-M-O(M은 B, Al, Zr, P, Ti, Nb 또는 W)의 리튬 산화물이 알려져 있다. 그러나 현재까지 알려진 코팅층 물질은 상기 문제를 해결하는데는 아직까지 부족한 상황이며, 그에 따라 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질의 계면에서 발생하는 계면 저항을 감소시킬 수 있는 코팅층 물질에 대한 개발이 더욱 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0070239호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자들은 다각적으로 연구를 수행한 결과, 양극 활물질인 리튬 금속 산화물의 표면을 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 리튬 알루미늄 산화물로 코팅하면, 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

[0012] 따라서, 본 발명은 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있는 전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 수명 특성이 우수한, 상기 양극을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 본 발명은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0017] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $Li_{1+3x}Al_{5-x}O_8$

[0020] 상기 x는 $0<x<0.04$이다.

[0022] 또한, 본 발명은 (1)리튬 전구체, 알루미늄 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

[0023] (2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및

[0024] (3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법으로,

[0025] 상기 양극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0026] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0027] [화학식 2]

[0028] $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$

[0029] 상기 y는 $0\leq y<0.04$이다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전고체 전지용 양극을 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질은 양극 활물질인 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 리튬 알루미늄 산화 화합물을 포함하는 코팅부를 포함함에 따라, 양극 활물질과 고체 전해질 사이에서 발생하는 부반응을 억제할 수 있어, 계면 저항을 감소시킬 수 있다.

[0036] 그에 따라, 상기 양극 활물질을 포함하는 전고체 전지는 향상된 수명 특성 및 방전 용량을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0039] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '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, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0043] 전고체 전지는 리튬 이온을 전도시키기 위하여 고체 전해질을 사용하고 있으며, 그에 따라 충·방전에 의한 리튬 이온의 이동은 고체 상태에서 진행된다. 즉, 전고체 전지는 양극과 고체 전해질의 실제 접촉 부위를 통해서만 리튬 이온의 이동이 가능하므로, 양극과 고체 전해질의 계면 저항을 최소화하면 전고체 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0044] 그러나 양극과 고체 전해질의 실제 접촉 부위에서는 부반응이 발생하며, 그에 따라 계면 저항이 증가하는 문제가 있다.

[0045] 이에, 본 발명에서는 양극과 고체 전해질의 계면 저항을 감소시킬 수 있는 양극 활물질을 제공하고자 하였다.

[0047] **전고체 전지용 양극 활물질**

[0048] 본 발명은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0049] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[0050] [화학식 1]

[0051] $Li_{1+3x}Al_{5-x}O_8$

[0052] 상기 x는 0<x<0.04이다.

[0054] 본 발명의 양극 활물질은 코어-쉘(core-shell) 구조로, 코어부는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 쉘에 해당하는 코팅부는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 양극 활물질은 양극 활물질인 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부, 버퍼층인 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부를 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로, 리튬 이온 이차전지의 양극 활물질로 사용 가능한 것이면 특별한 제한이 없다.

[0056] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $LixM_yO_2$(M = Co, Mn, Ni, Al, Fe, V, Zn, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, W, Sn, Hf, Nd 및 Gd로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, x는 $0<x\leq1.5$, y는 $0<y\leq1$); 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$($0\leq x\leq0.33$), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$(M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga; $0.01\leq x\leq0.3$)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$(M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta; $0.01\leq x\leq0.1$) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; $LiCoPO_4$; 또는 $LiFePO_4$; 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0058] 상기 코팅부는 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0059] [화학식 1]

[0060] $Li_{1+3x}Al_{5-x}O_8$

[0061] 상기 x는 0<x<0.04이다.

[0063] 즉, 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 코팅된 형태일 수 있다. 상기 코팅은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 물리적으로 및/또는 화학적으로 코어부의 표면에 결합된 것을 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부의 표면 전체를 감싸고 있거나, 코어부의 표면에 해도형(海島形, island type) 또는 판상형(Flake)으로 분포되어 있을 수 있으며, 상기 해도형 또는 판상형으로 분포되어 있을 경우, 상호간에 소정 간격으로 이격되어 있을 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부의 표면 전체를 균일하게 덮는 형태로 분포되어 있을 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 코어부 표면 전체에 균일하게 코팅되어 있으면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 코팅층이 양극 활물질과 고체 전해질의 직접적인 접촉을 막아주어 리튬 이온의 화학적 포텐셜 차이에 따른 계면 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 동시에 리튬의 농도가 증가하여 리튬 이온의 이동 통로를 확보할 수 있어 고체 전해질과의 계면저항을 감소시킬 수 있다.

[0064] 또한, 상기 화학식 1에서, x가 0이면 낮은 함량으로 리튬을 포함함에 따라 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항 감소 효과가 미미하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 낮은 이온 전도도를 가질 수 있다. 또한, x가 0.04 이상이면 $LiAlO_2$ 불순물이 형성되어 이온 전도도가 감소하기 시작 하므로 바람직하지 않다. 따라서, 상기 화학식 1에서 x는 0<x<0.04이며, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.03$일 수 있다.

[0065] 상기 화학식 1에서 x가 0<x<0.04을 가짐에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 이온 전도도는 $1X10^{-8}$S/cm 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $3X10^{-8}$S/cm 이상일 수 있다.

[0066] 또한, 상기 코팅부의 두께는 10 내지 200nm일 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 150nm일 수 있다. 상기 코팅부의 두께가 10 내지 200nm임에 따라, 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소 효과를 얻을 수 있다. 만약, 상기 코팅부의 두께가 10nm 미만이면 상기 계면 저항 감소 효과가 매우 미미하며, 코팅부의 두께가 200nm를 초과하면 계면 저항 증가로 인하여 양극 활물질 본래의 전기화학 성능을 나타내지 못할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0067] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5 중량부로 포함되며, 바람직하게는 1 내지 3 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 상기 0.1 내지 5 중량부의 범위 내에서 계면 저항 감소 효과를 얻을 수 있으며, 상기 범위를 벗어나면 계면 저항이 증가하여 이를 포함하는 전고체 전지의 전기화학적인 특성이 향상되지 못하는 문제가 있다.

[0069] **<u>전고체 전지용 양극 활물질 제조방법</u>**

[0070] 본 발명은 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법에 관한 것이며, 상기 전고체 전지용 양극 활물질의 제조방법은

[0071] (1)리튬 전구체, 알루미늄 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

[0072] (2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및

[0073] (3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 상기 제조방법으로 제조된 전고체 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0075] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 것일 수 있다.

[0076] [화학식 2]

[0077] $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$

[0078] 상기 y는 $0 \leq y < 0.04$이다.

[0080] 상기 (1)단계는 리튬 전구체, 알루미늄 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0081] 구체적으로, 리튬 전구체 및 알루미늄 전구체를 적절한 용매에 분산시켜 분산물을 준비한 후, 상기 분산물에 양극 활물질인 리튬 금속 산화물을 첨가하여 혼합물을 제조하는 것일 수 있다.

[0082] 상기 용매는 리튬 금속 산화물의 전기화학적 특성을 열화시키지 않고 신속하게 제거될 수 있는 것이라면 특별히 한정하는 것은 아니며, 일 구체예로 무수에탄올 용매가 사용될 수 있다.

[0083] 상기 리튬 전구체는 예를 들어, $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$, $LiOH \cdot H_2O$, $LiNO_3$ 또는 Li_2CO_3일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 상기 알루미늄 전구체는 예를 들어, $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$, Al_2O_3, $C_2H_4O_5Al$ 또는 $Al(OH)_3$일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 또한, 상기 리튬 전구체 및 알루미늄 전구체는 1:5 내지 1.12:4.96의 몰비로 혼합되는 것일 수 있다.

[0087] 상기 (2)단계는 상기 (1)단계에서 제조한 혼합물을 가열 및 건조하는 단계이다.

[0088] 상기 혼합물이 용매 내에서 응집 및 침전되지 않고, 균일하게 분산상을 갖도록 상기 가열은 교반과 동시에 이루어지는 것일 수 있다. 상기 가열 온도는 50 내지 150℃일 수 있으며, 용매를 증발시킬 수 있는 온도라면 가열 온도를 특별히 한정하는 것은 아니다. 가열하여 용매를 증발시킨 후 이를 건조하여 분말 형태의 혼합물을 얻을 수 있으며, 상기 건조는 당 업계에서 사용되는 방법으로 제한없이 사용될 수 있으며, 본 발명에서는 50 내지 100℃의 온도로 분말 형태의 혼합물을 건조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 상기 (3)단계는 상기 (2)단계에서 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계이다.

[0091] 상기 소성 처리는 1 내지 10℃/분의 속도로 400 내지 1000℃까지 승온시킨 후, 1 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 또한, 상기 소성 처리는 산소 가스(O_2)를 주입하면서 이루어지는 것일 수 있다.

[0092] 이후 상기 소성 처리된 혼합물을 상온으로 냉각하여 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및 상기 코어부의 표면에 위치하며, 상기 화학식 2의 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질을 얻을 수 있다. 상기 화학식 2에서, y는 바람직하게는 $0 < y < 0.04$일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $0.01 \leq y \leq 0.03$일 수 있다.

[0094] **전고체 전지용 양극**

[0095] 본 발명은 전고체 전지용 양극에 관한 것으로, 상기 양극은 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질은 상술한 본 발명의 양극 활물질이다.

[0097] 상기 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질, 고체 전해질, 도전재 및 바인더는 양극 활물질층에 포함되는 것일 수 있다.

[0098] 상기 양극 집전체는 양극 활물질층의 지지를 위한 것으로, 우수한 도전성을 지니고 리튬 이차전지의 전압영역에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속일 수 있고, 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다.

[0099] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필

름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[0100] 상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 고분자계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 황화물계 고체 전해질을 포함하는 것일 수 있다.

[0101] 상기 황화물계 고체 전해질은 황(S)을 함유하고, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는 것으로서, Li-P-S계 유리나 Li-P-S계 유리 세라믹을 포함할 수 있다.

[0102] 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질은 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, Li_6PS_5I, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-LiI-P_2S_5, Li_2S-LiI-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-LiBr-P_2S_5, Li_2S-Li_2O-P_2S_5, Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-SiS_2, Li_2S-P_2S_5-SnS, Li_2S-P_2S_5-Al_2S_3, Li_2S-GeS_2 및 Li_2S-GeS_2-ZnS로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br 및 Li_6PS_5I는 아지로다이트형(Argyrodite type) 고체 전해질일 수 있다. 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 미량의 원소들이 도핑된 형태일수 있으며, 예를 들어 Li_6PS_5Cl에 브롬(Br)이 추가적으로 도핑된 것일 수 있다.

[0103] 상기 고분자계 고체 전해질은 리튬염과 고분자 수지의 복합물 즉, 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 형태의 고분자 전해질 재료인 것으로서, 약 $1x10^{-7}$ S/cm 이상, 바람직하게는 약 $1x10^{-5}$ S/cm 이상의 이온 전도도를 나타낼 수 있다.

[0104] 상기 고분자 수지의 비제한적인 예로 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 있으며 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(poly ethylene oxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트, 폴리실록산(pdms) 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지(comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등을 예로 들 수 있으며 이 중 1종 이상이 포함될 수 있다.

[0105] 상기 고분자 고체 전해질에 있어서, 전술한 리튬염은 이온화 가능한 리튬염으로서 Li^+X^-로 표현할 수 있다. 이러한 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으나, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등을 예시할 수 있다.

[0106] 상기 산화물계 고체 전해질은 산소(O)를 포함하고 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, LLTO계 화합물, $Li_6La_2CaTa_2O_{12}$, $Li_6La_2ANb_2O_{12}$(A는 Ca 또는 Sr), $Li_2Nd_3TeSbO_{12}$, $Li_3BO_{2.5}N_{0.5}$, Li_9SiAlO_8, LAGP계 화합물, LATP계 화합물, $Li1_{+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO_4)_{3-y}$(여기에서, $0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), $LiAl_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(여기에서, $0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), $LiTi_xZr_{2-x}(PO_4)_3$(여기에서, $0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), LISICON계 화합물, LIPON계 화합물, 페롭스카이트계 화합물, 나시콘계 화합물 및 LLZO계 화합물 중 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[0107] 상기 도전재는 집전체와 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 집전체(current collector)로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 리튬 이차전지에서 화학변화를 일으키지 않으며, 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0108] 예를 들어 상기 도전재로는 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있으며, 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그라파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등이 있고, 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료가 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0109] 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (쉐브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company)

또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙 (Ketjen Black) EC 계열 (아르막 컴퍼니 (Armak Company) 제품), 불칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.

[0110] 또한, 상기 바인더는 양극을 구성하는 성분들 간 및 이들과 집전체 간의 결착력을 보다 높이는 것으로, 당해 업계에서 공지된 모든 바인더를 사용할 수 있다.

[0111] 예를 들어 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부티디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로우즈(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌를 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종, 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다.

[0113] **전고체 전지**

[0114] 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 상기 양극은 상술한 본 발명의 양극이다.

[0116] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 음극은 상기 양극과 마찬가지로 필요에 따라 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때 음극 집전체, 도전재 및 바인더는 전술한 바와 같다.

[0117] 상기 음극 활물질은 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 흡장(intercalation) 또는 방출(deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질이라면 모두 가능하다.

[0118] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 그래핀(graphene), 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, Si계 물질, $Li_xFe_2O_3$($0 \le x \le 1$), Li_xWO_2($0 \le x \le 1$), $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$(Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\le1$; $1\le y\le3$; $1\le z\le8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0119] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 금속-탄소 복합 입자를 포함하는 코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 이는 음극 활물질을 포함하지 않는 무음극(anodeless)를 뜻하는 것일 수 있다.

[0120] 상기 음극은 전고체 전지 충전시 리튬 이온이 상기 코팅층을 통과하여 음극 집전체 표면에 도달하고, 이들이 전착되어 리튬 금속층을 형성하는 것일 수 있다.

[0121] 상기 금속-탄소 복합입자는 탄소 입자와 금속 입자가 상호간 부착되어 있거나 어느 하나의 표면에 다른 하나가 코팅되어 있는 형태를 갖는 것일 수 있으며, 물리적 또는 화학적으로 결합되어 있는 것일 수 있다.

[0122] 상기 탄소 입자는 천연 흑연, 인조 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노 튜브, 플러렌, 탄소 섬유, 불화 카본을 포함할 수 있다.

[0123] 상기 금속 입자는 친리튬 특성 금속(lithiophilic metal)인 것으로서, 예를 들어 Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Al, Zn, Bi 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다. 상기 친리튬 특성을 갖는 금속을 도입함으로써 집전체 표면에 안정적이고 균일한 리튬층을 형성하는데 유리하다.

[0124] 상기 음극은 바인더 용액 및 상기 복합 입자를 혼합하여 코팅층 형성용 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 음극 집전체 상에 도포 및 건조하여 제조되는 것일 수 있다. 이 때 상기 바인더는 당업계에서 사용되는 통상의 바

인더가 사용되는 것일 수 있다.

[0125] 상기 고체 전해질층은 고체 전해질이 층 형태로 이루어진 것이며, 고체 전해질은 전술한 바를 따른다. 따라서, 상기 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질, 고분자계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 황화물계 고체 전해질을 포함하는 것일 수 있다.

[0127] 본 발명의 양극 활물질은 상술한 바와 같이, 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부의 표면에 화학식 1을 포함하는 코팅부를 포함함에 따라, 양극 활물질인 리튬 금속 산화물이 고체 전해질과 직접 접촉하는 것을 방지하여 양극 활물질과 고체 전해질 사이에서 발생하는 부반응을 감소시키고, 그에 따라 계면 저항을 감소시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 전고체 전지는 향상된 수명 특성을 얻을 수 있다. 그러므로, 본 발명의 전고체 전지는 우수한 수명 특성을 가질 수 있다.

[0129] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0131] **<전고체 전지의 제조>**

[0132] **실시예 1.**

[0133] **실시예 1-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0134] 무수 에탄올 용매에 $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ 및 Al(NO3)·$9H_2O$를 1.03:4.99의 몰비로 첨가하여 상기 전구체들을 분산시켰다. 상기 분산물에 1.0g의 NCM811을 첨가한 후, 200rpm으로 교반하면서 90℃의 온도로 2시간 동안 가열하여 무수 에탄올 용매를 증발시켰다.

[0135] 이후 80℃의 온도로 2시간 동안 건조하였으며, 산소 가스를 주입하면서 5℃/분의 속도로 승온하여 750℃의 온도에서 2시간 동안 소성 처리를 하였다. 이후 상온으로 냉각 후 이를 분쇄하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0136] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$의 화합물을 포함하는 것이다.

[0137] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 $Li_{1.03}Al_{4.99}O_8$을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$에서 x는 0.01인 것을 알 수 있었다.

[0139] **실시예 1-2. 전고체 전지 제조**

[0140] 상기 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질, 도전재(카본 파이버), 고체 전해질(Li_6PS_5Cl) 및 바인더(폴리테트라플루오로에틸렌)를 84:0.2:14.8:1의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합물을 양극 집전체에 도포 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0141] 음극 집전체인 10㎛ 두께의 SUS 상에 20㎛의 두께로 음극 활물질(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 혼합한 혼합물을 도포하여 음극을 제조하였다.

[0142] Li_6PS_5Cl 100mg을 250MPa의 압력으로 압축하여 약 500㎛ 두께의 고체 전해질층을 제조하였다.

[0143] 준비된 양극, 고체 전해질층 및 음극을 순서대로 적층한 후 가압하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0145] **실시예 2.**

[0146] **실시예 2-1.**

[0147] $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ 및 $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$의 몰비가 1.06:4.98인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0148] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$의 화합물을 포함하는 것이다.

[0149] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 $Li_{1.06}Al_{4.98}O_8$을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$에서 x는 0.02인 것을 알 수 있었다.

[0151] **실시예 2-2.**

[0152] 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0154] **실시예 3.**

[0155] **실시예 3-1.**

[0156] $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ 및 Al(NO3)$\cdot 9H_2O$의 몰비가 1.09:4.97인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0157] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$의 화합물을 포함하는 것이다.

[0158] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 3-1의 양극 활물질의 코팅부는 $Li_{1.09}Al_{4.97}O_8$을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 3-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$에서 x는 0.03인 것을 알 수 있었다.

[0160] **실시예 3-2.**

[0161] 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0163] **비교예 1.**

[0164] **비교예 1-1.**

[0165] $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ 및 $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ 의 몰비가 1:5인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0166] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$의 화합물을 포함하는 것이다.

[0167] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 비교예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 $LiAl_5O_8$을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$에서 x는 0인 것인 것을 알 수 있었다.

[0169] **비교예 1-2.**

[0170] 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0172] **비교예 2.**

[0173] **비교예 2-1.**

[0174] $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$ 및 $Al(NO3) \cdot 9H_2O$ 의 몰비가 1.12:4.96인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0175] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$의 화합물을 포함하는 것이다.

[0176] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 비교예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 $Li_{1.12}Al_{4.96}O_8$을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $Li_{1+3y}Al_{5-y}O_8$에서 x가 0.04인 것인 것을 알 수 있었다.

[0178] **비교예 2-2.**

[0179] 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0181] **실험예 1. 양극 활물질의 코팅부의 이온 전도도 측정**

[0182] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 3-1 및 비교예 1-1 내지 비교예 2-1에서 제조한 양극 활물질의 코팅부의 이온 전도도를 측정하였다.

[0183] 이온 전도도는 고체 전해질 /이온 전도체/ 고체 전해질의 대칭셀을 제조하여, 10 mV의 인가된 교류 전류(AC) 전압으로 5.0 mHz 내지 7.0 MHz의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)법으로 측정하였으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0185]

	이온 전도도(S/cm)
실시예 1-1	$5.3X10^{-8}$
실시예 2-1	$9.2X10^{-8}$
실시예 3-1	$3.2X10^{-7}$
비교예 1-1	$1.8X10^{-9}$
비교예 2-1	$3.2X10^{-8}$

[0187] 실시예 1-1 내지 3-1에서, 코팅부는 각각 $Li_{1.03}Al_{4.99}O_8$, $Li_{1.06}Al_{4.98}O_8$ 및 $Li_{1.09}Al_{4.97}O_8$을 포함하는 것으로, 상기 화학식 1의 x 범위를 만족하는 것이다. 반면, 비교예 1-1 및 2-1에서 코팅부는 각각 $LiAl_5O_8$ 및 $Li_{1.12}Al_{4.96}O_8$을 포함하는 것으로, 화학식 1에서 x는 0인 것과 x는 0.04인 것이며, 이는 화학식 1의 x 범위를 벗어난 것이다.

[0188] 상기 결과를 통해, 화학식 1에서 $0<x<0.04$을 만족하면 화학식 1로 표시되는 화합물인 코팅부의 이온 전도도가 매우 높은 것을 알 수 있었다. 반면, x가 상기 범위를 벗어나면 코팅부의 이온 전도도는 매우 낮은 결과를 보였으며, 이로부터 이온 전도도 향상 효과를 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

[0190] **실험예 2. 전고체 전지의 수명 특성 평가**

[0191] 상기 실시예 2-2 및 비교예 1-2의 전고체 전지의 수명 특성을 측정하였다.

[0192] 수명 특성 측정은, 전고체 전지를 25℃의 온도에서 CCCV 모드로 0.1C로 3.7V(vs. Li-In/Li^+)가 될 때까지 충전하고, 정전류로 1.9V(vs. Li-In/Li^+)까지 방전하여 3회 충·방전을 진행한 후, 0.5C의 전류밀도로 150회 충·방

전을 진행하였을 시의 용량 유지율로 측정하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0194]

	150^{th} 방전용량 ($mAh\ g^{-1}$)	150^{th} 용량유지율 (%)
실시예 2-2	162.3	94.9
비교예 1-2	160.4	94.2

[0196] 상기 표 2의 결과에서, 실시예 2-2의 전고체 전지는 비교예 1-2의 전고체 전지 보다 초기 충·방전 용량이 개선되었음을 알 수 있었다. 실시예 2-1의 코팅부가 비교예 1-1의 코팅부 보다 높은 이온 전도도 및 표면 안정성을 가짐에 따라 기인한 결과로 볼 수 있다.

[0198] 따라서, 본 발명의 양극 활물질은 코팅부의 이온 전도도가 높으며, 양극 활물질과 고체 전해질 사이에서 발생하는 부반응을 억제하고, 계면 저항을 감소시킬 수 있어 이를 포함하는 전고체 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.