



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0021751
(43) 공개일자 2017년02월28일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0104143</p> <p>(22) 출원일자 2016년08월17일
심사청구일자 2016년08월17일</p> <p>(30) 우선권주장
1020150116354 2015년08월18일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
정윤석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박건호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|--|---|

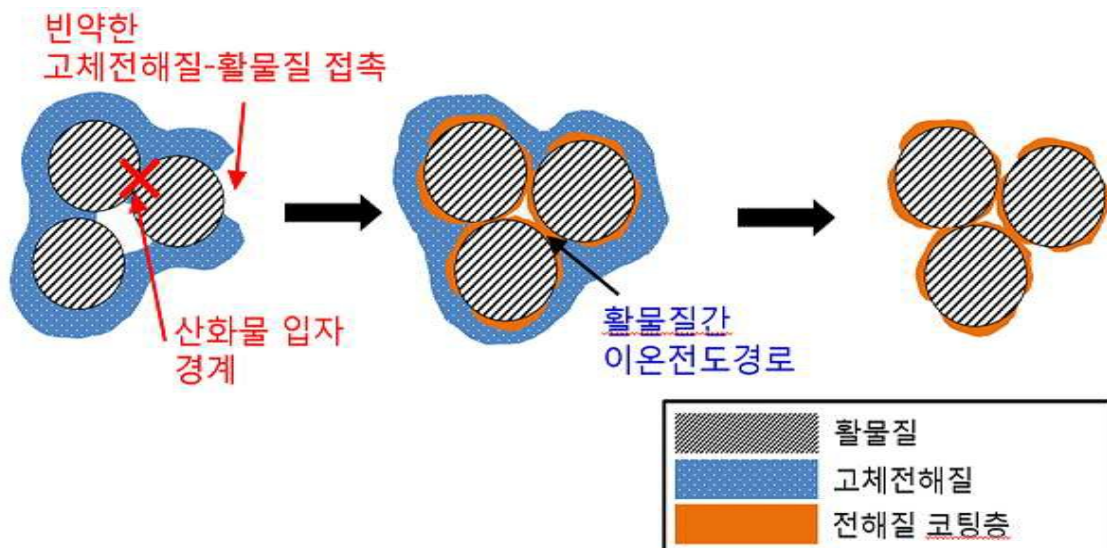
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지 에 관한 것으로, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태의 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이를 습식 공정으로 제조하는 방법, 및 이를 전극 층에 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질 입자; 및

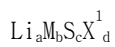
상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하고,

상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고,

상기 고체 전해질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

비정질(amorphous)인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 이온 전도성 첨가제는,

하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,

전극 층.

[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)

(상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)

(상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)

(상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는,

2:8 내지 5: 5인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2에서,

M은 Sn인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는,

1:99 내지 30:70인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질 입자는,

리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질 입자는,

Li, Nb, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 포함하는 코팅 원소의 화합물, 또는 상기 화합물의 혼합물을 포함하는 코팅층이 표면에 위치하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질 입자는,

리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 탄소계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬메탈(Li-metal)계 산화물은,

코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합인 금속; 및 리튬;의 복합 산화물 중 1종 이상인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 12

고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;

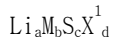
상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물을 제조하는 단계;

상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물 내 용매를 기화시켜, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;을 포함하고,

상기 고체 전해질은 황화물계 화합물을 포함하고,
상기 황화물계 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 것인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^{1-} 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 용매는,
메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 또는 물(H_2O)인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;에서,
상기 코팅제 내 상기 용매에 대한 상기 고체 전해질의 중량비는, 0.0001:1 내지 10:1인 것인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,
상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는,
2:8 내지 5: 5인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,
상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;는,
100 내지 450 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 18

제12항에 있어서,
상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;는,
100 내지 200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,
전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 19

양극 층;
음극 층; 및
제1 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질 층;을 포함하고,
상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 적어도 하나의 전극 층은, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하고,
상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 전극 활물질 입자 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층을 포함하고,
상기 고체 전해질 코팅층은, 제2 고체 전해질을 포함하고,
상기 제2 고체 전해질은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것인,
전고체 전지.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

청구항 20

제19항에 있어서,
상기 제2 고체 전해질은,
이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인,

전고체 전지.

청구항 21

제19항에 있어서,
상기 제2 고체 전해질은,
비정질(amorphous)인 것인,
전고체 전지.

청구항 22

제20항에 있어서,
상기 이온 전도성 첨가제는,
하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,
전고체 전지.

[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)

(상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)

(상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)

(상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)

청구항 23

제19항에 있어서,

상기 제1 고체 전해질은,

$x\text{Li}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{또는 I}$), Li_4SnS_4 및 $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

전고체 전지.

청구항 24

제19항에 있어서,

상기 양극 층 및 상기 음극 층 중에서, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극 층은,

탄소계 물질을 더 포함하는,

전고체 전지.

청구항 25

제19항에 있어서,

상기 양극 층 및 상기 음극 층 중에서, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극 층은,

제3 고체 전해질을 더 포함하는 것인,

전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지는 주로 모바일 기기나 노트북 컴퓨터 등의 소형 분야에 적용되어 왔지만, 최근에는 그 연구 방향이 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)나 전기자동차 (EV, Electric vehicle) 등 중대형 분야로 확장되고 있다.

[0004] 이러한 중대형 리튬 이차 전지의 경우, 소형과는 달리 작동 환경(예를 들어, 온도, 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 더욱 많은 전지를 사용하여 하기 때문에, 우수한 성능이나 적절한 가격과 함께 안전성이 확보될 필요가 있다.

[0005] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차 전지는 리튬염(Lithium salt)을 유기용매(flammable organic solvent)에 녹인 유기 액체 전해질을 이용하고 있기 때문에, 누액을 비롯하여, 발화 및 폭발에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있다.

[0006] 이에 따라, 상기 유기 액체 전해질을 대체하여 고체 전해질을 이용하는 것이 상기 안전성 문제를 극복하기 위한 대안으로 각광받고 있다. 구체적으로, 고체 전해질을 이용한 전지, 즉 전고체 전지는 박막형과 후막형으로 분류할 수 있다. 이 중 후막형 전고체 전지는 이른바 복합형(composite-type) 전고체 전지이며, 현재 상용화된 리튬 이차 전지에 있어서 유기 액체 전해질을 단순히 고체 전해질로 치환한 형태인 것이다.

[0007] 이러한 전고체 전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시킬 수 있을 정도로 전고체 전지 내 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구되나, 현재까지 연구된 바로는 그 요구 수준에 부합하지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 앞서 살펴본 문제를 해결하기 위해, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 형태의 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이를 습식 공정으로 제조하는 방법, 및 이를 전극 층에 포함하는 전고체 전지를 제시하는 바이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0012] 여기서, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것이다.
- [0013] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0014] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0015] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)
- [0017] 구체적으로, 상기 고체 전해질은, 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 이와 관련하여, 상기 고체 전해질은, 비정질(amorphous)인 것일 수 있다.
- [0019] 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] [화학식 3] LiX^2
- [0021] [화학식 4] NaX^2
- [0022] [화학식 5] $\text{Li}_a\text{X}_b^3\text{O}_c$
- [0023] [화학식 6] $\text{Na}_a\text{X}_b^4\text{O}_c$
- [0024] [화학식 7] LiX_a^5H_b
- [0025] [화학식 8] NaX_a^5H_b
- [0026] (상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)
- [0027] (상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0028] (상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0029] (상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)
- [0030] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는, 2:8

내지 5: 5일 수 있다.

[0032] 한편, 상기 화학식 1 또는 2에서, M은 Sn인 것일 수 있다.

[0034] 상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는, 1:99 내지 30:70일 수 있다.

[0036] 상기 전극 활물질 입자는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있다.

[0037] 구체적으로, 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 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 상기 리튬메탈(Li-metal)계 산화물은, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합인 금속; 및 리튬;의 복합 산화물 중 1종 이상인 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물 내 용매를 기화시켜, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 고체 전해질은 황화물계 화합물을 포함하고, 상기 황화물계 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 것인, 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0041] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0042] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0043] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

[0045] 구체적으로, 상기 용매는, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 또는 물(H_2O)일 수 있다.

[0047] 상기 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0048] 상기 코팅제 내 상기 용매에 대한 상기 고체 전해질의 중량비는, 0.0001:1 내지 10:1일 수 있다.

[0049] 상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 이때, 상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는, 2:8 내지 5: 5일 수 있다.

[0052] 상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0053] 상기 열처리는, 100 내지 450 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0054] 또한, 상기 열처리는, 100 내지 200 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0056] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 층; 음극 층; 및 제1 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질 층;을 포함하고, 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 적어도 하나의 전극 층은, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하

는, 전고체 전지를 제공한다.

- [0057] 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 전극 활물질 입자 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층을 포함한다.
- [0058] 또한, 상기 고체 전해질 코팅층은, 제2 고체 전해질을 포함하고, 상기 제2 고체 전해질은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것이다. [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0059] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0060] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)
- [0062] 구체적으로, 상기 제2 고체 전해질은, 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 이때, 상기 제2 고체 전해질은, 비정질(amorphous)일 수 있다.
- [0064] 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0065] [화학식 3] LiX^2
- [0066] [화학식 4] NaX^2
- [0067] [화학식 5] $\text{Li}_a\text{X}_b^3\text{O}_c$
- [0068] [화학식 6] $\text{Na}_a\text{X}_b^4\text{O}_c$
- [0069] [화학식 7] LiX_a^5H_b
- [0070] [화학식 8] NaX_a^5H_b
- [0071] (상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)
- [0072] (상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0073] (상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0074] (상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)
- [0076] 상기 고체 전해질 층에서, 상기 제1 고체 전해질은, $\text{xLi}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{또는 I}$), Li_4SnS_4 및 $\text{xLiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)를 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0078] 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중에서, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극 층은, 탄소계 물질을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0079] 이때, 상기 탄소계 물질은, 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 흑연질 카본(graphitic carbon)을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

- [0081] 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중에서, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극 층은, 제3 고체 전해질을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 이때, 상기 제3 고체 전해질은, $x\text{Li}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{또는 } \text{I}$), Li_4SnS_4 및 $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)를 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0084] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅 층이 형성된 형태에 의하여, 고체 전해질과 활물질 입자와의 접촉 특성, 이온 전도도, 및 공기에 대한 안정성이 우수하게 발현될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법은, 습식 공정을 통해 제조함에 따라, 상기 우수한 특성을 지닌 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 수득할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 또 다른 구현예들에 따른 전고체 전지는, 상기 우수한 특성을 지닌 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 전극 층에 포함함으로써, 개선된 전기화학적 성능을 발현할 뿐만 아니라, 이처럼 개선된 성능이 안정적으로 유지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0088] 도 1은, 전극 활물질 및 고체 전해질이 단순히 혼합된 경우(좌측)와, 본 발명의 일 구현예에 따라 복합된 두 경우를 대비하여 도시한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 제조예 및 비교예에 따른 각 고체 전해질 펠렛의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 제조예 및 비교예에 따른 모든 고체 전해질 펠렛의 EIS 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 일 제조예에 따른 각 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진을 나타낸 것이다(최종 열처리 온도: 200 °C).
- 도 5는, 본 발명의 일 제조예에 따른 각 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진을 나타낸 것이다(최종 열처리 온도: 450 °C).
- 도 6은, 본 발명의 일 비교예에 따른 각 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진을 나타낸 것이다(최종 열처리 온도: 200 °C).
- 도 7은, 본 발명의 일 비교예에 따른 각 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진을 나타낸 것이다(최종 열처리 온도: 450 °C).
- 도 8은, 본 발명의 일 제조예 및 비교예에 따른 각 고체 전해질 펠렛에 가하는 압력에 따른 전도도 변화를 나타낸 것이다.
- 도 9는, 본 발명의 일 제조예에 따른 전고체 전지의 적층 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 10 내지 14는 본 발명의 일 제조예(Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자)에 관한 것으로, 도 10은 SEM 사진이며, 도 11 내지 14는 각각의 원소에 대한 EDS이다.
- 또한, 도 15 내지 20은, 본 발명의 일 제조예($x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자)에 관한 것으로, 도 15은 SEM 사진이며, 도 16 내지 20은 각각의 원소에 대한 EDS이다.
- 도 21은, 본 발명의 일 제조예 및 일 비교예의 각 전고체 전지에 대한 방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 22는, 본 발명의 일 제조예 및 비교예의 각 전고체 전지에 대한 율별 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 23 및 24는 각각, 본 발명의 일 제조예 및 비교예의 각 전고체 전지에 대한 방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 25는, 본 발명의 일 제조예 및 일 비교예의 각 전고체 전지에 대한 공기 노출 전후 방전 특성을 나타낸 그래

프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0089] 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.
- [0091] **전극 활물질-고체 전해질 복합체**
- [0092] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하고, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것인, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.
- [0093] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0094] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0095] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)
- [0096] 앞서 지정한 바와 같이, 전고체 전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시킬 수 있을 정도로 전극 층 내 고체 전해질 및 전극 활물질 입자의 접촉 특성이 우수할 것이 요구된다.
- [0097] 그러나, 일반적으로 알려진 전고체 전지의 전극 층의 경우, 도 1의 좌측에 도시된 바와 같이, 전극 활물질 입자 및 고체 전해질을 단순히 혼합물의 형태로 포함함에 따라, 그 접촉 특성에 한계가 있고, 이로 인해 전극 활물질 입자의 용량을 온전히 발현하기 어렵다.
- [0098] 그에 반면, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 도 1의 중앙에 도시된 바와 같이, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 위치하는 형태의 복합체이므로, 이를 또 다른 고체 전해질과 혼합할 경우 상기 고체 전해질 코팅층과 상기 또 다른 고체 전해질은 우수하게 접촉될 수 있다.
- [0099] 나아가, 상기 고체 전해질이 후술되는 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 경우에는, 도 1의 우측에 도시된 바와 같이, 또 다른 고체 전해질과 혼합할 필요 없이, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체 그 자체만을 전극 층에 적용하는 것도 가능할 수 있다.
- [0100] 이하, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 각 구성 요소를 자세히 설명한다.
- [0102] 상기 전극 활물질 입자에 대한 상기 고체 전해질 코팅층의 중량비는, 1:99 내지 30:70일 수 있다.
- [0103] 이러한 중량비 범위를 만족할 때, 5 내지 30 μm 직경의 상기 전극 활물질 입자의 표면에 상기 고체 전해질 코팅층의 두께가 0.05 내지 0.5 μm 로 형성될 수 있고, 상기 고체 전해질 코팅층이 상기 전극 활물질 입자 간 향상된 이온 전달 경로를 제공할 수 있다.
- [0105] 한편, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 고체 전해질은 상기 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다,
- [0106] 즉, 상기 고체 전해질은 상기 황화물계 화합물에 상기 이온 전도성 첨가제가 첨가된 형태일 수 있고, 이에 따라 1) 이온 전도도, 2) 활물질과의 접촉 특성, 및 3) 공기에 대한 안정성이 더욱 우수하게 발현되는 것일 수 있다.
- [0107] 1) 구체적으로, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물만으로도 이미 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 높은 이온 전도도 (구체적으로, $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상)를 가지는 것이지만, 상기 이온 전도성 첨가제에 의하여 추가적인 이온 전달 경로가 제공될 수 있는 바, 상기 황화물계 화합물에서 달성될 수 있는 이온 전도도의 한계를 극복할 수 있다.

- [0108] 이때, 상기 고체 전해질은 후술되는 습식 공정에 의하여 제조될 수 있으며, 일반적으로 알려진 습식 공정으로 제조된 고체 전해질에 비하여 크게 향상된 이온 전도도를 발현할 수 있다. 나아가, 상기 고체 전해질로 코팅된 전극 활물질을 전고체 전지에 적용함으로써 그 용량을 개선하며 충방전 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0109] 2) 한편, 상기 고체 전해질은, 후술되는 습식 공정으로 제조되는 경우, 비정질(amorphous)일 수 있고, 연성(ductility)이 매우 우수하여 전극 활물질과의 긴밀한 접촉을 이루기에 유리할 수 있다.
- [0110] 상기 비정질(amorphous)인 고체 전해질로 코팅된 양극 활물질은, 냉간 압착(cold press) 만으로도 기공이 거의 없는(poreless) 전극 층을 형성할 수 있고, 이에 따라 전고체 전지의 에너지 밀도 등 전기 화학적 성능이 개선될 수 있다.
- [0111] 3) 아울러, 상기 고체 전해질은, 후술되는 습식 공정으로 제조되는 경우, 공기에 대한 안정성이 우수할 수 있고, 이를 적용한 전고체 전지는 공기 노출 시에도 그 성능이 안정적으로 유지될 수 있다.
- [0113] 상기 고체 전해질에서, 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이와 관련하여, 후술되는 실시예에서 사용된 상기 이온 전도성 첨가제는, LiI로 표시되는 화합물을 포함하는 것이다.
- [0114] [화학식 3] LiX^2
- [0115] [화학식 4] NaX^2
- [0116] [화학식 5] $\text{Li}_a\text{X}_b\text{O}_c$
- [0117] [화학식 6] $\text{Na}_a\text{X}_b\text{O}_c$
- [0118] [화학식 7] LiX_aH_b
- [0119] [화학식 8] NaX_aH_b
- [0120] (상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)
- [0121] (상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0122] (상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0123] (상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)
- [0124] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는, 2:8 내지 5:5(이온 전도성 첨가제: 황화물계 화합물의 몰비)일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 때, 상기 고체 전해질의 이온 전도도가 우수하게 발현될 수 있다. 구체적으로, 이때의 상기 고체 전해질의 이온 전도도는, 30 °C에서 2.7×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.
- [0125] 나아가, 상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는, 3:7 내지 5:5일 수 있고, 이때의 상기 고체 전해질의 이온 전도도가 더욱 우수하게 발현될 수 있다. 구체적으로, 이때의 상기 고체 전해질의 이온 전도도는, 30 °C에서 4.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.
- [0126] 아울러, 이러한 사실은 후술되는 실시예 및 이에 대한 평가예로부터 뒷받침될 수 있다.
- [0128] 한편, 상기 화학식 1 또는 2에서, M은 Sn인 것일 수 있다. 이와 관련하여, 후술되는 실시예에서 사용된 상기 황화물계 화합물은 Li_4SnS_4 이다.

- [0130] 상기 전극 활물질 입자는, 후술되는 실시예에서 사용된 리튬 티탄 산화물, 리튬 코발트 산화물, 또는 리튬 코발트 니켈 산화물을 포함하는 결정질 입자인 것일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않으며, 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.
- [0131] 구체적으로, 상기 전극 활물질은 양극 활물질일 수 있고, 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [0132] 예를 들어, 상기 리튬메탈(Li-metal)계 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이며, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합인 금속; 및 리튬의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [0133] 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 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, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTiO_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 .
- [0134] 상기 각 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.
- [0135] 한편, 상기 카본계 물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린판상(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.
- [0136] 물론 상기 화합물(즉, 상기 전극 활물질)의 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소의 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 코팅 원소로는 Li, Nb, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수

있다. 아울러, 상기 코팅 원소들의 화합물, 상기 화합물의 혼합물 형태로 상기 코팅층이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 원소들의 화합물은, O, C, H, S, Se, F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합 중 하나와, 상기 코팅 원소의 화합물일 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0138] **전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법**

[0139] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물을 제조하는 단계; 상기 코팅제 및 전극 활물질 입자의 혼합물 내 용매를 기화시켜, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;을 포함하고, 상기 고체 전해질은 황화물계 화합물을 포함하고, 상기 황화물계 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 것인, 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0140] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0141] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0142] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임)

[0143] 상기 용매는, 물(H_2O), 알코올($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $1 \leq n \leq 20$), 포름산(formic acid), 및 아세트산(acetic acid), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 아세틸 에세테이트(ethyl acetate), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane), 1,3-디옥솔레인(1,3-dioxolane), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate)을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0144] 이는, 습식 공정에 의하여, 전술한 특성을 지닌 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제조하는 방법에 해당된다. 즉, 상기 제조 방법에 의해 수득되는 전극 활물질-고체 전해질 복합체는 전술한 것과 같아, 이에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0145] 이하, 상기 제조 방법의 각 단계에 관하여 구체적으로 설명한다.

[0147] 상기 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제에 상기 전극 활물질을 용해시킨 뒤 상기 용매를 기화시키면, 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅층이 형성된 형태로 건조된 분말이 얻어지며, 상기 건조된 분말을 열처리 하는 일련의 공정에 의하여, 전술한 전극 활물질-고체 전해질 복합체가 수득될 수 있다.

[0148] 이때, 상기 용매는, 양성자성(protic) 용매 또는 비양성자성(aprotic) 용매 중 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 양성자성(protic) 용매의 구체적인 예는 물(H_2O), 탄소수 1 내지 20의 알코올($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $1 \leq n \leq 20$), 포름산(formic acid), 아세트산(acetic acid) 등을 들 수 있다.

[0149] 또한, 상기 비양성자성(aprotic) 용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 디메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide), 아세톤(acetone), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane), 1, 3-디옥솔란(1,3-dioxolane), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 등을 들 수 있다.

[0150] 구체적으로, 상기 용매로 양성자성(protic) 용매 중에서도 독성이 낮고 저렴한 메탄올(methanol), 에탄올

(ehanol), 또는 물(H₂O)을 선택할 수 있다. 이는, 일반적으로 알려진 습식 공정에서는 NMF, THF 등의 유독성 용매를 사용한 것에 비하여, 공정 상 이점으로 작용할 수 있다.

- [0152] 상기 고체 전해질 및 용매를 포함하는 코팅제를 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0153] 상기 코팅제 내 상기 용매에 대한 상기 고체 전해질의 중량비는, 0.0001:1 내지 10:1일 수 있다.
- [0154] 이때, 전술한 바와 같이, 상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 상기 고체 전해질 내 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰비는, 2:8 내지 5:5, 구체적으로는 3:7 내지 5:5일 수 있고, 이에 대한 설명은 전술한 것과 동일하다.
- [0155] 한편, 상기 고체 전해질은, 상기 황화물계 화합물 및 상기 이온 전도성 첨가제가 단순히 혼합되는 건식 공정으로 제조된 것일 수 있으나, 습식 공정으로 제조된 것일 수 있다.
- [0156] 상기 습식 공정으로 제조되는 경우, 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물 및 상기 이온 전도성 첨가제를 상기 언급된 용매에 용해시킨 뒤 기화시키고, 그 결과 얻어지는 건조된 혼합물을 열처리하는 일련의 공정에 따라, 상기 고체 전해질이 비정질(amorphous)인 것으로 수득될 수 있다.
- [0157] 특히, 상기 고체 전해질의 제조 공정 중 최종 열처리 온도에 따라, 수득되는 고체 전해질의 비정질 또는 결정질 여부가 결정될 수 있다. 상기 고체 전해질의 제조 공정 중 최종 열처리가 450 ℃ 이상의 온도 범위에서 수행되면, 상기 고체 전해질이 결정질인 형태로 수득될 수 있다.
- [0158] 이와 달리, 상기 고체 전해질의 제조 공정 중 최종 열처리가 100 ℃ 이상 내지 450 ℃ 미만의 온도 범위에서 수행된 결과 상기 비정질인 고체 전해질이 수득되는 것일 수 있고, 상기 결정질인 고체 전해질에 비하여 이온 전도도가 향상될 수 있다.
- [0159] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질의 제조 공정 중 최종 열처리가 100 ℃ 이상 내지 200 ℃ 온도 범위에서 수행되는 경우, 상기 비정질인 고체 전해질의 이온 전도도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0161] 상기 코팅층이 형성된 전극 활물질 입자를 열처리하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.
- [0162] 상기 열처리는, 100 내지 450 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0163] 또한, 상기 열처리는, 100 내지 200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0165] 전고체 전지

- [0166] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 층; 음극 층; 및 제1 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질 층;을 포함하고, 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 적어도 하나의 전극 층은, 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는, 전고체 전지를 제공한다.
- [0167] 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 전극 활물질 입자 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층을 포함한다.
- [0168] 또한, 상기 고체 전해질 코팅층은, 제2 고체 전해질을 포함하고, 상기 제2 고체 전해질은, 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 것이다.
- [0169] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0170] [화학식 2] $\text{Na}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$
- [0171] (상기 화학식 1 및 2에서 각각, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X¹은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, 0<a≤6이고, 0<b≤6이고, 0<c≤6이고, 0≤d≤6임)
- [0172] 구체적으로, 상기 전고체 전지는, 상기 우수한 특성을 지닌 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 상기 전극 층에

포함함으로써, 일반적인 전고체 전지와 달리 별도의 고체 전해질(하기 제3 고체 전해질)을 포함하지 않더라도, 전고체 전지의 성능을 향상시키며, 이처럼 개선된 성능이 안정적으로 유지될 수 있다.

- [0174] 구체적으로, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체에서, 상기 제2 고체 전해질은, 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0175] 이때, 상기 제2 고체 전해질은, 비정질(amorphous)일 수 있다.
- [0176] 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 3 내지 8 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0177] [화학식 3] LiX^2
- [0178] [화학식 4] NaX^2
- [0179] [화학식 5] $\text{Li}_a\text{X}_b^3\text{O}_c$
- [0180] [화학식 6] $\text{Na}_a\text{X}_b^4\text{O}_c$
- [0181] [화학식 7] LiX_a^5H_b
- [0182] [화학식 8] NaX_a^5H_b
- [0183] (상기 화학식 3 및 4에서 각각, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I임)
- [0184] (상기 화학식 5에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0185] (상기 화학식 6에서, X^4 는 P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 임)
- [0186] (상기 화학식 7 및 8에서 각각, X^5 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임)
- [0187] 이하, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체에 관한 설명은 전술한 바와 같아, 그 자세한 설명을 생략한다.
- [0189] 상기 고체 전해질 층에서, 상기 제1 고체 전해질은, 일반적으로 널리 사용되는 고체 전해질 중에서 선택될 수 있다. 이처럼 상기 제1 고체 전해질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 $\text{xLi}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{또는 I}$), Li_4SnS_4 및 $\text{xLiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)를 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0191] 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중에서, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 포함하는 전극 층은, 탄소계 물질 및/또는 제3 고체 전해질을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0192] 상기 탄소계 물질은 상기 전극 층의 전기 전도도를 향상시킬 수 있고, 상기 제3 고체 전해질은 상기 전극 층 내 추가적인 이온 전달 경로를 제공할 수 있으나, 이러한 기능은 이미 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체 단독으로도 충분히 발현할 수 있다. 이에, 상기 탄소계 물질 및 제3 고체 전해질은 상기 전극 층에 더 포함되지 않더라도 무방하다.
- [0193] 이때, 상기 탄소계 물질은, 소프트 카본(soft carbon), 하드 카본(hard carbon) 및 흑연질 카본(graphitic carbon)을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0194] 또한, 상기 제3 고체 전해질도 상기 제1 고체 전해질과 마찬가지로, 일반적으로 널리 사용되는 고체 전해질 중에서 선택될 수 있다. 이처럼 상기 제3 고체 전해질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 $\text{xLi}_2\text{S}_{-(100-x)}\text{P}_2\text{S}_5$ ($50 < x < 90$), $\text{LiGe}_2\text{P}_5\text{S}_{12}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{또는 I}$), Li_4SnS_4 및 $\text{xLiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ($0 < x < 0.5$)를 포함하는

군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0196] 이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예에는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0198] 제조예 1

[0199] (1) 고체 전해질

[0200] 다음과 같은 습식 공정을 이용하여, 황화물계 화합물에 이온 전도성 첨가제가 첨가된 고체 전해질을 제조하였다.

[0201] 우선, 원료 물질로서, 상기 황화물계 화합물로는 Li_4SnS_4 분말을 자체 제작하여 사용하였으며, 구체적으로는 Li_2S (제조처:alfa-aesar)와 SnS_2 (American elements)를 2:1의 몰 비율(기재 순서는, $\text{Li}_2\text{S}:\text{SnS}_2$)로 혼합한 뒤, 450 °C에서 10 시간 동안 열처리하는 일련의 공정을 거쳐 자체 제작한 것이다.

[0202] 또한, 상기 이온 전도성 첨가제로는 LiI 분말(제조처:alfa-aesar)를 사용하고, 이들을 용해시키는 용매로는 메탄올(methanol, 제조처:sigma-aldrich) 준비하였다.

[0203] 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 몰 비율($\text{LiI}:\text{Li}_4\text{SnS}_4$)이 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 및 5:5를 만족하도록 각 분말을 혼합하였다. 이때, 상기 각 혼합물의 혼합 비율에 따라, 후술되는 평가예에서 실시예 또는 비교예 여부를 평가하기로 한다.

[0204] 그 다음으로, 상기 각 혼합물(황화물계 화합물 및 상기 이온 전도성 첨가제)을 상기 용매에 용해시켰다. 이때, 상기 각 혼합물의 총 중량에 대한 상기 메탄올의 중량비는 10:3이 되도록 용해시켰다.

[0205] 이후, 각각에 대해 25 °C에서 600 분 동안 진공처리함으로써 용매를 건조시켜, 건조된 혼합물을 수득한 뒤 200 °C 또는 450 °C에서 360 분 동안 열처리하여 최종적으로 고체전해질을 수득하였다.

[0206] 상기 최종적으로 수득된 고체 전해질은, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 로 표시되며, 이때 $x:(1-x)$ 의 비율은 상기 황화물계 화합물에 대한 상기 이온 전도성 첨가제의 혼합 비율에 대응된다.

[0207] (2) 고체 전해질 펠렛

[0208] 상기 제조예에서 제조된 각 고체 전해질을, 후술되는 평가예 1에 적합한 형태로 성형하였다.

[0209] 구체적으로, ϕ 13 mm의 원통형의 틀에 상기 제조예에서 제조된 각 고체 전해질 120 mg씩을 넣고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.

[0211] 비교예 1

[0212] 상기 이온 전도성 첨가제를 첨가하지 않고 황화물계 화합물(Li_4SnS_4)만을 사용한 점을 제외하고, 제조예와 동일한 방식으로 고체 전해질을 제조하고, 이를 펠렛으로 형성하였다.

[0213] 이와 별도로, 앞서 언급한 바와 같이, 후술되는 평가예에서 상기 제조예 중 일부는 비교예로 평가된다.

[0215] 평가예 1: 고체 전해질의 물성 평가

[0217] (1) X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

[0218] 상기 제조예 중 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$, 고체 전해질 펠렛 및 상기 비교예 중 Li_4SnS_4 고체 전해질 펠렛에 대해, 각각 $\text{Cu K}\alpha$ radiation (1.54056 Å)가 장착된 D8-Bruker Advance diffractometer를 사용하여, 각각의 XRD 패턴을 얻어 도 2에 나타내었다.

- [0219] 구체적으로, 도 2의 하단에 위치하는 두 개의 XRD 패턴은, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서 $x=0$ 인 경우, 즉 상기 비교예의 Li_4SnS_4 에 관한 것이다. 또한, 도 2의 상단에 위치하는 두 개의 XRD 패턴은, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서 $x=4$ 인 경우, 즉 상기 제조예 중 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에 관한 것이다.
- [0220] 또한, 각각의 그래프에 표시된 온도는, 각 고체 전해질 제조 시 최종 열처리 온도를 의미한다.
- [0221] 도 2를 참고하면, 최종 열처리 온도가 450 °C인 경우, 이온 전도성 첨가제의 첨가 여부와 관계 없이 피크들(peaks)이 나타나는 것으로 보아, 각 고체 전해질이 결정질로 형성됨을 알 수 있다.
- [0222] 이와 달리, 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우, 이온 전도성 첨가제의 첨가 여부와 관계 없이 피크(peak)가 나타나지 않는 것으로 보아, 각 고체 전해질이 비정질(amorphous)로 형성됨을 알 수 있다.
- [0223] 특히, 도 2에서 최종 열처리 온도가 200 °C인 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 의 그래프에 물음표로 표시된 곳은, LiI가 결정질인 경우 나타날 수 있는 피크(peak)의 위치를 의미한다. 그런데, 이 부위에서 피크(peak)가 나타나지 않으므로, 상기 제조예에서 황화물계 화합물(Li_4SnS_4)에 이온 전도성 첨가제(LiI)를 첨가하여 습식 공정으로 고체 전해질을 제조할 경우, 이온 전도성 첨가제(LiI)의 결정질 특성이 사라지고, 비정질(amorphous)인 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 로 형성된다고 평가할 수 있다.
- [0224] **(2) 전기화학적 임피던스 분광(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 분석**
- [0225] 상기 제조예 및 비교예의 모든 고체 전해질($x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, 및 0.5) 펠렛에 대해, 각각 분석 장치(Iviumstat, IVIUM Technologies Corp)를 사용하여, 30 °C에서 10 mV 진폭 및 150 Mhz-10 Hz 조건으로, 전기화학적 임피던스 분광 분석 결과를 얻어 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0226] 구체적으로, 도 3의 x축은 $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서의 x값을 의미하고, ■로 표시된 것은 이온 전도도(Conductivity)에 관한 것이고, ▲로 표시된 것은 활성화 에너지(Activation energy)에 관한 것이다.
- [0227] 또한, 도 3의 상단에 표시된 두 그래프는 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우에 관한 것이고, 하단에 ■ 및 ▲로 표시된 것은 최종 열처리 온도가 450 °C인 경우에 관한 것이다.
- [0228] 도 3을 참고하면, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서의 x값과 무관하게, 최종 열처리 온도가 450 °C인 경우에 비하여 200 °C인 경우 이온 전도도(Conductivity) 및 활성화 에너지(Activation energy)가 향상됨을 알 수 있다. 이러한 결과는, 앞서 평가한 바와 같이, 최종 열처리 온도가 450 °C인 경우에는 고체 전해질이 결정질로 형성되나 200 °C인 경우에는 비정질로 형성됨에 따른 것으로 평가된다.
- [0229] 또한, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서의 x값과 관련하여, x값이 0인 경우(즉, 상기 이온 전도성 첨가제가 첨가되지 않은 경우)에는 30 °C에서 8.9×10^{-5} S/cm로 낮은 이온 전도도가 나타나는 반면, x값이 0.3 내지 0.5인 경우 30 °C에서 4.0×10^{-4} S/cm 이상의 이온 전도도가 확보되며, 특히 x값이 0.4인 경우 30 °C에서 4.2×10^{-4} S/cm의 이온 전도도에 도달함을 알 수 있다.
- [0230] 이와 관련하여, 제조예 중에서도 최종 열처리 온도가 200 °C이며, $x\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 에서의 x값이 0.3 내지 0.5인 경우에는 실시예로 평가할 수 있다. 또한, 이 외의 경우에는 비교예로 평가할 수 있다.
- [0231] **(3) 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진 분석**
- [0232] 상기 제조예 중 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 고체 전해질 펠렛 및 상기 비교예 중 Li_4SnS_4 고체 전해질 펠렛에 대해, 각 SEM 사진을 촬영하여 그 결과를 도 5 내지 8에 나타내었다.
- [0233] 구체적으로, 도 4는 최종 열처리 온도가 200 °C인 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진이고, 도 5는 최종 열처리 온도가 450 °C인 $0.4\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진이고, 도 6은 최종 열처리 온도가 200 °C인 Li_4SnS_4 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진이고, 도 7은 최종 열처리 온도가 450 °C인 Li_4SnS_4 고체 전해질 펠렛의 SEM 사진이다.
- [0234] 도 4 내지 7을 참고하면, 이온 전도성 첨가제의 첨가 여부와 관계 없이, 최종 열처리 온도가 450 °C인 경우에는

고체 전해질이 결정질로 형성되고(도 5 및 7), 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우에는 고체 전해질이 비정질로 형성됨(도 4 및 6)을 다시 한 번 확인할 수 있다.

[0235] 나아가, 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우 중에서도, 이온 전도성 첨가제가 첨가되지 않은 경우(Li_4SnS_4)에는 결정질의 구조가 다소 관찰됨에 비하여, 이온 전도성 첨가제가 첨가된 경우($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$)에는 대부분 구조가 비정질로 관찰된다.

[0236] 이를 통해, 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우 중에서도, 이온 전도성 첨가제가 첨가되지 않은 경우(Li_4SnS_4)보다 첨가된 경우($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$)의 연성(ductility)이 더욱 우수하며, 밀도가 더욱 높은 펠렛(pellet)이 형성된 것으로 추론할 수 있다.

[0237] (4)압력에 따른 전도도 평가

[0238] 실제로, 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우, 상기 제조예 중 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ -고체 전해질 펠렛 및 상기 비교예 중 Li_4SnS_4 고체 전해질 펠렛에 대해, 분석 장치(Iviumstat, IVIUM Technologies Corp.)를 사용하여 10 mV 진폭 및 150 Mhz-10 Hz 조건으로 전도도를 측정하였으며 그 결과를 도 8에 대해 나타내었다.

[0239] 도 8을 참고하면, C-D ration, Normalized conductivity and density 관련 연 설명을 부탁 드립니다.

[0240] 이를 통해, 최종 열처리 온도가 200 °C인 경우 중에서도, 이온 전도성 첨가제가 첨가되지 않은 경우(Li_4SnS_4)보다 첨가된 경우($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$)의 밀도가 더욱 높은 펠렛(pellet)이 형성되고, 이온 전도도가 더욱 우수한 것을 직접 확인할 수 있다.

[0242] 제조예 2

[0243] (1) 전극 활물질-고체 전해질 복합체

[0244] 다음과 같은 습식 공정을 이용하여, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층이 형성된 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제조하였다.

[0245] 1) 전극 활물질 입자 준비

[0246] 우선, 원료 물질로서, 결정질의 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 분말로, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말 및 LiCoO_2 분말을 각각 준비하였다.

[0247] 2) 전극 활물질 입자 표면에, LiNbO_3 코팅층 형성

[0248] 상기 각 전극 활물질 입자의 표면에, 고체 전해질(Li_4SnS_4 또는 $_{x}\text{LiI}-_{(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$) 코팅층을 형성시키기 전, 리튬-금속 산화물(LiNbO_3) 코팅층을 형성시켰다.

[0249] 구체적으로, 리튬 에톡사이드(Lithium ethoxide, $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$), 니오븀 에톡사이드 (niobium ethoxide ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$))를 1:1의 몰비($\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$: ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)로 혼합하였다. 이 혼합물을 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)에 용해시켜 코팅액을 제조하였고, 상기 코팅액 총량 중 혼합물의 함량은 10 중량%가 되도록 하였다.

[0250] 상기 각 전극 활물질 분말에 대해, 상기 코팅액을 각각 마련하고, 혼합하였다. 각 경우, 코팅액 및 전극 활물질 분말의 중량비가 99.7: 0.3가 되도록 하였다.

[0251] 이후, 60 °C의 열처리 조건에서 에탄올을 증발시켜 제거한 뒤, 400 °C의 공기(air) 분위기에서 1 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 LiNbO_3 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자 및 LiNbO_3 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자를 각각 수득하였다. 각각, 전극 활물질 입자:코팅층= 99.7:0.3의 중량비이다.

[0252] 3) LiNbO_3 코팅층 표면에, Li_4SnS_4 코팅층 또는 $_{x}\text{LiI}-_{(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층 형성

[0253] 상기 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 LiNbO_3 코팅층 표면에 Li_4SnS_4 코팅층을 형성시키고, 상기 LiCoO_2 입자의 LiNbO_3 코팅층 표면에 $_{x}\text{LiI}-_{(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층을 형성시켰다.-이하, LiNbO_3 코팅층의 언급은 생략하고, 코어 입자의 화학식의

로 각 입자를 지칭한다.

[0254] - Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

[0255] 구체적으로, 상기 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 표면에 코팅층을 형성시키기 위한 Li_4SnS_4 코팅제는, 제조예 1과 동일한 방식으로 자체 제작된 Li_4SnS_4 분말을 메탄올(methanol, 제조처:sigma-aldrich)에 용해시켜, 메탄올: Li_4SnS_4 의 중량비가 10: 3이 되도록 혼합한 것이다.

[0256] 상기 Li_4SnS_4 코팅제에, 상기 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말을 투입하고, 25℃에서 600 분 동안 진공처리함으로써 상기 Li_4SnS_4 코팅제 내 용매를 건조시킨 뒤, 200 ℃에서 360 분 동안 열처리함으로써, 최종적으로 Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 수득하였다.

[0257] 이때, Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 총 중량 100 중량%에서, 상기 Li_4SnS_4 코팅층의 함량이 5 중량%가 되도록, 상기 Li_4SnS_4 코팅제에 투입되는 상기 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분말의 투입량을 결정하였다.

[0258] - $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 (LCO)

[0259] 한편, 상기 LiCoO_2 입자의 표면에 코팅층을 형성시키기 위한 $_{x}\text{LiI}_{-(1-x)}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅제는, 상기 제조예 1에서 제조된 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 을 사 메탄올(methanol, 제조처:sigma-aldrich)에 용해시켜, 메탄올: Li_4SnS_4 의 중량비가 10: 3가 되도록 혼합한 것이다.

[0260] 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅제에, 상기 LiCoO_2 분말을 투입하고, 25 ℃에서 600 분 동안 진공처리함으로써 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅제 내 용매를 건조시킨 뒤, 200 ℃에서 360 분 동안 열처리함으로써 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 로 코팅된 LiCoO_2 입자를 수득하였다.

[0261] 이때, $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자의 총 중량 100 중량%에서, 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층의 함량이 15 중량%가 되도록, 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅제에 투입되는 상기 LiCoO_2 분말의 투입량을 결정하였다.

[0262] - $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)

[0263] LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 을 사용한 점을 제외하고, 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 로 코팅된 LiCoO_2 의 제조 방식 및 조건을 동일하게 하여, $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 을 제조하였다.

[0264] - $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)

[0265] LiCoO_2 대신 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 을 사용한 점을 제외하고, 상기 $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 로 코팅된 LiCoO_2 의 제조 방식 및 조건을 동일하게 하여, $_{0.4}\text{LiI}_{-0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 을 제조하였다.

[0267] (2) 전고체 전지

[0268] 상기 제조예 2에서 제조된 각 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 전극 층에 적용하고, 도 9의 적층 구조를 만족하도록, 각각의 전고체 전지를 제작하였다.

[0269] 구체적으로 상기 각 전고체 전지는, 도 9에 나타난 바와 같이, f 13 mm의 원통형의 틀에, 리튬-인듐(Li-In) 합금의 일종인 $\text{Li}_{0.5}\text{In}$ 을 40 mg 포함하는 음극 층, 고체 전해질의 일종인 Li_3PS_4 을 150 mg 포함하는 고체 전해질 층, 상기 각 전극 층 15 mg을 순서대로 적층한 뒤, 최종적으로 360 MPa의 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형태로 성형한 것이다.

[0270] 1) Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 적용한 경우

[0271] Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자는, 별도의 고체 전해질인 Li_3PS_4 (75 Li_2S -25 P_2S_5 glass-ceramic(GC), 약칭 LPS), 및 도전체인 슈퍼-피(super-P)와 10:10:0.1 혹은 10: 5: 0.1의 중량비(전극 활물질-고체 전해질 복합체:

Li₃PS₄: super-P)로 혼합하여 전극 층에 적용하였다.

[0272] 2) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$ 를 적용한 경우

한편, $_{x}\text{LiI}-(1-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자는, 그 자체를 단독으로 전극 층에 적용하였다.

[0274] 3) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{NCM111})$ 를 적용한 경우

$_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 입자는, 도전체인 super C65 와 100: 1의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 입자: super C65) 로 혼합하여 전극 층에 적용하였다.

[0276] 4) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2(\text{NCM622})$ 를 적용한 경우

$_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자는, 도전체인 super C65 와 100: 1의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자: super C65) 로 혼합하여 전극 층에 적용하였다.

[0279] 비교예 2

제조예 2의 전극 활물질-고체 전해질 복합체 대신, 코팅되지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 사용하여 전극 층을 제조한 점을 제외하고, 제조예 2와 동일한 방식으로 전고체 전지를 제작하였다.

구체적으로, 비교예 2의 전극 층은, 코팅되지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자: Li_3PS_4 : super-P의 중량비가 10:5:0.1, 10:10:0.1 혹은 10:20:0.25가 되도록 하여, 아게이트 유발(agate mortar)을 이용하여 20 분간 핸드 믹싱(hand mixing)하는 방식으로 혼합한 것이다.

[0283] 비교예 3

제조예 2의 전극 활물질-고체 전해질 복합체 대신, 1) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 LiCoO_2 의 혼합물, 2) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합물, 또는 3) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 혼합물을 사용하여 전극 층을 제조한 점을 제외하고, 제조예 2와 동일한 방식으로 전고체 전지를 제작하였다.

구체적으로, 비교예 3의 전극 층은, 각각의 활물질(LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 및 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 의 중량비가 90:10, 또는 85:15(기재 순서는, 활물질 : $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$)가 되도록 하여, 아게이트 유발(agate mortar)을 이용하여 20 분간 핸드 믹싱(hand mixing)하는 방식으로 혼합한 것을 적용하였다.

[0286] 평가예 2: 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 물성 평가

제조예 2 중 Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자, 및 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자에 대해, 각각의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 사진을 얻었다. 각각의 SEM 사진에 대해 에너지 분광 분석(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)도 실시하여, 각각의 SEM 사진에 나타난 원소의 분포도를 확인할 수 있었다.

구체적으로, 도 10 내지 14는 Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자에 관한 것으로, 도 10은 SEM 사진이며, 도 11 내지 14는 도 10에 나타난 각 원소의 EDS 매핑(mapping) 결과를 나타낸 것이다. 도 10 내지 14에 따르면, Li_4SnS_4 를 이루는 각 원소가 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 표면에 고르게 분포된 것을 알 수 있으며, 이를 통해 Li_4SnS_4 코팅층이 균일하게 형성되어 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자와 복합체를 이루었다고 볼 수 있다.

또한, 도 15 내지 20은, $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자에 관한 것으로, 도 15은 SEM 사진이며, 도 16 내지 20은 도 15에 나타난 각 원소의 EDS 매핑(mapping) 결과를 나타낸 것이다. 도 15 내지 20에 따르면, $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 를 이루는 각 원소가 LiCoO_2 입자의 표면에 고르게 분포된 것을 알 수 있으며, 이를 통해 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 균일하게 형성되어 LiCoO_2 입자와 복합체를 이루었다고 볼 수 있다.

- [0290] 종합적으로, 제조예 2의 습식 공정을 이용하면, 전극 활물질의 표면에 고체 전해질 코팅층이 균일하게 형성된 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제조할 수 있다고 평가된다.
- [0292] **평가예 3: 전고체 전지의 전기화학적 특성 평가 I (Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 전극 층에 적용한 경우)**
- [0293] Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 전극 층에 적용한 전고체 전지(제조예 2), 및 비교예 2의 전고체 전지의 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 21에 나타내었다.
- [0294] 구체적으로, 상기 평가 조건은, 2.5 내지 1.0 V의 구동 전압(vs. Li/Li^+)에서 260 vA/cm^2 의 정전류를 인가하며 1회 충방전하는 조건이다.
- [0295] 도 21의 상단에 나타난 그래프는 비교예 2의 전고체 전지에 관한 것이고, 하단에 나타난 그래프는 제조예 2의 전고체 전지에 관한 것이다.
- [0296] 도 21을 참고하면, 제조예 2의 전고체 전지가 비교예 2의 전고체 전지에 비하여 더 큰 방전 용량을 나타낼 수 있다.
- [0297] 이러한 결과는, 상기 각 전고체 전지에 포함된 전극 층의 차이에 기인한 것이다. 구체적으로, 비교예 2에서는 Li_4SnS_4 코팅층이 형성되지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자 그 자체를 전극 층에 적용함에 따라, 상기 전극 층에 포함된 고체 전해질(즉, Li_3PS_4)과 긴밀한 접촉을 이루기 어려운 것으로 평가된다.
- [0298] 그에 반면, 제조예 2에서는 Li_4SnS_4 코팅층이 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 전극 층에 적용함에 따라, 상기 전극 층에 포함된 고체 전해질(즉, Li_3PS_4)과 긴밀하게 접촉하기 유리하고, 그에 따라 비교예 2보다 우수한 방전 용량을 나타내는 실시예로 평가할 수 있다.
- [0300] **평가예 4: 전고체 전지의 전기화학적 특성 평가 II**
- [0301] 1) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자를 적용한 경우
- [0302] $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자를 전극 층에 적용한 전고체 전지(제조예 2), 및 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 LiCoO_2 의 혼합물을 전극 층에 적용한 전고체 전지(비교예 3)의 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 22에 나타내었다.
- [0303] 구체적으로, 상기 평가 조건은, 4.3 내지 3.0 V의 구동 전압(vs. Li/Li^+)에서 110 vA/cm^2 의 전류를 기준으로, 1배, 2배, 5배, 7배, 10배, 및 1배의 순서로 5회씩 충방전하는 조건이다.
- [0304] 도 22의 빨간색 선으로 나타난 그래프는 제조예 2의 전고체 전지에 관한 것이고, 검정색 선으로 나타난 그래프는 비교예 3 중 30:70의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4:\text{LiCoO}_2$)로 단순 혼합된 물질을 사용한 경우에 관한 것이고, 파랑색 선으로 나타난 그래프는 비교예 3 중 10:90의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4:\text{LiCoO}_2$)로 단순 혼합된 물질을 사용한 경우에 관한 것이다.
- [0305] 도 22를 참고하면, 제조예 2의 전고체 전지는, 비교예 3의 전고체 전지에 비하여 우수한 율별 특성을 나타내는 것으로 확인된다.
- [0306] 특히, $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 입자(제조예 2)에서, 상기 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층: LiCoO_2 입자의 중량비는 15:85인데, 30:70의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4:\text{LiCoO}_2$)로 단순 혼합된 물질(비교예 3)을 사용한 경우에 비하여 우수한 율별 특성을 나타내는 것은, 상기 코팅층의 형성 효과를 의미한다.
- [0307] 2) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 입자를 적용한 경우
- [0308] $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 입자를 전극 층에 적용한 전고체 전지(제조예 2), 및 $_{0.4}\text{LiI}-$

$_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 혼합물을 전극 층에 적용한 전고체 전지(비교예 3)의 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 23에 나타내었다.

[0309] 구체적으로, 상기 평가 조건은, 4.3 내지 3.0 V의 구동 전압(vs. Li/Li^+)에서 $110 \text{ V}/\text{cm}^2$ 의 전류를 기준으로, 1 회씩 충방전하는 조건이다.

[0310] 도 23을 참고하면, 제조예 2의 전고체 전지는, 비교예 3의 전고체 전지에 비하여 더 큰 용량을 나타내는 것으로 확인된다.

[0311] 특히, $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 입자(제조예 2)에서, 상기 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 입자의 중량비는 15:85인데, 15: 85의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$: LiCoO_2)로 단순 혼합된 물질(비교예 3)을 사용한 경우에 비하여 우수한 율별 특성을 나타내는 것은, 상기 코팅층의 형성 효과를 의미한다.

[0312] **3) $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자를 적용한 경우**

[0313] $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자를 전극 층에 적용한 전고체 전지(제조예 2), 및 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 와 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 혼합물을 전극 층에 적용한 전고체 전지(비교예 3)의 전기화학적 특성을 평가하여 그 결과를 도 23에 나타내었다.

[0314] 구체적으로, 상기 평가 조건은, 4.3 내지 3.0 V의 구동 전압(vs. Li/Li^+)에서 $110 \text{ V}/\text{cm}^2$ 의 전류를 기준으로, 1 회씩 충방전하는 조건이다. 도 24을 참고하면, 제조예 2의 전고체 전지는, 비교예 3의 전고체 전지에 비하여 우수한 율별 특성을 나타내는 것으로 확인된다.

[0315] 특히, $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자(제조예 2)에서, 상기 $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 입자의 중량비는 15:85인데, 15:85의 중량비($_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$: $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)로 단순 혼합된 물질(비교예 3)을 사용한 경우에 비하여 우수한 율별 특성을 나타내는 것은, 상기 코팅층의 형성 효과를 의미한다.

[0316] **4) 종합**

[0317] 종합적으로, 상기 제조예 2에 따른 전극 활물질-고체 전해질 복합체는, 단순히 전극 활물질과 고체 전해질이 혼합된 경우에 비하여 더욱 적은 양의 고체 전해질로 전극 활물질을 코팅하더라도, 전고체 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 실시예로 평가된다.

[0318] 나아가, 상기 제조예 2에서는 전극 층의 제조 시 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 별도의 고체 전해질(즉, Li_3PS_4) 및 흑연화 탄소와 배합하였으나, 상기 전극 활물질-고체 전해질 복합체 단독으로 전극 층을 형성하더라도 전고체 전지의 에너지 밀도가 상당히 확보될 것으로 추론된다.

[0319] **비교예 4**

[0320] Li_3PS_4 -: LiCoO_2 의 중량비가 15:85가 되도록 혼합한 혼합물을 전극층에 적용한 점을 제외하고, 나머지는 제조예 2와 동일한 방식으로 전고체 전지를 제작하였다.

[0322] **평가예 5: 전고체 전지의 공기 안정성 평가**

[0323] $_{0.4}\text{LiI}-_{0.6}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 코팅층이 형성된 LiCoO_2 를 전극 층에 적용한 전고체 전지(제조예 2) 및 비교예 4의 전고체 전지의 공기 안정성을 평가하였다.

[0324] 구체적으로, 각 전고체 전지를 공기에 노출시키기 전, 그리고 25 °C에서 24 시간 동안 공기에 노출시킨 후, 평가예 4와 동일한 조건으로 전기화학적 특성 평가를 진행하고, 각각의 2회 사이클 결과를 도 25에 나타내었다.

[0325] 도 25에서, 상단에 나타난 그래프는 공기에 노출시키기 전 각 전고체 전지의 2회 사이클 결과이고, 하단에 나타난 그래프는 공기에 노출시킨 후 각 전고체 전지의 2회 사이클 결과이다.

[0326] 또한, 도 25의 상단 및 하단에서 각각 빨강색 선으로 표시된 그래프는 제조예 2의 전고체 전지에 관한 것이고,

검정색 선으로 표시된 그래프는 비교예 4의 전고체 전지에 관한 것이다.

[0327] 도 25를 참고하면, 비교예 4의 전고체 전지의 경우, 공기에 노출시키기 전에 비하여, 노출시킨 후 급격한 성능 감소가 일어남을 확인할 수 있다.

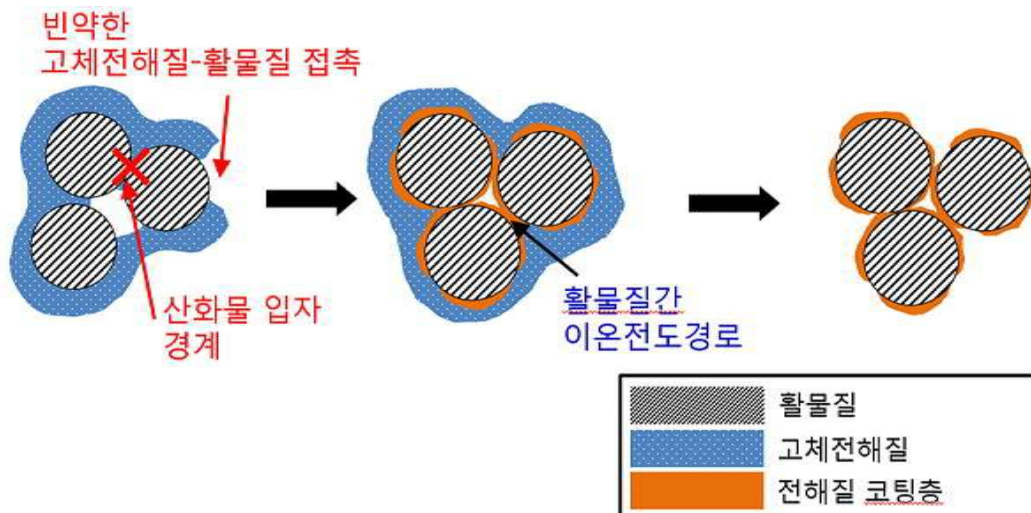
[0328] 그에 반면, 제조예 2의 전고체 전지의 경우, 공기에 노출시키기 전후로 비슷한 수준의 성능이 유지됨을 확인할 수 있다.

[0329] 이를 통해, 상기 제조예 2와 같이 전극 활물질-고체 전해질 복합체 그 자체를 단독으로 전극 층에 적용하더라도, 전고체 전지의 공기에 대한 안정성이 보장될 수 있다고 평가할 수 있다.

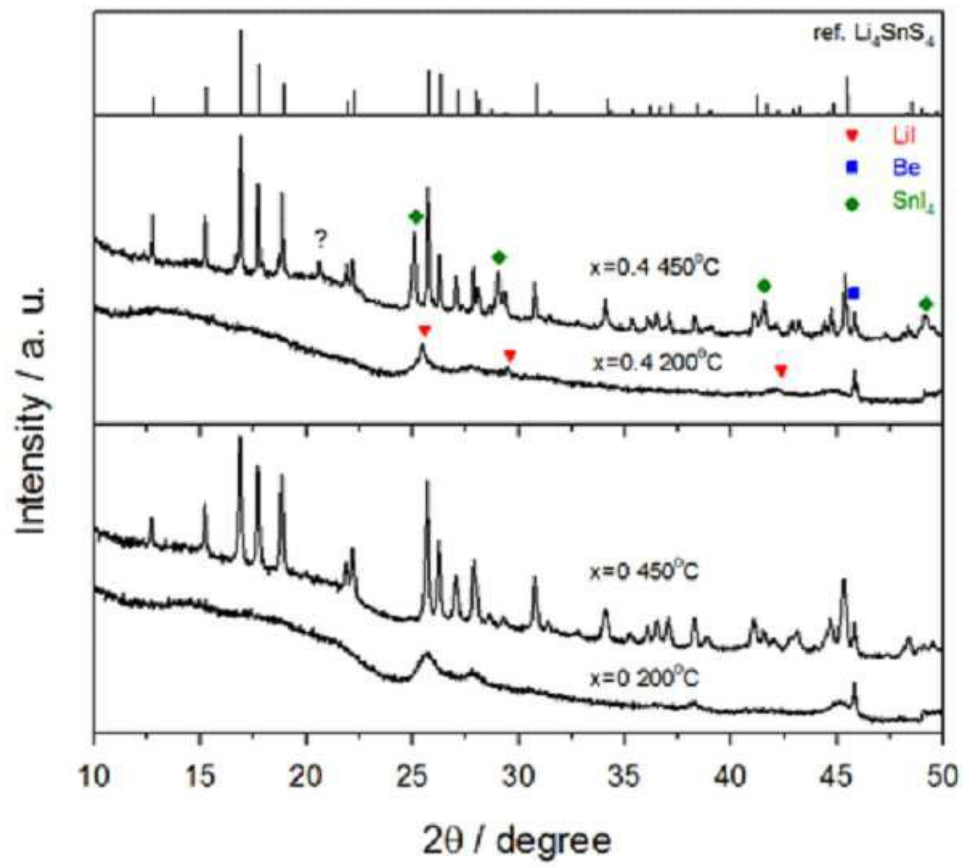
[0331] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

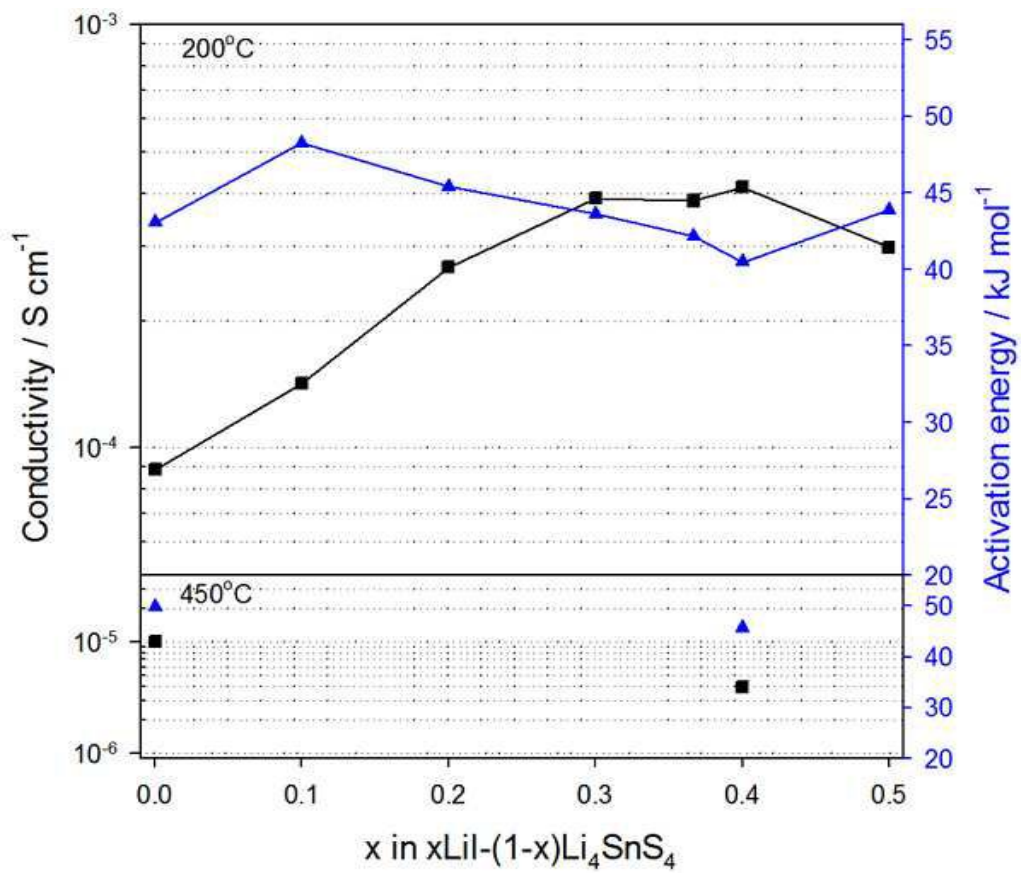
도면1



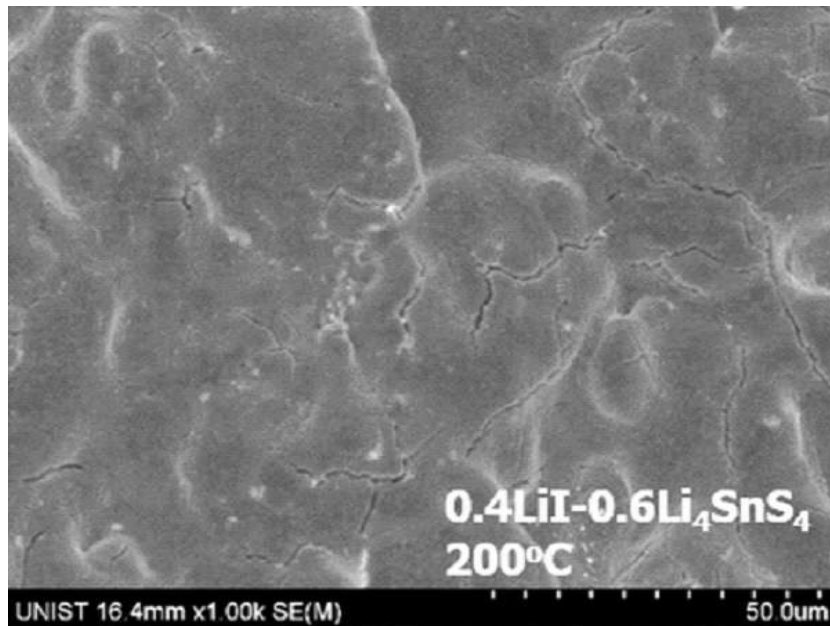
도면2



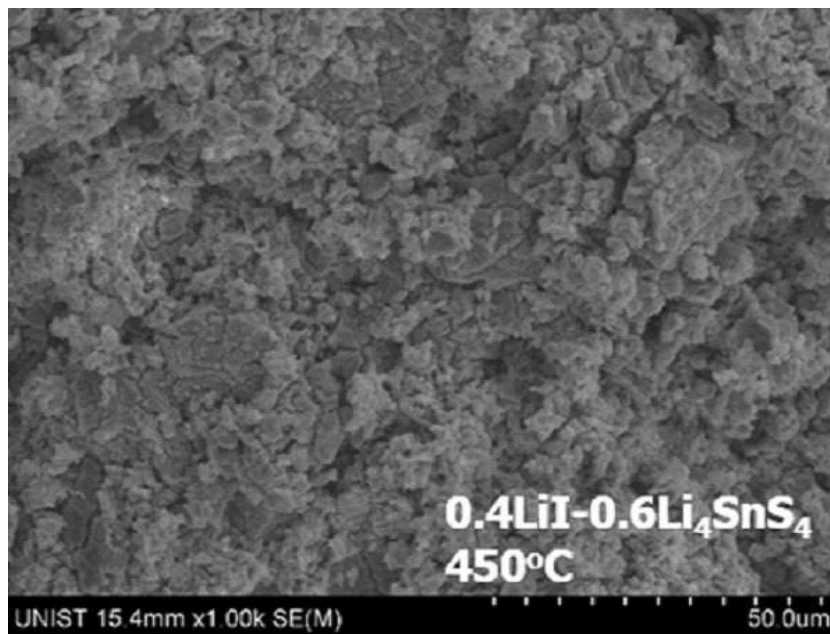
도면3



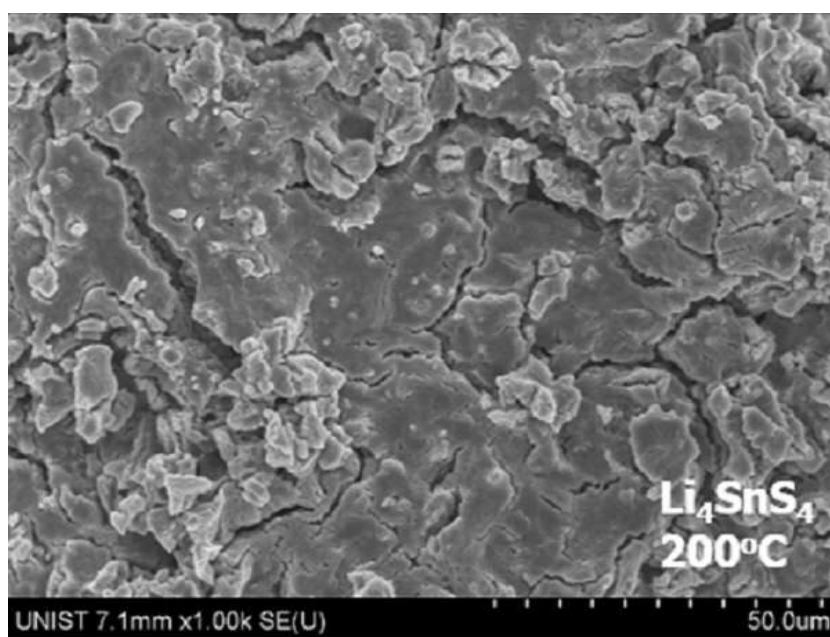
도면4



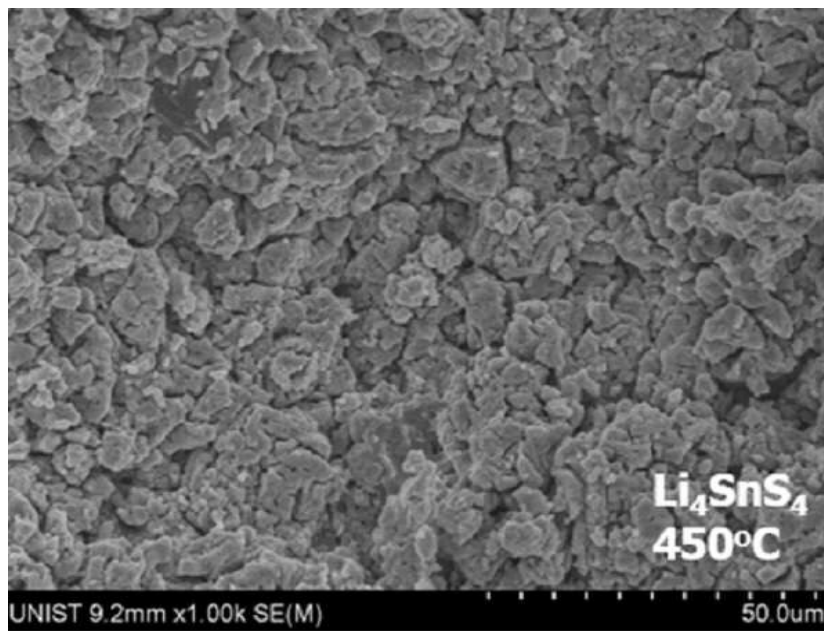
도면5



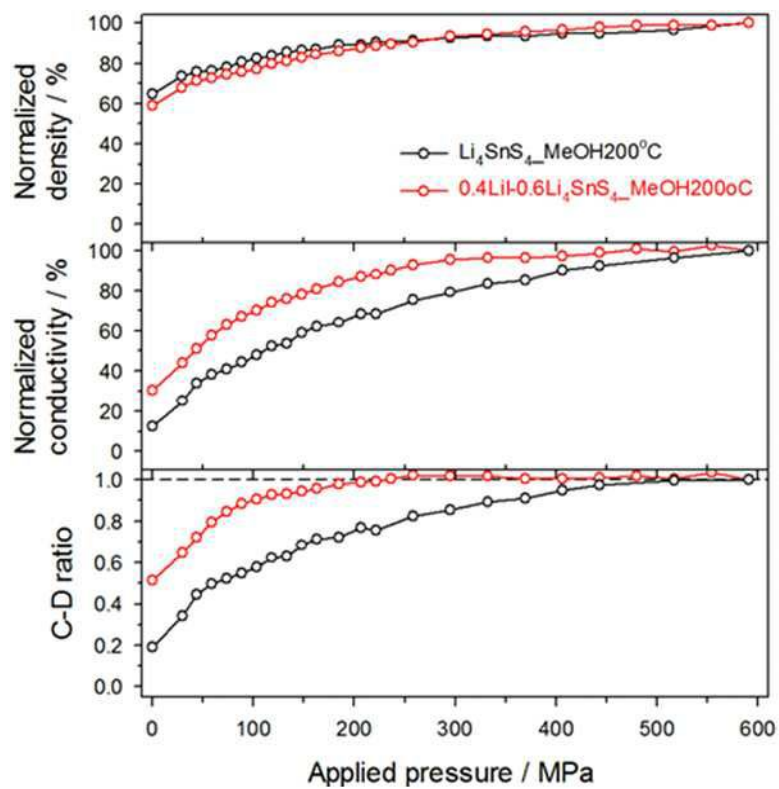
도면6



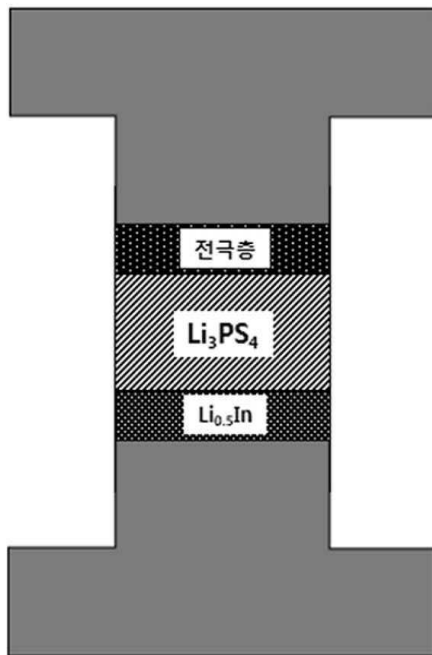
도면7



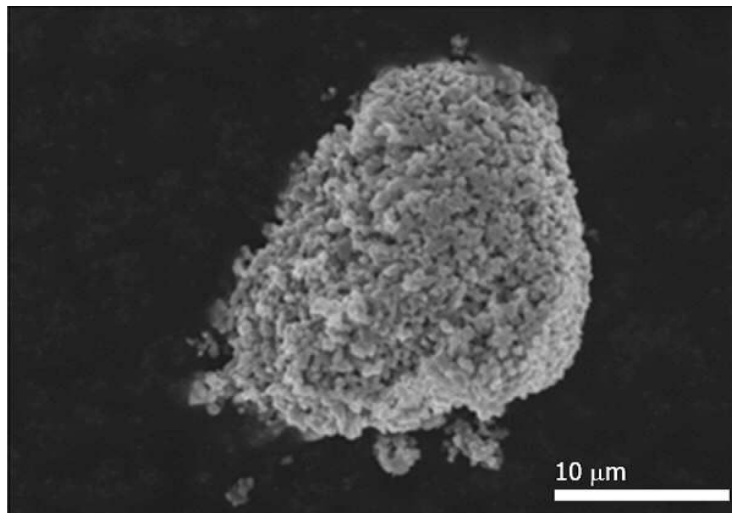
도면8



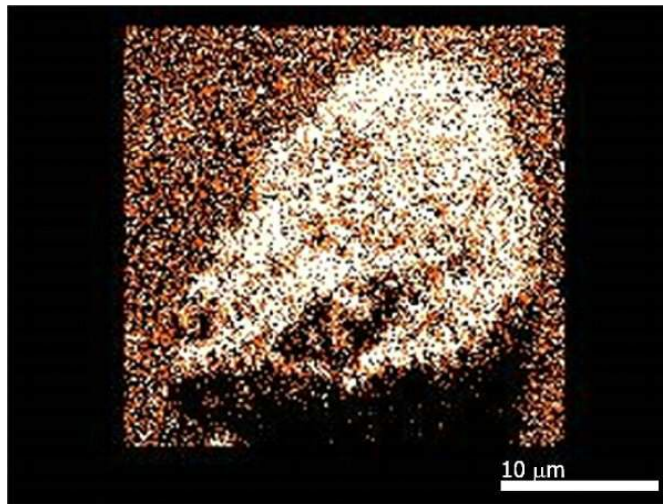
도면9



도면10

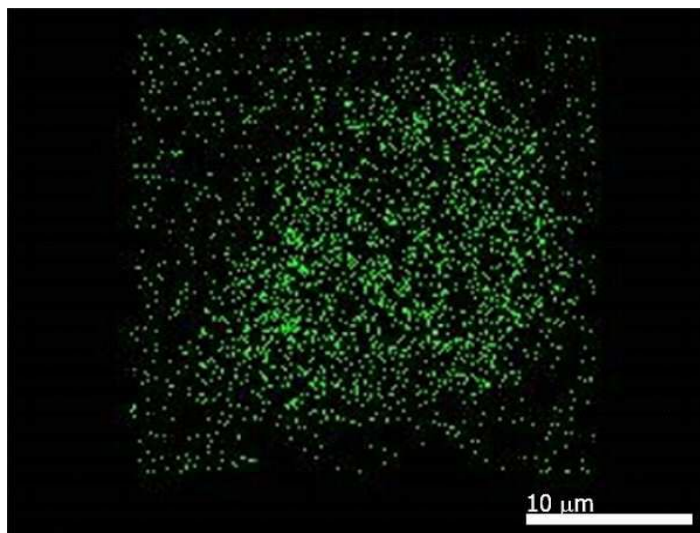


도면11



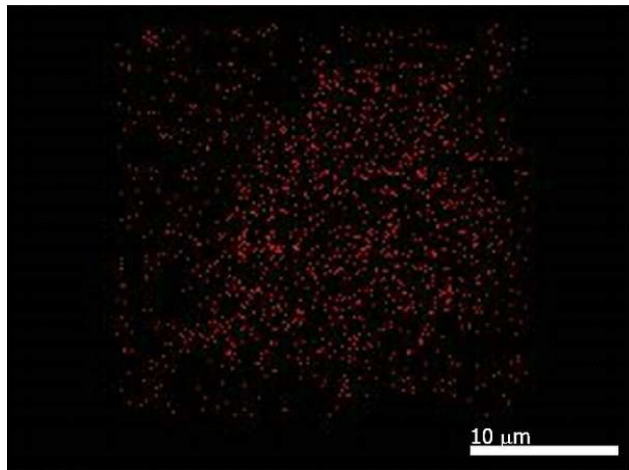
O Ka1

도면12



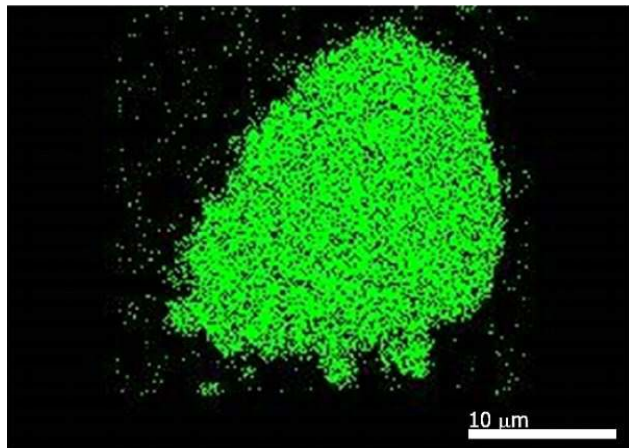
S Ka1

도면13



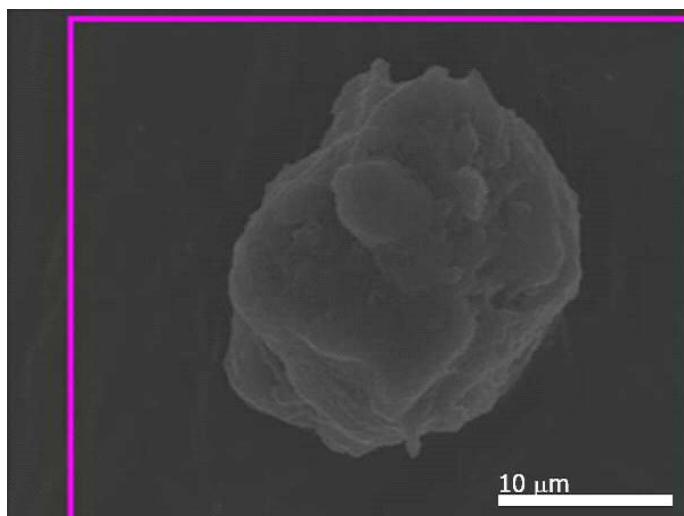
Sn La1

도면14

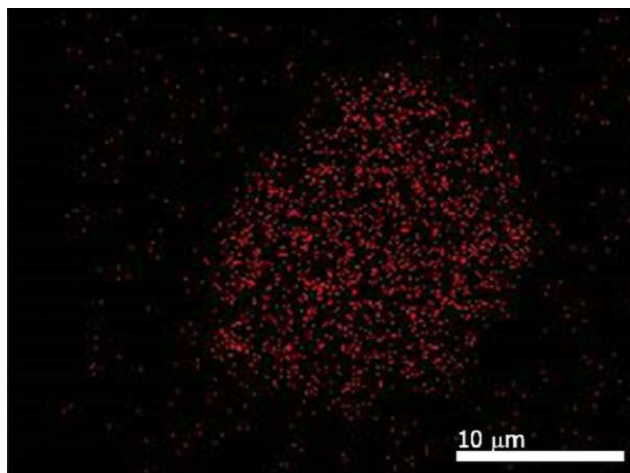


Ti Ka1

도면15

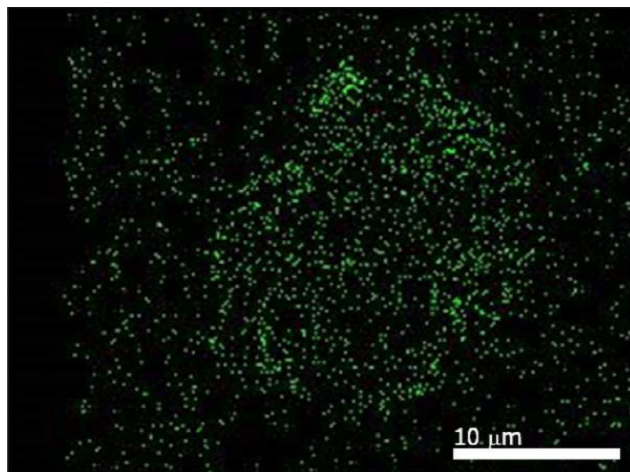


도면16



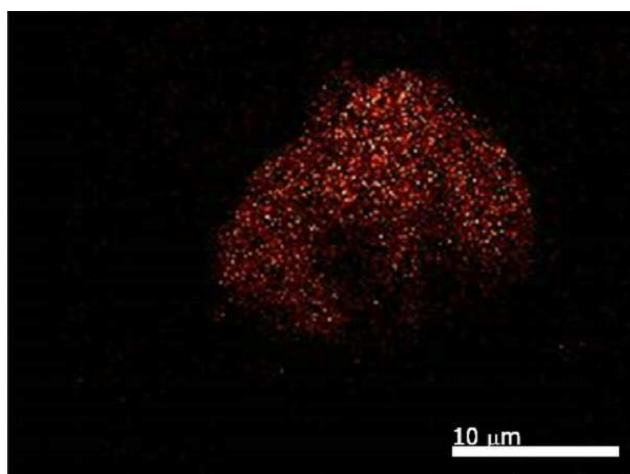
Co Kα1

도면17



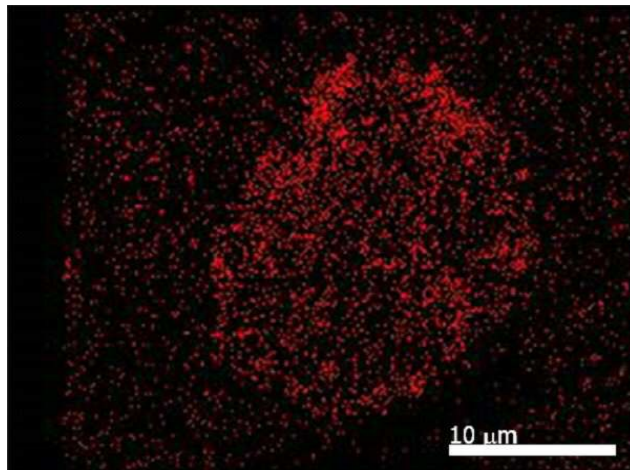
Sn Lα1

도면18



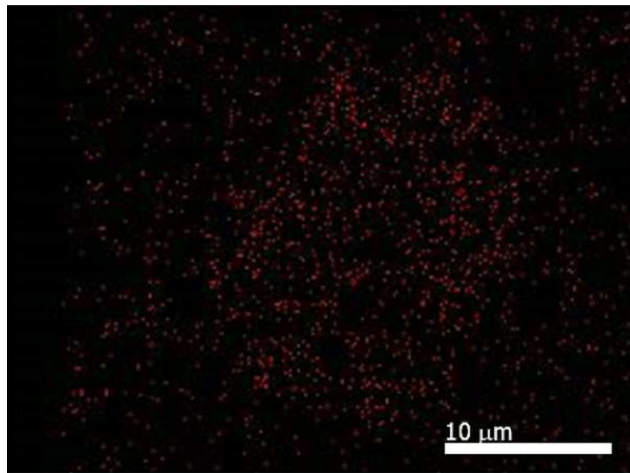
O Kα1

도면19



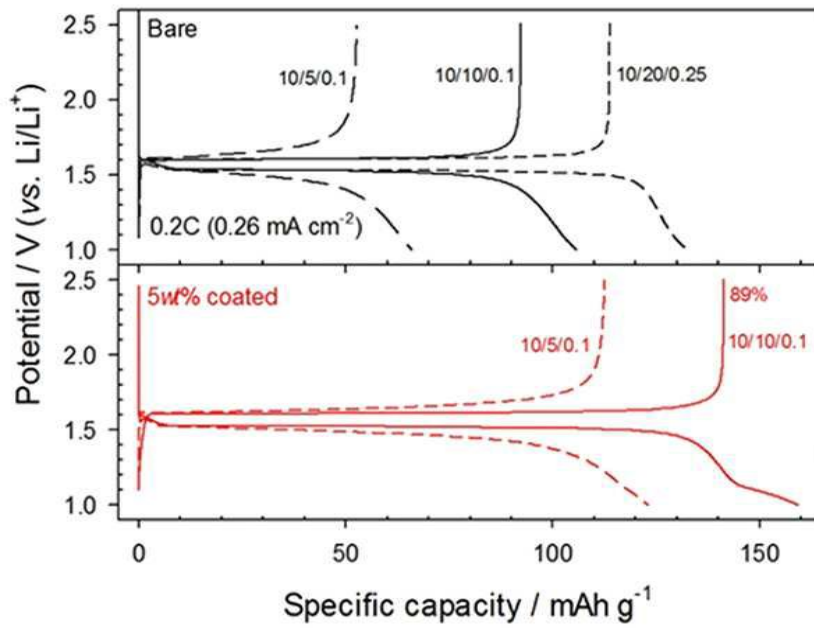
S Ka1

도면20

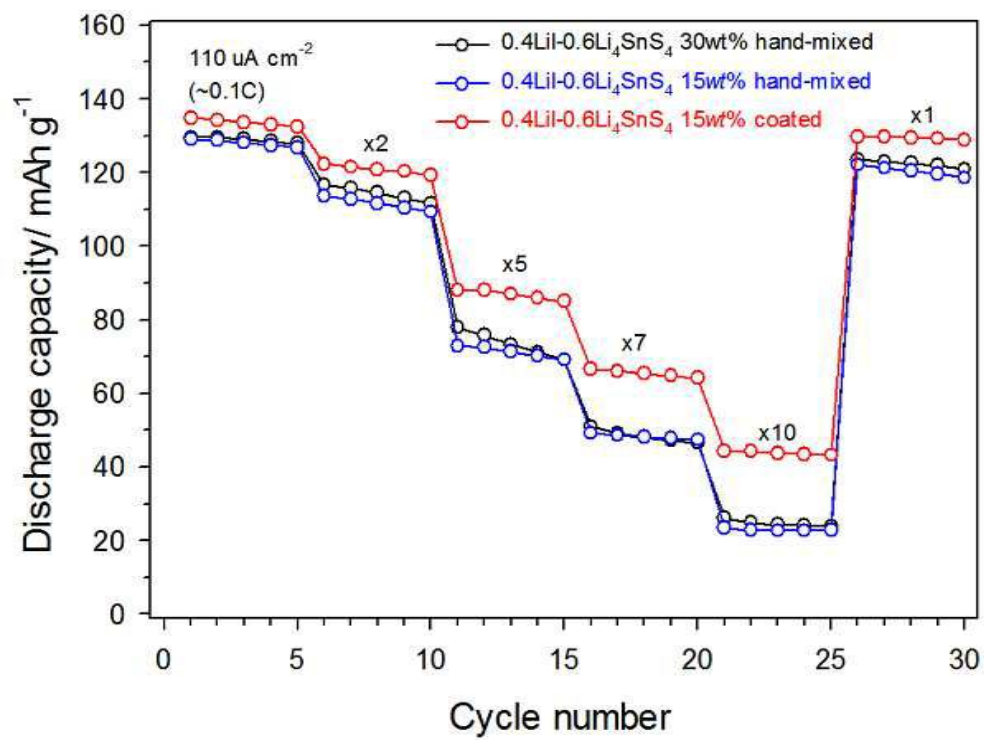


I La1

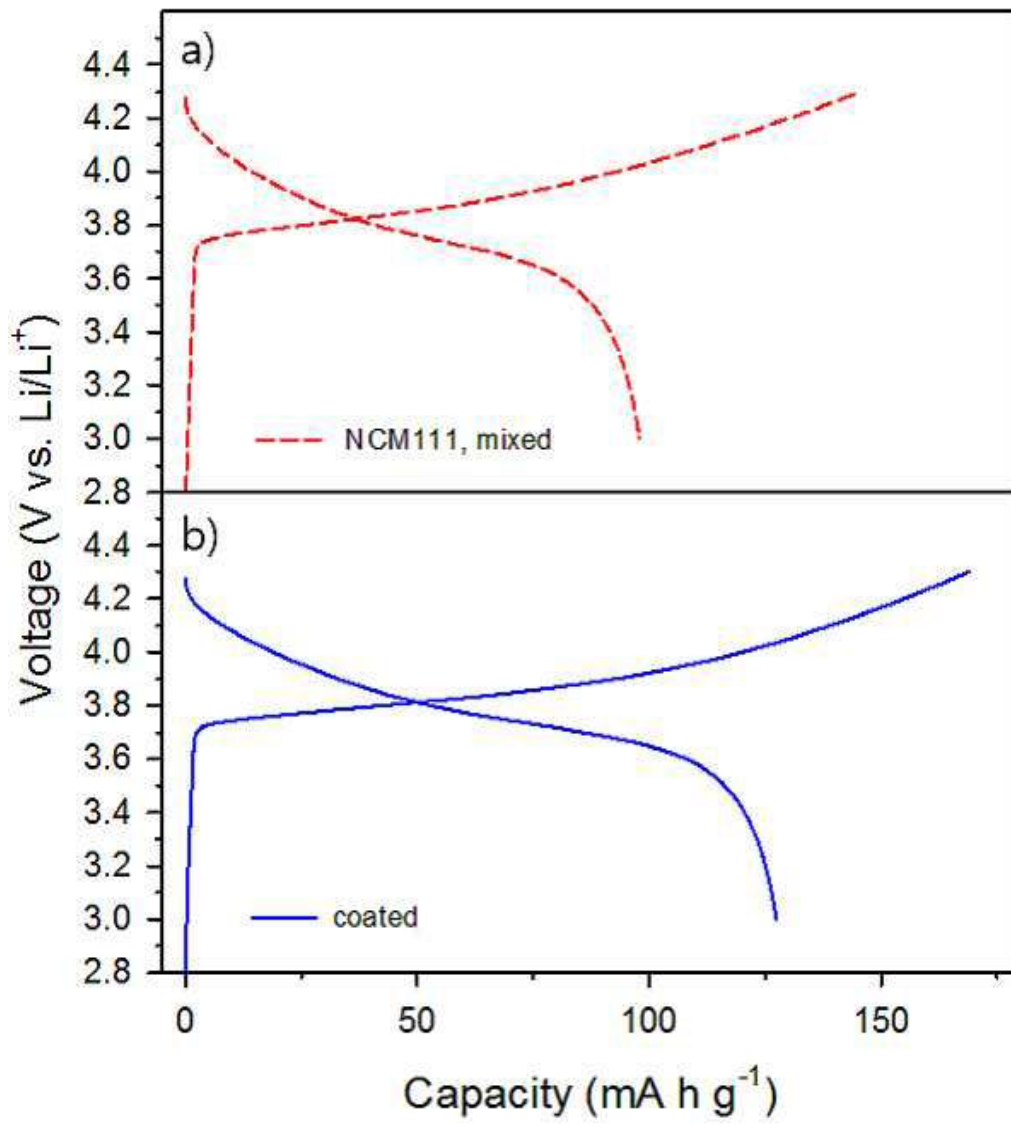
도면21



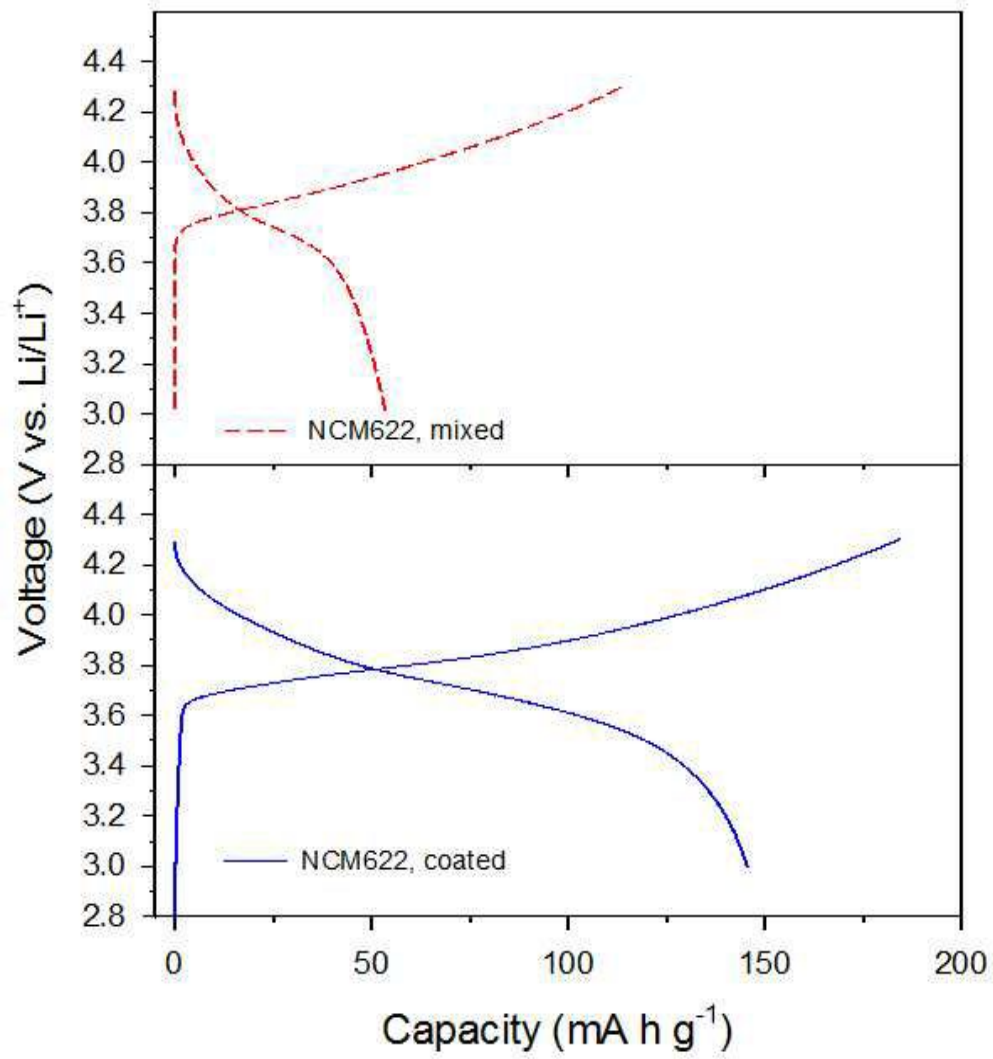
도면22



도면23



도면24



도면25

