



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0073442
(43) 공개일자 2018년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0153821
(22) 출원일자 2017년11월17일
심사청구일자 2017년11월17일
(30) 우선권주장
1020160176253 2016년12월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
정윤석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김동현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

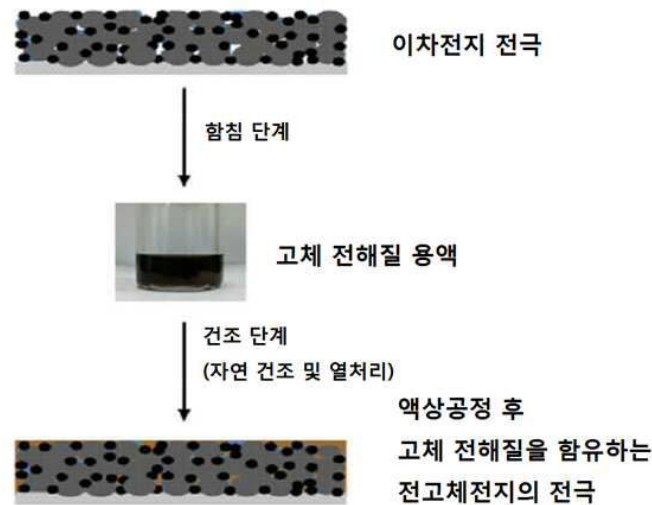
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 전고체전지의 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지

(57) 요약

슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 제조되어, 종래 기술의 문제점들을 해결할 수 있는 전고체전지의 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/0416 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345247090
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원
연구과제명	액상법을 이용한 리튬 전고체전지용 황화물계 전극 소재 개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2016.05.01~2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층; 및
상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 고체 전해질
을 포함하는,
전고체전지의 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서, 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질이 균일하게 분포된 형태인 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서, 상기 고체 전해질이 서로 다른 전극 활물질 입자의 표면을 연속적으로 코팅하는 코팅층의 형태인 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 전고체전지의 전극 내 고체 전해질의 함량은 10 중량% 내지 50 중량%인,
전고체전지의 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 전고체전지의 전극 내 전극 활물질 입자의 함량은 60 중량% 내지 85 중량%인,
전고체전지의 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 전고체전지의 전극에서, 전극 활물질 입자 : 고체 전해질의 중량비는 60:40 내지 85:15인,

전고체전지의 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질 함침 전 전극 활물질 층은 전체 부피 (100%) 중 40 부피% 내지 70 부피%의 기공이 포함된 것인,

전고체전지의 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질 함침 후 전극 활물질 층은 전체 부피 (100%) 중 5 부피% 내지 20 부피%의 기공이 포함된 것인,

전고체전지의 전극.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 황화물계 화합물, 또는 상기 황화물계 화합물의 혼합물을 포함하는 것인,

전고체전지의 전극.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 황화물계 화합물은, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 계 화합물, 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합들인 것인,

전고체전지의 전극:

[화학식 1]



여기에서, X는 Cl, Br, 또는 I이고,

상기 화학식 1에서,

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

X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고,

$0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 이온 전도성 첨가제는 하기 화학식 2로서 표시되는 리튬 화합물인 것인,
전고체전지의 전극:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고,
 $0 \leq m \leq 2$ 이고, $0 < n \leq 2$ 임.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
전극 활물질 입자는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물인 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
상기 전극 활물질 입자는 표면에 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은, 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 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
상기 전극 활물질 입자는, 리튬 (Li), 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 게르마늄 (Ge), 황 (S), 이들의 유도체들, 및 이들의 혼합물들을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 16

제 14 항에 있어서,
상기 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물은 리튬 및 리튬 외 금속의 복합 산화물을 포함하는 것으로서, 상기 리튬 외

금속은 코발트, 망간, 니켈, 또는 이들의 조합들을 포함하는 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 17

제 1 항에 있어서,
상기 전극 활물질 층은 바인더, 도전재, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 18

제 17 항에 있어서,
상기 전극 활물질 층은 상기 전극 활물질 및 상기 바인더를 포함하고, 전극 활물질 : 바인더의 중량비가 99:1 내지 80:20인 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 19

제 18 항에 있어서,
상기 전극 활물질 층은 상기 도전재를 더 포함하고, 전극 활물질 : 도전재의 중량비가 99:1 내지 80:20인 것인,
전고체전지의 전극.

청구항 20

전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 고체 전해질 및 용매를 포함하는 고체 전해질 용액으로 적시는 함침 단계; 및
상기 고체 전해질 용액으로 적서진 상기 전극 활물질 층을 건조하는 건조 단계
를 포함하는,
전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,
상기 함침 단계에서, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질 및 상기 용매가 균일하게 분포되는 것인,
전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 건조 단계에서, 상기 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에서 상기 용매가 제거되고 상기 고체 전해질만 균일하게 분포된 상태로 남겨지는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

상기 함침 단계는, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 스핀 코팅 (spin coating), 또는 이들의 조합들인 방법으로 수행되는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 24

제 20 항에 있어서,

상기 함침 단계는 1 분 내지 30 분 동안 수행되는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 25

제 20 항에 있어서,

상기 고체 전해질 용액의 총량 (100 중량%)에서 상기 고체 전해질은 5 중량% 내지 30 중량% 포함되고 상기 용매는 잔부로 포함되는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 26

제 20 항에 있어서,

상기 용매는 알코올계 용매인 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 27

제 20 항에 있어서,

상기 건조 단계는, 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 자연 건조하는 단계, 및 열처리 단계를 순차적으로 포함하는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 열처리 단계는 150 내지 450의 온도 범위에서 수행되는 것인,

전고체전지의 전극 제조 방법.

청구항 29

양극;

고체 전해질; 및

음극

을 포함하되,

상기 양극, 상기 음극, 또는 상기 양극 및 상기 음극이 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 하나의 전고체전지의 전극인,

전고체전지.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 상기 양극 또는 상기 음극 상에 슬러리 캐스팅 방법으로 코팅된 것인,

전고체전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전고체전지의 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 소형 기기 분야로부터 전기자동차, 에너지 저장 장치 등의 중대형 분야로 이차 전지의 적용 분야가 확장되고 있다. 일반적인 이차 전지에 사용되는 액체 전해질은 발화성이 커서 폭발의 위험이 있으며, 이에 따라, 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하여 안전성이 확보되는 전고체전지를 개발할 필요가 있다. 이와 관련하여, 대한민국 등록특허 제10-1655607호 ("전고체전지 및 이의 제조 방법") 등의 선행 연구가 있었다.

[0004] 현재까지는, 전극 활물질 및 고체 전해질의 건식 혼합 방식을 기반으로 전고체전지를 전극을 제조하는 방식이 가장 일반적이다. 그러나 이 방식은, 대량 생산의 측면에서는 한계가 있다는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 전극 활물질 및 고체 전해질을 용매 내에서 혼합하는 습식 혼합 방식 (슬러리 공정)을 고려할 수 있으나, 이 방식에서 사용되는 용매와 바인더는 고체 전해질과 반응성이 없는 것으로 제한된다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 제조되어, 앞서 지적된 종래 기술의 문제점들을 해결할 수 있는 전고체전지의 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층; 및 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 고체 전해질을 포함하는, 전고체전지의 전극을 제공한다.

- [0010] 본원의 제 2 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 고체 전해질 및 용매를 포함하는 고체 전해질 용액으로 적시는 함침 단계; 및 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 건조하는 건조 단계를 포함하는, 전고체전지의 전극 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 3 측면은, 양극; 고체 전해질; 및 음극을 포함하되, 상기 양극, 상기 음극, 또는 상기 양극 및 상기 음극이 본원의 제 1 측면의 전고체전지의 전극인, 전고체전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0013] 본원은 슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 하는 제조 방법을 이용함으로써, 제조 과정에서 사용되는 용매 및 바인더의 종류가 제한되지 않는 전고체전지의 전극을 제공할 수 있다. 이러한 전고체전지의 전극을 적용하여 성능 재현성이 확보된 전고체전지도 제공할 수 있다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 다양한 종류의 용매 및 바인더를 적용하더라도 안정성이 확보될 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0015] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 용매 및 바인더에 따른 공정 변수가 없어 성능 재현성을 확보하기 용이하다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0016] 나아가, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극 (예를 들어, LIB 전극)을 활용할 수 있어 양산성이 우수하다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극에서 이미 최적화되어 있는 전자 전달 경로를 그대로 활용할 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극 내부에서 거의 모든 입자들 표면에 고체 전해질이 접촉되는 구조가 수득됨으로써 이온 전달 경로 또한 최적화될 수 있으며, 이에 따라 약 25℃에서 약 10^{-4} S/cm 수준의 이온 전도도를 확보할 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은, 종래 기술에 따라 슬러리 공정에 의해 고체 전해질이 포함되도록 제조된 전고체전지의 전극의 모식도이다.
- 도 2는, 본원의 구현예들에 따라 용액 공정에 의해 전고체전지의 전극을 제조하는 방법, 및 이에 따라 제조된 전고체전지의 전극을 개략적으로 도시한 모식도이다.
- 도 3a 및 도 3b는, 본원의 평가예 1에 따라, 고체 전해질의 습식 처리 전후 특성을 평가한 데이터들이다.
- 도 4a 및 도 4b는, 본원의 평가예 2에 따라, 고체 전해질 용액에 함침시키기 전 상태인 통상의 양극 및 음극, 및 본원의 실시예 1에 따라 최종적으로 수득된 양극 및 음극의 특성을 비교 평가한 데이터들이다.
- 도 5a 내지 도 5d는, 본원의 평가예 3에 따라, 실시예 1에 따라 최종적으로 수득된 양극 및 음극의 단면 분석을 수행하기 위해 참조된 SEM 이미지들이다.
- 도 6a 내지 도 6c는, 본원의 평가예 4에 따라, 실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성을 평가한 데이터들이다.
- 도 7a 및 도 7b는, 본원의 평가예 5에 따라, 실시예 1의 음극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성을 평가한 데이터들이다.
- 도 8은, 본원의 평가예 6에 따라, 실시예 1의 양극 및 음극을 모두 적용한 전고체전지 (full-cell)의 전기화학적 특성을 평가한 데이터이다.
- 도 9는, 본원의 평가예 7에 따라, 실시예 2의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성을 평가한 데이터이다.
- 도 10은, 본원의 평가예 8에 따라, 실시예 1의 양극 및 비교예 1의 양극의 저항 특성을 비교 평가한

데이터이다.

도 11은, 본원의 평가에 9에 따라, 실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell) 및 비교예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성을 비교 평가한 데이터이다.

도 12는, 본원의 평가에 10에 따라, 실시예 3의 전고체전지 및 비교예 2의 전고체전지의 전기화학적 특성을 비교 평가한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0020] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0029] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본원이 제한되지는 않으며, 본원은 후술된 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0031] 본원의 제 1 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층; 및 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 고체 전해질을 포함하는, 전고체전지의 전극을 제공한다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서, 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질이 균일하게 분포된 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서, 상기 고체 전해질이 서로 다른 전극 활물질 입자의 표면을 연속적으로 코팅하는 코팅층의 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극 내 고체 전해질의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전고체전지의 전극 내 고체 전해질의 함량은 약 10

중량% 내지 약 20 중량%, 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 약 10 중량% 내지 약 40 중량%, 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 약 20 중량% 내지 약 30 중량%, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 약 30 중량% 내지 약 40 중량%, 약 30 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 이와 독립적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극 내 전극 활물질 입자의 함량은 약 60 중량% 내지 약 85 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전고체전지의 전극 내 전극 활물질 입자의 함량은 약 60 중량% 내지 약 65 중량%, 약 60 중량% 내지 약 70 중량%, 약 60 중량% 내지 약 75 중량%, 약 60 중량% 내지 약 80 중량%, 약 60 중량% 내지 약 85 중량%, 약 65 중량% 내지 약 70 중량%, 약 65 중량% 내지 약 75 중량%, 약 65 중량% 내지 약 80 중량%, 약 65 중량% 내지 약 85 중량%, 약 70 중량% 내지 약 75 중량%, 약 70 중량% 내지 약 80 중량%, 약 70 중량% 내지 약 85 중량%, 약 75 중량% 내지 약 80 중량%, 약 75 중량% 내지 약 85 중량%, 또는 약 80 중량% 내지 약 85 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극에서, 전극 활물질 입자 : 고체 전해질의 중량비는 약 60:40 내지 약 85:15일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자 : 고체 전해질의 중량비는 약 60:40, 약 65:35, 약 70:30, 약 75:25, 약 80:20, 또는 약 85:15일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질 함침 전 전극 활물질 층은 전체 부피 (100%) 중 약 40 부피% 내지 약 70 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질 함침 전 전극 활물질 층은 약 40 부피% 내지 약 50 부피%, 약 40 부피% 내지 약 60 부피%, 약 40 부피% 내지 약 70 부피%, 약 50 부피% 내지 약 60 부피%, 약 50 부피% 내지 약 70 부피%, 또는 약 60 부피% 내지 약 70 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질 함침 후 전극 활물질 층은 전체 부피 (100%) 중 약 5 부피% 내지 약 20 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질 함침 후 전극 활물질 층은 약 5 부피% 내지 약 10 부피%, 약 5 부피% 내지 약 15 부피%, 약 5 부피% 내지 약 20 부피%, 약 10 부피% 내지 약 15 부피%, 약 10 부피% 내지 약 20 부피%, 또는 약 15 부피% 내지 약 20 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은 황화물계 화합물, 또는 상기 황화물계 화합물의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황화물계 화합물은, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 계 화합물, 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0041] [화학식 1]



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

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 보다 구체적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온 전도성 첨가제는 하기 화학식 2로서 표시되는 리튬 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0046] [화학식 2]



[0048] 상기 화학식 2에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고, $0 < m \leq 2$ 이고, $0 < n \leq 2$ 이다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 전극 활물질 입자는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화

합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0050] 본원의 일 구현예에 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 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 입자는, 리튬 (Li), 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 게르마늄 (Ge), 황 (S), 이들의 유도체들, 및 이들의 혼합물들을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물은 리튬 및 리튬 외 금속의 복합 산화물을 포함하는 것으로서, 상기 리튬 외 금속은 코발트, 망간, 니켈, 또는 이들의 조합들을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자의 직경은 약 0.5 μm 내지 약 10 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자의 직경은 약 0.5 μm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 5 μm 내지 약 10 μm , 약 0.5 μm 내지 약 5 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 0.5 μm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은 바인더, 도전제, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은 상기 전극 활물질 및 상기 바인더를 포함하고, 전극 활물질 : 바인더의 중량비가 약 99:1 내지 약 80:20일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 활물질 : 바인더의 중량비는 약 99:1, 약 95:5, 약 90:10, 약 85:15, 또는 약 80:20일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은 상기 도전제를 더 포함하고, 전극 활물질 : 도전제의 중량비가 약 99:1 내지 약 80:20일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 제 2 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 고체 전해질 및 용매를 포함하는 고체 전해질 용액으로 적시는 함침 단계; 및 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 건조하는 건조 단계를 포함하는, 전고체전지의 전극 제조 방법을 제공한다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 함침 단계에서, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질 및 상기 용매가 균일하게 분포될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조 단계에서, 상기 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에서 상기 용매가 제거되고 상기 고체 전해질만 균일하게 분포된 상태로 남겨질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 함침 단계는, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 스핀 코팅 (spin coating), 또는 이들의 조합들인 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 함침 단계는 약 1 분 내지 약 30 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 함침 단계는 약 1 분 내지 약 10 분, 약 1 분 내지 약 20 분, 약 1 분 내지 약 30 분, 약 10 분 내지 약 20 분, 약 10 분 내지 약 30 분, 또는 약 20 분 내지 약 30 분 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질 용액의 총량 (100 중량%)에서 상기 고체 전해질은 약 5 중량% 내지 약 30 중량% 포함되고 상기 용매는 잔부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질 용액의 총량에서 상기 고체 전해질은 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량% 포함될 수 있으며, 상기 용매는 잔부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질 용액의 총량에서 상기 고체 전해질이 약 5 중량% 포함된 경우 상기 용매는 약 95 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 알코올계 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 메탄올, 또는 에탄올일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조 단계는, 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 자연 건조하는 단계, 및 열처리 단계를 순차적으로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 단계는 약 150 내지 약 450의 온도 범위에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리 단계는 약 150℃, 약 200℃, 약 250℃, 약 300℃, 약 350℃, 약 400℃, 또는 약 450℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0068] 본원의 제 3 측면은, 양극; 고체 전해질; 및 음극을 포함하되, 상기 양극, 상기 음극, 또는 상기 양극 및 상기 음극이 본원의 제 1 측면의 전고체전지의 전극인, 전고체전지를 제공한다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상기 양극 또는 상기 음극 상에 슬러리 캐스팅 방법으로 코팅된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0071] 이하, 종래 기술의 특징 및 문제점과 대비하여, 본원의 구현예를 한층 더 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본원이 제한되지는 않으며, 본원은 후술된 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0073] 일반적으로, 종래의 유기 액체 전해질을 적용하는 리튬 이온 전지 분야에서는, 전극 활물질 및 바인더의 혼합물에 선택적으로 도전재를 더 혼합하고, 특정 용매를 분산매로서 사용하여 슬러리를 제조하여, 상기 슬러리를 전극 집전체 상에 도포하는 방식으로 전극을 제조해왔다. 이와 같은 방식은 "슬러리 공정"으로서 지칭되며, 이와 관련하여, 도 1은 종래 기술에 따라 슬러리 공정에 의해 고체 전해질을 포함하도록 제조된 전고체전지의 전극의 모식도이다.
- [0074] 이와 같은 리튬 이온 전지의 전극 제조용 슬러리에 널리 사용되고 있는 용매는 NMP (N-methyl pyrrolidinone) 또는 물이다. 또한, NMP를 용매로서 사용하는 경우 바인더로서는 PVDF를 사용하고, 물을 용매로서 사용하는 경우 CMC, SBR, PAA 등을 바인더로서 사용하는 것이 일반적이다. 이처럼, 종래의 슬러리 공정에서는, 사용되는 용매에 따라 바인더의 종류 및 물질 조성이 달라진다.
- [0075] 한편, 상기 유기 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 전고체전지의 경우, 리튬 이온 전지의 전극 제조용 슬러리에 고체 전해질을 첨가한 슬러리를 사용하여 상기 전고체전지의 전극을 제조할 수 있으며, 이 공정 또한 "슬러리 공정"으로서 지칭될 수 있다. 상기 전고체전지의 전극을 제조하기 위해 종래부터 적용되어온 방식인 상기 슬러리 공정의 문제점들은 하기 문제점 1 및 문제점 2로 요약될 수 있다.
- [0076] [문제점 1] 전고체전지의 전극 제조용 슬러리에 분산매로서 사용되는 용매 및 바인더의 종류가 제한된다.
- [0077] 구체적으로, 고체 전해질 (예를 들어, 황화물계 화합물)은 NMP 및 물과의 반응성이 크기 때문에, 상기 NMP 또는 물을 분산매로서 사용하는 경우 슬러리 상이 불안정해진다. 이에 따라, 전고체전지의 전극 제조용 슬러리에 분산매로서 사용되는 용매의 종류가 제한된다. 예를 들어, 상기 전고체전지의 전극 제조용 슬러리에 분산매로서 사용될 수 있는 용매는 무극성 용매나 극성이 매우 낮은 용매로 제한되며, 예를 들어, 톨루엔 (toluene), 자일렌 (xylene) 등이 사용되어야 한다. 또한, 전고체전지의 전극 제조용 슬러리에 사용되는 바인더의 종류도 제한되어야 한다. 이는, 상기 전고체전지의 전극 제조용 슬러리에 분산매로서 사용될 수 있는 용매인 무극성 용매나 극성이 매우 낮은 용매는 PVDF 등의 범용 바인더를 용해시키지 못하며, NBR 등의 일부 제한된 바인더만 용해시킬 수 있기 때문이다.
- [0078] [문제점 2] 성능 재현성을 확보하기가 어렵다.
- [0079] 구체적으로, 리튬 이온 전지의 전극 제조용 슬러리는, 전극 활물질 및 바인더의 2 종 물질, 또는 이에 도전재를 추가한 3 종 물질을 용매 내에서 혼합한 것이다. 그러나, 전고체전지의 전극 제조용 슬러리의 경우, 상기 리튬 이온 전지의 전극 제조용 슬러리에 고체 전해질이 더 추가된 것이다. 이처럼 혼합되는 물질이 증가함에 따라, 슬러리 내 물질들이 균일하게 혼합되기 어려워지며, 이에 따라 물질 간 접촉 특성, 전자 전달의 경로, 및

이온 전달의 경로 등에 변수가 생긴다. 이러한 변수에 따라, 종래의 슬러리 공정을 이용하여 제조된 전고체전지의 전극은 성능 재현성을 확보하기 어려워진다.

[0081] 그러나, 본원의 구현예들에서는, 슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 하는 제조 방법을 이용함으로써, 용매 및 바인더의 종류가 제한되지 않는 전고체전지의 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본원의 구현예들에서는, 슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 하는 제조 방법을 이용함으로써, 성능 재현성이 확보된 전고체전지도 제공할 수 있다. 이하에서는 본원의 구현예들에 따른 전고체전지의 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체전지에 대하여 한층 더 구체적인 설명을 제공하나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0083] 1. 전고체전지의 전극

[0084] 본원의 제 1 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층; 및 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 고체 전해질을 포함하는, 전고체전지의 전극을 제공한다.

[0085] 구체적으로, 상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 "함침"된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에, 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질이 균일하게 분포된 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이러한 형태는, 슬러리 공정이 아닌 용액 공정을 기반으로 하는 본원의 제조 방법에 따름으로써 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 보다 구체적으로, 본원의 일 구현예에서 제공되는 전고체전지의 전극은, 통상의 전극 활물질 층에 고체 전해질 용액을 적신 후, 이를 건조하여 용매를 제거함으로써 제조될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 통상의 전극 활물질 층에 상기 고체 전해질 용액을 적시는 공정에서, 상기 통상의 전극 활물질 층의 내부 전면에 상기 고체 전해질 용액이 균일하게 함침될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이후, 건조 과정에서 상기 고체 전해질 용액의 용매만 제거되면서, 고체 전해질이 상기 통상의 전극 활물질 층의 내부 전면에 균일하게 함침된 상태로 남을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0086] 이에 따라, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 다양한 종류의 용매 및 바인더를 적용하더라도 안정성이 확보될 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 용매 및 바인더에 따른 공정 변수가 없어 성능 재현성을 확보하기 용이하다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0087] 나아가, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극은 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극 (예를 들어, LIB 전극)을 활용할 수 있어 양산성이 우수하다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극에서 이미 최적화되어 있는 전자 전달 경로를 그대로 활용할 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 아울러, 통상의 양극 활물질 층을 포함하는 전극 내부에서 거의 모든 입자들 표면에 고체 전해질이 접촉되는 구조가 수득됨으로써 이온 전달 경로 또한 최적화될 수 있으며, 이에 따라 약 25℃에서 약 10^{-4} S/cm 수준의 이온 전도도를 확보할 수 있다는 이점을 보유할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0089] 이하에서는, 본원의 제 1 측면에 따른 전고체전지의 전극을 다양하고 구체적인 구현예들을 통해 상세히 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0091] (1) 전체 구조 및 기공도

[0092] 본원의 일 구현예에 따라 고체 전해질을 함침하기 전의 전극 활물질 층은, 예를 들어, 도 2 상단의 "이차전지 전극"과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도 2 상단의 "이차전지 전극"의 구조는, 종래의 일반적인 액체 전해질 전극의 구조와 동일한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 도 2 상단의 "이차전지 전극"의 구조는, 전극 활물질 입자와 바인더, 선택적으로 도전체가 균일하게 분포된 상태에서, 각 구성 성분이 서로 일정한 공간 (기공)을 두고 접촉되어, 이미 전자 전달 경로가 최적화되어 있는 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0093] 후술되는 본원의 일 구현예에서 제공되는 전고체전지의 전극 제조 방법은, 예를 들어, 도 2의 용액 공정으로 수

행될 수 있다. 구체적으로, 도 2의 용액 공정에 의해, 도 2 상단의 "이차전지 전극"의 구조를 가지는 전극 활물질 층 내부 기공에 고체 전해질이 균일하게 분포될 수 있고, 이에 따라 전자 전달 경로뿐만 아니라 이온 전달 경로까지 최적화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0094] 보다 구체적으로, 상기 고체 전해질이 상기 전극 활물질 층 내부에 함침된 형태는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서, 상기 고체 전해질이 서로 다른 전극 활물질 입자의 표면을 연속적으로 코팅하는 코팅층의 형태일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 이러한 코팅층의 형태는, 후술되는 평가에 3으로부터 뒷받침될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0095] 예를 들어, 상기 고체 전해질 함침 전 전극 활물질 층은, 전체 부피 (100%) 중 약 40 부피% 내지 약 70 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 고체 전해질 함침 후 전극 활물질 층은, 전체 부피 (100%) 중 약 5 부피% 내지 약 20 부피%의 기공이 포함된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0096] 예를 들어, 상기 고체 전해질 함침 전 전극 활물질 층의 기공 부피에서 상기 고체 전해질 함침 후 전극 활물질 층의 기공 부피를 감한 만큼의 부피를 상기 고체 전해질이 차지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0098] (2) 내부 물질 함량

[0099] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극 내 고체 전해질의 함량은 약 10 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질의 함량 범위를 만족할 경우, 상기 전고체전지의 전극의 이온 전도도가 우수하게 발현될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0100] 이와 독립적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극 내 전극 활물질 입자의 함량은 약 60 중량% 내지 약 85 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자의 함량 범위를 만족할 경우, 상기 전고체전지의 전극의 용량이 우수하게 발현될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0101] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극에서 전극 활물질 입자 : 고체 전해질의 중량비는 약 60:40 내지 약 85:15일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중량비 범위를 만족할 경우, 최적의 이온 전도도 및 용량이 발현될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0103] (3) 고체 전해질의 종류

[0104] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은, 황화물계 화합물, 또는 상기 황화물계 화합물의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황화물계 화합물은, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 계 화합물, 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0105] [화학식 1]



[0107] 여기에서, X는 Cl, Br, 또는 I이고; 상기 화학식 1에서, M은 Sb, Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고; X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고; $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 이다.

[0108] 다만, 상기 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 계 화합물, 상기 화학식 1로서 표시되는 화합물, 또는 이들의 조합들은 하나의 예시이며, 상기 고체 전해질은 이들 외의 황화물계 화합물, 또는 상기 황화물계 화합물의 혼합물일 수 있고, 어떤 특정 화합물 또는 혼합물에 제한되지 않을 수 있다.

[0109] 한편, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은 이온 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 하기 화학식 2로서 표시되는 이온 전도성 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이 경우, 상기 고체 전해질의 이온 전도성이 향상될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

- [0110] [화학식 2]
- [0111] Li_mX_n^2
- [0112] 상기 화학식 2에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고, $0 < m \leq 2$ 이고, $0 < n \leq 2$ 이다.
- [0114] (4) 전극 활물질 입자의 종류
- [0115] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전고체전지의 전극에 포함되는 상기 전극 활물질 입자는, 후술되는 실시예에서 사용된 리튬 코발트 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 입자는, 리튬 (Li), 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 게르마늄 (Ge), 황 (S), 이들의 유도체들, 및 이들의 혼합물들을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0116] 예를 들어, 상기 전극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물 (리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0117] 예를 들어, 상기 리튬메탈 (Li-metal)계 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합들인 금속; 및 리튬의 복합 산화물 중 1 종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0118] 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자로서 리튬메탈계 산화물을 사용하는 경우, 그 구체적인 예시로서 하기 화학식 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다: $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (여기에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 및 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 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 $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (여기에서, $0.90 \leq a \leq 2.1$, 구체적으로, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ (여기에서, $0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (여기에서, $0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .
- [0119] 상기 각 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합들을 포함하는 군으로부터 선택되는 것이다.
- [0120] 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자에 상기 카본계 물질이 포함되는 경우, 상기 카본계 물질은 결정질 탄소, 비결정질 탄소, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 결정질 탄소는 무정

형, 판상, 린편상(flake), 구형, 또는 섬유형의 천연 흑연, 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 포함하는 것일 수 있고, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본 (soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본 (hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0121] 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자로는 상기 화합물들의 표면에 코팅층을 갖는 화합물들도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물들과 코팅층을 갖는 화합물들을 혼합하여 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층은 코팅 원소의 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있으며, 어느 하나에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 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 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 원소들의 화합물, 또는 상기 화합물의 혼합물 형태로 상기 코팅층이 형성될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 원소들의 화합물은, O, C, H, S, Se, F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소와 상기 코팅 원소의 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 코팅층 형성 공정은 상기 전극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 예를 들어, 스프레이 코팅, 침지법 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0122] 예를 들어, 상기 전극 활물질 입자의 직경은, 약 0.5 μm 내지 약 10 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0124] (5) 추가 구성 성분

[0125] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은, 바인더, 도전재, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은 상기 전극 활물질 및 상기 바인더를 포함하고, 전극 활물질 : 바인더의 중량비가 약 99:1 내지 약 80:20일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 층은 상기 도전재를 더 포함하고, 전극 활물질 : 도전재의 중량비가 약 99:1 내지 약 80:20일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0127] 2. 전고체전지의 전극 제조 방법

[0128] 본원의 제 2 측면은, 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 고체 전해질 및 용매를 포함하는 고체 전해질 용액으로 적시는 함침 단계; 및 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 건조하는 건조 단계를 포함하는, 전고체전지의 전극 제조 방법을 제공한다.

[0129] 본원의 제 2 측면은 전술한 제 1 측면의 전고체전지의 전극을 제조하는 방법에 관한 것이므로, 최종적으로 수득되는 전고체전지의 전극에 대한 설명은 중복되는바 생략하고 구체적인 방법적 특징을 여러 구현예들을 통해 이하 상세하게 설명하였으나, 본원은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0130] 즉, 본원의 제 2 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0132] (1) 함침 단계

[0133] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 적시는 함침 단계에서, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에 상기 고체 전해질 및 상기 용매가 균일하게 분포될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 함침 단계 이후 순차적으로 수행되는 건조 단계에서, 상기 서로 다른 전극 활물질 입자 사이의 공간에서 상기 용매가 제거되고 상기 고체 전해질만 균일하게 분포된 상태로 남겨질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0134] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 함침 단계는, 상기 전극 활물질 층 내부 전면에 상기 고체 전해질 용액을 균

일하게 분포시킬 수 있는 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 합침 단계는, 딥 코팅 (dip coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 스핀 코팅 (spin coating), 또는 이들의 조합된 방법으로 약 1 분 내지 약 30 분 동안 수행될 수 있으며, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0135] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질 용액의 총량 (100 중량%)에서 상기 고체 전해질은 약 5 중량% 내지 약 30 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 이와 같은 고체 전해질의 함량 범위를 충족할 경우, 상기 고체 전해질 용액이 상기 전극 활물질 층 내부 전면에서 균일하게 분포되기에 적절한 점도가 형성될 수 있으며, 최종적으로 수득되는 전극 내 고체 전해질의 함량도 적정 범위에서 형성될 수 있다는 이점이 있을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0136] 예를 들어, 상기 용매는 알코올계 용매 ($C_nH_{2n+1}OH$, $1 \leq n \leq 20$)일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0138] (2) 건조 단계

[0139] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 전극 활물질 층을 건조하는 건조 단계는, 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 자연 건조하는 단계, 및 열처리 단계를 순차적으로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0140] 예를 들어, 상기 고체 전해질 용액으로 적셔진 상기 전극 활물질 층을 자연 건조하는 단계는, 약 3 시간 내지 약 5 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0141] 예를 들어, 상기 열처리 단계는 약 150℃ 내지 약 450℃의 온도 범위에서, 약 6 시간 내지 약 10 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0143] (3) 전극 활물질 층의 제조 공정

[0144] 예를 들어, 본원의 일 구현예에 따른 전고체전지의 전극 제조 방법은, 상기 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 활물질 층을 적시는 합침 단계 이전에, 상기 전극 활물질 층을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0145] 예를 들어, 상기 전극 활물질 층을 제조하는 단계는 통상적으로 당업계에 알려진 슬러리 공정으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로, 통상의 용매 내에서 상기 전극 활물질 입자, 바인더, 및 선택적으로 도전재를 혼합하여 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리의 용매를 제거하여 고화시킴으로써 상기 전극 활물질 층을 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, 상기 용매로는 통상의 용매인 NMP, 물 등이 사용할 수 있고, PVDF, PAA 등의 범용 바인더가 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0147] 3. 전고체전지

[0148] 본원의 제 3 측면은, 양극; 고체 전해질; 및 음극을 포함하되, 전술한 본원의 제 1 측면에 따른 전고체전지의 전극이 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나 이상의 전극이 되는, 전고체전지를 제공한다.

[0149] 본원의 제 3 측면에서는 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다하더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0150] 구체적으로, 상기 전고체전지는, 전술한 본원의 제 1 측면에 따른 전고체전지의 전극이 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나 이상의 전극이 됨으로써 상기 전고체전지의 성능이 향상되며, 이처럼 향상된 성능이 안정적으로 유지될 수 있다는 이점을 보유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0151] 상기 전고체전지에서 상기 양극 및 상기 음극 사이에 적용되는 상기 고체 전해질은 상기 전고체전지의 1 구성으로서, 상기 양극 또는 상기 음극 내부에 함침되어 있어 전극의 1 구성이 되는 고체 전해질과는 구별되는 것이다.

[0152] 예를 들어, 상기 전고체전지의 1 구성인 상기 고체 전해질은 상기 전극의 1 구성인 고체 전해질과 동종의 것일 수도 있으나 이종의 것일 수도 있으며, 특정 고체 전해질 종류에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고

체 전해질은 $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (여기에서, $50 < x < 90$) , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (여기에서, X는 Cl, Br, 또는 I), 또는 이들의 조합들일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0153] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고체 전해질은 상기 양극 또는 상기 음극 상에 슬러리 캐스팅 방법으로 코팅된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 슬러리 캐스팅 방법을 수행함에 있어서 상기 고체 전해질을 슬러리 형태로 만들기 위해 분산매로서 사용되는 용매는, 상기 양극 또는 상기 음극의 내부에 함침된 고체 전해질을 함침시키는 과정에서 사용되는 용매와는 이종의 것이다. 예를 들어, 상기 양극 또는 상기 음극의 내부에 함침된 고체 전해질을 함침시키는 과정에서 사용되는 용매는 알코올계 용매일 수 있는 반면, 상기 슬러리 캐스팅 방법을 수행함에 있어서 상기 고체 전해질을 슬러리 형태로 만들기 위해 분산매로서 사용되는 용매는 이와는 상이한 톨루엔, 자일렌 등의 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 슬러리 캐스팅 방법으로 상기 2 고체 전해질을 상기 양극 또는 상기 음극 상에 코팅하는 과정에서, 코팅 전 기존에 형성되어 있는 상기 양극 또는 상기 음극의 구조는 영향을 받지 않는다는 이점이 있을 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따른 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다. 반면, 종래 기술에 따라 슬러리 캐스팅 방법으로 전고체전지의 전극을 형성하고 이에 또 다시 슬러리 캐스팅 방법으로 고체 전해질을 코팅하여 전고체전지를 제조하는 경우, 두 차례의 슬러리 캐스팅 방법에서 동일 또는 유사 용매가 사용되게 되며, 이에 따라 코팅 전 기존에 형성되어 있는 전고체전지의 전극 구조가 전고체전지의 1 구성인 고체 전해질을 슬러리 캐스팅 하는 과정에서 영향을 받아 구조 변형이 야기될 수 있다는 단점이 있을 수 있으나, 종래 기술에 따른 단점은 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 본원의 일 구현예에 따라 함침 공정을 이용하여 1 차적으로 전고체전지의 전극을 형성한 뒤 이에 슬러리 공정을 이용하여 고체 전해질을 코팅함으로써 제조한 전고체전지는, 종래 기술에 따라 슬러리 공정을 이용하여 1 차적으로 전고체전지의 전극을 형성한 뒤 이에 재차 슬러리 공정을 이용하여 고체 전해질을 코팅함으로써 제조한 전고체전지에 비해 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 것일 수 있으며, 본원의 일 구현예에 따른 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0154] 예를 들어, 상기 전고체전지의 1 구성인 상기 고체 전해질의 층은 고체 전해질 외에 바인더를 추가 포함하는 것일 수 있으며, 이때 고체 전해질 : 바인더의 중량비는 약 80:20 내지 약 99:1일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전고체전지의 1 구성인 상기 고체 전해질의 층은 전기전도도를 가지면 안 된다는 점에서 도전재는 추가 포함하지 않는 것일 수 있다.

[0155] 예를 들어, 상기 전고체전지의 1 구성인 상기 고체 전해질의 층의 두께는 약 $20\ \mu\text{m}$ 내지 약 $200\ \mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0156] 예를 들어, 상기 전고체전지의 1 구성인 상기 고체 전해질의 층에서 상기 고체 전해질의 함량은 약 $3\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 약 $20\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0158] 이하 본원의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본원의 바람직한 실시예의 예시들일뿐이며 본원은 하기 실시예들에 제한되지 않을 수 있다.

[0159]

[0160] 실시예 1

[0161] (1) 전극 제조

[0162] (고체 전해질 용액 제조) 고체 전해질로서는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질을 사용하였다. 이를 용매인 에탄올에 용해시켜 고체 전해질 용액을 제조하였고, 이때 상기 고체 전해질 용액의 농도는 약 10 중량% 내외가 되도록 하였다.

[0163] (통상의 양극 제조) 전극 활물질로서는 직경이 약 $10\ \mu\text{m}$ 인 LiCoO_2 입자를 사용하였고, PVDF를 바인더로서 사용하였으며, 카본 블랙을 도전재로서 사용하였고, NMP를 분산매로서 사용하여 통상의 양극을 제조하였다. 구체적으로, 전극 활물질 : 바인더 : 도전재의 중량비가 약 97:1:2가 되도록 하여 상기 분산매 내에서 혼합함으로써 약 $50\ \mu\text{m}$ 두께의 양극을 수득하였다.

[0164] (통상의 음극 제조) 전극 활물질로서는 직경이 약 $9\ \mu\text{m}$ 인 천연 흑연 (natural graphite) 입자를 사용하였고, PVDF를 바인더로서 사용하였고, NMP를 분산매로서 사용하여 통상의 음극을 제조하였다. 구체적으로, 전극 활물질 : 바인더의 중량비를 약 95:5로 하여 상기 분산매 내에서 혼합함으로써, 약 $50\ \mu\text{m}$ 두께의 음극을 수득하였

다.

[0165] (통상의 전극 내 고체 전해질 용액 함침) 상기 제조된 통상의 양극 및 통상의 음극을 각각 상기 고체 전해질 용액에 함침시켰다. 이때 사용된 방법은 딥 코팅(dip coating) 방법이었다. 구체적으로, 상기 제조된 통상의 양극 및 통상의 음극 각각을 상기 고체 전해질 용액에 담가 약 10 분간 유지하였다. 그 다음, 상기 고체 전해질 용액에 담겨있던 상기 통상의 양극 및 통상의 음극 각각을 꺼내어 상온에 약 5 시간 동안 방치함으로써 용매를 제거하였고(자연 건조), 180에서 열처리 하였다. 상기 열처리가 끝난 각 샘플들을 약 370 MPa로 냉각 압착함으로써, 실시예 1의 양극 및 음극을 수득하였다.

[0166] (2) 전고체전지의 제조

[0167] (실시예 1의 양극을 적용한 half-cell) 양 전극 사이에 위치되는 고체 전해질로서는 Li_3PS_4 를 사용하였고, 상대전극으로서는 $\text{Li}_{0.5}\text{In}$ 을 사용하였다. 구체적으로, f 13 mm인 원통형 틀에 실시예 1의 양극 약 6 mg, 상기 고체 전해질 약 150 mg, 및 상기 상대전극 약 50 mg을 순서대로 적층하였고, 약 370 MPa의 압력으로 압착함으로써 최종적으로 전고체전지를 수득하였다.

[0168] (실시예 1의 음극을 적용한 half-cell) 양 전극 사이에 위치되는 고체 전해질로서는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 을 사용하였고, 상대전극으로서는 $\text{Li}_{0.5}\text{In}$ 을 사용하였다. 구체적으로, f 13 mm인 원통형 틀에 상기 상대전극 약 50 mg, 상기 고체 전해질 약 150 mg, 및 실시예 1의 음극 약 4 mg을 순서대로 적층하였고, 약 370 MPa의 압력으로 압착함으로써 최종적으로 전고체전지를 수득하였다.

[0169] (실시예 1의 양극 및 음극을 모두 적용한 full-cell) 양 전극 사이에 위치되는 고체 전해질로서는 Li_3PS_4 를 사용하였다. 구체적으로, f 13 mm인 원통형 틀에 실시예 1의 양극 약 6 mg, 상기 고체 전해질 약 150 mg, 및 실시예 1의 음극 약 4 mg을 순서대로 적층하였고, 약 370 MPa의 압력으로 압착함으로써 최종적으로 전고체전지를 수득하였다.

[0171] 실시예 2

[0172] 실시예 2에서는 실시예 1과 동일한 과정으로 전고체전지의 전극들 및 전고체전지를 제조하되, 상기 전극 제조시 사용되는 고체 전해질 및 용매의 종류만 달리하였다. 구체적으로, $\text{xLiI-xLi}_4\text{SnS}_4$ 조성을 가지는 고체 전해질의 일종인 $_{0.35}\text{LiI}_{-0.65}\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 를 고체 전해질로서 사용하였으며, 이를 용매인 메탄올에 용해시켜 고체 전해질 용액을 만든 뒤, 상기 고체 전해질 용액을 전극 함침 용액으로서 사용하여 실시예 1과 동일한 과정으로 전극을 제조하였고, 이를 포함하는 전고체전지를 제조하였다.

[0174] 실시예 3

[0175] 실시예 3에서는, 실시예 1에서 제조된 양극 상에 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체 전해질을 슬러리 캐스팅 방법으로 코팅함으로써 이들이 각각 실시예 3의 전고체전지의 양극 및 고체 전해질 층이 되도록 하였다. 상기 슬러리 캐스팅 과정에서 분산매로서 사용된 용매는 자일렌이었다. 실시예 3의 전고체전지의 음극으로는 본원의 함침법을 이용하지 않고 종래 기술에 따라 슬러리 공정을 이용하여 제조한 음극을 사용함으로써, 후술된 평가에 10에서 본원의 함침법을 이용하여 제조된 전고체전지의 양극과 종래 기술에 따라 슬러리 공정을 이용하여 제조된 전고체전지의 양극의 효과가 명확하게 비교될 수 있도록 하였다.

[0177] 비교예 1

[0178] (1) 전극 제조

[0179] (고체 전해질 용액 및 통상의 양극 제조) 실시예 1과 동일한 과정에 따라 고체 전해질 용액 및 통상의 양극을 제조하였다.

[0180] (통상의 양극 충방전 후 분리) 액체 전해질을 사용한 코인셀에 상기 통상의 양극을 적용하여 3 회 충방전한 후, 분리하였다. 구체적으로, 상기 액체 전해질로서는 EC/EMC/DMC (3:4:3 부피비)에 용해된 1M LiPF_6 를

사용하였고, 상대전극으로서는 리튬메탈을 사용하였으며, 상기 통상의 양극을 적용하여, 통상의 방법으로 리튬 이온 전지 (half-coin cell)를 제조하였다. 이후, 상기 리튬 이온 전지를 약 3.0 V 내지 약 4.3 V의 전압 범위에서 약 0.1C 0.14 mA/cm²의 전류로 3 회 충방전 하고 분리하였다.

[0181] (고체 전해질 용액 함침) 상기 충방전 및 분리된 양극을 상기 고체 전해질 용액에 함침시켰다. 이때 사용된 방법은 딥 코팅 (dip coating) 방법이었다. 구체적으로, 상기 충방전된 양극을 상기 고체 전해질 용액에 담가 약 10 분간 유지하였다. 그 다음, 상기 고체 전해질 용액에 담겨있던 상기 충방전된 양극을 꺼내어 상온에 약 5 시간 동안 방치함으로써 용매를 제거하였고 (자연 건조), 180에서 열처리 하였다. 상기 열처리가 끝난 샘플을 약 370 MPa로 냉각 압착함으로써, 비교예 1의 양극을 수득하였다.

[0182] (2) 전고체전지의 제조

[0183] (비교예 1의 양극을 적용한 half-cell) 양 전극 사이에 위치되는 고체 전해질로는 Li₃PS₄를 사용하였고, 상대전극으로서는 Li_{0.5}In을 사용하였다. 구체적으로, f 13 mm인 원통형 틀에 비교예 1의 양극 약 6 mg, 상기 고체 전해질 약 150 mg, 및 상기 상대전극 약 50 mg을 순서대로 적층하였고, 약 370 MPa의 압력으로 압착함으로써 최종적으로 비교예 1의 전고체전지를 수득하였다.

[0185] 비교예 2

[0186] 비교예 2에서는, 본원의 함침법을 이용하지 않고 종래 기술에 따라 슬러리 공정만을 이용함으로써 전고체전지의 양극 및 이를 포함하는 전고체전지를 제조하였다.

[0187] 구체적으로, 전극 활물질로서는 직경이 약 10 μm인 LiCoO₂ 입자를 사용하였고, 고체 전해질로서는 Li₆PS₅Cl을 사용하였으며, PVDF를 바인더로서 사용하였고, 카본 블랙을 도전재로서 사용하였으며, 자일렌을 분산매로서 사용하여 전고체전지 양극을 제조하였다. 상기 전극 활물질 : 고체 전해질 : 바인더 : 도전재의 중량비가 약 86.3: 11.0: 0.9: 1.8가 되도록 하여, 상기 분산매 내에서 혼합함으로써, 약 70 μm 두께의 전고체전지의 양극을 수득하였다.

[0188] 이후, 상기 양극 상에 고체 전해질인 Li₆PS₅Cl을 슬러리 캐스팅 방법으로 추가 코팅함으로써 비교예 2의 전고체 전지에 포함되는 고체 전해질 층이 되도록 하였다. 이때 분산매로서 사용된 용매 역시 자일렌이었다. 비교예 2의 전고체전지의 음극으로는 실시예 3의 음극과 동일한 음극을 사용함으로써, 후술된 평가에 10에서 본원의 함침법을 이용하여 실시예 3에서 제조된 전고체전지의 양극과 종래 기술에 따라 슬러리 공정을 이용하여 비교예 2에서 제조된 전고체전지의 양극의 효과가 명확하게 비교될 수 있도록 하였다.

[0190] 평가예 1 (고체 전해질의 습식 처리 전후 특성 평가)

[0191] 본원의 평가예 1에서는, 고체 전해질의 습식 처리 전후의 특성을 평가하기 위하여, 하기와 같이 제조된 BM-LPSCl 및 sol-LPSCl에 대해 XRD 데이터 및 라만 시프트 데이터를 수득 및 분석하였다 (도 3a 및 도 3b 참조). BM-LPSCl은 실시예 1에서 원재료로서 사용된 고체 전해질에 대응되며 (습식 처리 전), sol-LPSCl은 실시예 1에서 최종적으로 수득되는 전고체전지의 전극에 포함된 고체 전해질에 대응된다 (습식 처리 후).

[0192] BM-LPSCl : Li₂S, P₂S₅, 및 LiCl을 볼밀링 (ball milling)함으로써 합성한 Li₆PS₅Cl 고체 전해질.

[0193] sol-LPSCl : BM-LPSCl을 용매인 에탄올에 용해시키고, 상온에서 상기 용매를 제거한 후, 180°C에서 진공 열처리 한 샘플.

[0194] 도 3a의 XRD 데이터에서는, BM-LPSCl 및 sol-LPSCl 모두 결정성 LPSCl의 특징을 나타내었다. 이는, 습식 처리 후 열처리 과정에서 LPSCl의 결정성이 회복됨을 의미하는 결과였다. 다만, 도 3b의 라만 시프트 데이터에서는, BM-LPSCl과 달리 sol-LPSCl의 피크가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 용매 노출에 따른 영향으로 추정되었다.

[0196] 평가예 2 (고체 전해질 용액 함침 전의 통상의 전극 및 본원의 실시예 1에 따라 최종적으로 수득된 전극의 특성

비교 평가)

[0197] 본원의 평가에 2에서는, 고체 전해질 용액에 함침시키기 전 상태인 통상의 양극 및 음극, 및 실시예 1에 따라 최종적으로 수득된 양극 및 음극의 특성을 비교 평가하기 위하여, XRD 데이터 및 라만 시프트 데이터를 수득 및 분석하였다 (도 4a 및 도 4b 참조). 도 4a 및 도 4b에서, 양극 관련 데이터는 LCO (함침 전) 및 LPSC1-LCO (함침 및 열처리 후)로서 표시하였고, 음극 관련 데이터는 NG (함침 전) 및 LPSC1-NG (함침 및 열처리 후)로서 표시하였다.

[0198] 도 4a의 XRD 데이터에서, 고체 전해질 함침 및 열처리 후에도 양극 및 음극의 구조가 잘 유지되고 있는 것이 확인되었다. 또한, 도 4b의 라만 시프트 데이터에서, 고체 전해질 함침 및 열처리 후 양극 또는 음극 및 고체 전해질의 라만 피크가 관찰되었으며, 이로써 부반응 없이 고체 전해질이 의도한대로 함침되었음이 확인되었다.

평가예 3 (실시예 1의 전고체전지의 전극의 단면 분석)

[0201] 본원의 평가에 3에서는, 실시예 1에서 최종적으로 수득된 양극 및 음극을 각각 CP (Cross-section Polisher) 장비를 이용하여 절단하였으며, 각 절단면들에 대한 SEM 이미지들을 참조하여 동일 스케일에서의 원소 분포를 평가하였다. 구체적으로, 도 5a 및 도 5b는 양극에 관한 SEM 이미지들이며, 도 5c 및 도 5d는 음극에 관한 SEM 이미지들이다.

[0202] 도 5a 내지 도 5d로부터, 실시예 1에서 최종적으로 수득된 양극 및 음극은 공통적으로, 전극 내부의 전면에서, 고체 전해질이 전극 활물질 입자 사이의 공간에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 실시예 1에서 최종적으로 수득된 양극 및 음극에서, 전극 활물질 층 내부 활물질 입자의 표면을 고체 전해질이 연속적으로 코팅하는 형태가 관찰되었다.

[0203] 또한, 양극의 경우, 상기 고체 전해질 함침 전에는 양극 전체 부피 (100%) 중 약 50 부피%의 기공이 포함되어 있었던 반면, 상기 고체 전해질 함침 후에는 양극 전체 부피 (100%) 중 약 15 부피%의 기공이 포함된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 음극의 경우, 상기 고체 전해질 함침 전에는 음극 전체 부피 (100%) 중 약 50 부피%의 기공이 포함되어 있었던 반면, 상기 고체 전해질 함침 후에는 음극 전체 부피 (100%) 중 약 10 부피%의 기공이 포함된 것을 확인할 수 있었다. 참고로, 상기 기공의 함량, 즉, 기공률은 전극의 구성 비율 및 구성 요소들의 이론 밀도를 통해서 상기 전극의 이론 부피를 계산하고, 이를 실제 부피와 대비하여 그 차이를 상기 기공률로 표기하는 방식으로 수득되었다.

평가예 4 (실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성 평가)

[0206] (1) 도 6a 분석

[0207] 본원의 평가에 4에서는, 실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 3.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압 및 약 0.1C (0.14 mA/cm²)의 전류 조건으로 2 회 충방전을 수행하여 전압 특성을 평가하였으며, 이에 관한 데이터를 도 6a에 나타내었다. 도 6a를 통해, 고체 전해질이 함침되지 않은 통상의 양극을 적용한 경우 (half-cell; 전술한 "실시예 1 - (1) 전극의 제조 - (통상의 양극 제조)" 항목 참조)에 비해 실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에서 전기화학적 성능이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0208] (2) 도 6b 분석

[0209] 본원의 평가에 4에서는, 본원의 실시예 1에 따라 양극 제조 시 활물질 : 바인더 : 도전체의 중량비를 약 97:1:2로 하였을 뿐만 아니라, 상기 중량비를 약 98:1:1 및 약 96:2:2로 변경하여 추가적으로 양극들을 제조하고 이를 포함하는 전고체전지 (half-cell)들을 제조하였다. 상기 전고체전지들에 대해, 약 3.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압 조건에서, 약 0.14 mA/cm²의 전류로 2 회 충방전, 약 0.28 mA/cm²의 전류로 5 회 충방전, 약 0.70 mA/cm²의 전류로 5 회 충방전, 약 1.4 mA/cm²의 전류로 5 회 충방전, 이후 약 0.28 mA/cm²의 전류로 계속 충방전하여, 총 30 회의 충방전 사이클을 진행하여 전압 특성을 비교 평가하였으며, 이에 관한 데이터를 도 6b에 나타내었다. 도 6b를 통해, 전극 구성에 따른 성능 차이를 확인할 수 있었다. 구체적으로, 바인더 비율을 최소화 함으로써 바인더가 이온 전달 경로를 막는 악영향을 감소시킬 수 있었으며, 도전체 비율을 증가시킴으로써 원활한 전자 전달 경로를 확보할 수 있었다.

- [0210] (3) 도 6c 분석
- [0211] 본원의 평가에 4에서는, 실시예 1에 따르되 양극 제조 시 활물질 : 바인더 : 도전제의 중량비를 약 98:1:1로 변경한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 3.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압에서, 약 0.14 mA/cm^2 의 전류로 2 회 충방전한 후 약 0.28 mA/cm^2 의 전류로 충방전을 지속하는 조건으로 총 50 회의 충방전 사이클을 진행하였으며, 이에 관한 데이터를 도 6c에 나타내었다. 도 6c를 통해, 총 50 회의 충방전 사이클 후에도 용량이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0213] **평가예 5 (실시예 1의 음극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성 평가)**
- [0214] (1) 도 7a 분석
- [0215] 본원의 평가에 5에서는, 실시예 1의 음극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 0.005 V 내지 약 2.0 V 범위의 전압 및 약 0.14 mA/cm^2 의 전류 조건으로 2 회 충방전을 수행하여 전압 특성을 평가하였으며, 이에 관한 데이터를 도 7a에 나타내었다. 도 7a를 통해 이론용량 (약 360 mAh/g)에 가까운 약 340 mAh/g의 높은 용량이 확인되었으며, 이를 통해 본원의 실시예 1에 따른 고체 전해질 함침 후에 원활한 이온전달 경로가 확보된 것을 확인할 수 있었다.
- [0216] (2) 도 7b 분석
- [0217] 본원의 평가에 5에서는, 실시예 1의 음극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 0.005 V 내지 약 2.0 V 범위의 전압 조건에서, 약 0.14 mA/cm^2 의 전류로 2 회 충방전, 약 0.28 mA/cm^2 의 전류로 5 회 충방전, 약 0.70 mA/cm^2 의 전류로 5 회 충방전, 약 1.4 mA/cm^2 의 전류로 5 회 충방전, 이후 약 0.28 mA/cm^2 의 전류로 계속 충방전하여, 총 30 회의 충방전 사이클을 진행하여 전압 특성을 평가하였으며, 이에 관한 데이터를 도 7b에 나타내었다. 도 7b에서, 전류에 따른 용량을 확인할 수 있었다.
- [0219] **평가예 6 (실시예 1의 양극 및 음극을 적용한 전고체전지 (full-cell)의 전기화학적 특성 평가)**
- [0220] 본원의 평가에 6에서는, 실시예 1의 양극 및 음극을 적용한 전고체전지 (full-cell)에 대해, 약 2.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압에서, 약 0.14 mA/cm^2 의 전류로 2 회 충방전 하여 이에 관한 데이터를 도 8에 나타내었으며, 이후 약 0.28 mA/cm^2 의 전류로 충방전을 지속하여 이에 관한 데이터를 도 8의 삽도로서 나타내었다. 도 8을 통해, 실시예 1의 양극 및 음극을 모두 적용한 전고체전지 (full-cell)에서도 높은 가역 용량과 안정적인 수명 특성이 확인되었다.
- [0222] **평가예 7 (실시예 2의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)의 전기화학적 특성 평가)**
- [0223] 본원의 평가에 7에서는, 실시예 2의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 3.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압 및 약 0.14 mA/cm^2 의 전류 조건으로 2 회 충방전을 수행하여 전압 특성을 평가하였으며, 이에 관한 데이터를 도 9에 나타내었다. 도 9를 통해, 본원의 구현예들은 특정한 종류의 고체 전해질에 제한되는 것이 아니며, 액상 공정이 가능한 다양한 고체 전해질들을 적용할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0225] **평가예 8 (실시예 1의 양극 및 비교예 1의 양극의 저항 특성 비교 평가)**
- [0226] 본원의 평가에 8에서는, 실시예 1의 양극 및 비교예 1의 양극에 대해 임피던스 분석을 수행하였으며, 그 결과 도 10에 나타내었다. 도 10에서는, 실시예 1에 비해, 비교예 1의 반원 크기가 약 3 배 가까이 큰 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 임피던스 분석 그래프의 반원 크기는 저항 크기에 상응하기 때문에, 도 10의 데이터는 실시예 1에 비해 비교예 1의 양극 저항이 약 3 배 가까이 큰 것을 나타내는 것이었다.
- [0227] 이처럼 비교예 1의 양극 저항이 큰 것은, 이미 충방전된 양극을 전고체전지에 적용하였기 때문이었다. 구체적으로, 양극의 충방전 과정에서 양극 내 활물질의 표면에 피막이 형성되며, 상기 피막은 고체 전해질과 활물질

사이의 직접적인 접촉을 막기 때문에 저항이 더 크게 나타날 수 밖에 없다.

[0228] 그러나, 실시예 1의 양극은 충방전되지 않은 양극을 전고체전지에 적용한 것으로서 실시예 1의 양극 내 활물질에는 상기 피막이 존재하지 않으며, 이에 따라 고체 전해질과의 전극 활물질 사이의 직접 접촉이 가능해져, 도 10과 같은 낮은 저항의 결과가 도출되었다. 물론, 실시예 1의 경우에도 전고체전지를 구동하여 사이클을 거듭할수록 양극 활물질 표면에 피막이 형성되는 것은 불가피할 것이나, 이미 처음부터 양극 활물질 표면에 피막이 형성되어 있는 양극을 사용하는 비교예 1의 전고체전지에 비해서는 전기화학적 특성이 우수할 것으로 추정되었다.

[0230] 평가예 9 (실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell) 및 비교예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대한 전기화학적 특성 비교 평가)

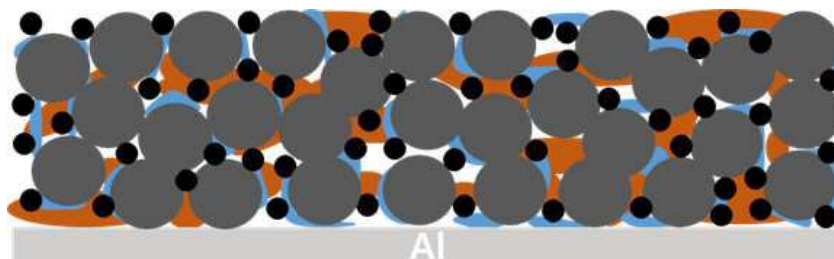
[0231] 본원의 평가예 9에서는, 실시예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell) 및 비교예 1의 양극을 적용한 전고체전지 (half-cell)에 대해, 약 3.0 V 내지 약 4.3 V 범위의 전압 및 약 0.14 mA/cm^2 의 전류 조건으로 2 회 충방전을 수행하여 전압 특성을 비교하였으며, 이에 관한 데이터를 도 11에 나타내었다. 도 11에 따르면, 이미 충방전된 양극을 전고체전지에 적용한 것인 비교예 1의 경우, 충방전되지 않은 양극을 전고체전지에 적용한 것인 실시예 1 대비, 초기 충방전 특성이 저조함을 확인할 수 있었다.

[0233] 평가예 10 (실시예 3의 전고체전지 및 비교예 2의 전고체전지에 대한 전기화학적 특성 비교 평가)

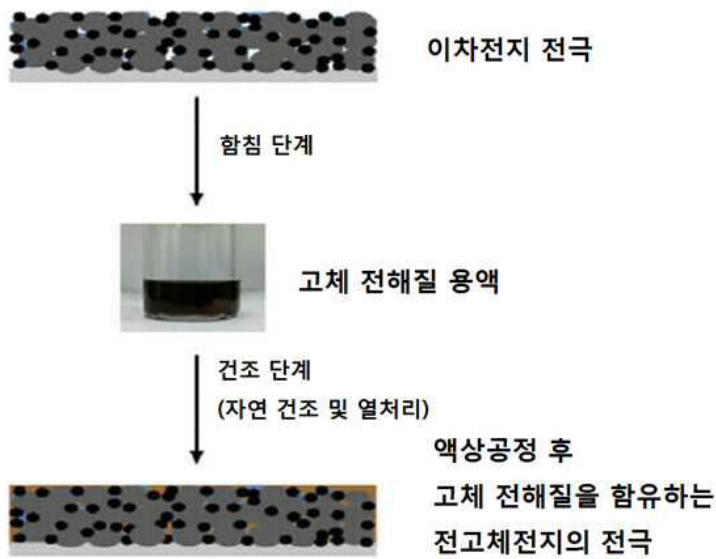
[0234] 본원의 평가예 10에서는, 실시예 3의 전고체전지 및 비교예 2의 전고체전지에 대해, 약 2.5 V 내지 약 4.2 V 범위의 전압 및 약 0.14 mA/cm^2 의 전류 조건으로 2 회 충방전을 수행하여 전압 특성을 비교하였으며, 이에 관한 데이터를 도 12에 나타내었다. 도 12를 통해, 본원의 일 구현예에 따라 합침법으로 전고체전지의 양극을 형성하고 고체 전해질을 슬러리 캐스팅 함으로써 제조한 실시예 3의 전고체전지의 경우, 종래 기술에 따라 슬러리 공정으로 전고체전지의 양극을 형성하고 고체 전해질을 슬러리 캐스팅 함으로써 제조한 비교예 2의 전고체전지에 비해 우수한 전기화학적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

도면

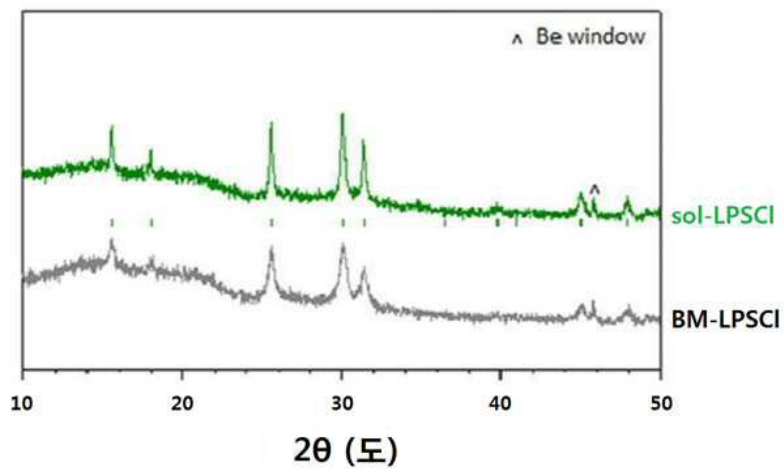
도면1



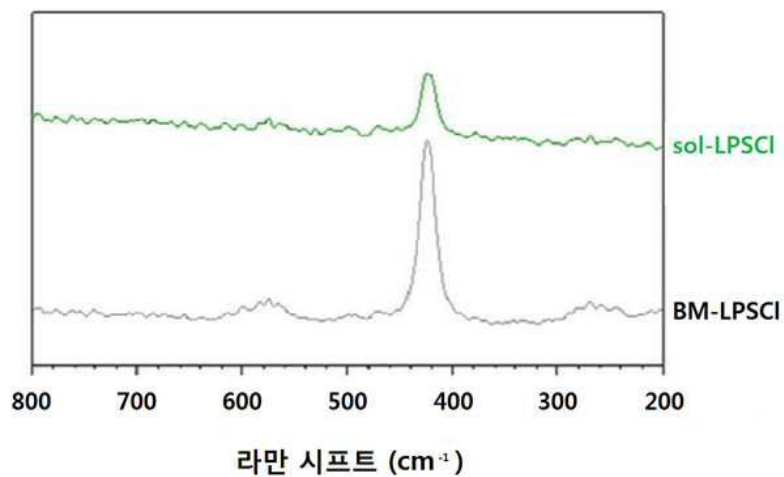
도면2



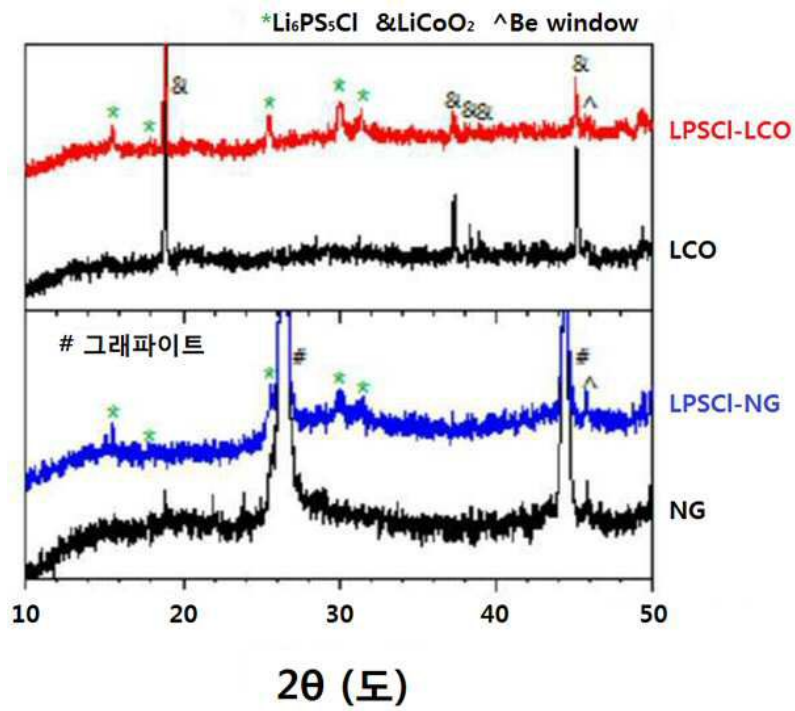
도면3a



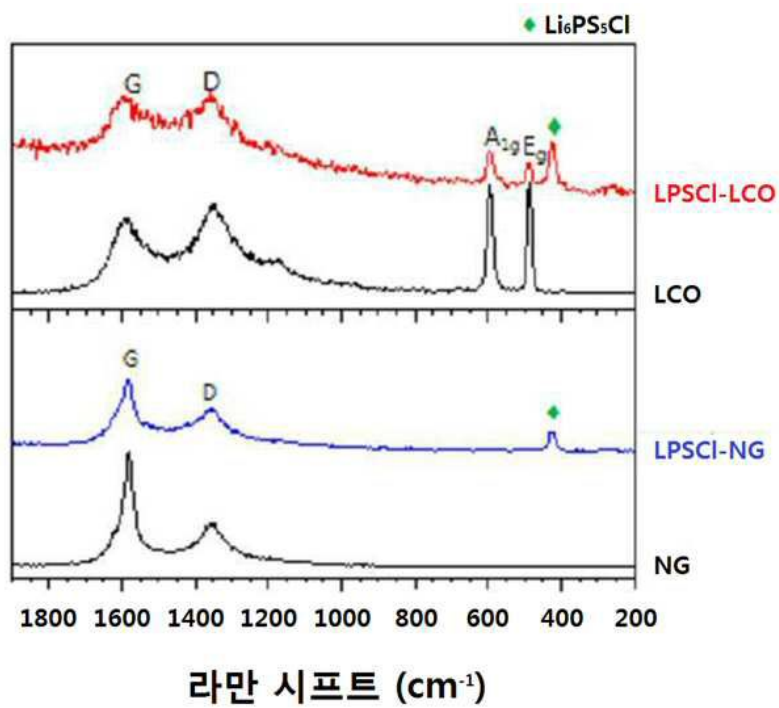
도면3b



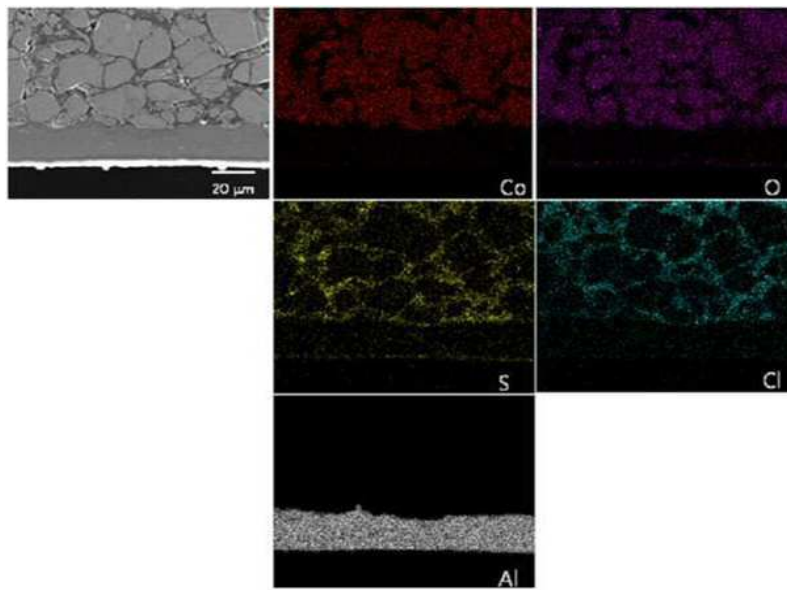
도면4a



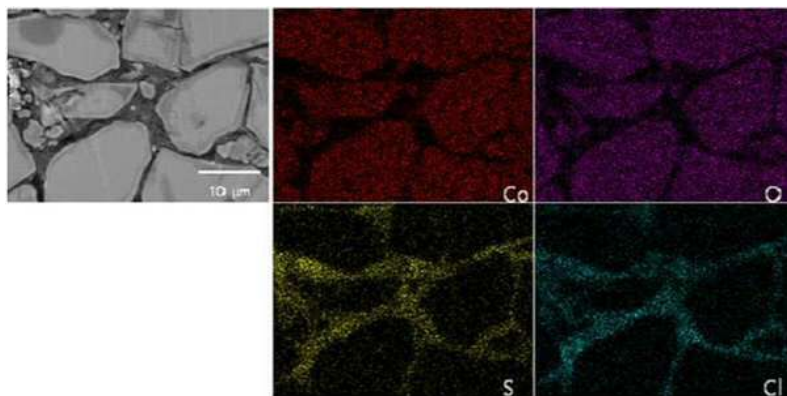
도면4b



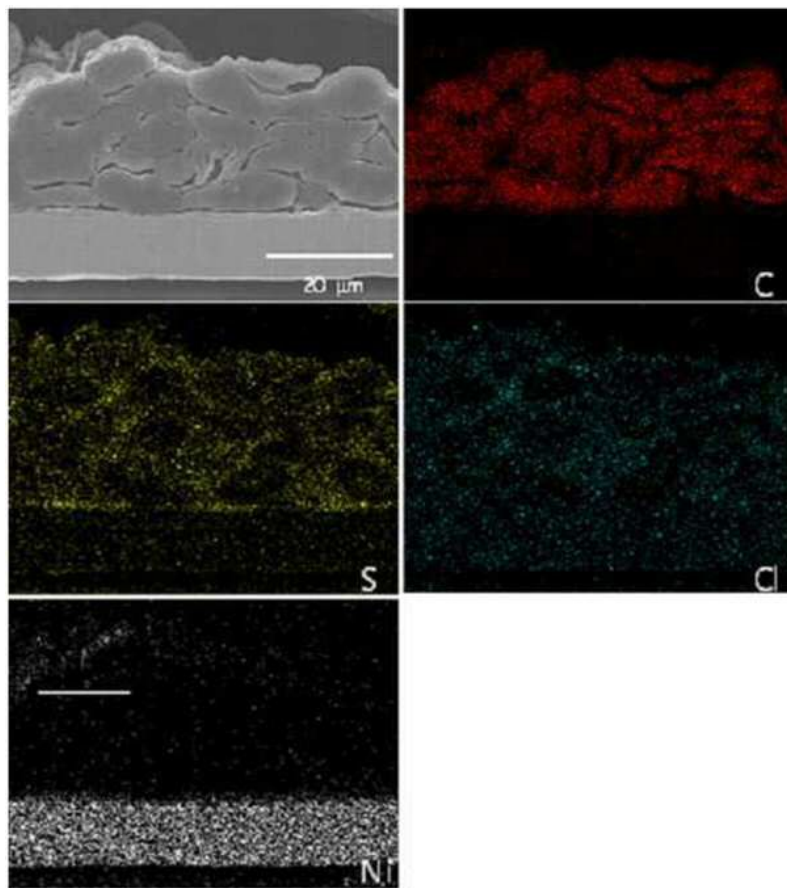
도면5a



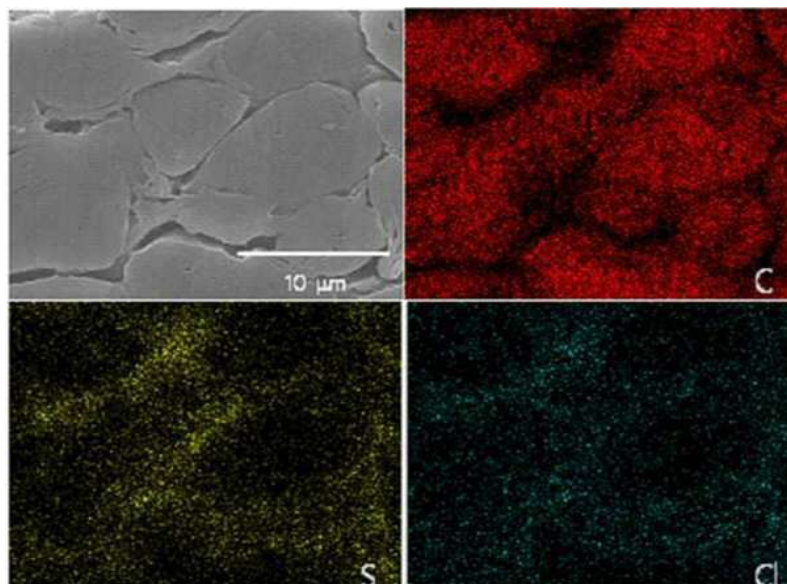
도면5b



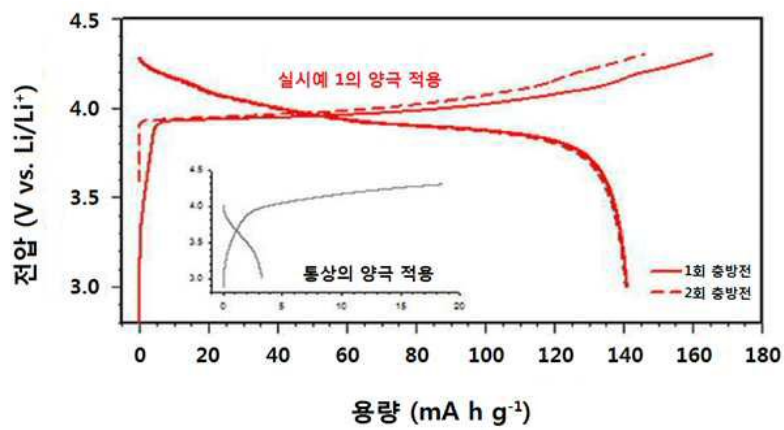
도면5c



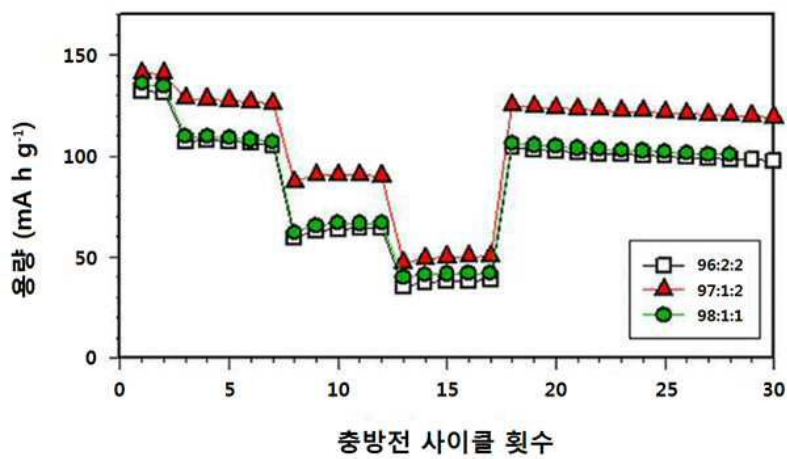
도면5d



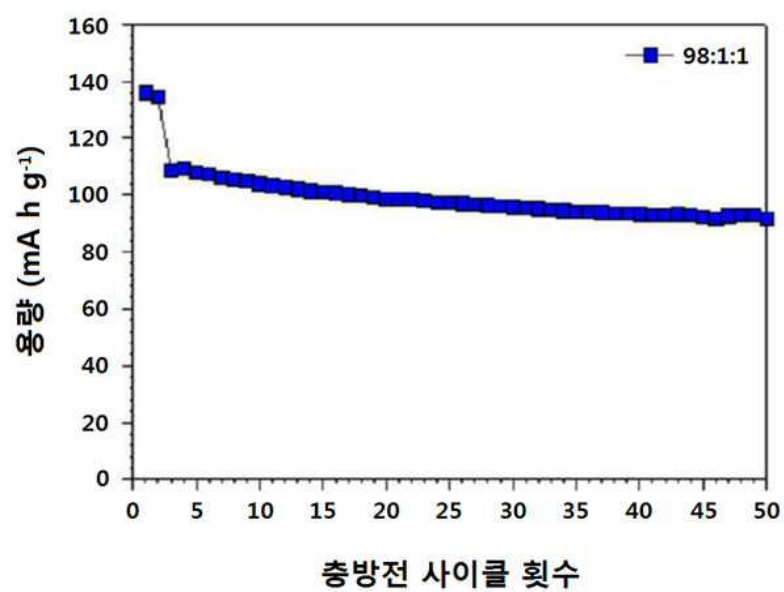
도면6a



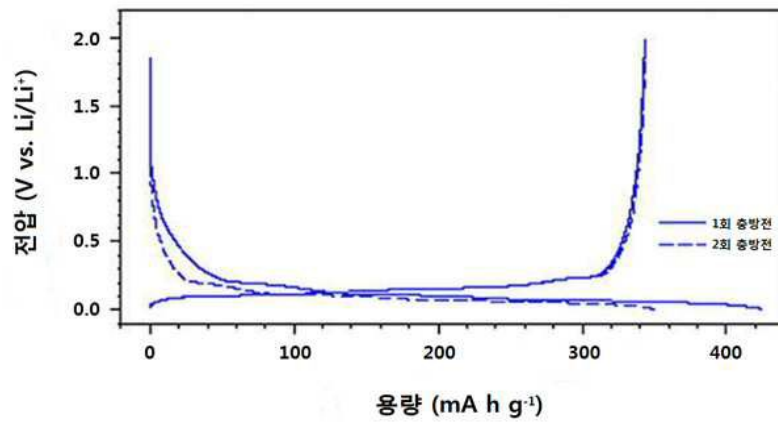
도면6b



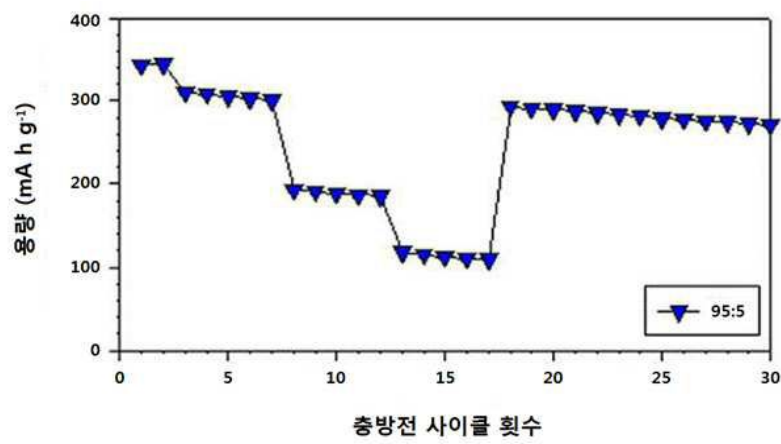
도면6c



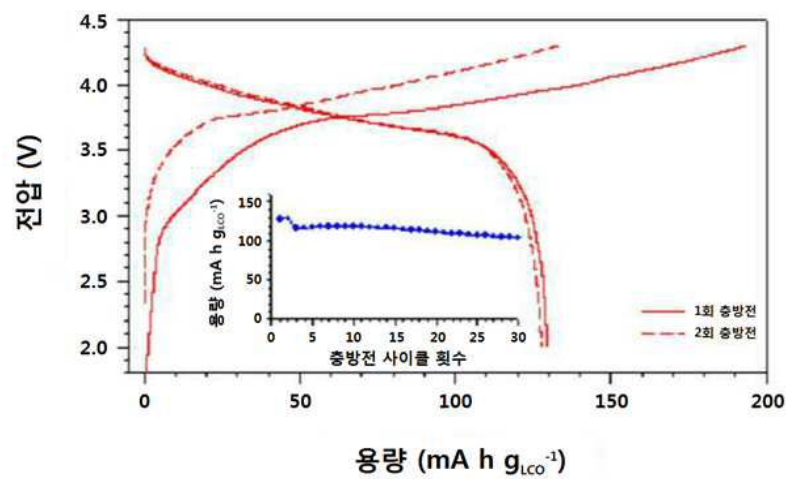
도면7a



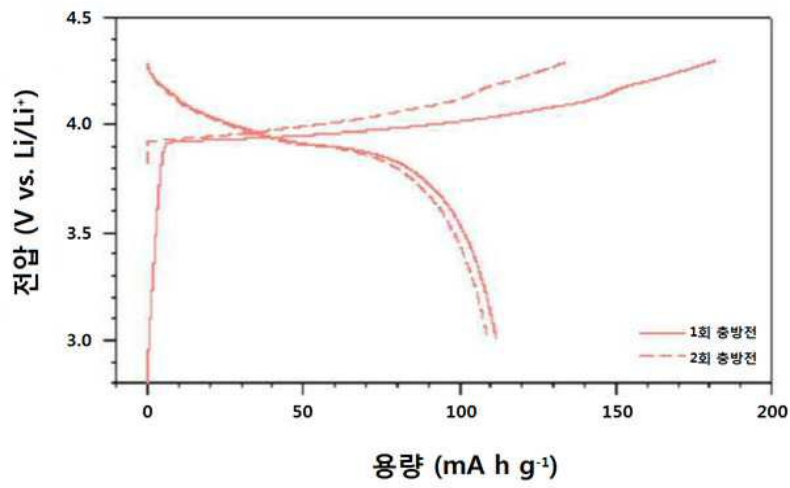
도면7b



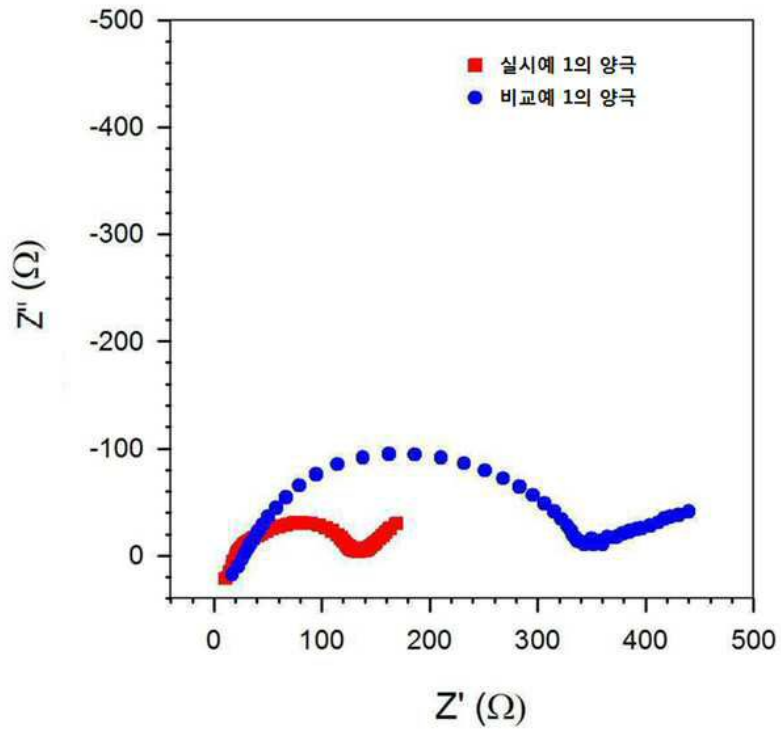
도면8



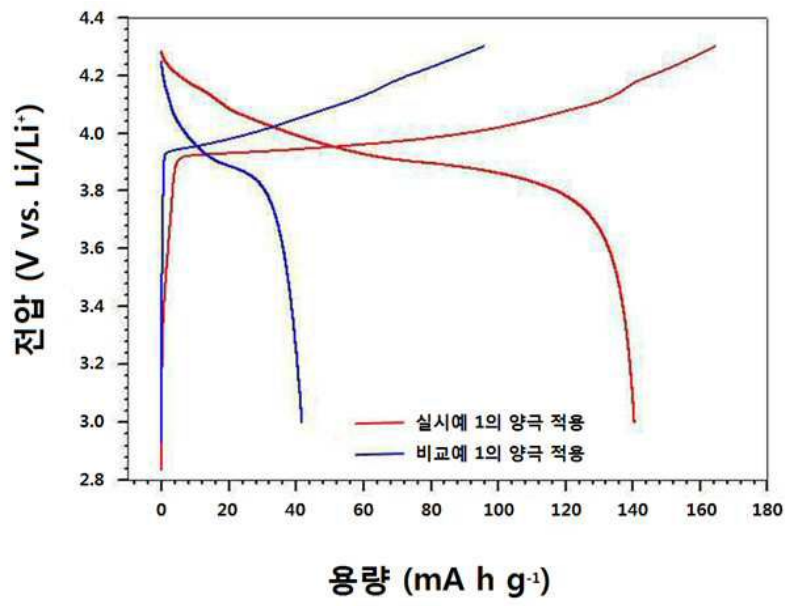
도면9



도면10



도면11



도면12

