



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068500
(43) 공개일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0141284
(22) 출원일자 2024년10월16일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020230154636 2023년11월09일 대한민국(KR)

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

전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요약

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

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

권혜진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원

송민상

대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원

강소라

대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원

유민재

경상북도 안동시 송현길 23, 105동 1506호 (송현동, 안동송현이안)

정재우

경기도 용인시 수지구 풍덕천로 33, 613동 703호 (풍덕천동, 신정마을6단지아파트)

명세서

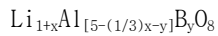
청구범위

청구항 1

리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

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

[화학식 1]



상기 x는 $0 \leq x \leq 1.2$ 이고,

상기 y는 $0 < y \leq 0.3$ 이고,

$(1/3)x+y$ 는 $0 < (1/3)x+y < 5$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 y는 $0.05 < y \leq 0.2$ 인, 전고체 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제1항에 있어서,

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

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 이온 전도도는 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 이상인, 전고체 전지용 양극 활물질.

청구항 6

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

(2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및

(3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함하는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬 전구체, 알루미늄 전구체 및 보론 전구체는 1:4.95:0.05 내지 1.09:4.67:0.3의 몰비로 혼합되는 것인, 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

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

청구항 9

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

청구항 10

제9항의 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

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

청구항 12

제11항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2023년 11월 9일자 한국 특허출원 제10-2023-0154636호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[0002] 본 발명은 전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전고체 전지용 양극 및 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 리튬 이차전지는 IT 모바일 기기를 비롯한 휴대용 기기의 전원으로 폭넓게 사용되고 있으며, 최근에는 소형 리튬 이차전지에서 중대형 이차전지로 시장이 본격적으로 성장하고 있다. 특히 자동차용 전지로서의 사용이 급격

히 증가하고 있는 추세이다. 리튬 이차전지가 전기 자동차의 전원으로 사용하기 위해서는 높은 에너지밀도와 고출력 특성이 요구되며, 특히 안전성의 확보가 중요시되고 있다.

[0005] 기존 리튬 이차전지는 액체 상태의 비수계 유기 전해질을 사용하고 있으며, 이는 발화와 폭발의 위험성을 가지고 있다. 실제로 이를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 발생하고 있기 때문에 이러한 문제점을 해결하는 것이 시급하다.

[0006] 전고체 전지는 이러한 유기 전해질을 고체 전해질로 대체한 것으로 전극 및 전해질 등 전지의 구성요소가 모두 고체로 이루어진 전지로서, 수용하고 있는 고체 전해질 자체의 높은 안전성에 기인하여 발화 및 폭발의 위험성을 원천적으로 해결하는 것이 가능하다.

[0007] 전고체 리튬 이온 이차전지의 고체 전해질로 사용되고 있는 후보로는 겔 타입의 폴리머 전해질, 황화물계, 산화물계 고체 전해질 등이 있는데 그 중에서도 황화물계 고체 전해질은 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 이상의 높은 리튬 이온 전도도의 값을 보이며, 5V 이상의 넓은 전위 창을 가지고 있어 극한 환경에서도 특성의 열화가 적으며, 고에너지 밀도의 리튬 이온 이차전지 설계에도 큰 이점을 가지고 있다.

[0008] 이러한 황화물계 고체 전해질을 적용한 전고체 전지의 경우, 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질의 계면에서 발생하는 높은 계면 저항에 의해 용량이 제대로 발현되지 않는 문제점이 있다. 이러한 계면 저항의 주원인으로는 1)양극 활물질과 고체 전해질내의 리튬 이온의 화학적 포텐셜 차이로 고체 전해질 계면의 리튬 부족층이 형성되는 공간 전하층 현상, 2)양극 활물질과 고체 전해질 계면에서의 화학적 반응에 의한 계면 불순물층 형성 등이 제안되고 있다.

[0009] 상기 문제를 해결하기 위하여 양극 활물질 표면에 코팅층을 도입하는 기술이 적용되고 있으며, 코팅층의 물질로 Li-M-O(M은 B, Al, Zr, P, Ti, Nb 또는 W)의 리튬 산화물이 알려져 있다. 그러나 현재까지 알려진 코팅층 물질은 상기 문제를 해결하는데는 아직까지 부족한 상황이며, 그에 따라 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질의 계면에서 발생하는 계면 저항을 감소시킬 수 있는 코팅층 물질에 대한 개발이 더욱 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0070239호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자들은 다각적으로 연구를 수행한 결과, 양극 활물질인 리튬 금속 산화물의 표면을 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 리튬 알루미늄 보론 산화물로 코팅하면, 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

[0013] 따라서, 본 발명은 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있는 전고체 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 수명 특성이 우수한, 상기 양극을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0017] 본 발명은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0018] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질을 제공한다.

- [0019] [화학식 1]
- [0020] $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$
- [0021] 상기 x는 $0 \leq x \leq 1.2$ 이고,
- [0022] 상기 y는 $0 < y \leq 0.3$ 이고,
- [0023] $(1/3)x+y$ 는 $0 < (1/3)x+y < 5$ 이다.
- [0025] 또한, 본 발명은 (1)리튬 전구체, 알루미늄 전구체, 보론 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0026] (2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및
- [0027] (3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함하는 상기 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극 활물질, 고체 전해질, 도전제 및 바인더를 포함하는 전고체 전지용 양극을 제공한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 고체 전해질층;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질은 양극 활물질인 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 리튬 알루미늄 보론 산화물을 포함하는 코팅부를 포함함에 따라, 양극 활물질과 고체 전해질 사이에서 발생하는 부반응을 억제할 수 있어, 계면 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0034] 그에 따라, 상기 양극 활물질을 포함하는 전고체 전지는 향상된 수명 특성 및 방전 용량을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0037] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0039] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0041] 전고체 전지는 리튬 이온을 전도시키기 위하여 고체 전해질을 사용하고 있으며, 그에 따라 충·방전에 의한 리튬 이온의 이동은 고체 상태에서 진행된다. 즉, 전고체 전지는 양극과 고체 전해질의 실제 접촉 부위를 통해서만 리튬 이온의 이동이 가능하므로, 양극과 고체 전해질의 계면 저항을 최소화하면 전고체 전지의 성능을 향상

시킬 수 있다.

[0042] 그러나 양극과 고체 전해질의 실제 접촉 부위에서는 부반응이 발생하며, 그에 따라 계면 저항이 증가하는 문제가 있다.

[0043] 이에, 본 발명에서는 양극과 고체 전해질의 계면 저항을 감소시킬 수 있는 양극 활물질을 제공하고자 하였다.

[0045] 전고체 전지용 양극 활물질

[0046] 본 발명은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및

[0047] 상기 코어부의 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 전고체 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[0048] [화학식 1]

[0049] $Li_{1+x}Al_{[5-(1/3)x-y]}B_yO_8$

[0050] 상기 x는 $0 \leq x \leq 1.2$ 이고,

[0051] 상기 y는 $0 < y \leq 0.3$ 이고,

[0052] $(1/3)x+y$ 는 $0 < (1/3)x+y < 5$ 이다.

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

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

[0056] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_xM_yO_2$ ($M = Co, Mn, Ni, Al, Fe, V, Zn, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, W, Sn, Hf, Nd$ 및 Gd 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, x는 $0 < x \leq 1.5$, y는 $0 < y \leq 1$); 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ ($M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$ 또는 Ga ; $0.01 \leq x \leq 0.3$)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ ($M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 또는 Ta ; $0.01 \leq x \leq 0.1$) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; $LiCoPO_4$; 또는 $LiFePO_4$; 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

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

[0059] [화학식 1]

[0060] $Li_{1+x}Al_{[5-(1/3)x-y]}B_yO_8$

[0061] 상기 x는 $0 \leq x \leq 1.2$ 이고,

[0062] 상기 y는 $0 < y \leq 0.3$ 이고,

[0063] $(1/3)x+y$ 는 $0 < (1/3)x+y < 5$ 이다.

- [0065] 즉, 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 코팅된 형태일 수 있다. 상기 코팅은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 물리적으로 및/또는 화학적으로 코어부의 표면에 결합된 것을 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부의 표면 전체를 감싸고 있거나, 코어부의 표면에 해도형(海島形, island type) 또는 판상형(Flake)으로 분포되어 있을 수 있으며, 상기 해도형 또는 판상형으로 분포되어 있을 경우, 상호간에 소정 간격으로 이격되어 있을 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부의 표면 전체를 균일하게 덮는 형태로 분포되어 있을 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 코어부 표면 전체에 균일하게 코팅되어 있으면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 코팅층이 양극 활물질과 고체 전해질의 직접적인 접촉을 막아주어 리튬 이온의 화학적 포텐셜 차이에 따른 계면 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 동시에 리튬의 농도가 증가하여 리튬 이온의 이동 통로를 확보할 수 있어 고체 전해질과의 계면저항을 감소시킬 수 있다.
- [0066] 상기 화학식 1에서, x 가 0 미만이면 낮은 함량으로 리튬을 포함함에 따라 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항 감소 효과가 미미하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 낮은 이온 전도도를 가질 수 있다. 또한, x 가 0.12을 초과하면 이온 전도도가 감소하기 시작하므로 바람직하지 않다. 따라서, 상기 화학식 1에서 x 는 $0 \leq x \leq 0.12$ 이며, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.09$ 일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 화학식 1에서, y 가 0이면 보론(B)을 포함하지 않게 되므로 y 는 0을 초과해야 한다. 또한, y 가 0.3을 초과하면 불순물상 형성 및 이온 전도도가 저하되므로 바람직하지 않다. 상기 화학식 1에서 y 는 $0 < y \leq 0.3$ 이며, 바람직하게는 $0.05 < y \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 $(1/3)x+y$ 이 5 미만이어야만 화학식 1은 알루미늄(Al)을 포함할 수 있으므로, $(1/3)x+y$ 는 5 미만이어야 한다. 또한, x 는 $0 \leq x \leq 0.12$ 이고, y 는 $0 < y \leq 0.3$ 이므로 $(1/3)x+y$ 가 0을 초과하는 것은 당연하다.
- [0069] 상기 화학식 1에서, x 는 $0 \leq x \leq 0.12$ 이고, y 는 $0 < y \leq 0.3$ 이고, $(1/3)x+y$ 는 $0 < (1/3)x+y < 5$ 을 가짐에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 이온 전도도는 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 코팅부의 두께는 10 내지 200nm일 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 150nm일 수 있다. 상기 코팅부의 두께가 10 내지 200nm임에 따라, 양극 활물질과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 감소 효과를 얻을 수 있다. 만약, 상기 코팅부의 두께가 10nm 미만이면 상기 계면 저항 감소 효과가 매우 미미하며, 코팅부의 두께가 200nm를 초과하면 계면 저항 증가로 인하여 양극 활물질 본래의 전기화학 성능을 나타내지 못할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0071] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어부 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5 중량부로 포함되며, 바람직하게는 1 내지 3 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 상기 0.1 내지 5 중량부의 범위 내에서 계면 저항 감소 효과를 얻을 수 있으며, 상기 범위를 벗어나면 계면 저항이 증가하여 이를 포함하는 전고체 전지의 전기화학적 특성이 향상되지 못하는 문제가 있다.
- [0073] **전고체 전지용 양극 활물질 제조방법**
- [0074] 본 발명은 전고체 전지용 양극 활물질 제조방법에 관한 것이며, 상기 전고체 전지용 양극 활물질의 제조방법은
- [0075] (1)리튬 전구체, 알루미늄 전구체, 보론 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0076] (2)상기 혼합물을 가열 및 건조하는 단계; 및
- [0077] (3)상기 가열 및 건조된 혼합물을 소성 처리하는 단계;를 포함한다.
- [0079] 상기 (1)단계는 리튬 전구체, 알루미늄 전구체, 보론 전구체 및 리튬 금속 산화물을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계이다.
- [0080] 구체적으로, 리튬 전구체, 알루미늄 전구체, 보론 전구체를 적절한 용매에 분산시켜 분산물을 준비한 후, 상기 분산물에 양극 활물질인 리튬 금속 산화물을 첨가하여 혼합물을 제조하는 것일 수 있다.
- [0081] 상기 용매는 리튬 금속 산화물의 전기화학적 특성을 열화시키지 않고 신속하게 제거될 수 있는 것이라면 특별히

한정하는 것은 아니며, 일 구체예로 무수에탄올 용매가 사용될 수 있다.

[0082] 상기 리튬 전구체는 예를 들어, $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 또는 Li_2CO_3 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 상기 알루미늄 전구체는 예를 들어, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5\text{Al}$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 상기 보론 전구체는 예를 들어, H_3BO_3 또는 B_2O_3 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 또한, 상기 리튬 전구체, 알루미늄 전구, 보론 전구체는 1:4.95:0.05 내지 1.09:4.7:0.3의 몰비로 혼합되는 것일 수 있다.

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

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

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

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

[0092] 이후 상기 소성 처리된 혼합물을 상온으로 냉각하여 상술한 본 발명의 전고체 전지용 양극 활물질을 얻을 수 있다. 즉, 상기 전고체 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어부; 및 상기 코어부의 표면에 위치하며, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 코팅부;를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전고체 전지용 양극 활물질은 상술한 바를 따른다.

[0094] 전고체 전지용 양극

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

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

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

[0099] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

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

- [0101] 상기 황화물계 고체 전해질은 황(S)을 함유하고, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는 것으로서, Li-P-S계 유리나 Li-P-S계 유리 세라믹을 포함할 수 있다.
- [0102] 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiI-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-LiBr-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_2\text{O-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SnS}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Al}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 및 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 및 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 및 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 는 아지로드ایت형(Argyrodite type) 고체 전해질일 수 있다. 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 미량의 원소들이 도핑된 형태일수 있으며, 예를 들어 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 에 브롬(Br)이 추가적으로 도핑된 것일 수 있다.
- [0103] 상기 고분자계 고체 전해질은 리튬염과 고분자 수지의 복합물 즉, 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 형태의 고분자 전해질 재료인 것으로서, 약 1×10^{-7} S/cm 이상, 바람직하게는 약 1×10^{-5} S/cm 이상의 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0104] 상기 고분자 수지의 비제한적인 예로 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드와 같은 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 있으며 이 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(poly ethylene oxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트, 폴리실록산(pdms) 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자를 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지(comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등을 예로 들 수 있으며 이 중 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [0105] 상기 고분자 고체 전해질에 있어서, 전술한 리튬염은 이온화 가능한 리튬염으로서 Li^+X^- 로 표현할 수 있다. 이러한 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으나, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 예시할 수 있다.
- [0106] 상기 산화물계 고체 전해질은 산소(O)를 포함하고 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, LLTO계 화합물, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{ANb}_2\text{O}_{12}$ (A는 Ca 또는 Sr), $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$, $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$, LAGP계 화합물, LATP계 화합물, $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiAl}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), LISICON계 화합물, LIPON계 화합물, 페롭스카이트계 화합물, 나시콘계 화합물 및 LLZO계 화합물 중 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 도전재는 집전체와 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 집전체(current collector)로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 리튬 이차전지에서 화학변화를 일으키지 않으며, 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0108] 예를 들어 상기 도전재로는 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있으며, 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그라파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등이 있고, 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료가 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0109] 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (셰브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙 (Ketjen Black) EC 계열 (아르막 컴퍼니 (Armac Company) 제품), 볼칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [0110] 또한, 상기 바인더는 양극을 구성하는 성분들 간 및 이들과 집전체 간의 결합력을 보다 높이는 것으로, 당해 업

계에서 공지된 모든 바인더를 사용할 수 있다.

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

[0113] 전고체 전지

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

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

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

[0118] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 그래핀(graphene), 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, Si계 물질, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

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

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

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

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

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

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

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

있다.

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

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

[0131] **<전고체 전지 제조>**

[0132] **실시예 1-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0133] 무수 에탄올 용매에 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3BO_3 1:4.95:0.05의 몰비로 첨가하여 상기 전구체들을 분산시켰다. 상기 분산물에 1.0g의 NCM811을 첨가한 후, 200rpm으로 교반하면서 90℃의 온도로 2시간 동안 가열하여 무수 에탄올 용매를 증발시켰다.

[0134] 이후 80℃의 온도로 2시간 동안 건조하였으며, 산소 가스를 주입하면서 5℃/분의 속도로 승온하여 750℃의 온도에서 2시간 동안 소성 처리를 하였다. 이후 상온으로 냉각 후 이를 분쇄하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0135] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0136] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 $\text{LiAl}_{4.95}\text{B}_{0.05}\text{O}_8$ 을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x는 0이며, y는 0.05인 것을 알 수 있었다.

[0138] **실시예 1-2. 전고체 전지 제조**

[0139] $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 100mg을 2.5ton의 압력으로 가압하여 약 10mm 두께의 고체 전해질층을 제조하였다.

[0140] 상기 실시예 1-1에서 제조한 양극 활물질, 도전재(카본 파이버), 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)을 80:19:1의 중량비로 혼합하고, 상기 혼합물을 양극 집전체와 함께 고체 전해질 펠렛에 도포 후 가압하여 양극을 제조하였다.

[0141] 음극으로 Li-In 합금을 사용하였다.

[0142] 상기 양극, 고체 전해질층, 음극 및 SUS 집전체의 순서대로 적층한 후 3.5ton의 압력으로 가압하여 실시예 1-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0144] **실시예 2-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0145] $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3BO_3 의 몰비가 1.09:4.87:0.1인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0146] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0147] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{4.87}\text{B}_{0.1}\text{O}_8$ 을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x는 0.09이며, y는

0.1인 것을 알 수 있었다.

[0149] **실시예 2-2. 전고체 전지 제조**

[0150] 실시예 2-1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 실시예 2-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0152] **실시예 3-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0153] $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3BO_3 의 몰비가 1.09:4.77:0.2인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0154] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0155] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 3-1의 양극 활물질의 코팅부는 $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{4.77}\text{B}_{0.2}\text{O}_8$ 을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 3-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x는 0.09이며, y는 0.2인 것을 알 수 있었다.

[0157] **실시예 3-2. 전고체 전지 제조**

[0158] 실시예 3-1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 실시예 3-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0160] **실시예 4-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0161] $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3BO_3 의 몰비가 1.09:4.67:0.3인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0162] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0163] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 실시예 4-1의 양극 활물질의 코팅부는 $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{4.67}\text{B}_{0.3}\text{O}_8$ 을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 4-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x는 0.09이며, y는 0.3인 것을 알 수 있었다.

[0165] **실시예 4-2. 전고체 전지 제조**

[0166] 실시예 4-1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 실시예 4-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0168] **비교예 1-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조**

[0169] $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비가 1:5인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0170] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0171] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 비교예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 LiAl_5O_8 을 포함하는 것을 확인할 수 있었

다. 즉, 비교예 1-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x 는 0이며, y 는 0인 것으로, 보론을 포함하지 않는 것을 알 수 있었다.

[0173] 비교예 1-2. 전고체 전지 제조

[0174] 비교예 1-1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 비교예 1-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0176] 비교예 2-1. 전고체 전지용 양극 활물질 제조

[0177] $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 및 H_3BO_3 의 몰비가 1:4.8:0.4인 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0178] 상기 양극 활물질은 코어부 및 코어부의 표면에 위치하는 코팅부를 포함하는 것이며, 코어부는 NCM811이며, 코팅부는 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 의 화합물을 포함하는 것이다.

[0179] 상기 코팅부를 ICP 분석한 결과, 비교예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 $\text{LiAl}_{4.6}\text{B}_{0.4}\text{O}_8$ 을 포함하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 2-1의 양극 활물질의 코팅부는 화학식 1인 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{[5-(1/3)x-y]}\text{B}_y\text{O}_8$ 에서 x 는 0이며, y 는 0.4인 것으로, 보론을 포함하지 않는 것을 알 수 있었다.

[0181] 비교예 2-2. 전고체 전지 제조

[0182] 비교예 2-1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-2와 동일하게 실시하여 비교예 2-2의 전고체 전지를 제조하였다.

[0184] 실험예 1. 양극 활물질의 코팅부의 이온 전도도 측정

[0185] 상기 실시예 1-1 내지 실시예 4-1 및 비교예 1-1 내지 비교예 2-1에서 제조한 양극 활물질의 코팅부의 이온 전도도를 측정하였다.

[0186] 이온 전도도는 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) / 이온 전도체 / 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 구성의 대칭셀을 제조하여, 10 mV로 인가된 교류 전류 (AC) 전압으로 5.0 mHz 내지 7.0 MHz 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS)으로 측정하였으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	이온 전도도(S/cm)
실시예 1-1	5.5×10^{-8}
실시예 2-1	9.1×10^{-8}
실시예 3-1	3.2×10^{-6}
실시예 4-1	5.6×10^{-8}
비교예 1-1	1.8×10^{-9}
비교예 2-1	9.8×10^{-10}

[0190] 실시예 1-1 내지 4-1에서, 코팅부는 상기 화학식 1의 x , y 및 $(1/3)x+y$ 범위를 만족하는 것이다. 반면, 비교예

1-1 및 2-1에서 코팅부는 각각 LiAl_5O_8 및 $\text{LiAl}_{4.6}\text{B}_{0.4}\text{O}_8$ 을 포함하는 것으로, 화학식 1에서 x 는 0이며, y 는 0인 것과 x 는 0이며, y 는 0.4인 것이며, 이는 화학식 1의 y 범위를 벗어난 것이다.

[0191] 상기 결과를 통해, 화학식 1에서 $0 < y \leq 0.3$ 을 만족하면 화학식 1로 표시되는 화합물인 코팅부의 이온 전도도가 매우 높은 것을 알 수 있었다. 반면, y 가 상기 범위를 벗어나면 코팅부의 이온 전도도는 매우 낮은 결과를 보였으며, 이로부터 이온 전도도 향상 효과를 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

[0193] 실험예 2. 전고체 전지의 충·방전 및 수명 특성 평가

[0194] 상기 실시예 2-2 내지 3-2 및 비교예 1-2 및 2-2의 전고체 전지의 충·방전 및 수명 특성을 측정하였다.

[0195] 충·방전 특성은 전고체 전지를 25℃의 온도에서 CCCV 모드로 0.1C로 3.7V가 될 때까지 충전하고, 정전류로 1.9V까지 방전하여 측정하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0196] 수명 특성 측정은 충·방전 특성 측정 이후 전고체 전지를 25℃의 온도에서 CCCV 모드로 0.5C로 3.7V가 될 때까지 충전하고, 정전류로 1.9V까지 방전하여 100회 충·방전을 진행하였을 시의 용량 유지율로 측정하였으며, 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 2

	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	충·방전 효율(%)
실시예 2-2	232.4	205.7	88.5
실시예 3-2	233.6	206.9	88.6
비교예 1-2	229.6	202.1	88.0
비교예 2-2	222.8	199.2	87.1

표 3

	100 th 방전용량(mAh/g)	100 th 용량 유지율(%)	100 th 충·방전 효율(%)
실시예 2-2	172.6	93.5	99.9
실시예 3-2	175.4	93.7	99.9
비교예 1-2	167.7	93.4	99.8
비교예 2-2	149.2	87.7	99.9

[0202] 상기 표 2 및 3의 결과로부터, 상기 실시예 2-2 및 3-2의 전고체 전지에 포함된 양극 활물질은 비교예 1-2 및 2-2의 전고체 전고체에 포함된 양극 활물질 보다 이온 전도도가 우수하므로 실시예 2-2 및 3-2의 전고체 전지는 비교예 1-2 및 2-2의 전고체 전지 보다 초기 충·방전 용량 및 수명 특성이 향상된 결과를 보였다.