



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0033293
(43) 공개일자 2023년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0116062
(22) 출원일자 2021년09월01일
심사청구일자 2021년09월01일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
정윤석
서울특별시 용산구 효창원로 88, 103동 802호(용문동, 브라운스톤 용산)
이지은
경기도 시흥시 인선길 77, 246동 704호(장곡동, 매곡마을삼성아파트)
우제훈
서울특별시 구로구 중앙로 101, 102동 902호(고척동, 청솔우성아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 19 항

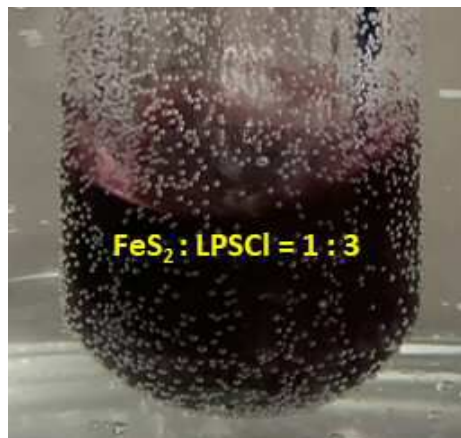
(54) 발명의 명칭 전극 복합체의 제조방법, 이에 의해 제조된 전극 복합체 및 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 전극 복합체의 제조방법, 이에 의해 제조된 전극 복합체 및 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 2종의 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 혼합하여 습식 합성법에 의해 용해 및 균일한 분산을 유도한 후 이를 열처리함으로써 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 결합된 결정상의 전극 복합체를 제조할 수 있다.

이러한 본 발명의 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 매우 우수하고, 저온 압착으로도 우수한 계면 형성이 가능하며, 이를 전고체 전지에 적용 시 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172671
과제번호	10076731
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	고에너지 이차전지의 안전성 향상을 위한 전기자동차용 1mS/cm급 황화물 고체 전해질
의 습식합성 원천기술개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	동화일렉트로라이트 주식회사
연구기간	2020.09.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127695
과제번호	2017M1A2A2044501
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	R2R 타입의 고이온전도 기능성 고체 전해질 막 핵심 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제조하는 단계;

아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 상기 전구체 혼합물을 혼합하여 반응물을 제조하는 단계; 및

상기 반응물을 열처리하여 황화물계 고체전해질-전극 활물질 구조의 전극 복합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬계 전구체는 LiCl , LiBr , LiI 및 Li_2S 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나트륨계 전구체는 NaS_2 인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황화물계 전구체는 P_2S_5 , FeS , MoS_2 , SnS_2 , SnS , GeS_2 , GeS , Al_2S_3 , Sb_2S_3 , Ga_2S_3 및 SiS_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아민계 용매는 에틸렌디아민, 에틸렌아민, n-프로필아민 및 n-부틸아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 티올계 용매는 에탄디티올, 에탄티올, 프로판티올 및 부탄티올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매가 1: 0.05 내지 1: 0.5 부피비로 혼합된 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질은 FeS_2 , Li_2S , Na_2S , FeS 및 MoS 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 반응물을 제조하는 단계는 10 내지 200 °C에서 1 내지 24 시간 동안 수행하는 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전극 복합체를 제조하는 단계에서 열처리하는 210 내지 800 °C에서 3 내지 30 시간 동안 수행하는 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 $\text{LPSX}(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{X})$, 여기서 x 는 $4 \leq x \leq 6$ 이고, y 는 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z 는 $3 \leq z \leq 9$ 이고, X 는 Cl , Br 또는 I 임), $\text{NYPS}(\text{Na}_a\text{Y}_b\text{P}_c\text{S}_d)$, 여기서 a 는 $8 \leq a \leq 12$ 이고, b 는 $0.5 \leq b \leq 3$ 이며, c 는 $1 \leq c \leq 3$ 이고, d 는 $9 \leq d \leq 12$ 이고, Y 는 Sn 임) 또는 이들의 혼합물인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 및 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 전극 복합체는 전극 활물질 및 황화물계 고체전해질을 1:1 내지 5:1 중량비로 포함하는 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 리튬계 전구체는 LiCl 및 Li_2S 의 혼합물이고,

상기 황화물계 전구체는 P_2S_5 이고,

상기 전구체 혼합물은 상기 리튬계 전구체인 LiCl 및 Li_2S 과 상기 황화물계 전구체인 P_2S_5 이 2:5:1 몰비로 혼합된 것이고,

상기 아민계 용매는 에틸렌디아민이고,

상기 티올계 용매는 에탄디티올이고,

상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매가 1: 0.09 내지 1: 0.3 부피비로 혼합된 것이고,

상기 전극 활물질은 FeS_2 이고,

상기 반응물을 제조하는 단계는 40 내지 60 °C에서 3 내지 5 시간 동안 수행하는 것이고,

상기 전극 복합체를 제조하는 단계에서 열처리하는 650 내지 750 °C에서 10 내지 14 시간 동안 수행하는 것이고,

상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 이고,

상기 전극 복합체는 전극 활물질 및 황화물계 고체전해질을 2:1 내지 4:1 중량비로 포함하는 것인 전극 복합체의 제조방법.

청구항 15

황화물계 고체전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전극 복합체로서,

상기 전극 복합체는 공용매, 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 포함하는 반응물을 열처리하여 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것이고,

상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하고,

상기 전구체 혼합물은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 것인 전극 복합체.

청구항 16

제15항에 따른 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지용 양극.

청구항 17

제16항에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 고체전해질;을 포함하는 전고체 전지.

청구항 18

제17항에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치.

청구항 19

제16항에 따른 전고체 전지용 양극을 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 복합체의 제조방법, 이에 의해 제조된 전극 복합체 및 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 전자기기기기술의 발전과 환경규제로 인한 친환경 이동수단 기술 및 에너지 저장 기술의 발달로 에너지 저장 장치(Energy Storage System), 전기 자동차 등의 중요성이 높아짐에 따라 높은 에너지 밀도와 안정성을 갖는 이차전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 이차전지로서 리튬 이온을 이용한 리튬이온 이차전지는 소형의 모바일 기기 전원으로서 중대형의 전기자동차(예를 들면, EV, HEV, 등) 및 에너지 저장 장치(ESS)의 전원으로 적용 분야가 확대되는 추세에 있다.

[0003] 전기자동차 및 대용량 에너지 저장장치와 같이 배터리의 탑재량이 크고 대중들에게 상용화될 수 있는 기술에서는 리튬이온 이차전지의 안정성이 가장 먼저 요구되고 있다. 특히 유기계 액체 전해질을 사용하는 기존 리튬이온 이차전지는 발화 및 폭발 사고로 최근 리튬이온 이차전지의 안정성 문제가 크게 대두되고 있다. 이에 따라 가연성이 높은 유기계 액체 전해질을 대체하는 발화의 위험이 적은 무기계 고체 전해질을 사용한 전고체 전지가 우수한 안정성을 가진다는 점에서 주목을 받고 있다. 무기계 고체 전해질 중 황화물계 고체 전해질은 높은 이온전도도와 무른(ductile)한 특성으로 저온 압착(cold pressing)을 통한 우수한 계면 형성이 가능하여 실제 산업 적용 가능성이 있다.

[0004] 한편, 고체 전해질을 제조하기 위한 합성법은 고상합성법(Solid-phase synthesis method)과 습식합성법(Liquid-phase synthesis method)이 있다. 고상합성법은 현재 가장 널리 이용되는 고체 전해질 합성법으로 주로 볼 밀링법을 이용하여 고체 전해질을 합성한다. 하지만 큰 에너지를 필요로 하고 낮은 수율로 고체 전해질 대량 합성이 어렵다는 단점이 있다.

[0005] 또한 습식합성법은 고체 전해질 대량합성에 이용될 수 있는 상용성이 우수한 공정으로 도전재, 활물질, 고체 전해질이 균일하게 혼합된 전극 복합체를 형성하기 위해 기계적인 에너지를 필요로 했던 기존의 방식에 비해 습식합성함으로써 도전재, 활물질, 고체 전해질이 균일한 복합체를 형성하여 공정 단계를 단축시킬 수 있는 이점이 있다. 그러나 습식합성법은 용매 선정, 반응 원리, 잔류 용매 제거와 고체 전해질의 조성 제어에 대한 연구가 아직까지는 부족한 상태이다.

[0006] 따라서 황화물계 고체 전해질을 리튬이온 이차전지에 적용하기 위해 기존의 합성법 중 특히 대량합성이 가능한 습식합성법이 가진 문제들을 보완할 수 있는 새로운 제조방법에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2018-0115130호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 2종의 용매를 포함하는 공용매를 이용하여 습식 합성법에 의해 황화물계 고체 전해질 상에 전극 활물질이 균일하게 분산되어 결합된 전극 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 황화물계 고체 전해질 및 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 현저하게 향상

된 전극 복합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

- [0010] 또한, 본 발명은 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지용 양극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하여 충방전 성능 및 수명 특성이 향상된 전고체 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지용 양극을 포함하는 전기 디바이스를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 상기 전구체 혼합물을 혼합하여 반응물을 제조하는 단계; 및 상기 반응물을 열처리하여 황화물계 고체전해질-전극 활물질 구조의 전극 복합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것인 전극 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전극 복합체로서, 상기 전극 복합체는 공용매, 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 포함하는 반응물을 열처리하여 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것이고, 상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하고, 상기 전구체 혼합물은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 것인 전극 복합체를 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지용 양극을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 고체전해질;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지용 양극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 전극 복합체는 2종의 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 혼합하여 습식 합성법에 의해 용해 및 균일한 분산을 유도한 후 이를 열처리함으로써 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 결합된 결정상의 전극 복합체를 제조할 수 있다.
- [0021] 이러한 본 발명의 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 매우 우수하고, 저온 압착으로도 우수한 계면 형성이 가능하며, 이를 전고체 전지에 적용 시 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 이를 이용하여 모바일 일렉트로닉스 전지, 플렉서블 전지, 전기자동차, 하이브리드 자동차, 대용량 에너지 저장장치 등 높은 안정성을 요구하는 모든 이차전지 분야에 적용할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 공용매를 이용하여 전극 활물질(FeS_2) 및 전구체 혼합물($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)이 균일하게 용해된 반응물을 보여주는 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 전극 복합체의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1의 전극 복합체를 이용한 전고체 전지의 충방전 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 전극 복합체의 제조방법, 이에 의해 제조된 전극 복합체 및 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.
- [0026] 황화물계 고체전해질을 합성하는데 필요로 되는 대부분의 원료는 유기 용매에 잘 녹지 않는 불용성을 띄고 있다. 기존의 고체전해질에 대한 습식합성 공정의 대부분은 원료를 용매에 분산시켜 분산상에서 고체전해질을 합성하는 형태이다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 습식 합성은 용매 선정, 반응 원리, 잔류 용매 제거와 고체 전해질의 조성 제어에 대한 연구가 아직까지 미흡하여 높은 이온전도도와 우수한 계면 형성이 가능한 황화물계 고체전해질을 형성하는 것이 어려웠다. 또한 이를 이용하여 전고체 전지의 전극을 제조하기 위해 활물질, 고체 전해질 및 도전체를 기계적으로 혼합하여야 하는 공정이 추가로 수행되었다.
- [0027] 이에 본 발명에서는 2종의 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 혼합하여 균일계(Homogeneous) 용액 상에서 습식 합성법에 의해 용해 및 균일한 분산을 유도한 후 이를 열처리함으로써 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 결합된 결정상의 전극 복합체를 제조할 수 있다. 본 발명의 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 매우 우수하고, 저온 압착으로도 우수한 계면 형성이 가능하며, 이를 전고체 전지로 적용 시 우수한 충방전 성능 및 수명 특성을 가지는 이점이 있다.
- [0028] 구체적으로 본 발명은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 상기 전구체 혼합물을 혼합하여 반응물을 제조하는 단계; 및 상기 반응물을 열처리하여 황화물계 고체전해질-전극 활물질 구조의 전극 복합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 전극 복합체는 황화물계 고체전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것인 전극 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 상기 전구체 혼합물을 제조하는 단계에서 상기 리튬계 전구체는 LiCl, LiBr, LiI 및 Li₂S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 리튬계 전구체는 LiCl 및 Li₂S의 혼합물일 수 있다.
- [0030] 상기 나트륨계 전구체는 NaS₂일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 황화물계 전구체는 P₂S₅, FeS, MoS₂, SnS₂, SnS, GeS₂, GeS, Al₂S₃, Sb₂S₃, Ga₂S₃ 및 SiS₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 황화물계 전구체는 P₂S₅, SnS₂ 및 SnS로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 P₂S₅일 수 있다.
- [0032] 상기 전구체 혼합물은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 목적하는 전해질 조성에 맞게 몰비로 투입하여 혼합한 후 열처리를 통해 황화물계 고체전해질을 제조할 수 있다. 바람직하게는 상기 전구체 혼합물은 상기 리튬계 전구체인 LiCl 및 Li₂S과 상기 황화물계 전구체인 P₂S₅이 2:5:1 몰비로 혼합된 것일 수 있다.
- [0033] 상기 반응물을 제조하는 단계에서 반응물은 2종의 유기용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 상기 전구체 혼합물을 혼합할 수 있다. 상기 공용매(co-solvent)는 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하는 것이 바람직한데, 이들 용매를 혼합 사용하게 되면 기계적인 힘을 이용하여 혼합시키는 방법에 비해 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 균일하게 분산시킬 수 있고, 공정 시간을 단축시킬 수 있으며, 불용성의 용질을 투명하게 용해시켜 활물질 코팅, 복합양극 제작에 사용 가능한 이점이 있다. 만일 상기 아민계 용매 및 티올계 용매 중 어느 하나의 용매만을 단독 사용하게 되면 투명한 용액으로 녹지 않고 용질이 분산상으로 존재하는 문제가 있다.
- [0034] 상기 아민계 용매는 아민기를 포함하는 용매로서, 상기 아민기에 연결된 탄소 사슬의 길이가 길어질수록 상기 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 용해시키는 용해도가 감소하는 경향이 있다. 이에 탄소 사슬의 길이가 짧은 아민계 용매를 사용하는 것이 좋다. 구체적으로 에틸렌디아민, 에틸렌아민, n-프로필아민 및 n-부틸아민으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 아민계 용매는 에틸렌디아민일 수 있다.

- [0035] 상기 티올계 용매는 티올기를 포함하는 용매로서, 상기한 바와 마찬가지로 상기 티올기에 연결된 탄소 사슬의 길이가 길어질수록 각 성분의 용해도가 감소하기 때문에 탄소 길이가 짧은 티올계 용매를 사용하는 것이 좋다. 구체적으로 에탄디티올, 에탄티올, 프로판티올 및 부탄티올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 티올계 용매는 에탄디티올일 수 있다.
- [0036] 상기 공용매(co-solvent)는 아민계 용매 및 티올계 용매가 1: 0.05 내지 1: 0.5 부피비, 바람직하게는 1:0.07 내지 1: 0.4 부피비, 더욱 바람직하게는 1: 0.09 내지 1: 0.3 부피비, 가장 바람직하게는 1: 0.1 부피비로 혼합된 것일 수 있다. 특히, 상기 티올계 용매의 함량이 0.05 부피비 미만인 경우 전극 활물질 및 전구체 혼합물이 균일하게 분산되지 않으며 응집되는 현상이 발생할 수 있고, 반대로 0.5 부피비 초과인 경우 상기 공용매의 끓는점이 높아져 반응물 합성이 어려운 문제가 있다.
- [0037] 상기 전극 활물질은 리튬계 활물질 또는 소듐계 활물질일 수 있으며, 바람직하게는 FeS_2 , Li_2S , Na_2S , FeS 및 MoS_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가장 바람직하게는 상기 전극 활물질은 FeS_2 일 수 있다.
- [0038] 상기 반응물을 제조하는 단계는 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 용해시키고, 교반하여 각 성분의 혼합 반응을 유도할 수 있는데, 상기 혼합 반응은 10 내지 200 °C에서 1 내지 24 시간, 바람직하게는 30 내지 100 °C에서 2 내지 12 시간, 가장 바람직하게는 40 내지 60 °C에서 3 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 혼합온도 및 혼합시간 범위를 모두 만족하지 않는 경우 상기 공용매에 전극 활물질 및 전구체 혼합물이 충분히 용해되지 않거나, 균일한 분산이 이루어지지 않을 수 있다.
- [0039] 상기 전극 복합체를 제조하는 단계는 상기 공용매의 제거와 황화물계 고체전해질 및 전극 활물질이 결합된 구조의 결정상을 형성하기 위해 열처리를 수행할 수 있다. 상기 열처리는 210 내지 800 °C에서 3 내지 30 시간, 바람직하게는 550 내지 780 °C에서 5 내지 24 시간, 가장 바람직하게는 650 내지 750 °C에서 10 내지 14 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도 및 시간 범위 조건을 모두 만족하는 경우 황화물계 고체전해질의 표면에 전극 활물질이 균일하고 치밀하게 결합된 결정상을 갖는 전극 복합체를 형성할 수 있고, 이로 인해 황화물계 고체전해질이 높은 이온전도도를 가지며, 저온 압착으로도 우수한 계면 형성이 가능한 이점이 있다.
- [0040] 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{LPSX}(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{X})$, 여기서 x 는 $4 \leq x \leq 6$ 이고, y 는 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z 는 $3 \leq z \leq 9$ 이고, X 는 Cl, Br 또는 I임), $\text{NYPs}(\text{Na}_a\text{Y}_b\text{P}_c\text{S}_d)$, 여기서 a 는 $8 \leq a \leq 12$ 이고, b 는 $0.5 \leq b \leq 3$ 이며, c 는 $1 \leq c \leq 3$ 이고, d 는 $9 \leq d \leq 13$ 이고, Y 는 Sn임) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 바람직하게는 상기 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 및 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 일 수 있다.
- [0042] 상기 전극 복합체는 전극 활물질 및 황화물계 고체전해질을 1:1 내지 5:1 중량비, 바람직하게는 2:1: 내지 4:1 중량비, 가장 바람직하게는 3:1 중량비로 포함할 수 있다. 상기 전극 활물질의 함량이 1 중량비 미만이면 충방전 성능 및 전지의 용량이 현저하게 저하될 수 있고, 반대로 5 중량비 초과이면 상기 황화물계 고체전해질의 함량이 상대적으로 너무 적어 계면 형성이 어려운 문제가 있다.
- [0043] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 전극 복합체의 제조방법에 있어서 하기 11가지 조건들을 달리하여 제조된 전극 복합체를 양극으로 하여 통상의 방법에 의해 전고체 전지를 제조한 후 500회 충방전 및 충방전 율특성을 평가하였다.
- [0044] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 11가지 조건을 모두 만족하였을 때 전극 복합체 내 황화물계 고체전해질과 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 매우 우수하여 500회 충방전 후에도 높은 전지 용량 및 충방전 율 특성을 나타내었다. 또한 전극 복합체가 일부 유실되거나 크랙 현상이 전혀 발생하지 않았으며, 전고체 전지의 수명을 증대시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0045] ① 상기 리튬계 전구체는 LiCl 및 Li_2S 의 혼합물이고, ② 상기 황화물계 전구체는 P_2S_5 이고, ③ 상기 전구체 혼합물은 상기 리튬계 전구체인 LiCl 및 Li_2S 과 상기 황화물계 전구체인 P_2S_5 이 2:5:1 몰비로 혼합된 것이고, ④ 상기 아민계 용매는 에틸렌디아민이고, ⑤ 상기 티올계 용매는 에탄디티올이고, ⑥ 상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매가 1: 0.09 내지 1: 0.3 부피비로 혼합된 것이고, ⑦ 상기 전극 활물질은 FeS_2 이고, ⑧ 상기 반응물을 제조하는 단계는 40 내지 60 °C에서 3 내지 5 시간 동안 수행하는 것이고, ⑨ 상기 전극 복합체를 제조

하는 단계에서 열처리는 650 내지 750 °C에서 10 내지 14 시간 동안 수행하는 것이고, ⑩ 상기 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 이고, ⑪ 상기 전극 복합체는 전극 활물질 및 황화물계 고체 전해질을 2:1 내지 4:1 중량비로 포함할 수 있다.

[0046] 다만, 상기 11가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 200회 충방전 이후 충방전 용량 및 율 특성이 급격하게 저하되었고, 전극 복합체가 반복되는 충 방전에 의해 일부 유실되었으며, 크랙이 발생한 것을 확인하였다.

[0047] 이상과 같이, 본 발명에 따른 전극 복합체의 제조방법은 2종의 용매를 포함하는 공용매에 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 혼합하여 습식 합성법에 의해 용해 및 균일한 분산을 유도한 후 이를 열처리함으로써 황화물계 고체 전해질 및 전극 활물질을 동시에 합성되되, 상기 황화물계 고체 전해질 상에 전극 활물질이 결합된 결정상의 전극 복합체를 제조할 수 있다. 본 발명의 전극 복합체는 황화물계 고체 전해질 및 전극 활물질 입자간의 분산도, 치밀도 및 이온전도도가 우수하여 이를 전고체 전지에 적용 시 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0048] 한편, 본 발명은 황화물계 고체 전해질 및 전극 활물질을 포함하는 전극 복합체로서, 상기 전극 복합체는 공용매, 전극 활물질 및 전구체 혼합물을 포함하는 반응물을 열처리하여 황화물계 고체 전해질 상에 전극 활물질이 분산되어 결합된 구조로 이루어진 것이고, 상기 공용매는 아민계 용매 및 티올계 용매를 포함하고, 상기 전구체 혼합물은 리튬계 전구체 또는 나트륨계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 것인 전극 복합체를 제공한다.

[0049] 상기 황화물계 고체 전해질은 $\text{LPSX}(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z\text{X})$, 여기서 x 는 $4 \leq x \leq 6$ 이고, y 는 $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z 는 $3 \leq z \leq 9$ 이고, X 는 Cl, Br 또는 I임), $\text{NYPs}(\text{Na}_a\text{Y}_b\text{P}_c\text{S}_d)$, 여기서 a 는 $8 \leq a \leq 12$ 이고, b 는 $0.5 \leq b \leq 3$ 이며, c 는 $1 \leq c \leq 3$ 이고, d 는 $9 \leq d \leq 12$ 이고, Y 는 Sn임) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 바람직하게는 상기 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 및 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 일 수 있다.

[0051] 상기 전극 활물질은 리튬계 활물질 또는 소듐계 활물질일 수 있으며, 바람직하게는 FeS_2 , Li_2S , Na_2S , FeS 및 MoS_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 가장 바람직하게는 상기 전극 활물질은 FeS_2 일 수 있다.

[0052] 상기 전극 복합체는 전극 활물질 및 황화물계 고체 전해질을 1:1 내지 5:1 중량비, 바람직하게는 2:1 내지 4:1 중량비, 가장 바람직하게는 3:1 중량비로 포함할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명은 상기 전극 복합체를 포함하는 전고체 전지용 양극을 제공한다.

[0054] 또한, 본 발명은 상기 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 고체 전해질;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0055] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

[0056] 또한, 본 발명은 상기 전고체 전지용 양극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스를 제공한다.

[0057] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0058] 실시예 1: 전극 복합체의 제조

[0059] 리튬계 전구체인 LiCl , Li_2S 과 황화물계 전구체인 P_2S_5 를 2:5:1 몰비로 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하였다. 그 다음 에틸렌디아민과 에탄디티올이 1:0.1 부피비로 혼합된 공용매에 전극 활물질인 FeS_2 및 상기 전구체 혼합물을 3:1 중량비로 투입하고, 50 °C의 온도에서 3 시간 동안 용해시켜 반응물을 제조하였다. 그 다음 상기 반응물을 700 °C의 온도에서 12 시간 동안 열처리하여 황화물계 고체 전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 상에 전극 활물질인 FeS_2 이

분산되어 결합된 결정상의 전극 복합체를 제조하였다.

[0060] 도 1은 상기 실시예 1에서 공용매를 이용하여 전극 활물질(FeS_2) 및 전구체 혼합물($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)이 균일하게 용해된 반응물을 보여주는 사진이다.

[0061] **실험예 1: XRD 분석**

[0062] 상기 실시예 1에서 제조된 전극 복합체에 대해서 화학적 조성을 확인하기 위해 X-ray 소스로 Cu-K α 를 사용하여 X-ray 회절 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0063] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 전극 복합체의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 황화물 고체전해질인 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 결정상을 확인하였으며, 아기로다이트(argyrodite) 구조의 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 가 합성된 것을 알 수 있었다.

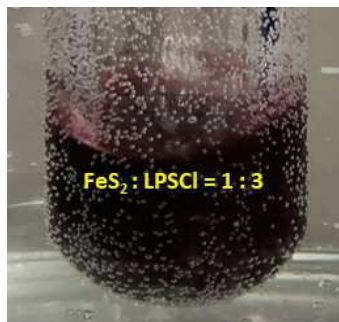
[0064] **실험예 2: 전고체 전지의 충방전 성능 분석**

[0065] 상기 실시예 1에서 제조된 전극 복합체를 양극으로 사용하여 통상의 방법에 의해 전고체 전지를 제조하였다. 제조된 전고체 전지에 대해 0.1C의 전류 및 1.5~3V의 전압 조건에서 충방전을 실시하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

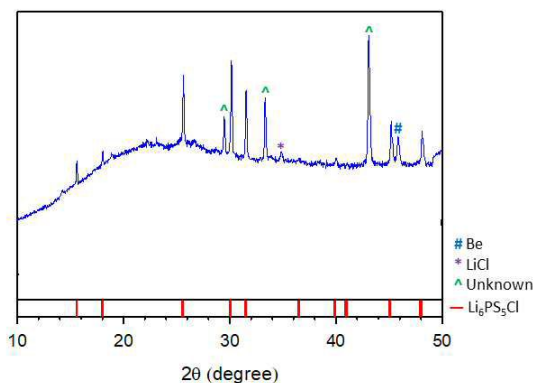
[0066] 도 3은 상기 실시예 1의 전극 복합체를 이용한 전고체 전지의 충방전 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 1회 사이클에서는 양극 활물질에 리튬을 최대한 채우기 위해 충전이 아닌 방전을 먼저 진행함에 따라 방전 용량이 저조하였으나, 2회 및 3회 사이클에서는 양극 활물질에 리튬이 가득 찬 후 사이클이 진행되며 충전 및 방전 용량이 향상된 것을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

