(19) 대한민국 지식재산처(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년08월25일
(11) 등록번호 10-3008245
(24) 등록일자 2026년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0059929
(22) 출원일자 2024년05월07일
심사청구일자 2024년05월07일
(65) 공개번호 10-2025-0160688
(43) 공개일자 2025년11월14일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020200015607 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
정훈기
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
정경윤
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인무한

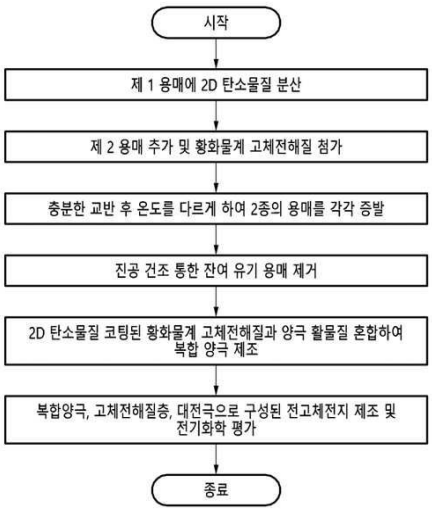
심사관 : 박현채

(54) 발명의 명칭 **2D 탄소나노물질 코팅된 황화물계 고체전해질 소재 및 이를 활용한 전고체 전지의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법으로서, 상기 과제를 해결하기 위하여, 제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는 제1용액 제조 단계(S10), 상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는 제2용액 제조 단계(S20), 및 상기 제2용액을 교반한 후 용매를 증발시키는 용매제거 단계(S30)를 포함하는 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법을 통해, 2D 탄소물질이 고르게 분산되어 복합양극 내 전자전달경로 형성이 용이하도록 하는 황화물계 고체전해질을 제공하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0094 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
류승호
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
신현지
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
김준태
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
김아연
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
오현성
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
이민영
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020210073689 A
KR1020190041733 A
US20160329559 A1
CN113299980 A
KR1020240133447 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1055001283
과제번호 2022M3J1A1054151
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 단계도약형탄소중립기술개발
연구과제명 전지설계기반 600Wh/L급 EV용 대면적 전고체 전지 브릿지 기술 개발
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2023.01.24 ~ 2024.01.23
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415184375
과제번호 20012318
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 리튬기반차세대이차전지성능고도화및제조기술개발
연구과제명 15mS/cm급 고이온전도성 황화물 기반 고체 전해질 소재 및 제조 기술 개발
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711151246
과제번호 CAP21041-000
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 국가과학기술연구회연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 탄소중립형 고에너지밀도 배터리를 위한 소재/공정 혁신 융합 솔루션 개발
과제수행기관명 (재)한국에너지기술연구원
연구기간 2021.09.01 ~ 2022.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는, 제1용액 제조 단계(S10);

상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는, 제2용액 제조 단계(S20); 및

상기 제2용액을 교반한 후 용매를 증발시키는, 용매제거 단계(S30);

를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1용액 제조 단계(S10)에서의 제1용매는,

자일렌, 톨루엔, 벤젠, 아니졸, 사이클로헥세인, 헥세인, 펜테인, n-헵테인, 다이에틸에터, 트라이클로로에틸렌, 다이클로로메테인 및 사염화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2용액 제조 단계(S20)에서의 제2용매는,

아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸설폭사이드(DMS), 다이메틸폼아마이드(DMF), 아세톤, 클로로포름, 피리딘, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 부탄올 및 에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1용액 제조 단계(S10)에서 상기 제1용매는 자일렌이고,

상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 상기 제2용매는 아세토나이트릴인 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1용액 제조 단계(S10)에서 상기 2D 탄소물질은,

그래핀, 환원된 산화 그래핀, 그래핀 나노리본 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 상기 황화물계 고체전해질은,

Li_6PS_5, Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, Li_3PS_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, Thio-LISICON($Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$), Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-SiS_2, LiI-Li_2S-SiS_2, LiI-Li_2S-P_2S_5, LiI-Li_2S-P_2O_5, LiI-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5, $Li_7P_3S_{11}$, LiI-Li_2S-B_2S_3, Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2, $LiPO_4$-Li_2S-SiS, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$, $Li_7P_2S_8I$, $Li_7P_3S_{11}$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 상기 2D 탄소물질과 상기 황화물계 고체전해질의 중량비는,

1 : 99 내지 10 : 90인 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 상기 제1용매와 상기 제2용매 부피비는,

20 : 80 내지 80 : 20인 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 용매제거 단계(S30)는,

100 내지 130 ℃에서 용매를 증발시키는 1차 용매제거 단계(S31); 및

150 내지 170 ℃에서 용매를 증발시키는 2차 용매제거 단계(S32);

를 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용매제거 단계(S30)는,

170 내지 190 ℃에서 진공건조로 잔여 용매를 증발시키는 진공건조 단계(S33);

를 더 포함하는 것인,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법으로 제조된,

2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질.

청구항 12

제11항의 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질 및 양극 활물질을 포함하는 복합양극; 음극; 및

상기 복합양극 및 상기 음극 사이에 게재된 고체전해질;

을 포함하고,

상기 복합양극 및 상기 음극 사이에 게재된 고체전해질은 황화물계 고체전해질인 것인, 전고체 전지.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2D 탄소나노물질 코팅된 황화물계 고체 전해질 소재 및 이를 활용한 전고체 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 기후변화위기의 대응을 위해 친환경에너지 사용의 일환으로 전기자동차 시장이 커지고 있으며, 1회 충전으로 장거리 주행가능하면서 우수한 주행성능을 낼 수 있는 고에너지밀도 및 고출력을 갖춘 리튬이차전지 개발이 활발해지고 있다. 리튬이차전지의 성능 향상에 따른 주행거리의 증대 덕분에 전기차 보급률이 급증하고 있으나, 폭발 위험성 등의 안전성 문제를 해결해야 하는 숙제는 여전히 남아있는 실정이다. 이에 대한 해결 방안으로 가연성의 액체전해질을 불연성의 고체전해질로 대체시킨 전고체 전지가 소개되었으며, 기존 상용 리튬이차전지의 성능에 걸맞은 수준으로 전고체 전지 성능을 향상시키기 위해 전세계가 연구개발에 집중하고 있고, 이온전도도가 비교적 높은 황화물계 고체전해질을 이용한 황화물계 전고체 전지가 대체가능한 후보로 여겨지고 있다.

[0004] 이러한 전고체 전지를 상용화하기 위해서는 고용량-고에너지밀도를 갖는 전고체 전지를 제조하여야 하며, 최근 이에 대한 방안으로 Ni-rich 산화물계 고용량 양극 적용, 후막화 및 복합양극 내 양극 함량 증대를 통한 면적당 로딩량 증대 등이 제시되고 있다. 이 때, 전고체 전지 제조에 후막화 또는 양극함량 극대화를 적용하면 그에 따라 전지의 구동 전류밀도도 같이 증가하게 되는데, 고전류밀도 조건에서 충분한 이온 전달력을 가지려면 양극 내 전자전달경로가 원활하게 형성되어야 하고, 그렇지 않을 시에는 불균일한 충방전 반응으로 인해 전지 열화, 특히 양극 열화가 촉진될 수 있다. 또한 복합양극 내 고체 간의 접촉이 느슨해지고 활물질 입자가 고립되는 등으로 전하의 전달이 불균일하고 불충분하게 이루어지면 양극 내 불균일 반응성이 야기되어, 복합양극 전체로 분산되어야 할 양극의 산화 환원반응이 특정 부위의 양극에 집중되어 열화가 가속화되는 영역이 만들어지기 때문에 전지의 수명 단축을 초래하게 된다. 따라서, 상기의 문제를 해결하기 위해서는 복합양극에 다차원의 도전재 등의 물질을 도입하여 3차원 네트워크의 전자전달경로를 형성함으로써 전지 내 이온전달경로와 균형을 맞추고,

양극 내 불균일 반응성을 해소하여야 한다.

[0005] 전고체 전지의 경우, 도전재로 주로 카본 블랙, 탄소나노튜브 등의 탄소물질이 사용되는데, 이러한 탄소물질 도전재를 활용하여 양극 내에 전자전달경로를 잘 형성하기 위해서는 최우선적으로 양극 내 도전재가 균일하게 분포되어야만 한다. 따라서, 복합양극의 수명을 늘리고 양극 활물질의 가용성을 향상시킴으로써 전고체 전지의 수명과 전기용량 등을 향상시킬 수 있도록, 복합양극 내 탄소물질 도전재의 분산도를 극대화할 수 있는 전고체 전지 제조방법이 필수적으로 요구되는 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는 제1용액 제조 단계(S10), 상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는 제2용액 제조 단계(S20)를 포함함으로써, 도전재인 2D 탄소물질이 고르게 분산된 복합양극을 제조할 수 있는, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법으로서, 상기 과제를 해결하기 위하여, 제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는 제1용액 제조 단계(S10), 상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는 제2용액 제조 단계(S20), 및 상기 제2용액을 교반한 후 용매를 증발시키는 용매제거 단계(S30)를 포함하는 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법은 제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는 제1용액 제조 단계(S10), 상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는 제2용액 제조 단계(S20)를 포함함으로써, 복합양극 내 2D 탄소물질 도전재가 고르게 분산되도록 할 수 있고, 이로부터 양극의 수명을 향상시키거나 고전류밀도의 조건에서도 충방전 반응이 원활하게 이루어질 수 있도록 하는 것을 특징으로 한다

[0013] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지 제조방법의 흐름도를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질 제조 실험 사진을 나타낸 도면이다.

도 3은 자일렌 및/또는 아세토나이트릴 부피비가 서로 다른 용매들의 그래핀 분산성을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 자일렌 및/또는 아세토나이트릴 부피비가 서로 다른 용매들에 노출된 황화물계 고체전해질의 이온전도도를 전기화학 임피던스 분광법으로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 2D 탄소물질 코팅 전/후의 황화물계 고체전해질에 관한 주사전자현미경(SEM) 결과를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 2D 탄소물질 코팅 전/후의 황화물계 고체전해질에 관한 Chronoamperometry(CA) 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합양극의 에너지분산형 분광분석법(EDS) 결과를 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지의 코팅에 사용된 용매종류에 따라 전기용량을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지의 복합양극 제조방법에 따라 전기용량을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 명세서에서, "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.

[0017] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0018] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 발명은 제1용매에 2D 탄소물질 분산시키는 제1용액 제조 단계(S10), 상기 제1용액에 제2용매를 추가하여 황화물계 고체전해질 첨가하는 제2용액 제조 단계(S20), 및 상기 제2용액을 교반한 후 용매를 증발시키는 용매제거 단계(S30)를 포함하는 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질의 제조방법을 제공한다.

[0021] 황화물계 고체전해질은 본래 전자전도도가 10^{-10} S/cm 수준으로, 전자전도성이 거의 없는 물질이기 때문에 분리막으로의 역할에는 적합할 수 있으나, 이를 복합전극의 구성요소로 사용하기 위해서는 복합전극 내에 별도의 도전재를 추가하여 전자전도성을 향상시켜야 한다. 복합전극에 도전재를 추가하는 방법으로 가장 간단하게는 양극활물질 및 고체전해질과 함께 도전재를 혼합하여 복합전극을 제조하는 방법이 있다. 하지만, 해당 방법으로 제조된 복합전극은 도전재 분산성에 한계가 있으며, 특히 1D 탄소물질과 같이 물리적으로 분산하기 어려운 도전재를 도입하고자 하는 경우 분산도가 급격히 떨어지게 되어 비효율적이다.

[0022] 이에 본 발명에서는 복합전극 제조에 앞서 두 가지의 용매를 도입하여 2D 탄소물질 도전재를 황화물계 고체전해질에 코팅한 다음, 이를 양극 활물질과 혼합하여 복합전극을 제조하는 방법을 제시하였고, 이를 통해 황화물계 고체전해질에 전자전도도를 도입했을 뿐만 아니라, 도전재가 균일하게 분산되어 전자전달경로가 원활하게 발달된 복합전극을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0024] 본 발명의 제1용액 제조 단계(S10)에서는, 제1용매가 담긴 용기에 2D 탄소물질을 투입한 다음, 용매 전체에 그래핀 조각이 균일하게 분산될 때까지 1 시간 내지 6 시간 정도 교반하여 제1용액을 제조한다. 이후 제2용액 제조 단계(S20)에서는 제1용액에 제2용매를 일정 부피비로 투입하여 교반한 다음, 황화물계 고체전해질을 천천히 시간 간격을 두어 투입하면서 교반시킨다. 이 때, 도전재와 고체전해질이 고루 잘 혼합되면 연회색 내지 짙은 검회색의 제2용액을 제조할 수 있다. 그리고 용매제거 단계(S30)에서는 제2용액을 승온하면서 교반하여 용매를 증발의 형태로 제거하며, 최종적으로 용매가 제거되고 파우더 내지 고체 형태로 남은 2D 탄소물질이 코팅된 황화물계 고체전해질을 수득할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 제1용액 제조 단계(S10)에서의 제1용매는 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 아니졸, 사이클로헥세인, 헥세인, 펜테인, n-헵테인, 다이에틸에터, 트라이클로로에틸렌, 다이클로로메테인 및 사염화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는, 자일렌을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 제2용액 제조 단계(S20)에서의 제2용매는, 아세토나이트릴, 테트라하이드로퓨란(THF), 다이메틸설폭사이드(DMS), 다이메틸폼아마이드(DMF), 아세톤, 클로로포름, 피리딘, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 부탄올 및 에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는, 아세토나이트릴을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본래 도전재를 코팅하는 과정에서 적합한 용매를 선정하여 코팅을 진행하게 되는데, 본 발명에서는 특히 서로 다른 극성을 갖는 두 가지 이상의 용매를 적절하게 선택하여 혼합해 사용할 경우, 그래핀 등 도전재 탄소물질의 분산성을 높임과 동시에 황화물계 고체전해질의 이온전도도를 높게 유지할 수 있고, 이를 통해 복합양극의 전자

전도도 및 수명을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 특히, 황화물계 고체전해질이 Li_6PS_5Cl (LPSCl)이고 도전재 탄소물질이 그래핀인 경우, 제1용매로 무극성 용매인 자일렌을 활용하여 그래핀의 분산성을 극대화시키고, LPSCl과 호환성이 좋은 아세토나이트릴(ACN)을 제2용매로 활용함으로써 고체전해질의 분산도를 향상시킴과 동시에 용매환경에의 노출에 따른 고체전해질의 이온전도도의 감소를 최소화하여, 그래핀 도전재가 균일하게 코팅되고 높은 이온전도도를 갖는 LPSCl 황화물계 고체전해질을 제조할 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 제1용액 제조 단계(S10)에서 상기 2D 탄소물질은 그래핀, 환원된 산화 그래핀, 그래핀 나노리본 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는, 그래핀 및 환원된 산화 그래핀 중 하나 이상일 수 있다.

[0031] 전고체 전지에서는 도전재로 대부분 탄소물질을 활용하고 있으며, 탄소물질은 구조에 따라 0차원 내지 2차원 탄소물질로 분류할 수 있다. 0차원(0 dimension;0D) 탄소물질로는 super P, super C65, acetylene black, ketchen black 등이 있고, 1차원(1D) 탄소물질로는 탄소나노튜브(carbon nanotube;CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber;CNF), 기상성장탄소섬유(vapor grown carbon fiber; VGCF) 등이 있으나, 0D 탄소는 고체 간 접촉으로 연속적인 전자전달경로를 형성하기 어렵고, 1D 탄소는 서로 엉켜있어 물리적으로 분산하기가 어려워 복합전극 내 밀집되어 있기 쉬운 단점이 있기 때문에, 이들보다는 2차원(2D) 탄소물질 도전재인 그래핀(graphene) 혹은 환원형 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO)를 도전재로 사용하는 것이 바람직하다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 제2용액 제조 단계(S20)에서 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5, Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, Li_3PS_4, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, Thio-LISICON($Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$), Li_2S-P_2S_5-LiCl, Li_2S-SiS_2, LiI-Li_2S-SiS_2, LiI-Li_2S-P_2S_5, LiI-Li_2S-P_2O_5, LiI-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5, $Li_7P_3S_{11}$, LiI-Li_2S-B_2S_3, Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2, $LiPO_4$-Li_2S-SiS, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$, $Li_7P_2S_8I$, $Li_7P_3S_{11}$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는, Li_6PS_5Cl(LPSCl)일 수 있다. 황화물계 고체전해질은 황 및 리튬을 포함하고 리튬이온 전도성을 갖는 고체로, 결정질 혹은 비결정질일 수 있으며, 필요에 따라서는 결정질 혹은 비결정질 산화물이나 결정질 산질화물 등을 조합하여 사용할 수 있다.

[0035] 일 실시예에 따르면, 상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 2D 탄소물질과 황화물계 고체전해질의 중량비는 1 : 99 내지 10 : 90인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 1 : 99 내지 7 : 93인 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 1 : 99 내지 5 : 95인 것일 수 있다. 2D 탄소물질의 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 탄소물질간 응집현상이 일어나는 등으로 분산성이 급감하여 이온의 이동을 방해요소로 작용해 이온전도도의 저하를 초래할 수 있으며, 2D 탄소물질의 비율이 상기 범위 미만인 경우, 2D 탄소물질의 도입으로 목표하고자 하는 정도의 전기전도도를 얻지 못할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 상기 제2용액 제조 단계(S20)에서 상기 제1용매와 상기 제2용매 부피비는 20 : 80 내지 80 : 20인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 20 : 80 내지 70 : 30인 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 20 : 80 내지 60 : 40인 것일 수 있고, 더 바람직하게는, 20 : 80 내지 50 : 50인 것일 수 있다. 제1용매는 2D 탄소물질의 분산성을 극대화하기 위하여 사용될 수 있으며, 제1용매가 상기 부피비 범위 미만인 경우, 2D 탄소물질의 분산성이 급감하여 황화물계 고체전해질에 고르게 코팅되지 못하게 된다. 제2용매는 황화물계 고체전해질의 분산 내지는 호환성을 위하여 사용될 수 있으며, 황화물계 고체전해질이 상기 부피비 범위 미만인 경우, 황화물계 고체전해질의 분산성이 떨어질 수 있으며, 이에 따라 고체전해질 표면에 2D 탄소물질의 코팅이 제대로 이루어지지 않을 수 있고, 또한 황화물계 고체전해질 자체의 이온전도도가 감소하여 전지의 전기용량을 감소시키는 원인이 될 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 상기 용매제거 단계(S30)는 100 내지 130 ℃에서 용매를 증발시키는 1차 용매제거 단계(S31) 및 150 내지 170 ℃에서 용매를 증발시키는 2차 용매제거 단계(S32)를 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는, 170 내지 190 ℃에서 진공건조로 잔여 용매를 증발시키는 진공건조 단계(S33)를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명에서 2D 탄소물질을 황화물계 고체전해질에 코팅할 때 두 종류의 용매를 도입함에 따라, 각 용매를 효율적으로 제거하기 위해서는 각 용매의 끓는점을 포함하도록 하여 두 가지의 서로 다른 온도구간을 도입하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 용매로 자일렌 및 아세토나이트릴을 사용하는 경우, 1차 용매제거 단계의 온도구간이 100 내지 130 ℃인 경우, 아세토나이트릴(끓는점 82 ℃)이 증발되어 제거될 수 있으며, 2차 용매제거 단계의 온도구간이 150 내지 170 ℃인 경우, 자일렌(끓는점 138 내지 144 ℃)이 증발되어 제거될 수 있다.

[0041] 또한, 전해질에 잔여 용매가 있을 경우, 불순물 내지는 고체간 접촉을 방해하거나 복합전극 제조시에 성형을 방해하는 등의 문제를 야기할 수 있는 바, 진공건조를 활용하여 미량의 잔여 용매까지 모두 제거하는 것이 바람직하다.

[0043] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질을 제공할 수 있다. 상기 제조방법으로 제조된 황화물계 고체전해질은 2D 탄소물질이 코팅되지 않은 고체전해질에 비하여 전기전도도가 증가할 뿐만 아니라, 단일 용매를 사용하여 코팅한 경우에 비하여 탄소물질의 분산성이 우수한 것을 특징으로 한다.

[0045] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질 및 양극 활물질을 포함하는 복합양극을 제공할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법으로 제조된 복합 양극, 음극 및 상기 복합 양극 및 상기 음극 사이에 게재된 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있고, 바람직하게는, 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질인 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 복합 양극은 2D 탄소물질, 양극 활물질 및 고체 전해질을 동시에 혼합하여 제조한 복합 양극보다 도전재의 분산성이 우수하여, 이로 인해 향상된 전자전달능력과 이온전달능력 간의 균형이 확보될 수 있기 때문에, 본 발명의 복합 양극으로부터 제조된 전고체 전지는 고전류밀도에서도 우수한 용량 및 전지 특성을 발현하는 것을 특징으로 한다.

[0049] 이하에서, 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니며, 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0050] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0051] 또한, 실시예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0052] 어느 하나의 실시예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시예에 기재한 설명은 다른 실시예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0053]

[0054] **- 제조예 1: 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질 제조**

[0055] **(1) 실시예 A**

[0056] 황화물계 고체전해질에 2D 도전재를 코팅하기 위해 제1용매로 자일렌, 제2용매로 아세토나이트릴 및 2D 탄소물질로 상용 그래핀조각(graphene nanoflake)을 준비한다. 우선, 제1용매(자일렌)에 그래핀조각을 넣고 1시간 교반을 통해 용매 전체에 그래핀 조각이 고루 분산시켜 제1용액을 만든다.

[0057] 제1용액에 제2용매(아세토나이트릴)를 추가하여 교반시킨 후, 황화물계 고체전해질(Li_6PS_5Cl, LPSCl)을 천천히 넣으면서 교반 시킨다. 이 때, 제1용매(자일렌)과 제2용매(아세토나이트릴)는 부피비가 20 : 80이 되도록 투입한다. 도전재와 고체전해질이 고루 잘 혼합되어 회색의 제2용액이 만들어지면, 핫플레이트의 온도를 올려 가열하면서 용매를 증발시키는데, 120 ℃에서 1차, 160 ℃에서 2차로 총 2 단계로 나누어 용매를 모두 증발시킨다. 이후, 남아있는 미량의 용매를 제거하기 위해 180 ℃에서 진공 건조를 추가로 시켜, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질을 제조하였다.

[0058] **(2) 비교예 A**

[0059] 황화물계 고체전해질에 2D 도전재를 코팅하기 위해 용매로 아세토나이트릴 및 2D 탄소물질로 상용 그래핀조각(graphene nanoflake)을 준비한다. 우선, 용매(아세토나이트릴)에 그래핀조각을 넣고 1시간 교반을 통해 용매 전체에 그래핀 조각을 고루 분산시켜 용액을 만든다. 이후, 황화물계 고체전해질(Li_6PS_5Cl, LPSCl)을 천천히 넣으면서 교반 시킨다. 도전재와 고체전해질이 고루 잘 혼합되어 회색의 용액이 만들어지면, 핫플레이트의 온도를

올려 가열하면서 용매를 증발시키는데, 120 ℃에서 용매를 모두 증발시킨다. 이후, 남아있는 미량의 용매를 제거하기 위해 180 ℃에서 진공 건조를 추가로 시켜, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질을 제조하였다.

[0060] **(3) 비교예 B**

[0061] 황화물계 고체전해질에 2D 도전재를 코팅하기 위해 용매로 자일렌 및 2D 탄소물질로 상용 그래핀조각(graphene nanoflake)을 준비한다. 우선, 용매(자일렌)에 그래핀조각을 넣고 1시간 교반을 통해 용매 전체에 그래핀 조각을 고루 분산시켜 용액을 만든다. 이후, 황화물계 고체전해질(Li_6PS_5Cl, LPSCl)을 천천히 넣으면서 교반 시킨다. 도전재와 고체전해질이 고루 잘 혼합되어 회색의 용액이 만들어지면, 핫플레이트의 온도를 올려 가열하면서 용매를 증발시키는데, 160 ℃에서 용매를 모두 증발시킨다. 이후, 남아있는 미량의 용매를 제거하기 위해 180 ℃에서 진공 건조를 추가로 시켜, 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질을 제조하였다.

[0063] **- 제조예 2: 복합양극 및 전고체 전지 제조**

[0064] **(1) 실시예 1**

[0065] 실시예 A의 고체전해질과 NCM계 양극 활물질을 충분히 혼합시켜 복합양극을 제조한다. 그리고 분리막 겸 고체전해질 층으로 Li_6PS_5Cl (LPSCl)을 사용하고, 한쪽 면에 복합양극을 고르게 펴서 붙이고, 반대편에 In-Li alloy를 대전극으로 하여 전고체 전지를 제조하였다.

[0066] **(2) 비교예 1**

[0067] 실시예 A 대신 비교예 A의 고체전해질을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극 및 전고체 전지를 제조하였다.

[0068] **(3) 비교예 2**

[0069] 실시예 A 대신 비교예 B의 고체전해질을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극 및 전고체 전지를 제조하였다.

[0070] **(4) 비교예 3**

[0071] Li_6PS_5Cl 고체전해질, NCM계 양극 활물질 및 1D VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber) 탄소 도전재를 혼합하여 복합양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0072] **(5) 비교예 4**

[0073] Li_6PS_5Cl 고체전해질, NCM계 양극 활물질 및 0D Super P 탄소 도전재를 혼합하여 복합양극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다.

[0075] **- 실험예 1: 그래핀 코팅에 사용되는 용매 조건 선정**

[0076] 본격적인 2D 탄소물질 코팅된 황화물계 고체전해질 제조에 앞서, 그래핀 코팅에 가장 적합한 용매를 알아보기 위하여, 자일렌 및/또는 아세토나이트릴의 부피비를 달리하여 제조한 용매에 그래핀을 분산시킨 후, 분산 정도를 광학현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, 각 제조된 용매에 LPSCl 고체전해질을 노출시킨 후, 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하여 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0077] 그 결과, 광학현미경 관찰결과(도 3)으로부터 용매 내 자일렌의 함량이 높아질수록 그래핀의 입자 사이즈 또는 두께가 작아지고 분산성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, EIS 분석 결과(도 4)로부터는 용매 내 아세토나이트릴의 함량이 높아질수록 용매에 노출된 LPSCl 고체전해질의 이온전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 자일렌 또는 아세토나이트릴 각각의 단일 용매보다는 자일렌과 아세토나이트릴을 일정 부피비(예를 들어, 20 : 80)로 혼합한 용매를 사용하는 경우 그래핀의 분산성과 LPSCl 고체전해질의 이온전도도를 일정 수준에서 모두 확보할 수 있음을 확인하였고, 이를 실시예 A 제조에 반영하였다.

[0079] **- 실험예 2: 2D 탄소물질 코팅에 따른 황화물계 고체전해질 형상 및 전자전도도 분석**

[0080] 그래핀 코팅되지 않은 LPSCl 고체전해질(대조군)과 그래핀 코팅된 LPSCl 고체전해질(실시예 A)에 대해, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscoply, SEM)을 이용하여 형상을 관찰하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 또한, Chronoamperometry(CA)를 이용하여 상기 두 고체전해질 간의 전자전도도 차이를 비교하였다. 구체적

으로는 전압을 0.5 V로 유지한 상태에서 전류를 변화시키면서 얻어진 저항값으로부터 전자전도도 값을 얻어내었으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0081] 그 결과, SEM 분석으로부터 실시예 A의 LPSCl 고체전해질 표면상에 그래핀이 덮여있는 것으로부터 코팅이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었으며(도 5 (c) 및 (d)), CA 분석에 따른 전자전도도 분석으로부터 LPSCl 고체전해질에 그래핀이 코팅되었을 때 전자전도도가 약 10E4배로 매우 증가한 것을 확인할 수 있었다(도 6). 따라서, 본 발명의 제조방법을 통하여 LPSCl 고체전해질에 그래핀을 코팅할 수 있으며, 고체전해질의 그래핀 코팅으로 인하여 전자전도도를 비약적으로 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

[0083] **- 실험예 3: 복합양극 제조방법에 따른 탄소물질 도전재 분산성 관찰**

[0084] 그래핀 코팅된 LPSCl 고체전해질로부터 제조된 실시예 1의 복합양극과 LPSCl 고체전해질, 양극 활물질 및 VGCF 탄소물질을 혼합하여 제조된 비교예 3의 복합양극에 대하여, 각 복합양극 단면을 에너지분산형 분광분석법(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS)을 통해 도전재의 분산성을 관찰하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0085] 그 결과, 실시예 1에서는 탄소(C) 시그널이 강하게 관찰되는 부분이 거의 없는 것으로 보아 그래핀의 분산이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있는 반면, 비교예 3에서는 탄소 시그널이 강하게 관찰되는 부분이 상당 부분 있는 것으로 보아 VGCF 탄소물질의 분산이 잘 이루어지지 못하고 응집되어 있음을 확인할 수 있다.

[0087] **- 실험예 4: 전고체 전지의 전기용량 측정**

[0088] **(1) 탄소물질 코팅에 사용된 용매에 따른 전고체 전지의 전기용량 비교**

[0089] 자일렌 : 아세토나이트릴 부피비가 20 : 80인 용매를 사용하여 탄소물질을 코팅한 고체전해질로 제조된 실시예 1, 아세토나이트릴만 사용한 비교예 1 및 자일렌만 사용한 비교예 2의 전고체 전지에 대하여, 각 전고체 전지의 방전용량(Discharge capacity)을 100회 싸이클에 거쳐 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0090] 그 결과, 초기 전기용량은 비교예 2에 비하여 비교예 1과 실시예 1이 높았으나, 싸이클이 진행될수록 비교예 1은 전기용량이 감소하는 반면 실시예 1은 전기용량이 일정수준에서 유지되는 것을 관찰할 수 있었다. 초기 전기용량의 경우, 비교예 2는 자일렌만을 사용하여 코팅한 결과, LPSCl 고체전해질의 이온전도도가 충분히 확보되지 못하여 전지의 전기용량 값이 감소된 것으로 보인다. 또한, 비교예 1은 아세토나이트릴만을 사용하여 코팅한 결과, 탄소물질의 균일한 분산이 확보되지 못하여, 싸이클 수회에 걸쳐 불균일한 충방전 반응이 누적되었고, 그로 인해 복합양극이 열화되어 전지의 수명이 약화된 것으로 보인다.

[0091] 따라서, 두 가지의 용매를 조합하여 탄소물질 코팅을 진행함으로써, 황화물계 고체전해질의 이온전도도 및 탄소물질의 균일한 분산을 동시에 확보할 수 있고, 이를 통해 만들어진 전고체 전지의 전기용량 및 수명이 향상될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0093] **(2) 복합양극 제조방법에 따른 전고체 전지의 전기용량 측정**

[0094] 실시예 1(그래핀 코팅), 비교예 3(VGCF 혼합) 및 비교예 4(Super P 혼합)의 전고체 전지에 대하여, 1~2회 싸이클까지는 0.1C, 3~4회 싸이클까지는 0.2C, 5~30회 싸이클까지는 0.5C의 전류밀도 하에 방전용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0095] 그 결과, 저전류밀도(0.1 내지 0.2 C)에서는 실시예 1 및 비교예 3 간의 전기용량이 거의 동일하였고, 비교예 4와의 전기용량 차이도 뚜렷하지 않았으나, 고전류밀도(0.5C)에서는 실시예 1과 비교예 3 및 4 간의 전기용량이 뚜렷하게 차이나는 것을 확인할 수 있었다. 고전류밀도에서 전기용량을 확보하기 위해서는 복합양극 내에서 더욱 원활한 전자전달경로가 필수적으로 요구되며, 0D 보다는 1D, 1D 보다는 2D의 탄소물질이 원활한 전자전달경로를 형성하는 데에 바람직하기 때문에 더 높은 전기용량을 확보할 수 있는 것으로 보이며, 또한 탄소물질의 단순혼합보다는 고체전해질 표면에 코팅하여 복합양극을 제조하는 것이 탄소물질의 분산성에 더 유리하기 때문에 고전류밀도에서도 일정 수준 이상의 전기용량을 충분히 확보할 수 있었던 것으로 보인다.

[0096] 따라서, 두 가지의 용매를 조합하여 2D 탄소물질 코팅을 진행함으로써, 탄소물질의 균일한 분산 및 원활한 전자전달경로를 확보할 수 있었고, 이를 통해 만들어진 전고체 전지는 고전류밀도에서도 전기용량이 충분히 높게 나타날 수 있음을 확인할 수 있었다.

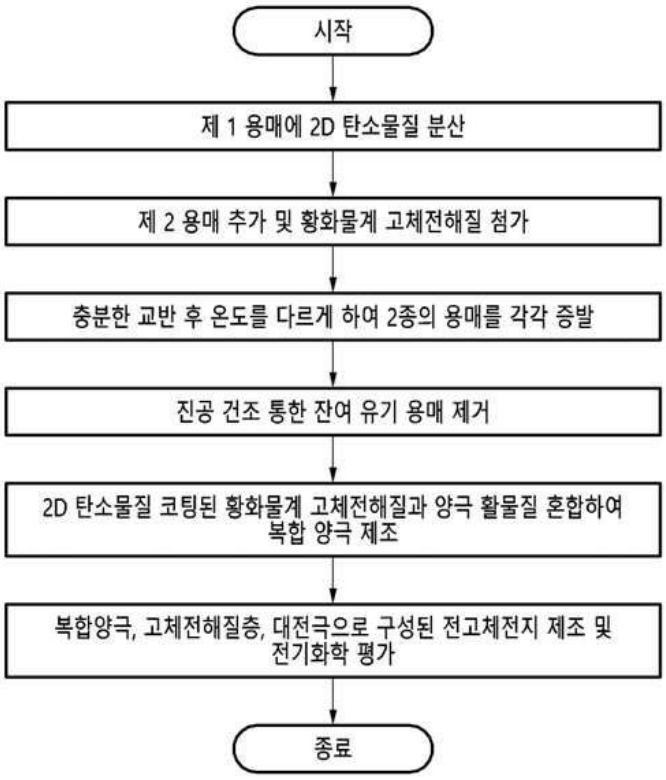
[0098] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다

른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

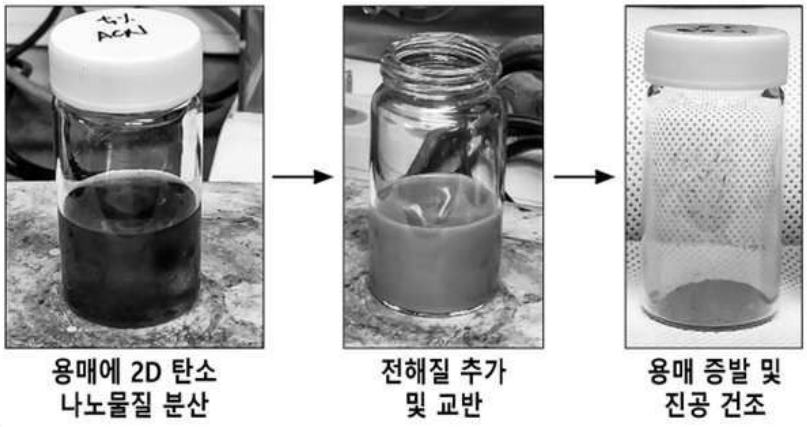
[0099] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

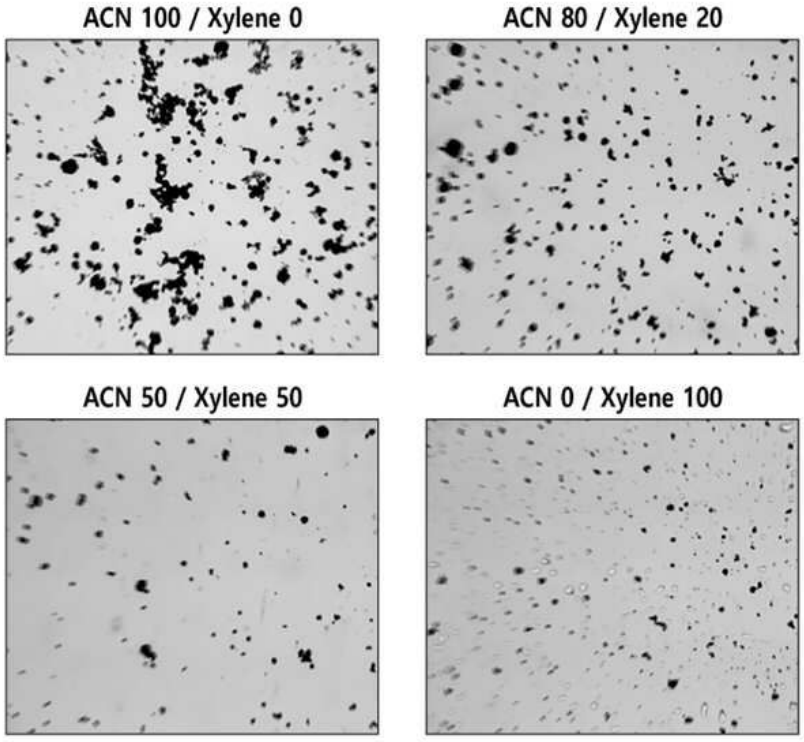
도면1



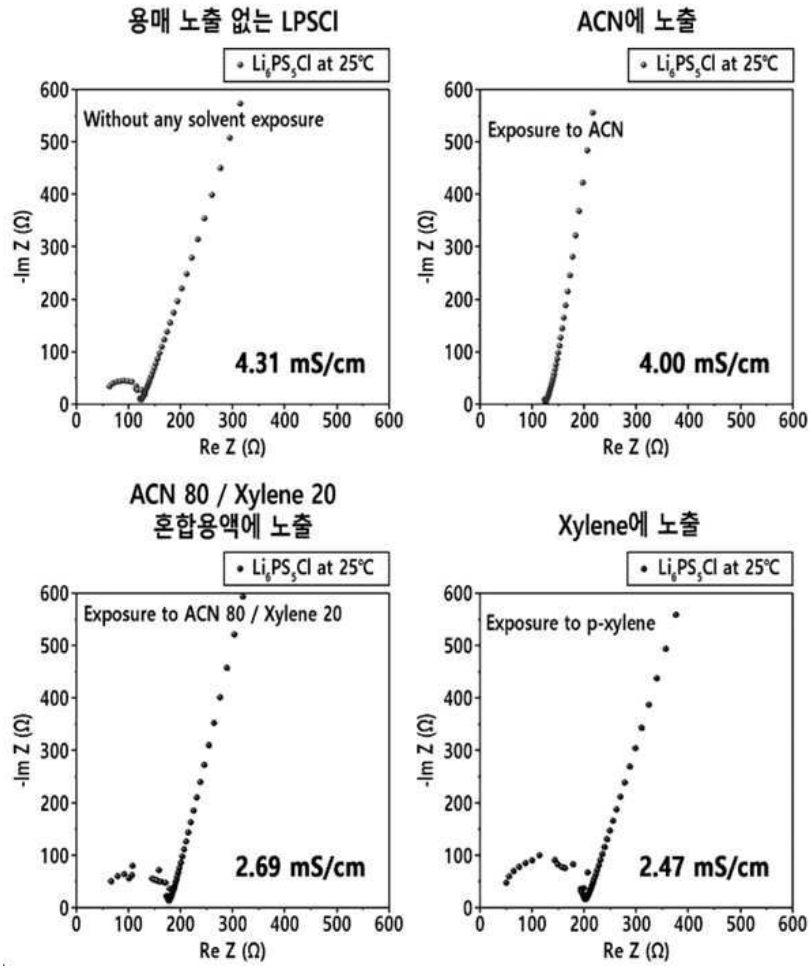
도면2



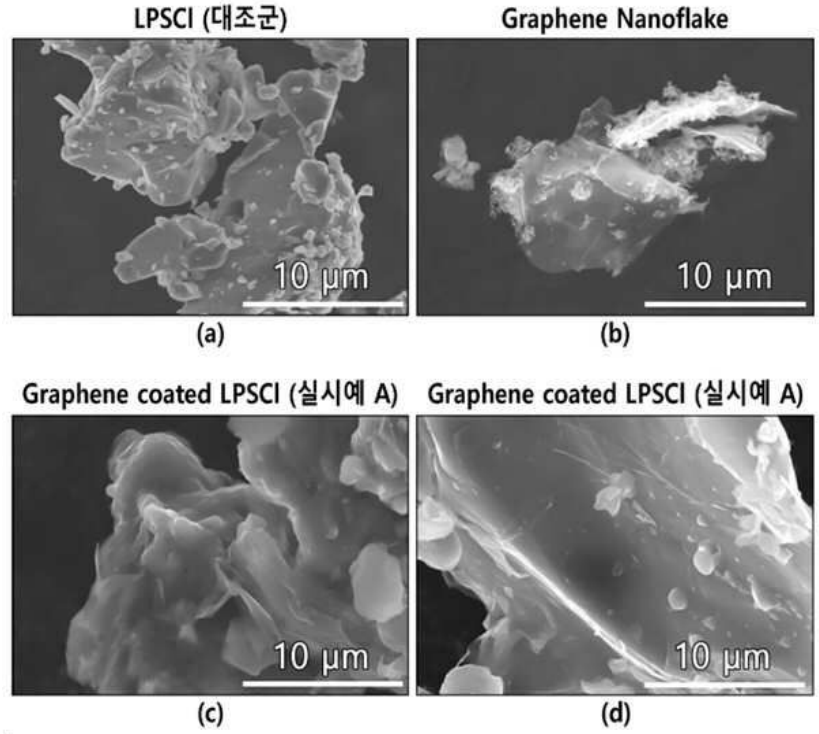
도면3


ACN 100 / Xylene 0
ACN 80 / Xylene 20
ACN 50 / Xylene 50
ACN 0 / Xylene 100

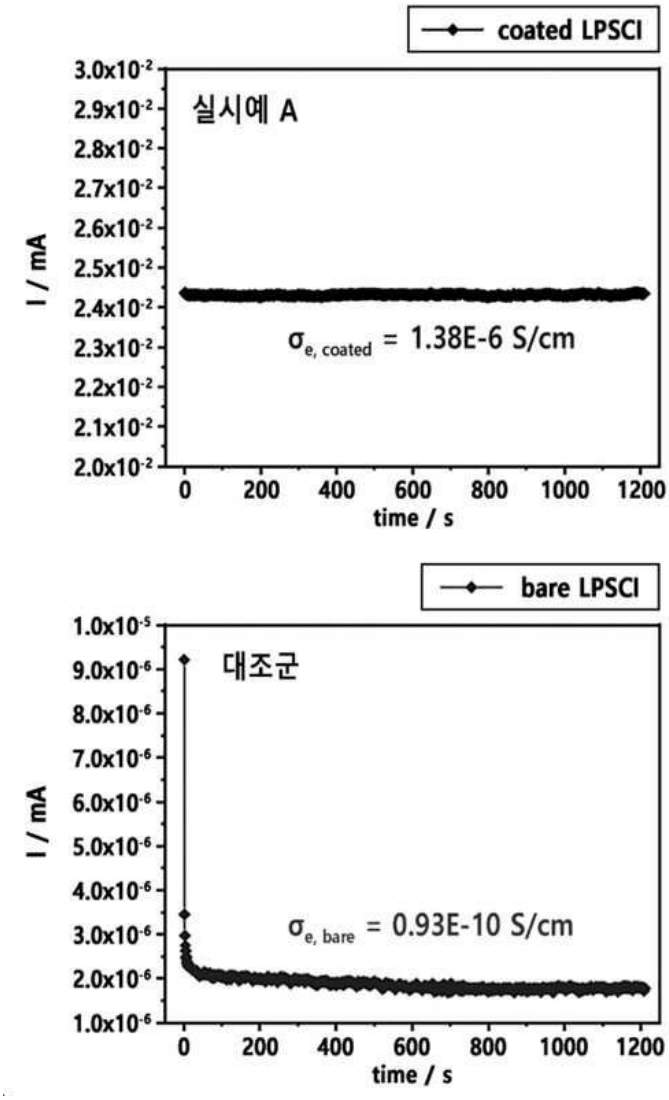
도면4


용매 노출 없는 LPSCl
• Li_6PS_5Cl at 25℃
Without any solvent exposure
4.31 mS/cm
ACN에 노출
• Li_6PS_5Cl at 25℃
Exposure to ACN
4.00 mS/cm
ACN 80 / Xylene 20
혼합용액에 노출
• Li_6PS_5Cl at 25℃
Exposure to ACN 80 / Xylene 20
2.69 mS/cm
Xylene에 노출
• Li_6PS_5Cl at 25℃
Exposure to p-xylene
2.47 mS/cm
-Im Z (Ω)
Re Z (Ω)
0
100
200
300
400
500
600

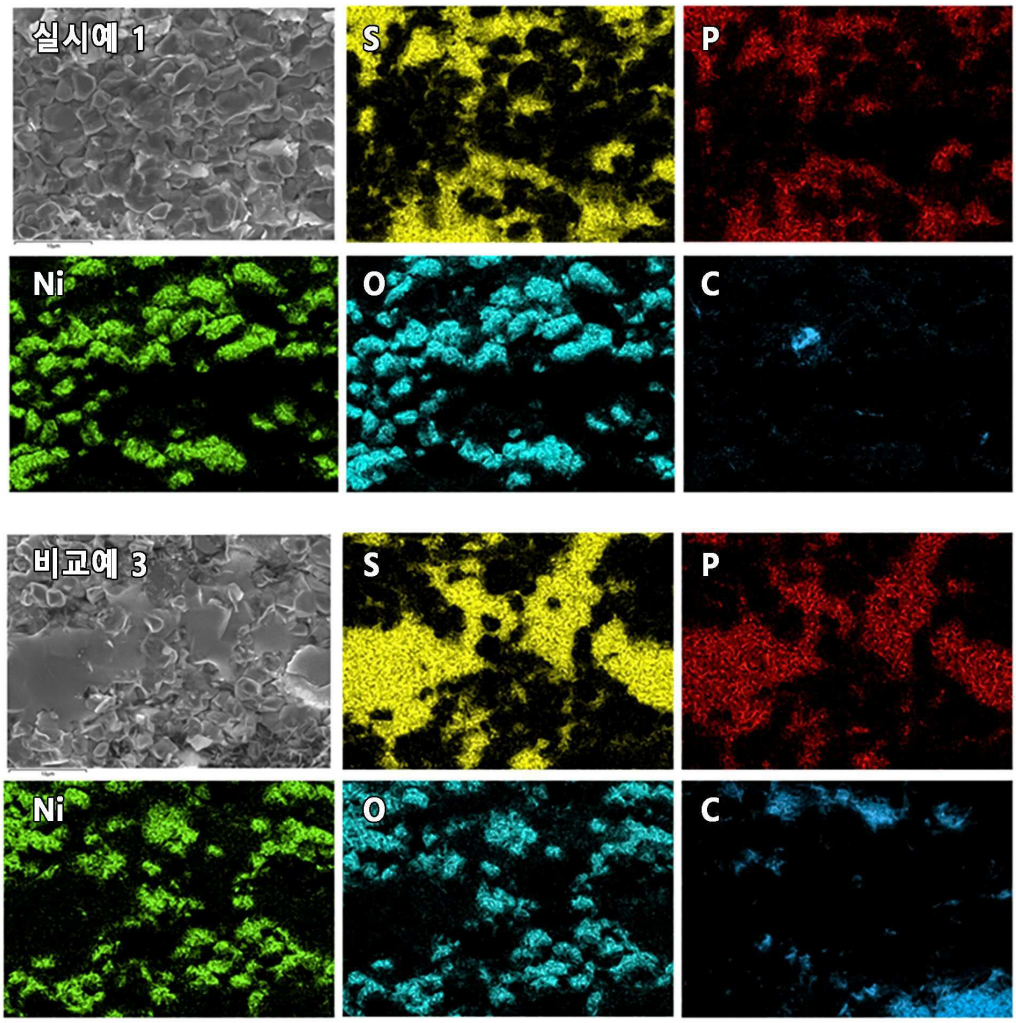
도면5


LPSCl (대조군)
Graphene Nanoflake
10 μm
10 μm
(a)
(b)
Graphene coated LPSCl (실시예 A)
Graphene coated LPSCl (실시예 A)
10 μm
10 μm
(c)
(d)

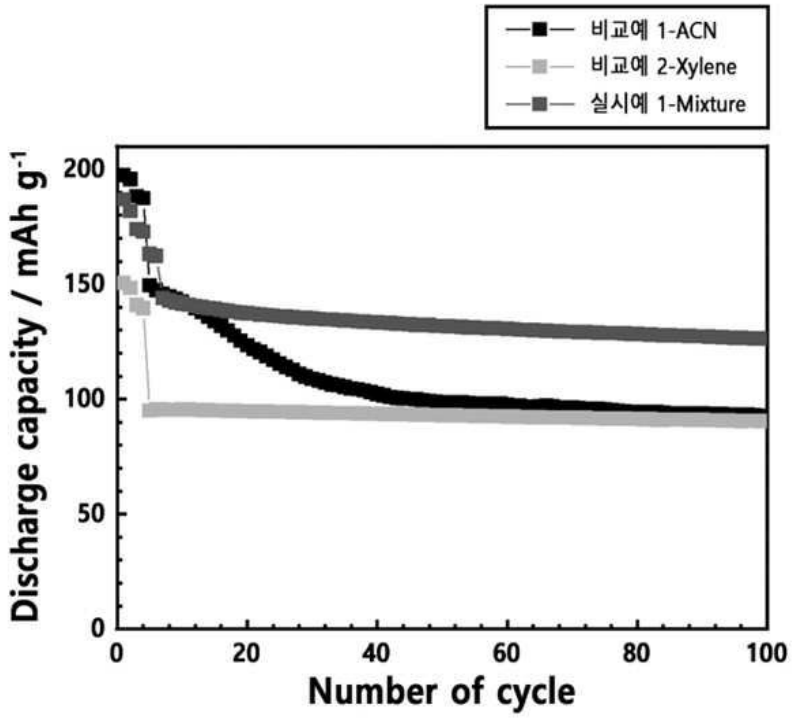
도면6


coated LPSCl
실시예 A
I / mA
time / s
σe, coated = 1.38E-6 S/cm
bare LPSCl
대조군
I / mA
time / s
σe, bare = 0.93E-10 S/cm

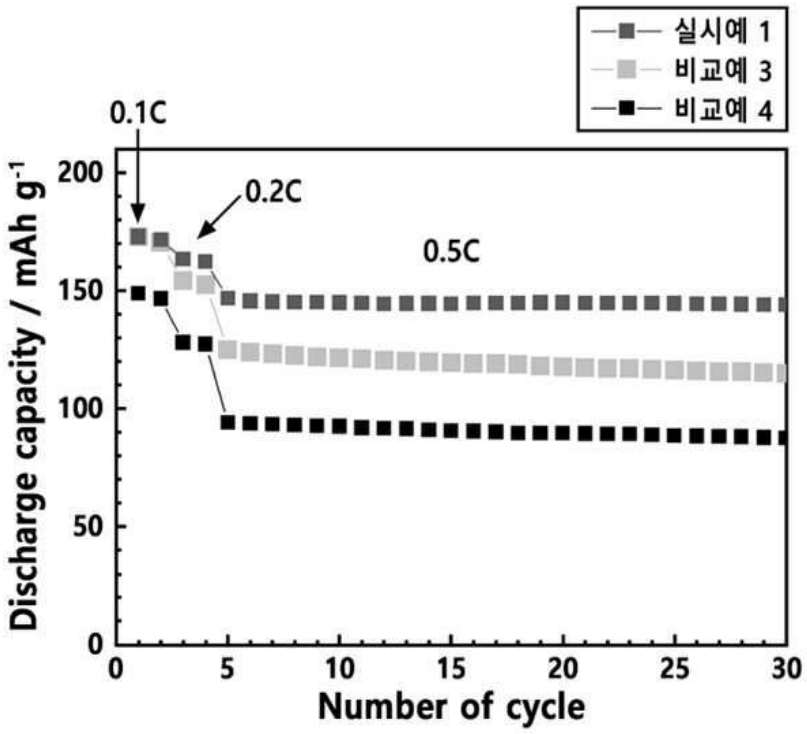
도면7



도면8


비교예 1-ACN
비교예 2-Xylene
실시예 1-Mixture
Discharge capacity / mAh g-1
Number of cycle
0
50
100
150
200
0
20
40
60
80
100

도면9


실시예 1
비교예 3
비교예 4
0.1C
0.2C
0.5C
Discharge capacity / mAh g-1
Number of cycle
0
50
100
150
200
0
5
10
15
20
25
30