(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0057346
(43) 공개일자 2023년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/14 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/14 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7005173
(22) 출원일자(국제) 2021년08월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/031567
(87) 국제공개번호 WO 2022/045302
국제공개일자 2022년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-145098 2020년08월28일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이금속광업주식회사
일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1
(72) 발명자
미야시타 노리히코
일본 3620021 사이타마켄 아게오시 하라이치 1333-2 미쓰이금속광업주식회사 내
(74) 대리인
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 20 항

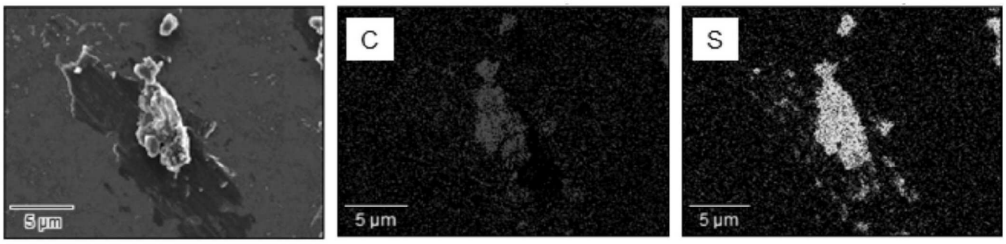
(54) 발명의 명칭 **활물질 및 그 제조 방법, 전극 합제 그리고 전지**

(57) 요 약

본 발명의 활물질은, 리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소를 함유하고, 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물과, 해당 화합물의 입자의 표면이나 내부에 분산된 도전재를 갖는다. M 원소는, 인(P) 원소 등을 나타낸다. 본 발명의 활물질은, 상기 화합물과 상기 도전재의 복합 재료이다. 상기 도전재는 탄소 재료 또는 금속 재료인 것이 적합하다. 상기 활물질 중의 상기 리튬 원소의 함유량이 10질량% 이상 25질량% 이하인 것도 적합하다.

대 표 도 - 도4

실시예 5



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/58 (2019.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

활물질을 제조하는 제조 방법이며,

리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소(M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종이다.)를 함유하고, 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물을 준비하는 제1 공정과,

상기 화합물과 도전재를 혼합하여 복합화하는 제2 공정을 갖는

활물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 공정에서는, 상기 화합물 및 상기 도전재에 기계적 에너지를 부여하여 양자를 복합화하는, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, CuKα1선을 사용하여 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2Θ=29.62±1.0° 의 위치에 갖는 피크의 반값 폭이 0.4 이상이 되도록 제2 공정을 행하는, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 공정에서는, 100질량부의 상기 화합물에 대하여, 1질량부 이상 50질량부 이하의 상기 도전재를 혼합하는, 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의한 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{50}이 0.1㎛ 이상 20㎛ 이하인, 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이 할로겐(X) 원소를 더 함유하는, 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화합물은, 조성식 $Li_aMS_bX_c$(식 중, M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종의 원소이다. X는, 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다. a는 3.0 이상 9.0 이하이고, b는 3.5 이상 6.0 이하이며, c는 0.10 이상 3.0 이하이다.)로 표시되는, 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전재가 카본 블랙인, 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 도전재가 케첸 블랙인, 제조 방법.

청구항 10

리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소(M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종이다.)를 함유하고, 아기로다이트

형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물과,

도전재를 갖고,

상기 화합물 및 상기 도전재의 복합 재료인 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 화합물에 상기 도전재가 분리 불가능하게 분산되어 있는, 활물질.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, CuKα1선을 사용하여 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2Θ=29.62±1.0° 의 위치에 갖는 피크의 반값 폭이 0.4 이상인, 활물질.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 100질량부의 상기 화합물에 대하여, 1질량부 이상 50질량부 이하의 상기 도전재가 포함되어 있는, 활물질.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도전재가, 탄소 재료 또는 금속 재료인, 활물질.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 도전재가 카본 블랙인, 활물질.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 도전재가 케첸 블랙인, 활물질.

청구항 17

제10항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물 중의 상기 리튬 원소의 함유량이 10질량% 이상 25질량% 이하인, 활물질.

청구항 18

제10항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이 할로겐(X) 원소를 더 함유하는, 활물질.

청구항 19

제10항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 활물질과, 황화물 고체 전해질을 포함하는, 전극 합제.

청구항 20

정극층과, 부극층과, 상기 정극층 및 상기 부극층 사이의 고체 전해질층을 갖는 전지이며,

상기 정극층이, 제10항 내지 제18항 중 어느 한 항에 기재된 활물질을 함유하는, 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 해당 활물질을 포함하는 전극 합제 및 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지는, 에너지 밀도가 크고, 소형화 및 경량화가 용이한 점에서, 노트형 퍼스컴, 휴대 전화기 등의 휴대형 전자 기기 등의 전원으로서 널리 사용되고 있다. 또한, 최근에는, 전기 자동차나 하이브리드 전기 자동차 등에 탑재되는 고출력, 고용량의 리튬 이온 전지의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 예를 들어 특허문헌 1에는, 황화물 고체 전해질 재료와 도전재를 함유하는 정극 활물질이 제안되어 있다. 또한 비특허문헌 1에는, 황화물 고체 전해질인 Li_3PS_4 유리와 탄소계 도전 보조제를 복합화시킨 정극 활물질이 제안되어 있다.

[0004] 그런데, 본 발명자는, 리튬 이온 전지에 사용되는 황화물 고체 전해질에 대하여 연구를 거듭하여, 조성식 $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha$(식 중, x는 0.2 이상 1.8 이하이고, Ha는 Cl 또는 Br을 나타낸다.)로 표시되는 화합물을 제안하였다(특허문헌 2 참조). 이 화합물은 높은 리튬 이온 전도성을 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US2019/260065A1

(특허문헌 0002) US2016/156064A1

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Journal of Power Sources 293(2015) 721-725

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명자는, 리튬 이온 전지의 성능의 향상을 목적으로 한 검토를 진행시켰다. 그 결과, 리튬 이온 전지의 추가적인 성능 향상을 목적으로 한 때, 보다 우수한 정극 활물질이 요구되고 있다는 과제를 발견하였다.

[0008] 본 발명의 과제는, 리튬 이온 전지의 성능을 높이는 것이 가능한 활물질을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 전지에 사용되는 전해질 및 활물질은, 각각 전혀 다른 역할을 한다. 예를 들어, 황화물 고체 전해질에 사용되는 재료를 활물질의 재료에 전용한 종래 기술에 있어서는, 용량이나 레이트 특성 등의 전지 성능을 한층 더 높이는 것은 곤란하였다. 한편, 본 발명자는, 상술한 특허문헌 2에 있어서 제안한 황화물 고체 전해질을 도전재와 혼합하여 복합화함으로써, 활물질로서의 기능이 발휘될 뿐만 아니라, 리튬 이온 전지의 정극 활물질로서 사용함으로써 용량이나 레이트 특성 등의 전지 성능을 지금까지보다도 향상시킬 수 있는 것을 알아내었다.

[0010] 본 발명은 상기한 지견에 기초해 이루어진 것이고, 리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소(M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종이다.)를 함유하고, 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물과,

[0011] 도전재를 갖고,

[0012] 상기 화합물 및 상기 도전재의 복합 재료인 활물질을 제공함으로써 상기한 과제를 해결한 것이다.

[0013] 또한 본 발명은, 상기 활물질의 적합한 제조 방법으로서,

[0014] 리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소(M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종이다.)를 함유하고, 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물을 준비하는 제1 공정과,

[0015] 상기 화합물과 도전재를 혼합하여 복합화하는 제2 공정을 갖는

[0016] 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 실시예 1에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 충방전 커브이다.

도 2는, 실시예 5에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 충방전 커브이다.

도 3은, 비교예 3에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 충방전 커브이다.

도 4는, 실시예 5에서 제작한 정극 활물질의 SEM-EDS상이다.

도 5는, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질의 SEM-EDS상이다.

도 6은, 실시예 5에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 단면 SEM-EDS상이다.

도 7은, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 단면 SEM-EDS상이다.

도 8은, 실시예 1, 3 및 4에서 제작한 정극 활물질의 X선 회절 패턴이다.

도 9는, 비교예 3 및 4에서 제작한 정극 활물질의 X선 회절 패턴이다.

도 10은, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전지의 충방전 커브이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하 본 발명을, 그 바람직한 실시 형태에 기초하여 설명한다. 본 발명은 전지의 활물질에 관한 것이다. 현재, 이차 전지의 주류는 리튬 이온 전지인 바, 리튬 이온 전지에는 추가적인 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 그 관점에서, 활물질에 비해 제약이 적고, 고에너지 밀도화가 도모되는 물질인 황화물을 고체 전해질로서 사용한 고체 전지가 주목을 받고 있다. 또한, 한층 더 고에너지 밀도화를 도모하는 목적으로, 고용량을 갖는 활물질이 요구되고 있다. 또한 단시간에서의 충방전에 대응할 수 있는 고레이트 특성을 갖는 활물질도 요구되고 있다. 본 발명의 활물질은 이들 요구에 따르는 것이다.

[0019] 본 발명의 활물질은, 특정한 화합물의 입자와, 해당 입자와 복합화한 도전재를 갖는 것이다. 즉 본 발명의 활물질은, 특정한 화합물의 입자를 포함하는 주부와, 해당 주부의 표면 및/또는 내부에 분산되어 있고 또한 전자 전도성을 부여하는 도전재를 포함하는 도전부로 구성되는 입자를 포함하고 있다. 이하, 이들 주부 및 도전부에 대하여 설명한다.

[0020] 상기 주부는, 특정한 원소를 포함하는 화합물로 구성되어 있다. 상세하게는, 주부는 리튬(Li) 원소, 황(S) 원소 및 M 원소를 포함하는 화합물로 구성되어 있는 것이 바람직하다. M 원소는, 예를 들어 인(P) 원소, 게르마늄(Ge) 원소, 안티몬(Sb) 원소, 규소(Si) 원소, 주석(Sn) 원소, 알루미늄(Al) 원소, 티타늄(Ti) 원소, 철(Fe) 원소, 니켈(Ni) 원소, 코발트(Co) 원소 및 망간(Mn) 원소 중 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0021] Li 원소, S 원소 및 M 원소를 포함하는 화합물로서는, 예를 들어 Li 원소, S 원소 및 M원소만을 포함하는 화합물인 Li_7PS_6, $Li_{7+3x}(P^{5+}_{1-x}Fe^{2+}_{x})S_6$, $Li_{7+x}(P^{5+}_{1-x}Si^{4+}_{x})S_6$ 등을 들 수 있다(식 중, x는 0.1 이상 1.0 이하의 수를 나타낸다.).

[0022] 또한, Li 원소, S 원소 및 M 원소를 포함하는 화합물로서는, 이들의 3종류의 원소에 추가하여 다른 원소를 포함하는 것을 사용할 수도 있다. 당해 다른 원소로서는 예를 들어 할로겐(X) 원소를 들 수 있다. Li 원소, S 원소 및 M 원소에 추가하여 X 원소를 포함하는 화합물을 사용함으로써 본 발명의 활물질은 그 특성이 한층 높아지므로 바람직하다. X 원소로서는, F, Cl, Br 및 I에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.

[0023] Li 원소, S 원소, M 원소 및 X 원소를 포함하는 상기 화합물은, 조성식 (1) $Li_aMS_bX_c$(식 중, M은, 인(P), 게르마늄(Ge), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn) 중 적어도 1종의 원소이다. X는, 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다.)로 표시되는 것이, 이온 전도성이 향상됨으로써 활물질로서의 특성이 한층 높아지는 점에서 바람직하다.

[0024] 리튬 이온 전도성을 향상시키는 관점에서, a는, 바람직하게는 3.0 이상 9.0 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 이상 8.0 이하, 더욱 한층 바람직하게는 4.0 이상 7.5 이하이다. 또한, b는, 바람직하게는 3.5 이상 6.0 이하, 더욱 바람직하게는 4.0 이상 5.8 이하, 더욱 한층 바람직하게는 4.2 이상 5.5 이하이다. 또한, c는, 바람직하게는 0.10 이상 3.0 이하, 더욱 바람직하게는 0.50 이상 2.5 이하, 더욱 한층 바람직하게는 1.0 이상 1.8 이하이다.

[0025] 특히 상기한 조성식에 있어서의 M 원소는 인(P) 원소, 게르마늄(Ge) 원소, 안티몬(Sb) 원소, 주석(Sn) 원소 및

규소(Si) 원소 중 적어도 1종인 것이 바람직하고, 특히 인(P) 원소가 포함되어 있는 것이 활물질로서의 특성이 한층 높아지는 점에서 바람직하다.

[0026] 주부를 구성하는 화합물은, 특히 조성식 (2) $Li_{7-d}MS_{6-d}X_d$로 표시되는 것이, 활물질로서의 특성이 더 높아지는 점에서 바람직하다. 식 중, d는, 바람직하게는 0.40 이상 2.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.80 이상 2.0 이하, 더욱 한층 바람직하게는 1.2 이상 1.8 이하이다.

[0027] 조성식 (1) 및 (2)에 있어서, M 원소의 일부가, 규소(Si) 원소, 게르마늄(Ge) 원소, 주석(Sn) 원소, 납(Pb) 원소, 붕소(B) 원소, 알루미늄(Al) 원소, 갈륨(Ga) 원소, 비소(As) 원소, 안티몬(Sb) 원소 및 비스무트(Bi) 원소에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소로 치환되어 있어도 된다. 이 경우, 식 (1)은 $Li_a(M1_{1-y}M2_y)S_bX_c$가 되고, 식 (2)는 $Li_{7-d}(M1_{1-y}M2_y)S_{6-d}X_d$가 된다. M2는, 규소(Si) 원소, 게르마늄(Ge) 원소, 주석(Sn) 원소, 납(Pb) 원소, 붕소(B) 원소, 알루미늄(Al) 원소, 갈륨(Ga) 원소, 비소(As) 원소, 안티몬(Sb) 원소 및 비스무트(Bi) 원소에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이다. y는, 바람직하게는 0.010 이상 0.70 이하, 더욱 바람직하게는, 0.020 이상 0.40 이하, 더욱 한층 바람직하게는, 0.050 이상 0.20 이하이다. 또한, M1 원소는 조성식 (1)에서 설명한 M 원소와 마찬가지이다.

[0028] 주부를 구성하는 화합물에 있어서의 각 원소의 조성은, 예를 들어 ICP 발광 분광 분석법에 의해 측정할 수 있다.

[0029] 주부를 구성하는 화합물은, 상술한 각 원소를 포함하는 것 외에, 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 본 발명의 활물질은, 그 특성이 한층 향상된다. 특히, 주부를 구성하는 화합물은, 입방정 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 것이 바람직하다. 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함할지의 여부는, X선 회절법에 의해 본 발명의 활물질을 분석함으로써 판단할 수 있다. CuKα선으로서는, 예를 들어 CuKα1선을 사용할 수 있다.

[0030] 주부를 구성하는 화합물은, CuKα1선을 사용하여 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2Θ=25.19° ±1.00° 및 29.62° ±1.00° 의 위치에 피크를 갖는 것이 바람직하다. 이들의 피크는, 아기로다이트형 결정상에서 유래되는 피크이다.

[0031] 주부를 구성하는 화합물은, CuKα1선을 사용하여 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2Θ=25.19° ±1.00° 및 29.62° ±1.00° 의 위치에 추가하여, 2Θ=15.34° ±1.00° , 17.74° ±1.00° , 30.97° ±1.00° , 44.37° ±1.00° , 47.22° ±1.00° 및 51.70° ±1.00° 에서 선택되는 1 또는 2 이상의 위치에 피크를 갖는 것이 더욱 바람직하고, 2Θ=25.19° ±1.00° 및 29.62° ±1.00° 의 위치에 추가하여, 2Θ=15.34° ±1.00° , 17.74° ±1.00° , 30.97° ±1.00° , 44.37° ±1.00° , 47.22° ±1.00° 및 51.70° ±1.00° 의 모든 위치에 피크를 갖는 것이 더욱 한층 바람직하다. 이들의 피크는, 아기로다이트형 결정상에서 유래되는 피크이다.

[0032] 또한, 상술한 피크의 위치는, 중앙값±1.00° 로 표시되어 있지만, 중앙값±0.500° 인 것이 바람직하고, 중앙값±0.300° 인 것이 더욱 바람직하다.

[0033] 주부는 상술한 화합물을 포함하고, 필요에 따라 다른 재료나 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 따라서 주부는, 아기로다이트형 결정 구조의 결정상으로 구성되는 단일상을 포함하는 것이어도 되고, 혹은 당해 상에 추가하여 다른 상을 포함하고 있어도 된다. 예를 들어 코어부는, 아기로다이트형 결정 구조의 결정상에 추가하여, Li_2S상, Li_3PS_4상, $Li_4P_2S_6$상, LiCl 또는 LiBr상 등을 포함하고 있어도 된다. 특히, 주부가 아기로다이트형 결정 구조의 결정상에 추가하여 Li_2S상을 포함하고 있으면, 활물질의 용량이 높아지는 점에서 바람직하다. 무엇보다도 주부는, Li 원소, S 원소, M 원소 및 X 원소를 포함하고, 또한 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물을 주재료로 하는 것이 바람직하다. 또한 주부는, 상술한 다른 재료나 다른 성분 외에, 본 발명 의 효과에 악영향이 적은 정도, 예를 들어 5질량% 미만, 그 중에서도 3질량% 미만 정도의 불가피 불순물을 포함하고 있어도 된다.

[0034] 상술한 화합물을 포함하는 주부는 입자의 형태를 갖는 것이고, 해당 입자의 표면이나 내부에, 상술한 도전재를 포함하는 도전부가 배치되어 있다. 도전재로서는, 전자 전도성을 갖는 재료를 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 도전재로서는, 예를 들어 각종 금속 재료 및 도전성 비금속 재료를 들 수 있다. 금속 재료 및 도전성 비금속 재료는, 이들 중 어느 한쪽을 사용해도 되고, 혹은 양자를 조합하여 사용해도 된다. 상기 금속 재료로서는, 각종 귀금속 원소, 예를 들어 금(Au) 원소, 은(Ag) 원소, 백금(Pt) 원소, 팔라듐(Pd) 원소, 로듐(Rh) 원소, 이리듐(Ir) 원소, 루테늄(Ru) 원소 및 오스뮴(Os) 원소 등을 들 수 있다. 또한, 각종 전이 금속 원소, 예를 들

어 구리(Cu) 원소, 철(Fe) 원소 및 주석(Sn) 원소 등을 들 수 있다. 이들의 금속 원소는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0035] 상기 도전성 비금속 재료로서는, 예를 들어 탄소 재료를 사용할 수 있다. 그 예로서는, 그래파이트, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 카본 나노파이버, 카본 나노튜브, 나노그래핀 및 플러렌 나노위스커 등을 들 수 있다. 이들의 탄소 재료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들의 탄소 재료 중, 카본 블랙을 사용하는 것이, 전지의 초기 용량 및 방전 레이트 특성을 높이는 점에서 바람직하다. 이 이점을 한층 현저한 것으로 하는 관점에서, 카본 블랙으로서 케첸 블랙을 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 퍼니스 블랙을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 오일 퍼니스 블랙을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 상술한 각종 도전재를 포함하는 도전부는, 주부로부터 리튬이 탈흡장할 때, 전자 전도 경로의 역할을 담당하기 때문에, 표면이나 내부에 균일하게 분산 또한 밀착하고 있을 필요가 있다.

[0037] 도전재를 포함하는 도전부를 주부의 표면이나 내부에 균일하게 분산시키는 관점에서, 도전재의 크기는, 주부의 크기보다도 작은 것이 바람직하다. 상세하게는, 주부의 입경을 D1로 하고, 도전재의 입경을 D2로 한 때, D1/D2의 값은, 예를 들어 2 이상인 것이 바람직하고, 5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 이상인 것이 한층 바람직하다. 한편, D1/D2의 값은, 예를 들어 1000 이하인 것이 바람직하고, 500 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 이상 100 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0038] 주부의 입경 D1은, 예를 들어 0.1㎛ 이상인 것이 바람직하고, 0.2㎛ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.5㎛ 이상인 것이 한층 바람직하다. 한편, D1은, 예를 들어 20㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5㎛ 이하인 것이 한층 바람직하다. 또한, 도전부의 입경 D2는, 예를 들어 1nm 이상인 것이 바람직하고, 10nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20nm 이상인 것이 한층 바람직하다. 한편, D2는, 예를 들어 500nm 이하인 것이 바람직하고, 300nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 200nm 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0039] 주부의 입경은, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해 측정되는 누적 체적 50용량%에 있어서의 체적 누적 입경 D_{50}이다(이하 「D_{50}」이라고 할 때는, 이 입경을 의미한다.). 한편, 도전부의 입경은, 해당 도전부가 주부의 입자 내부에 분산되어 있는 경우에는, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정으로는 측정이 곤란하다. 그래서, SEM(주사형 전자 현미경)이나 TEM(투과형 전자 현미경)을 사용하여, 주부의 내부에 분산된 도전부를 직접 관찰함으로써 평균 입경을 측정한다. 또한, 예를 들어 도전재가 상술한 카본 나노튜브나 카본 나노파이버인 경우의 섬유 직경이란 섬유 단면에 있어서의 직경, 또는 긴 직경과 짧은 직경의 평균값을 가리킨다.

[0040] 본 발명의 활물질에 있어서는, 주부와 도전부가 복합화한 재료, 즉 주부를 구성하는 화합물의 입자와 도전부를 구성하는 도전재의 복합 재료이다. 「복합화하고 있는」 양태에서는, 주부의 표면이나 내부에 도전부가 해당 주부와 일체 불가분하게 밀착하여 분산되어 있는 상태인 것이 바람직하다. 「복합화하고 있는」 양태로서 예를 들어, 화합물의 입자 표면 및/또는 내부에 도전재의 입자가 분리 불가능하게 분산되어 있는 양태나, 주부를 구성하는 화합물의 입자와 도전부를 구성하는 도전재의 입자가 화학적으로 반응하여 결합하고 있는 양태를 들 수 있다. 「주부를 구성하는 화합물의 입자 표면이나 내부에, 도전재의 입자가 분리 불가능하게 분산되어 있다」란, 예를 들어 본 발명의 활물질을, 에너지 분산형 X선 분광 장치를 구비한 주사형 전자 현미경(SEM-EDS)으로 활물질을 관찰하고, 주부를 구성하는 화합물의 구성 원소(예를 들어 황 원소)와, 도전부를 구성하는 도전재의 구성 원소를 매핑한 때에, 주부를 구성하는 화합물의 구성 원소(예를 들어 황 원소)와, 도전부를 구성하는 도전재의 구성 원소가 겹치도록 존재하고 있는 것을 확인할 수 있는 상태인 것을 말한다. 혹은, 본 발명의 활물질을 사용하여 제작한 전지의 정극층 단면을 관찰한 때에, 활물질의 표면이나 내부에 있어서, 주부를 구성하는 화합물의 구성 원소(예를 들어 황 원소)와, 도전부를 구성하는 도전재의 구성 원소가 겹치도록 존재하고 있는 것을 확인할 수 있는 상태인 것을 말한다. 또한, 주부와 도전부가 복합화하고 있는 것은, 예를 들어 라만 분광법이나 광전자 분광법에 의한 C-S 결합의 유무로부터 확인할 수 있다(도전재가 탄소 재료인 경우).

[0041] 본 발명의 활물질은, 도전부를 통해, 활물질 외와 주부 사이에서의 전자 수수가 원활하게 행해지게 되고, 도전성을 획득함과 함께, 리튬 이온의 탈흡장 기능을 획득한다. 또한, 리튬의 함유량이 많고, 또한 리튬 이온 전도성이 높은 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 화합물을 주부에 이용함으로써, 본 발명의 활물질을 갖는 전지는, 고용량 및 고레이트 특성을 발현하는 것이 된다. 특히 본 발명의 활물질은 리튬 이온 전지의 정극 활물질로서 유용한 것이 된다. 이에 비해, 종래 알려져 있는 단체 황이나 황화리튬(Li_2S) 및 그 복합 재료, 혹은 금속 황화물 등 황계의 정극 활물질은, 도전성을 나타내지 않거나, 혹은 도전성이 부족한 점에서, 이들 재료를 활물질로서 사용한 때에 원하는 전지 성능이 얻어지지 않는다고 하는 과제가 있다.

[0042] 본 발명의 활물질은, CuKα1선을 사용하여 측정되는 X선 회절 패턴에 있어서, 2Θ=29.62±1.0° 의 위치에 갖는 피크의 반값 폭이, 예를 들어 0.4 이상인 것이 바람직하고, 0.5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.6 이상인 것이 한층 바람직하다. 또한, 상기 반값 폭은, 통상 3.0 이하이다. 본 발명에 있어서는, 후술하는 제조 방법에 있어서, 소정의 조건 하에서 제2 공정을 행함으로써 주부와 도전부가 복합화하고, 상기 반값 폭을 달성할 수 있다. 이것은, 후술하는 실시예 및 비교예의 결과로부터 명확하다. 즉, 2Θ=29.62±1.0° 의 위치에 갖는 피크의 반값 폭은, 본 발명의 활물질에 있어서의 주부와 도전부의 복합화의 정도를 나타내는 지표가 된다.

[0043] 본 발명의 활물질에 있어서는, 주부를 구성하는 화합물의 입자 100질량부에 대한 도전재의 양은, 예를 들어 1질량부 이상인 것이 바람직하고, 2질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 주부를 구성하는 화합물의 입자 100질량부에 대한 도전재의 양은, 예를 들어 50질량부 이하인 것이 바람직하고, 20질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10질량부 이하인 것이 한층 바람직하다. 이 범위에서 주부와 도전부가 존재함으로써, 본 발명의 활물질을 구비한 전지는, 고용량 및 고레이트 특성이 현저하게 발현하는 것이 된다.

[0044] 본 발명의 활물질에 있어서는, 해당 화합물 중에 있어서의 리튬 원소의 함유량이, 예를 들어 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 12질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 한층 바람직하다. 한편, 상기 함유량은, 예를 들어 25질량% 이하인 것이 바람직하고, 23질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 21질량% 이하인 것이 한층 바람직하다. 리튬 원소의 함유량을 이 범위 내로 설정함으로써, 본 발명의 활물질을 갖는 전지의 용량을 한층 높일 수 있다.

[0045] 본 발명의 활물질에 있어서는, 해당 활물질 중에 있어서의 주부를 구성하는 화합물의 리튬 이온 전도율이, 예를 들어 1×10^{-5}S/cm 이상인 것이 바람직하고, 1×10^{-4}S/cm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1×10^{-3}S/cm 이상인 것이 한층 바람직하다. 주부를 구성하는 화합물의 도전율을 높임으로써 본 발명의 활물질을 갖는 전지의 레이트 특성을 한층 높일 수 있다.

[0046] 이어서, 본 발명의 활물질의 적합한 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 제조 방법은, 주로, 주부를 구성하는 화합물의 입자를 준비하는 제1 공정과, 해당 화합물의 입자와 도전재를 혼합하여 양자를 복합화하는 제2 공정으로 크게 구별된다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0047] 제1 공정에 있어서는, 먼저 설명한 원소를 함유하고 또한 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 결정상을 포함하는 화합물의 입자를 준비한다. 이 화합물은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 이 화합물이 예를 들어 리튬(Li) 원소, 인(P) 원소, 황(S) 원소, 염소(Cl) 원소 및 브롬(Br) 원소를 포함하는 경우에는, 황화리튬(Li_2S) 분말과, 오황화이인(P_2S_5) 분말과, 염화리튬(LiCl) 분말과, 브롬화리튬(LiBr) 분말을 혼합하고, 소성함으로써, 상기 화합물의 입자를 얻는다. 이들의 분말의 혼합 방법으로서는, 예를 들어 볼 밀, 비즈 밀, 균질기 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0048] 상기와 같이 혼합한 후, 필요에 따라서 건조시키고, 이어서 불활성 분위기 또는 황화수소 가스(H_2S) 유통 하에서 혼합 분말을 소성하고, 필요에 따라 해쇄 분쇄하고, 분급함으로써, 상기 화합물을 얻을 수 있다.

[0049] 황화수소 가스를 함유하는 분위기 하에서 소성하는 경우의 소성 온도는, 예를 들어 350℃ 이상인 것이 바람직하고, 450℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 소성 온도는, 예를 들어 650℃ 이하인 것이 바람직하고, 600℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 500℃ 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0050] 한편, 불활성 분위기 하에서 소성하는 경우의 소성 온도는, 예를 들어 350℃ 이상인 것이 바람직하다. 한편, 상기 소성 온도는, 예를 들어 550℃ 이하인 것이 바람직하고, 500℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 450℃ 이하로 하는 것이 한층 바람직하다.

[0051] 주부를 구성하는 화합물의 입자는, 메커니컬 밀링법에 의해 원료 분말을 비정질화시켜, 비정질화한 원료 분말을 필요에 따라서 열처리하고 결정화시킴으로써도 제조할 수 있다. 이 경우, 원료 분말을 충분히 혼합 또한 비정질화 할 수만 있으면, 처리 장치 및 처리 조건에는 특별히 한정되지는 않는다. 특히 유성형 볼 밀을 사용하면, 원료 분말을 충전하는 용기가 고속으로 자공전하므로, 원료 분말과 함께 용기 내에 넣는 분쇄 미디어인 볼 사이에 높은 충격 에너지가 발생하고, 효율적으로 또한 균일하게 원료 분말을 비정질화하는 것이 가능하다. 메커니컬 밀링법은 건식 및 습식의 어느 것이어도 된다.

[0052] 메커니컬 밀링법에 의한 처리 조건은, 사용하는 처리 장치에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 예를 들어 0.1시간

이상 100시간 이하의 시간에서 처리함으로써, 한층 효율적으로 또한 균일하게 원료 분말을 비정질화할 수 있다. 분쇄 미디어로서의 볼은 ZrO_2, Al_2O_3, Si_3N_4(질화규소) 또는 WC(텅스텐 카바이드)제가 바람직하고, 볼 직경은 0.2㎜ 이상 10㎜ 이하 정도인 것이 바람직하다.

[0053] 메커니컬 밀링 처리에 의해 비정질화한 원료 분말을, 상기와 마찬가지의 소성 조건에 의해 열처리하여 결정화시킴으로써 상기 화합물을 얻을 수 있다. 메커니컬 밀링 처리를 행한 원료 분말은, 통상의 분쇄 혼합으로 얻어진 원료 분말보다도 균일하게 혼합된 상태로 되어 있으므로, 열처리 온도를 한층 저온화시키는 것이 가능하다.

[0054] 또한 주부를 구성하는 화합물의 입자는 유기 용매를 사용한 액상법에 의해서도 제조할 수 있다. 이 경우, 주부를 구성하는 화합물의 원료가 되는 황화물이나 할로겐화물을 테트라히드로푸란이나 에탄올 등의 용매에 용해시켜, 용매를 반응장으로 하여 상기 화합물을 석출시킴으로써 얻을 수 있다. 또한 사전에 다른 방법으로 주부를 구성하는 화합물을 합성하고, 에탄올 등의 용매에 용해시킨 후, 재석출시킴으로써도 상기 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 액상법은 다른 방법보다도 단시간 또한 적은 에너지로 주부를 구성하는 화합물의 입자를 제조하는 것이 가능하고, 또한 해당 입자를 소입경화하는 것도 비교적 용이하다.

[0055] 이와 같이 하여 화합물의 입자를 포함하는 주부가 얻어지면, 이 주부를 적절한 사이즈의 입경으로 맞추는 것이 바람직하다. 주부의 바람직한 입경은 상술한 내용과 마찬가지로 할 수 있기 때문에, 여기에서의 기재는 생략한다.

[0056] 다음으로, 주부와 도전재를 혼합하여 복합화한다. 사용하는 도전재에 대해서는 상술한 내용과 마찬가지로 할 수 있기 때문에, 여기에서의 기재는 생략한다.

[0057] 주부와 도전재의 복합화는, 예를 들어 주부를 구성하는 상기 화합물의 입자 및 도전재의 입자에 기계적 에너지를 부여함으로써 달성된다. 이 목적을 위해, 주부와 도전재에, 그것들의 혼합 상태 하에서 압축·충격력을 가하거나, 전단·마찰력을 가하거나 하는 것이 바람직하다.

[0058] 혼합 상태에 있는 주부와 도전재에, 압축·충격력이나 전단·마찰력 등의 기계적 에너지를 부여하여 복합화를 행하기 위해서는, 주로 분체를 교반, 혼합, 혼련, 조립, 분쇄, 분산, 및/또는 표면 개질할 때 등에 사용되는 장치를 채용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 유성형 볼 밀, 볼 밀, 제트 밀, 비즈 밀, 교반형 분쇄기, 진동 밀, 해머 밀, 롤러 밀 및 아토마이저 등을 사용할 수 있다. 이들의 장치를 사용하여 부여할 수 있는 주된 기계적 에너지의 종류는 각 장치에 따라 다르고, 예를 들어 유성형 볼 밀을 사용하는 경우에는, 혼합 상태에 있는 주부와 도전재에 주로 압축·충격력을 가함으로써, 양자를 복합화할 수 있다. 장치 회전 시에 얻어지는 원심 가속도는, 주부와 도전부를 복합화할 수 있는 정도라면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 10G 이상인 것이 바람직하고, 15G 이상인 것이 더욱 바람직하고, 18G 이상인 것이 한층 바람직하다. 또한, 상기 원심 가속도는, 예를 들어 40G 이하인 것이 바람직하고, 30G 이하인 것이 더욱 바람직하고, 25G 이하인 것이 한층 바람직하다. 원심 가속도가 상기 범위 내임으로써, 본 발명 의 효과를 보다 한층 현저한 것으로 할 수 있다.

[0059] 또한 주부와 도전재의 복합화에 있어서, 전술한 액상법을 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 미리 유기 용매 중에 도전재를 분산시키고, 그 후, 주부를 구성하는 화합물의 입자 원료나, 주부를 구성하는 화합물을 유기 용매에 넣음으로써, 도전재의 표면이나 내부에 해당 입자가 석출함으로써 복합화할 수 있다. 이러한 방법에 의한 복합화에서는, 복합화한 입자를 보다 한층 소입경화하는 것이 가능하다.

[0060] 본 발명의 활물질은, 이것을 전해질, 도전재 및 바인더 등과 혼합함으로써 전극 합제로 할 수 있다. 본 발명의 활물질을 정극 활물질로서 사용하는 경우에는, 전극 합제는 정극층을 구성하는 정극 합제가 된다.

[0061] 상기 전해질은, 예를 들어 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질은 리튬 이온 전도성 등의 이온 전도성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 황화물 고체 전해질, 산화물 고체 전해질, 질화물 고체 전해질, 할로겐화물 고체 전해질 등의 무기 고체 전해질, 폴리머 전해질 등의 유기 고분자 전해질을 들 수 있다. 본 발명의 효과를 보다 현저한 것으로 할 수 있는 관점에서, 고체 전해질은 황화물 고체 전해질인 것이 바람직하다. 황화물 고체 전해질에 대해서는, 일반적인 고체 전지에 사용되는 황화물 고체 전해질과 마찬가지로 할 수 있다. 황화물 고체 전해질은, 예를 들어 Li 및 S를 포함하고 리튬 이온 전도성을 갖는 것이어도 된다.

[0062] 황화물 고체 전해질은, 결정성 재료, 유리 세라믹스, 유리의 어느 것이어도 된다. 황화물 고체 전해질은, 아기로다이트형 결정 구조를 갖고 있어도 된다. 이러한 황화물 고체 전해질로서는, 예를 들어 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiX(「X」는 1종 이상의 할로겐 원소를 나타낸다.), Li_2S-P_2S_5-P_2O_5, Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5, Li_3PS_4, $Li_4P_2S_6$, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$, $Li_7P_3S_{11}$, $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$, $Li_aPS_bX_c$(「X」는 1종 이상의 할로겐 원소를 나타낸다. a는

3.0 이상 9.0 이하의 수를 나타낸다. b는 3.5 이상 6.0 이하의 수를 나타낸다. c는 0.1 이상 3.0 이하의 수를 나타낸다.)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이외에도, 예를 들어 국제 공개 제2013/099834호 팸플릿, 국제 공개 제2015/001818호 팸플릿에 기재된 황화물 고체 전해질을 들 수 있다.

[0063] 전극 합제에 포함되는 활물질은, 본 발명의 활물질만이어도 되고, 그 밖의 활물질과 조합하여 사용할 수도 있다. 그 밖의 활물질로서는, 공지된 황 단체나 황을 포함하는 활물질을 들 수 있다. 전극 합제에 있어서의 본 발명의 활물질의 비율은, 예를 들어 20질량% 이상이어도 되고, 30질량% 이상이어도 되고, 40질량% 이상이어도 된다. 한편, 상기 비율은, 예를 들어 70질량% 이하여도 되고, 60질량% 이하여도 된다.

[0064] 본 발명의 전지는, 정극 활물질을 포함하는 정극층, 부극 활물질을 포함하는 부극층 및 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질층을 구비하고, 상기 정극 활물질이, 상술한 활물질인 것이 바람직하다. 전지는, 예를 들어 상기와 같이 하여 제작한 정극층, 고체 전해질층 및 부극층을 3층 겹쳐서 가압 성형함으로써 제작할 수 있다.

[0065] 본 발명의 전지는, 원하는 효과를 보다 현저한 것으로 하기 위해서, 정극 활물질과 고체 전해질이 접촉하는 계면을 갖는 것이 바람직하다. 여기서 「정극 활물질과 고체 전해질이 접촉한다」란, 정극층 중에 포함되는 정극 활물질과 고체 전해질이 접촉하는 것, 정극층 중에 포함되는 정극 활물질과 고체 전해질층 중에 포함되는 고체 전해질이 접촉하는 것의 어느 것도 포함한다.

[0066] 본 발명의 활물질을 갖는 전지는, 리튬 이온 전지인 것이 바람직하고, 그 중에서도 리튬 황 전지인 것이 바람직하다. 여기에서의 전지로서는, 고체 전해질층을 갖는 고체 전지, 특히 전고체 전지를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 전지는, 1차 전지여도 되고 2차 전지여도 되지만, 그 중에서도 2차 전지에 사용하는 것이 바람직하고, 리튬 이차 전지에 사용하는 것이 특히 바람직하다. 「리튬 이차 전지」란, 리튬 이온이 정극과 부극 사이를 이동함으로써 충방전을 행하는 2차 전지를 넓게 포함하는 뜻이다.

[0067] 고체 전지는, 정극층과, 부극층과, 정극층 및 부극층 사이의 고체 전해질층을 갖는다. 본 발명의 활물질은 정극층에 함유되는 것이 바람직하다. 「고체 전지」란, 액상 물질 또는 겔상 물질을 전해질로 하여 일절 포함하지 않는 고체 전지 이외에, 예를 들어 50질량% 이하, 30질량% 이하, 10질량% 이하의 액상 물질 또는 겔상 물질을 전해질로서 포함하는 양태도 포함한다.

[0068] **실시예**

[0069] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명의 범위는, 이러한 실시예에 제한되지는 않는다. 특별히 정하지 않는 한, 「%」 및 「부」는 각각 「질량%」 및 「질량부」를 의미한다.

[0070] 〔실시예 1〕

[0071] 표 1에 나타낸 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 조성이 되도록, 황화리튬(Li_2S) 분말과, 오황화이인(P_2S_5) 분말과, 염화리튬(LiCl) 분말을 사용하여, 전량으로 2g이 되도록 각각을 칭량하고, 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 150회전으로 20시간의 조건에서 혼합·분쇄하고 혼합 분말을 조제하였다. 이 혼합 분말을 카본제의 용기에 충전하고, 이것을 관상 전기로에서 황화수소 가스(H_2S, 순도 100%)를 1.0L/min으로 유통시키면서, 승강 온 속도 200℃/h로 가열하고, 500℃에서 4시간 소성하였다. 그 후, 시료를 유발에서 해쇄하고, 볼 밀로 분쇄 후, 눈 크기 53㎛의 체로 정립하여 입경 D_{50}이 3.8㎛인 분말상의 화합물을 얻었다. X선 회절(이하 「XRD」라고도 함) 측정의 결과, 이 화합물은 아기로다이트형 결정 구조의 결정상을 갖는 것인 것이 확인되었다.

[0072] 도전재로서 라이온·스페셜티·케미컬제, 도전성 카본 블랙인 케첸 블랙(등록 상표) EC300을 사용하였다. 이 도전재는 입경 D_{50}이 0.04㎛의 것이었다. 상기 화합물 100부에 대하여 도전재를 20부 사용하고, 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 500회전으로 10시간의 조건에서 혼합·복합화하였다. 그 후, 시료를 유발에서 해쇄하고, 눈 크기 53㎛의 체로 정립하여 입경 D_{50}이 3.2㎛로 정극 활물질의 입자를 얻었다.

[0073] 이상의 조작은 모두, 충분히 건조시켜진 Ar 가스(노점-60℃ 이하)로 치환된 글로브 박스 내에서 실시하였다.

[0074] 〔실시예 2 내지 4〕

[0075] 표 1에 나타낸 $Li_{6.8}PS_{5.8}Cl_{0.2}$, $Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$ 및 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 조성이 되도록, 원료 분말을 혼합한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 화합물의 분말을 얻었다. XRD 측정의 결과, 얻어진 화합물은 아기로다이트형 결정 구조의 결정상을 갖는 것인 것이 확인되었다. 도전재로서는 카본 나노튜브(쇼와 덴코제, VGCF(등록 상표)-H) 또는, 실시예 1과 마찬가지로 케첸 블랙을 사용하였다. 또한, 이 카본 나노튜브는 섬유 직경 150nm, 섬

유 길이 6㎛의 것이었다.

[0076] 또한 실시예 4에 있어서는, 화합물 100부에 대하여 케첸 블랙을 10부 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 활물질의 입자를 얻었다.

[0077] 〔실시예 5 및 6〕

[0078] 표 1에 나타낸 Li_7PS_6 및 $Li_{7.3}P_{0.9}Fe_{0.1}S_6$의 조성이 되도록, 원료 분말을 전량으로 2g이 되도록 각각을 칭량하고, 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 500회전으로 20시간의 조건에서 메커니컬 밀링 처리를 행하여 비정질화한 혼합 분말을 조제하였다. 그 후, 이 비정질화한 혼합 분말을 카본제의 용기에 충전하고, 이것을 관상 전기로에서 불활성 가스(Ar, 순도 100%)를 1.0L/min으로 유통시키면서, 승강 온 속도 200℃/h로 가열하고, 400℃에서 4시간 소성하였다. 그 후, 시료를 유발에서 해쇄하고, 눈 크기 53㎛의 체로 정립하여, 표 1에 나타내는 입경을 갖는 분말상의 화합물을 얻었다. XRD 측정의 결과, 이 화합물은 아기로다이트형 결정 구조의 결정상을 갖는 것인 것이 확인되었다. 이외는 실시예 2와 마찬가지로 하여 활물질의 입자를 얻었다.

[0079] 〔비교예 1〕

[0080] 본 비교예는, 단체 황의 입자의 표면이나 내부에 케첸 블랙을 포함하는 도전재를 복합화시켜서 활물질의 입자를 제조한 예이다.

[0081] 입경 D_{50}이 35.6㎛인 황의 입자 100부에 대하여, 입경 D_{50}이 0.04㎛인 케첸 블랙을 20부 사용하고, 양자를 실시예 1과 마찬가지로 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 500회전으로 10시간의 조건에서 혼합·복합화하였다. 이와 같이 하여 입경 D_{50}이 28.4㎛인 활물질의 입자를 얻었다.

[0082] 〔비교예 2〕

[0083] 본 비교예는, 황화리튬의 입자 표면이나 내부에 카본 나노튜브를 포함하는 도전재를 복합화시켜서 활물질의 입자를 제조한 예이다.

[0084] 입경 D_{50}이 20㎛인 황화리튬의 입자 100부에 대하여, 입경 D_{50}이 0.15㎛인 카본 나노튜브를 20부 사용하고, 양자를 실시예 1과 마찬가지로 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 500회전으로 10시간의 조건에서 혼합·복합화하였다. 이와 같이 하여 입경 D_{50}이 17.4㎛인 활물질의 입자를 얻었다.

[0085] 〔비교예 3〕

[0086] 본 비교예는, 실시예 1에서 사용한 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 입자 표면이나 내부에 케첸 블랙을 포함하는 도전재를 복합화하지 않고 활물질의 입자를 제조한 예이다.

[0087] 입경 D_{50}이 3.8㎛인 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 입자 100부에 대하여, 케첸 블랙을 20부 사용하고, 양자를 실시예 1과 마찬가지로 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 200회전으로 10시간의 조건에서 혼합하였다. 이와 같이 하여 입경 D_{50}이 3.6㎛인 활물질의 입자를 얻었다.

[0088] 〔비교예 4〕

[0089] 본 비교예는, 비교예 3과 마찬가지로, 실시예 1에서 사용한 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 입자 표면이나 내부에 케첸 블랙을 포함하는 도전재를 복합화하지 않고 활물질의 입자를 제조한 예이다.

[0090] 입경 D_{50}이 3.8㎛인 $Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$의 입자 100부에 대하여, 케첸 블랙을 20부 사용하고, 양자를 실시예 1과 마찬가지로 유성형 볼 밀(프리취제, P-7)을 사용하여, 300회전으로 1시간의 조건에서 혼합하였다. 이와 같이 하여 입경 D_{50}이 3.3㎛인 활물질의 입자를 얻었다.

[0091] 〔비교예 5〕

[0092] 본 비교예는, 실시예 5에서 사용한 Li_7PS_6의 입자만이고, 도전재와 복합화하지 않고 활물질로 한 예이다.

[0093] 〔원소 조성의 측정〕

[0094] 실시예 및 비교예에서 얻어진 주부인 화합물의 분말을 전 용해하여 ICP 발광 분광 분석법에 의해 원소 조성을 측정하였다. 그 결과, 투입 원료 화합물의 배합비와 대략 일치하고 있는 것을 확인하였다. 마찬가지의 방법으

로, 실시예 및 비교예에서 얻어진 활물질에 있어서의 리튬 함유량을 측정하였다.

[0095] 〔생성상의 동정〕

[0096] 실시예 및 비교예에서 얻어진 주부인 화합물의 분말을, X선 회절법(XRD)으로 분석하고, 생성상을 동정하였다.

[0097] 〔XRD 측정〕

[0098] 실시예 및 비교예에서 얻어진 정극 활물질 분말을, 충분히 건조된 Ar 가스(노점-60℃ 이하)로 치환된 글로브 박스 내에서, 대기 비폭로형의 기밀 홀더에 충전하고, XRD 측정을 행하였다. XRD 측정에 의해, 생성상을 동정함과 함께, 아기로다이트형 결정상의 2Θ=29.62° ±1.0° 에 위치하는 피크(이하 「피크 A」라고 칭하는 경우가 있음)의 반값 폭을 산출하였다. XRD의 측정 조건은 이하와 같이 하였다.

[0099] · 장치명: 전자동 다목적 X선 회절 장치 SmartLab SE(가부시키가이샤 리가쿠제)

[0100] · 선원: CuKα1

[0101] · 관 전압: 40kV

[0102] · 관 전류: 50mA

[0103] · 측정 방법: 집중법(반사법)

[0104] · 광학계: 다층막 미러 발산 빔법(CBO-α)

[0105] · 검출기: 1차원 반도체 검출기

[0106] · 입사 솔러 슬릿: 솔러 슬릿 2.5°

[0107] · 길이 제한 슬릿: 10mm

[0108] · 수광 솔러 슬릿: 2.5°

[0109] · 입사 슬릿: 1/6°

[0110] · 수광 슬릿: 2mm(오픈)

[0111] · 측정 범위: 2Θ=10 내지 120°

[0112] · 스텝 폭: 0.02°

[0113] · 스캔 스피드: 1.0°/min

[0114] 〔입경 D_{50}〕

[0115] 실시예 및 비교예에서 얻어진 주부인 화합물의 분말, 또한 정극 활물질 분말은, 레이저 회절 입자경 분포 측정 장치용 자동 시료 공급기(마이크로트랙·벨 가부시키가이샤제 「Microtorac SDC」)를 사용하여, 샘플(분체)을 수용성 용매에 투입하고, 40%의 유속 중, 40W의 초음파를 360초간 복수회 조사한 후, 마이크로트랙·벨 가부시키가이샤제 레이저 회절 입도 분포 측정기 「MT3000II」를 사용하여 입도 분포를 측정하고, 얻어진 체적 기준 입도 분포의 차트로부터 입경 D_{50}을 측정하였다.

[0116] 〔이온 전도율〕

[0117] 실시예 및 비교예에서 얻어진 주부인 화합물의 분말을, 충분히 건조된 Ar 가스(노점-60℃이하)로 치환된 글로브 박스 내에서 1축 가압 성형하고, 또한 CIP(냉간 등방압 가압 장치)에서 200MPa로 압축하여 직경 10mm, 두께 약 4 내지 5mm의 펠릿을 제작하였다. 또한 펠릿의 상하 양면에 전극으로서의 카본 페이스트를 도포한 후, 180℃에서 30분간의 열처리를 행하여, 이온 전도율 측정용 샘플을 제작하였다. 이온 전도율(S/cm)은 실온(25℃)에서, 도요테크니카사제의 장치인 솔라트론 1255B를 사용하여, 측정 주파수 0.1Hz 내지 1MHz의 조건 하, 교류 임피던스법으로 측정하였다.

[0118] 〔활물질 입자의 관찰 및 원소 매핑〕

[0119] 실시예 및 비교예에서 얻어진 정극 활물질 분말을, 에너지 분산형 X선 분광 장치를 구비한 주사형 전자 현미경(SEM-EDS)으로 관찰하고, 주부인 화합물의 구성 원소인 황 원소와, 도전재의 구성 원소를 매핑하고, 해당 화합

물의 황 원소와, 도전재의 구성 원소의 존재 상태를 측정함으로써 복합화의 상태를 확인하였다.

[0120] 또한 실시예 및 비교예에서 얻어진 활물질을 사용하여 후술하는 전지를 제작한 후에, 전지의 정극층 단면을 상기와 마찬가지로 관찰하고, 활물질의 표면이나 내부에 있어서, 화합물의 황 원소와, 도전재의 구성 원소의 존재 상태를 측정함으로써, 전지의 상태에 있어서의 복합화의 상태를 확인하였다.

[0121] 〔전지 평가〕

[0122] 실시예 및 비교예에서 얻어진 활물질을 정극 활물질로서 사용하고, 이하의 수순으로 고체 전지를 제작하였다. 제작한 고체 전지에 대하여 이하의 수순으로 초기 용량 및 레이트 특성을 평가하였다. 그 결과를 이하의 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0123] <전고체 전지 셀의 제작>

[0124] 정극 활물질로서 실시예 및 비교예에서 제작한 것을 사용하고, 정극층 및 고체 전해질층에 사용하는 고체 전해질 분말로서 아기로다이트형 결정 구조를 갖는 $Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$, 부극층의 부극 활물질로서 In-Li 메탈을 사용하여 전고체 전지를 제작하였다.

[0125] (정극 합제의 조제)

[0126] 정극층용의 정극 합제 분말은, 실시예 및 비교예에서 얻어진 정극 활물질 분말과, 고체 전해질 분말을 질량비로 60:40의 비율로 유발 혼합함으로써 조제하였다. 또한 비교예 4에서는, 도전재와 복합화하고 있지 않은 정극 활물질 분말이기 때문에, 정극 활물질 분말, 고체 전해질 분말, 그리고 정극층에 도전성을 부여시키기 위한 도전재로서 상기한 카본 나노튜브를 질량비로 50:40:10의 비율로 유발 혼합함으로써 조제하였다.

[0127] (전고체 전지 셀의 제작)

[0128] 상하가 개구된 폴리프로필렌제의 원통(개구 직경 10.5㎜, 높이 18㎜)의 하측 개구부를 부극 전극(SUS제)으로 폐색하고, 그 위에 고체 전해질 분말을 얹어, 정극 전극(SUS제)로 폐색한 후, 200MPa로 1축 프레스함으로써 고체 전해질층을 형성하였다. 이어서, 일단 정극 전극을 떼어내고, 고체 전해질층 상에 정극 합제 분말을 얹어서 다시 정극 전극으로 폐색한 후, 560MPa로 1축 프레스하고 정극층과 고체 전해질층을 적층시켰다. 그 후, 상기 원통을 상하 반전시켜, 일단 부극 전극을 떼어내고, 고체 전해질층 상에 In-Li박을 얹어서 다시 부극 전극으로 폐색하고, 마지막으로 갯가재 바이스로 정부극 전극 사이를 6N·m의 하중으로 끼워 넣음으로써, 정극층, 고체 전해질층 및 부극층이 적층된 전고체 전지 셀을 제작하였다. 또한, 각 층의 두께는 정극층이 약 40㎛, 고체 전해질층이 약 600㎛ 및 부극층은 약 400㎛로 되어 있다. 전고체 전지 셀의 제작은, 노점 온도 -60℃의 아르곤 가스로 치환된 글로브 박스 내에서 행하였다. 제작한 전고체 전지를, 25℃로 유지된 환경 시험기 내에 있어서 충방전 측정 장치에 접속하여 전지 특성 평가하였다. 또한, 충방전 시의 전류 2.0mA를 1C 레이트로 하였다.

[0129] 〔초기 용량〕

[0130] 첫회 충방전(1사이클째)에서는 정극 활물질 내에 포함되는 리튬 이온을 효율적으로 탈흡장시키는 목적으로, 0.03C에서 3.0V까지 CC-CV 방식으로 충전하고, 0.03C에서 0.38V까지 CC 방식으로 방전하였다. 2사이클째에서는, 0.1C에서 3.0V까지 CC-CV 방식으로 충전하고, 0.1C에서 0.38V까지 CC 방식으로 방전하였다. 여기서, 2사이클째의 충방전 용량을 초기 충방전 용량으로 하였다. 또한, 비교예 1의 단체 황과 도전재를 복합한 활물질에 있어서는, 활물질 내에 리튬 원소를 함유하고 있지 않기 때문에, 1사이클째는 방전으로부터 개시하였다.

[0131] 〔레이트 특성〕

[0132] 상기한 방식으로 3사이클째의 충방전을 행하고, 4사이클째 이후에 있어서, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 5C의 레이트로 충방전을 행하여, 각 레이트의 방전 용량을 2사이클째에 있어서의 방전 용량(0.1C)과 비교함으로써 레이트 특성을 평가하였다.

표 1

		실시 예					
		1	2	3	4	5	6
주부	재료	$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	$Li_{6.8}PS_{5.8}Cl_{0.2}$	$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	Li_7PS_6	$Li_{7.3}P_{0.9}Fe_{0.1}S_6$
	제법	혼합→ H_2S가스 분위기 소성	혼합→ H_2S가스 분위기 소성	혼합→ H_2S가스 분위기 소성	혼합→ H_2S가스 분위기 소성	메카니컬 밀링→ Ar가스 분위기 열처리	메카니컬 밀링→ Ar가스 분위기 열처리
	생성상(XRD)	아기포다이트	아기포다이트	아기포다이트	아기포다이트	아기포다이트+Li_2S	아기포다이트
	입경 D_{50}[㎛]	3.8	9.8	2.8	3.8	7.8	9.3
	이온 전도율 [S/cm]	2.3×10^{-3}	5.6×10^{-4}	4.5×10^{-3}	2.3×10^{-3}	1.4×10^{-4}	3.4×10^{-4}
도전부	재료	케첸 블랙®	VGCF®	VGCF®	케첸 블랙®	VGCF®	VGCF®
	입경 D_{50}[㎛]	0.04	0.15	0.15	0.04	0.15	0.15
	사용량[질량%] (코어부 100질량부에 대한)	20	20	20	10	20	20
복합화 처리		있음	있음	있음	있음	있음	있음
	입경 D_{50}[㎛]	3.2	10.8	2.5	3.6	6.6	9.1
활물질	리튬 함유량 [질량%]	15.1	17.9	12.5	15.1	17.9	18.4
전지 특성	초기 용량 [mAh/g]	586.2	745	469	577.4	769.9	780.5
	방전 레이트 특성 [%] (0.1C/5C)	57.4	33.5	34.1	40.6	15.0	39.7

[0133]

표 2

		비교예				
		1	2	3	4	5
주부	재료	S	Li_2S	$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	Li_7PS_6
	제법	–	–	혼합→H_2S가스 분위기 소성	혼합→H_2S가스 분위기 소성	메커니컬 밀링→Ar가스 분위기 열처리
	생성상 (XRD)	S	Li_2S	아기로다이트	아기로다이트	아기로다이트+Li_2S
	입경 D_{50}[μm]	10.3	19.8	3.8	3.8	7.8
	이온 전도율 [S/cm]	(측정 불가)	1.2×10^{-8}	2.3×10^{-3}	2.3×10^{-3}	1.4×10^{-4}
도전부	재료	케첸 블랙®	VGCF®	케첸 블랙®	케첸 블랙®	–
	입경 D_{50}[μm]	0.04	0.15	0.04	0.04	–
	사용량[질량%] (코어부 100질량부에 대한)	20	20	20	30	–
복합화 처리		있음	있음	없음	없음	없음
활물질	입경 D_{50}[μm]	28.4	17.4	3.4	3.3	7.8
	리튬 함유량 [질량%]	–	30.3	15.1	15.1	17.9
전지 특성	초기 용량 [mAh/g]	820.6	48.4	368.4	115.5	6.2
	방전 레이트 특성 (0.1C/5C) [%]	5.5	0 (5C 방전하지 않음)	4.1	67.0	0 (5C 방전하지 않음)

[0134]

[0135] 표 1 및 표 2에 나타내는 결과에서 명확한 바와 같이, 각 실시예의 활물질을 정극 활물질로서 사용한 전고체 전지는, 비교예에 비하여 초기 용량 및 레이트 특성의 양쪽이 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 도전부가 케첸 블랙을 포함하는 실시예 1 및 3과, 도전부가 카본 나노튜브를 포함하는 실시예 2, 3, 5 및 6의 대비로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1 및 3쪽이 전지의 방전 레이트 특성이 높은 것을 알 수 있다. 즉, 도전부가 케첸 블랙을 포함하면, 전지의 방전 레이트 특성을 높일 수 있는 것을 알 수 있다.

[0136] 주부로서 황 단체를 사용한 비교예 1은, 초기 용량은 높지만, 레이트 특성이 낮게 되어 있다. 이 이유는, 황 단체는, 그 리튬 이온 전도성을 측정할 수 없을수록 낮은 점에서, 방전 시의 전류를 크게 하여 레이트를 높여도 황 단체 중에 리튬 이온이 빠르게 흡장할 수 없기 때문이라고 본 발명자는 추측하고 있다.

[0137] 각 실시예에서 얻어진 활물질은, SEM-EDS를 사용한 원소 매핑에 의해, 해당 활물질의 표면이나 내부에 있어서 황 원소와 탄소 원소가 겹치도록 존재하고 있는 것이 확인되었다.

[0138] 도 1, 2, 3 및 10은 각각, 실시예 1, 실시예 5, 비교예 3 및 비교예 10에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전고체 전지에 있어서, 충방전 레이트를 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 5C로 변화시킨 때의 충방전 커브를 나타낸다. 실시예 1 및 5에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전고체 전지에 있어서는, 충방전 레이트를 크게 해도 높은 방전 용량을 나타내고 있지만, 비교예 3 및 4에서 제작한 정극 활물질을 사용한 전고체 전지에 있어서는, 충방전 레이트를 크게 하면 방전 용량이 크게 감소하고 있다. 특히 비교예 3 및 4에서는 실시예 1과 동일한 조성의 화합물 분말을 주부에 사용하고 있음에도 불구하고, 초기 용량 및 방전 레이트 특성이 실시예 1과 비교하여 현저하게 떨어져 있다. 이 이유는, 비교예 3에서 사용한 화합물 분말의 입경이 크고 또한 복합화 처리를 행할 때에 사용하는 유성 볼 밀의 조건인 회전수가 낮은 점에서, 도전재가 화합물의 입자 표면 및 내부에 균일하게 분산되

지 않고, 정극 활물질로서의 성능을 발현할 수 없었던 것으로 본 발명자는 추측하고 있다.

[0139] 도 4 및 5는 실시예 5 및 비교예 4에서 제작한 정극 활물질 분말의 외관을 관찰한 SEM상과, EDS에 의해 탄소 원소 및 황 원소의 존재 상태를 매핑한 것이다. 또한, 실시예 5 및 비교예 4에서 사용한 화합물의 조성은 동일하다. 실시예 5에서 제작한 정극 활물질 분말의 도전재 성분인 탄소 원소 및 화합물의 성분인 황 원소는 겹치도록 존재하고 있는 점에서, 화합물의 입자와 도전재는 균일하게 복합화되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질 분말에 있어서, 도전재 성분인 탄소 원소는 화합물의 황 원소와 다른 위치에 존재하고 있는 점에서, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질은 화합물의 입자와 도전재가 복합화하고 있지 않고, 단순히 혼합되어 있는 상태인 것이 확인되었다.

[0140] 도 6 및 7은 실시예 5 및 비교예 4에서 제작한 정극 활물질 분말을 사용한 전고체 전지를, 크로스 섹션 폴리셔(CP)로 가공하여 단면 내기를 행하고, SEM 관찰 및 EDS에 의해 탄소 원소, 황 원소 및 브롬 원소의 존재 상태를 매핑한 것이다. 실시예 5에서 제작한 정극 활물질 분말을 사용한 전고체 전지의 단면에서는, 도전재 성분인 탄소 원소는, 고체 전해질의 성분인 브롬 원소가 존재하지 않는 장소에서 또한 황 원소의 존재량이 많은 장소에 위치하고 있는 점에서, 도전재는 화합물의 입자 표면 및 내부에 균일하게 복합화되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 4에서 제작한 정극 활물질 분말을 사용한 전고체 전지의 단면에서는, 도전재 성분인 탄소 원소는 화합물의 성분인 브롬 원소가 존재하는 장소에서 또한 황 원소의 존재량이 많은 장소의 주위에 존재하고 있는 점에서, 도전재는 화합물의 입자와 복합화되어 있지 않고, 화합물의 분말과 도전재의 분말이 단순히 혼합되어 있는 상태인 것이 확인되었다.

[0141] 도 8은, 실시예 1, 3 및 4에서 제작한 정극 활물질 분말의 XRD 패턴이다. 실시예 1, 3 및 4에서는, 혼합 상태에 있는 주부와 도전 부를 유성 볼 밀로 복합화할 때에, 고회전수의 조건을 채용하여 고원심 가속도를 부여하고 있는 것에 기인하여 주부와 도전부에 고기계적 에너지가 부여되어, 양자가 복합화되어 있다. 복합화 시에, 아기로다이트형 결정상을 유지하면서도, 해당 결정상이 적절하게 저결정화함으로써, 아기로다이트형 결정상에 귀속되는 각 회절 피크의 반값 폭이 넓어지고 있는 것이, 도 8에 도시하는 XRD 회절 패턴 및 이하의 표 3에 나타내는 반값 폭으로부터 확인할 수 있었다.

[0142] 도 9는, 비교예 3 및 4에서 제작한 정극 활물질 분말의 XRD 패턴이다. 비교예 3 및 4에서는, 혼합 상태에 있는 주부와 도전부를 유성 볼 밀로 복합화할 때에, 저회전수의 조건을 채용한 것에 기인하여 부여되는 원심 가속도가 충분하지 않은 점에서, 주부와 도전부에 고기계적 에너지가 부여되지 않고, 양자가 충분히 복합화되지 않았다. 또한, 주부에 포함되는 아기로다이트형 결정상의 결정성은 높은 상태가 유지되고 있는 것이, 도 9에 나타내는 XRD 회절 패턴 및 이하의 표 3에 나타내는 반값 폭으로부터 확인할 수 있었다.

표 3

[0143]

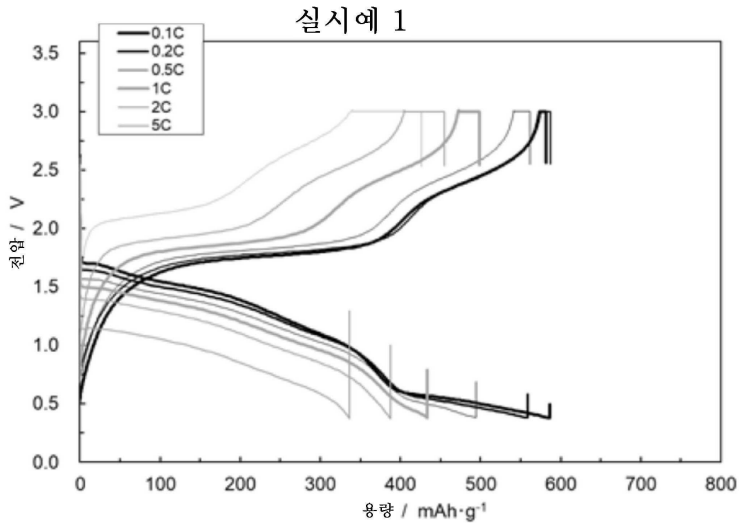
	실시예			비교예	
	1	3	4	3	4
피크 A의 반값 폭(°)	0.655	0.610	0.676	0.369	0.251

산업상 이용가능성

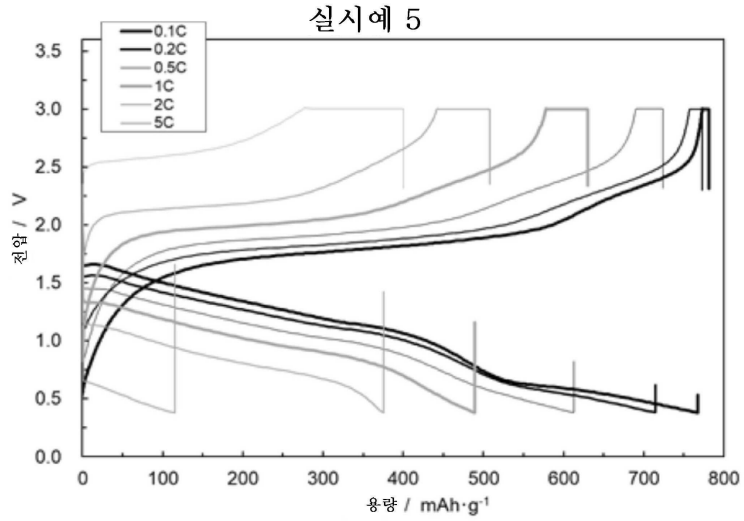
[0144] 이상 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명의 활물질에 의하면, 리튬 이온 전지의 성능을 높일 수 있다.

도면

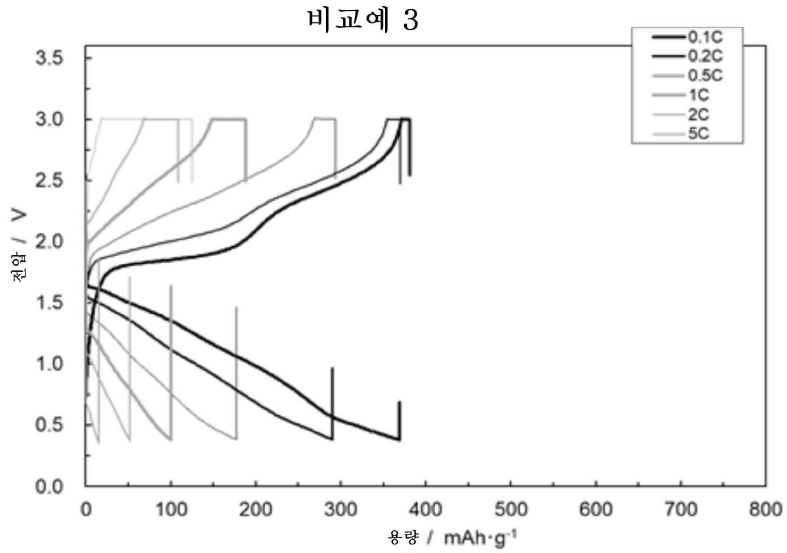
도면1


실시예 1
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
전압 / V
용량 / mAh·g⁻¹

도면2

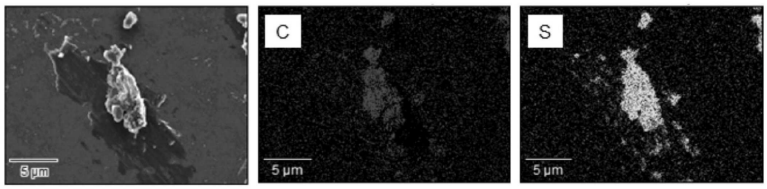

실시예 5
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
전압 / V
용량 / mAh·g⁻¹

도면3



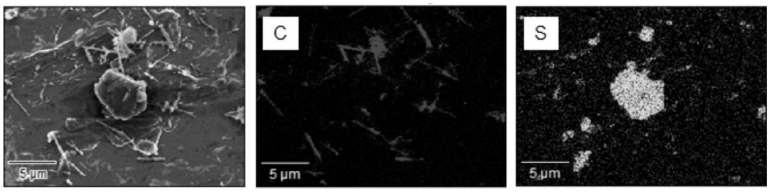
도면4

실시예 5

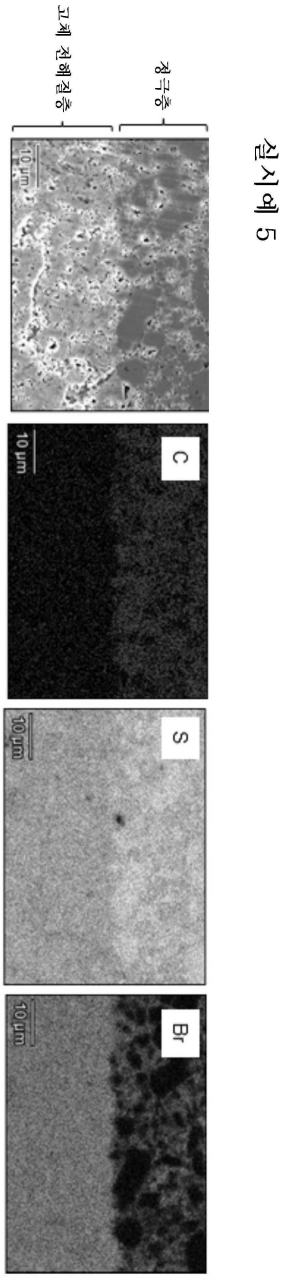


도면5

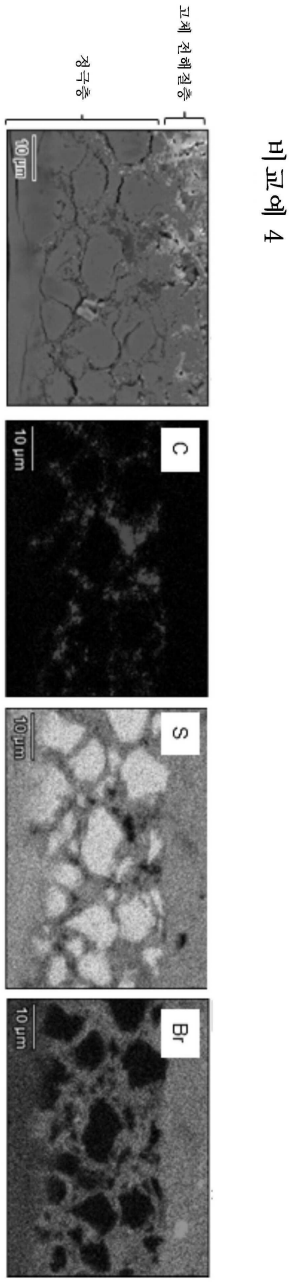
비교예 4



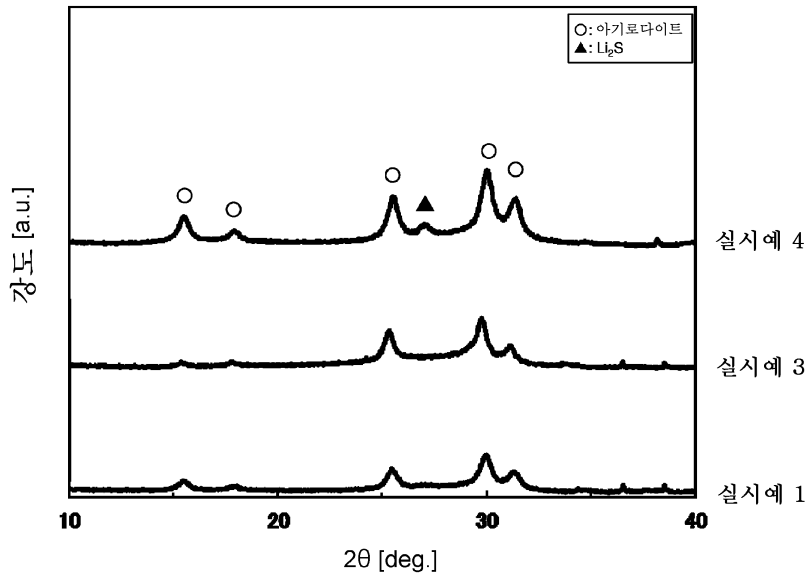
도면6



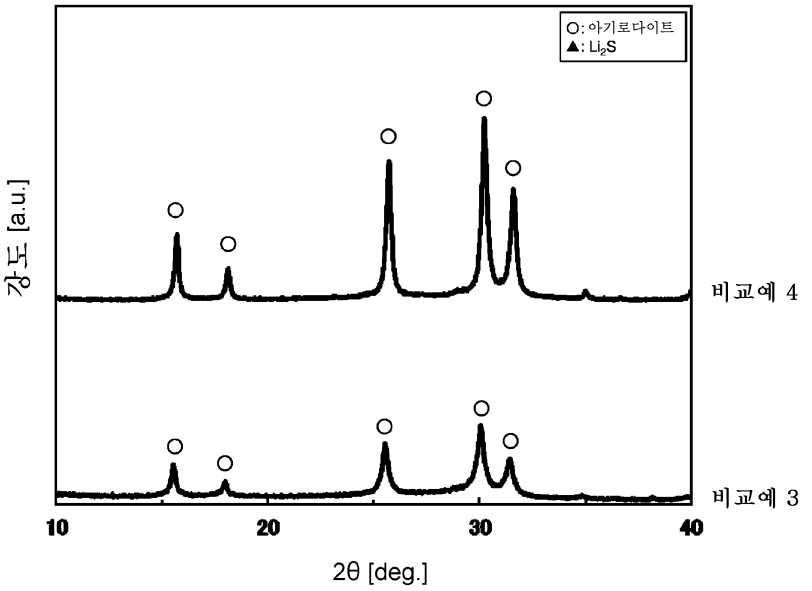
도면7



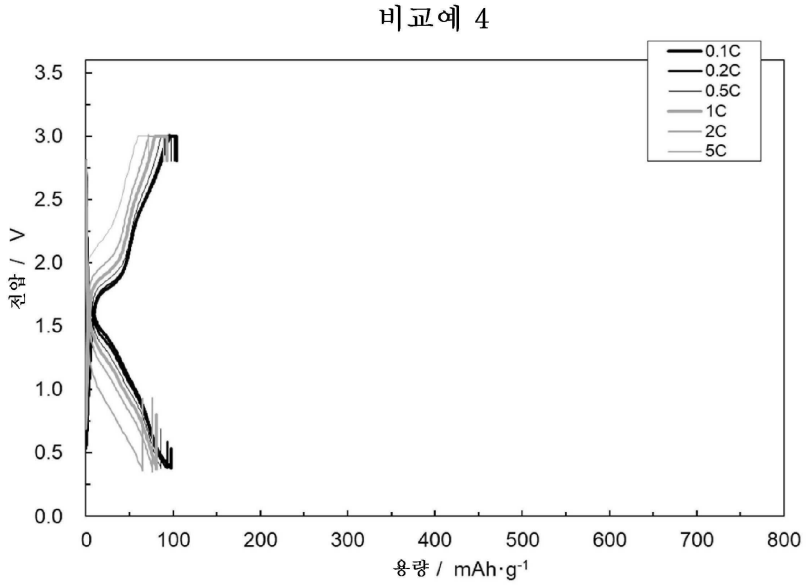
도면8


○: 아기로다이트
▲: Li_2S
강도 [a.u.]
실시예 4
실시예 3
실시예 1
10
20
30
40
2θ [deg.]

도면9


○: 아기로다이트
▲: Li_2S
강도 [a.u.]
비교예 4
비교예 3
10
20
30
40
2θ [deg.]

도면10


비교예 4
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
전압 / V
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
용량 / mAh·g-1