(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0011802
(43) 공개일자 2019년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0010815(분할)
(22) 출원일자 2019년01월28일
심사청구일자 2019년01월28일
(62) 원출원 특허 10-2016-0180274
원출원일자 2016년12월27일
심사청구일자 2016년12월27일

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

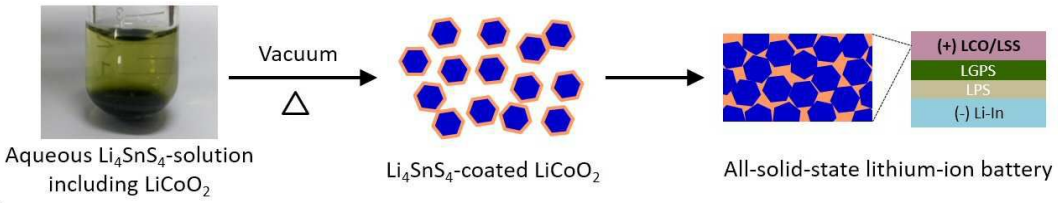
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지**

(57) 요 약

수용액 공정을 기반으로, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층을 형성하여 복합체로 수득하는 여러 방법을 제시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/058 (2019.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)

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

명 세 서

청구범위

청구항 1

전극 활물질 입자; 및

상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하고,

상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고,

상기 고체 전해질은 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 결정질 화합물을 포함하는 것이고,

상기 고체 전해질은,

2Θ가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu Kα X선(X-rα)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타나는 것이고,

상기 고체 전해질은,

결정 구조가 사방정계(orthorhombic)이고,

상기 고체 전해질의 이온전도도는 8.6×10^{-5} S/cm 이상인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체:

[화학식 2]

$_x(LiX^2_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[화학식 3]

$_x(Li_gX^3_eO_h)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[화학식 4]

$_x(LiX^4_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$이고, x는 0.1 내지 0.5이다.

상기 화학식 2에서, X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이고, $0<e\leq6$이고, $0\leq f\leq6$이다.

상기 화학식 3에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<g\leq6$이고, $0<e\leq6$이고, $0<h\leq6$이다.

상기 화학식 4에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<e\leq4$이고, $0<f\leq6$이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, x는 0.3 내지 0.5인 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질은,

30 ℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체.

청구항 4

이온 전도성 첨가제, 전극 활물질 입자, 하기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물, 및 물(H_2O)을 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하되,

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;에서,

상기 제2 혼합물 내 물이 제거되고,

상기 이온 전도성 첨가제 및 상기 결정질 황화물계 화합물이 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅되는 것이고,

상기 제2 혼합물을 제조하는 단계에서 제2 혼합물 내의 이온 전도성 첨가제 : 결정질 황화물계 화합물의 질량비는 1:9 내지 5:5 이고,

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계는 180 내지 320℃ 온도범위에서 수행되는 것이고,

하기 [수학식 1]을 만족하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법:

[화학식 1]

$Li_aM_bS_cX^1_d$

상기 화학식 1에서, M은 Sn이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$이고,

[수학식 1]

K = 열처리 온도(℃) × 이온 전도성 첨가제 중량%(제2 혼합물 내의 이온 전도성 첨가제 및 결정질 황화물계 화합물의 전체 함량 100중량% 기준)

상기 수학식 1에서, K는 8000이하임.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 제조하는 단계;는,

상기 이온 전도성 첨가제, 상기 전극 활물질 입자, 상기 결정질 황화물계 화합물, 및 상기 물을 동시에 혼합하는 단계;인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 제조하는 단계;는,

상기 이온 전도성 첨가제, 상기 결정질 황화물계 화합물 및 상기 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 혼합하는 단계;인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 용매 1 mL 당, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 결정질 황화물계 화합물 의 총량이 300 내지 600 mg이 되도록 혼합하는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;는,

180 내지 220 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;는,

6 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;는,

0 내지 760 torr 범위의 압력에서 수행되는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 이온 전도성 첨가제는,

하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것인,

전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법:

[화학식 5]

LiX^2

[화학식 6]

$Li_aX^3_bO_c$

[화학식 7]

$LiX^4_aH_b$

상기 화학식 5에서, X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

상기 화학식 6에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고,

상기 화학식 7에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<a\leq4$이고, $0<b\leq6$임.

청구항 12

양극 층;

고체 전해질 층; 및

음극 층;을 포함하되,

상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 하나 이상의 전극 층에, 제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 복합체가 포함되는 것인,

전고체 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 전극 활물질-고체 전해질 복합체, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차 전지는 주로 모바일 기기나 노트북 컴퓨터 등의 소형 분야에 적용되어 왔지만, 최근에는 그 연구 방향이 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system)나 전기자동차 (EV, Electric vehicle) 등 중대형 분야로 확장되고 있다.

[0004] 이러한 중대형 리튬 이차 전지의 경우, 소형과는 달리 작동 환경(예를 들어, 온도, 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 더욱 많은 전지를 사용하여야 하기 때문에, 우수한 성능이나 적절한 가격과 함께 안전성이 확보될 필요가 있다.

[0005] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차 전지는 리튬염(Lithium salt)을 유기용매(flammable organic solvent)에 녹인 유기 액체 전해질을 이용하고 있기 때문에, 누액을 비롯하여, 발화 및 폭발에 대한 잠재적인 위험성을 안고 있다.

[0006] 이에 따라, 상기 유기 액체 전해질을 대체하여 고체 전해질을 이용하는 것이 상기 안전성 문제를 극복하기 위한 대안으로 각광받고 있다. 구체적으로, 고체 전해질을 이용한 전지, 즉 전고체 전지는 박막형과 후막형으로 분류할 수 있다. 이 중 후막형 전고체 전지는 이른바 복합형(composite-type) 전고체 전지이며, 현재 상용화된 리튬 이차 전지에 있어서 유기 액체 전해질을 단순히 고체 전해질로 치환한 형태인 것이다.

[0007] 이러한 전고체 전지의 성능을 발현하기 위해서는, 그 기반이 되는 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시킬 수 있을 정도로 전고체 전지 내 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수할 것이 요구되나, 현재까지 연구된 바로는 그 요구 수준에 부합하지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 앞서 살펴본 문제를 해결하기 위해, 수용액 공정을 기반으로, 전극 활물질 입자의 표면에 고체 전해질 코팅층을 형성하여 복합체로 수득하는 여러 방법을 제시한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.

[0012] 단, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하며, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 비정질 황화물계 화합물을 포함하는 것이다.

[0013] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX^1_d$

[0014] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$임.

[0015] 구체적으로, 상기 복합체 내 코팅층: 전극 활물질 입자의 중량비는, 0.1:99.9 내지 50:50일 수 있다.

[0016] 상기 고체 전해질은, 30 ℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 1에서, M은 Sn일 수 있고, $3.5<a\leq4.5$일 수 있고, $0.5<b\leq1.5$일 수 있고, $3.5<c\leq4.5$일 수 있다.

[0017] 상기 전극 활물질 입자는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있다. 또한, 상기 전극 활물질 입자는, Li, Nb, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 포함하는 코팅 원소의 화합물, 또는 상기 화합물의 혼합물을 포함하는 코팅층이 표면에 위치할 수 있다.

[0018] 구체적으로, 상기 전극 활물질 입자는, 리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 예를 들어, 상기 리튬메탈(Li-metal)계 산화물은, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합인 금속; 및 리튬;의 복합 산화물 중 1종 이상일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자, 하기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물, 및 물(H_2O)을 포함하는 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 단, 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 제1 혼합물 내 물이 제거되고, 상기 결정질 황화물계 화합물이 비정질로 전환됨과 동시에 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅된다.

[0023] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX^1_d$

[0024] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이

고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$임.

[0025] 구체적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 전극 활물질 입자, 상기 결정질 황화물계 화합물, 및 상기 물을 동시에 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0026] 이와 독립적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 결정질 황화물계 화합물 및 상기 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0027] 상기 제1 혼합물 제조 시, 구성 성분의 혼합 순서와 무관하게, 상기 용매 1 mL 당, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 결정질 황화물계 화합물 의 총량이 300 내지 600 mg이 되도록 혼합할 수 있다. 또한, 상기 제1 혼합물 내 결정질 황화물계 화합물: 전극 활물질 입자의 중량비가 0.1:99.9 내지 50:50이 되도록 혼합할 수 있다.

[0028] 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계는, 200 내지 450 ℃ 이하의 온도 범위, 예를 들어 280 내지 320 ℃ 이하의 온도 범위에서, 6 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 이때의 압력은 0 내지 760 torr범위일 수 있다.

[0029] 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 혼합물을 여과하여, 상기 제1 혼합물을 내 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0030] 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이전에, 상기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물;을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물;를 제조하는 단계는, 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하도록, 리튬 원료 물질; 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계; 및 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0032] 보다 구체적으로, 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는, 400 내지 700 ℃의 온도 범위 및 진공 조건에서, 5 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다.

[0033] 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하도록, 리튬 또는 나트륨 원료 물질' 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계에서, 상기 X^1 원료 물질을 첨가하여 건식 혼합할 수도 있다.

[0035] 한편, 본 발명의 또 다른 일 구현예에서도, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다.

[0036] 단, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 결정질 화합물을 포함하는 것이다.

[0037] [화학식 2] $_x(LiX^2_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0038] [화학식 3] $_x(Li_gX^3_eO_h)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0039] [화학식 4] $_x(LiX^4_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0040] 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$이고, x는 0.1 내지 0.5이다.

[0041] 상기 화학식 2에서, X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이고, $0<e\leq6$이고, $0\leq f\leq6$이다.

[0042] 상기 화학식 3에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<g\leq6$이고, $0<e\leq6$이고, $0<h\leq6$이다.

[0043] 상기 화학식 4에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<e\leq4$이고, $0<f\leq6$이다.

[0044] 구체적으로, 상기 고체 전해질은, 2Θ가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu Kα X선(X-rα)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타날 수 있다. 이때의 고체 전해질은, 결정 구조가 사방정계(orthorhombic)일 수

있다.

[0045] 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, x는 0.3 내지 0.5일 수 있다.

[0046] 또한, 상기 고체 전해질은, 30 ℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.

[0048] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 이온 전도성 첨가제, 전극 활물질 입자, 하기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물, 및 물(H_2O)을 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0049] 단, 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 제2 혼합물 내 물이 제거되고, 상기 이온 전도성 첨가제 및 상기 결정질 황화물계 화합물이 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅되는 것이다.

[0050] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX^1_d$

[0051] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$임.

[0052] 구체적으로, 상기 제2 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 이온 전도성 첨가제, 상기 전극 활물질 입자, 상기 결정질 황화물계 화합물, 및 상기 물을 동시에 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0053] 이와 독립적으로, 상기 제2 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 이온 전도성 첨가제, 상기 결정질 황화물계 화합물 및 상기 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0054] 상기 제2 혼합물 제조 시, 그 제조 방법과 무관하게, 상기 용매 1 mL 당, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 결정질 황화물계 화합물 의 총량이 300 내지 600 mg이 되도록 할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;는, 180 내지 220 ℃의 온도 범위에서, 6 내지 10 시간 동안, 0 내지 760 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.

[0056] 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0057] [화학식 5] LiX^2

[0058] [화학식 6] $Li_aX^3_bO_c$

[0059] [화학식 7] $LiX^4_aH_b$

[0060] 상기 화학식 5에서 X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이다. 상기 화학식 6에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이다. 상기 화학식 7에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<a\leq4$이고, $0<b\leq6$이다.

[0062] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 층; 고체 전해질 층; 및 음극 층;을 포함하되, 전술한 복합체가 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 하나 이상의 전극 층에 포함되는, 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따른 복합체들은, 이온 전도도 및 활물질과의 접촉 특성이 우수하게 발현될 수 있다.

[0065] 상기 특성은, 수용액 공정으로 제조됨에 기인한 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은, 수용액 공정으로 전극 활물질 입자 표면에 고체 전해질을 코팅하는 공정을 나타낸 것이다.

도 2a는, 고체 전해질 입자 1(수용액 공정)의 열처리 온도 별 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2b는, 고체 전해질 입자 1(메탄올 공정)의 열처리 온도 별 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2c는, 고체 전해질 입자 2(수용액 공정)의 LiI: Li_4SnS_4 몰비 및 열처리 온도 별 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2d는, 고체 전해질 입자 2(메탄올 공정)의 LiI: Li_4SnS_4 몰비 및 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3a 및 3b는, 고체 전해질 입자 1 및 2(수용액 공정)와 관련하여, 열처리 온도 및 LiI: Li_4SnS_4 의 몰비 별 이온 전도도를 나타낸 것이다.

도 4a는, 표면 코팅된 활물질 입자(수용액 공정)의 FESEM 및 EDXS 이다.

도 4b는, 표면 코팅된 활물질 입자(수용액 공정)의 단면에 대한 FESEM이다.

도 5a는, 활물질 및 고체 전해질의 단순 혼합물들과, 표면 코팅된 활물질 입자들(수용액 공정)과 관련하여, 각각을 적용한 전지의 율별 특성을 나타낸 것이다.

도 5b는, 활물질 및 고체 전해질의 단순 혼합물들과, 표면 코팅된 활물질 입자들(수용액 공정)과 관련하여, 각각을 적용한 전지의 C-rate별 방전 특성을 나타낸 것이다.

도 5c는, 표면 코팅된 활물질 입자(수용액 공정)를 적용한 전지의 수명 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0070] 일반적으로, 전고체 전지는 두 개의 전극 층과, 그 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함한다. 구체적으로, 고체 전해질 층에는 고체 전해질이 포함되고, 적어도 하나의 전극 층에도 고체 전해질이 포함되어, 고체 전해질에 의한 이온 전도성이 확보된다.

[0071] 한편, 전극 층에는 고체 전해질과 함께 전극 활물질이 포함되며, 전극 층 내 고체 전해질과 전극 활물질 입자 간 접촉 특성은 전고체 전지의 성능에 영향을 미친다. 현재까지 알려진 고체 전해질은 전극 활물질 입자와의 접촉 특성이 좋지 못하고, 그에 따라 전극 층 내 전극 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시키기 어렵다.

[0072] 본 발명의 구현예들은, 고체 전해질이 전극 활물질 입자의 표면에 코팅된 형태인 복합체를 제시한다.

[0073] 특히, 상기 복합체에 적용 가능한 고체 전해질은 2종이다. 상기 2종의 고체 전해질은, 기본적으로 이온 전달 매체로써 우수한 이온 전도성을 가지며, 우수한 연성을 가져 전극 활물질 입자와의 접촉 특성이 향상된 것이다.

[0074] 이하에서는, 상기 2종의 고체 전해질을 구별하기 위하여, 임의로 고체 전해질 1 및 고체 전해질 2로 지칭하기로 한다. 또한, 상기 고체 전해질 1로 코팅된 전극 활물질 입자는 복합체 1, 상기 고체 전해질 2로 코팅된 전극 활물질 입자는 복합체 2로 지칭하기로 한다.

[0076] <u>복합체 1 및 그 제조 방법</u>

[0077] 본 발명의 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다. 단, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하며, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 비정질 황화물계 화합물을 포함하는 것이다.

[0078] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자, 하기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물, 및 물(H_2O)을 포함하는 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다. 단, 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 제1 혼합

물 내 물이 제거되고, 상기 결정질 황화물계 화합물이 비정질로 전환됨과 동시에 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅된다.

[0079] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX^1_d$

[0080] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$임.

[0082] 일반적으로, 동일한 화학식으로 표시되는 물질이라 하더라도, 그 물질의 결정 구조에 따라 그 화학적 특성은 달리 발현될 수 있다.

[0083] 예를 들어, 동일한 화학식으로 표시되는 고체 전해질의 경우, 결정질인 경우보다 비정질일 때 이온 전도도가 더 높고, 연성(ductility)이 향상되는 것으로 알려져 있다.

[0084] 이와 관련하여, 고체 전해질 1은, 상기 화학식 1로 표시되며, 비정질이다. 이에 따라, 동일한 화학식을 가지며 결정질인 경우보다 높은 이온 전도도를 가지며, 향상된 연성(ductility)에 기반하여 전극 활물질과의 긴밀하게 접촉되기에 유리하다.

[0085] 아울러, 상기 고체 전해질 1이 비정질인 것은, 본 발명의 일 구현예에 따라 물을 용매로 하는 공정(이하, "수용액 공정"이라 함)을 통해 제조된 것에 기인할 수 있다. 만약 물이 아닌 메탄올 등의 유기 용매를 사용한다면(이하, "유기 용매 공정"이라 함), 동일한 화학식으로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하지만 결정질인 입자가 수득될 수 있다.

[0086] 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 복합체 1 및 그 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0088] <u>고체 전해질 1의 원료(결정질 황화물계 화합물)</u>

[0089] 구체적으로, 상기 고체 전해질 1의 제조 원료는, 그와 동일한 화학식으로 표시되는 결정질 황화물계 화합물이다.

[0090] 상기 원료인 결정질 황화물계 화합물은, 건식 공정에 의해 제조된 것일 수 있다. 이와 관련하여, 상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이전에, 상기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물;을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0091] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물;을 제조하는 단계는, 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하도록, 리튬 원료 물질; 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계 및 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0092] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 화학양론적 몰비를 만족하도록, 리튬 또는 나트륨 원료 물질' 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계;에서, 상기 X^1 원료 물질을 첨가하여 건식 혼합할 수 있다.

[0093] 이와 관련하여, 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는, 5 내지 30 시간, 구체적으로는 5 내지 24 시간 동안, 400 내지 700 ℃, 구체적으로는 400 내지 650 ℃의 온도 범위에서, 진공 조건으로 수행될 수 있다. 이러한 시간, 온도, 및 분위기 조건에서, 상기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물이 형성될 수 있다.

[0095] <u>전극 활물질 입자</u>

[0096] 상기 전극 활물질 입자는, 후술되는 실시예에서 사용된 리튬 코발트 산화물일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않으며, 리튬(Li), 리튬메탈(Li-metal)계 산화물, 카본계 물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 전극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0097] 구체적으로, 상기 전극 활물질은 양극 활물질일 수 있고, 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션

및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

[0098] 예를 들어, 상기 리튬메탈(Li-metal)계 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이며, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합인 금속; 및 리튬의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[0099] 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}R_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$ 및 $0 \le b \le 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, 및 $0 \le c \le 0.05$이다); $LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 및 $0 < \alpha \le 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.9$, $0 \le c \le 0.5$ 및 $0.001 \le d \le 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$, $0 \le b \le 0.9$, $0 \le c \le 0.5$, $0 \le d \le 0.5$ 및 $0.001 \le e \le 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$ 및 $0.001 \le b \le 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$ 및 $0.001 \le b \le 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$ 및 $0.001 \le b \le 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \le a \le 2.1$, 구체적으로 $0.90 \le a \le 1.8$ 및 $0.001 \le b \le 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiTO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \le f \le 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \le f \le 2$); 및 $LiFePO_4$.

[0100] 상기 각 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0101] 한편, 상기 카본계 물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0102] 물론 상기 화합물(즉, 상기 전극 활물질)의 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소의 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅 원소로는 Li, Nb, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 아울러, 상기 코팅 원소들의 화합물, 상기 화합물의 혼합물 형태로 상기 코팅층이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 원소들의 화합물은, O, C, H, S, Se, F, Cl, Br, I, 및 이들의 조합 중 하나와, 상기 코팅 원소의 화합물일 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0104] 제1 혼합물 제조 공정

[0105] 상기 제조 원료인 결정질 황화물계 화합물과, 상기 전극 활물질 입자, 및 상기 물을 혼합하여, 상기 제1 혼합물을 제조한다.

[0106] 구체적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 전극 활물질 입자, 상기 결정질 황화물계 화합물, 및 상기 물을 동시에 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0107] 이와 독립적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계;는, 상기 결정질 황화물계 화합물 및 상기 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 혼합하는 단계;일 수 있다.

[0108] 후술되는 평가예에서, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합의 경우와(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질 첨가의 경우(Coated 2), 각각 수득되는 복합체 1을 평가하였다. 그 평가 결과에 따르면, 양자 모두(Coated 1 및 2) 우수한 전지 성능이 확보되며, 후자(Coated 2)의 전지 성능이 더욱 향상된 것을 확인할 수 잇다.

[0109] 상기 제1 혼합물의 제조 시, 구성 성분의 혼합 순서와 무관하게, 상기 용매 1 mL 당, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 결정질 황화물계 화합물 의 총량이 300 내지 600 mg이 되도록 혼합할 수 있다. 이는 예시일 뿐이며, 상기 제1 혼합물 내 상기 결정질 황화물계 화합물이 완전히 용해될 정도면 충분하다.

[0110] 또한, 상기 제1 혼합물 내 결정질 황화물계 화합물: 전극 활물질 입자의 중량비가 0.1:99.9 내지 50:50이 되도록 혼합할 수 있다. 이를 만족할 때, 최종적으로 수득되는 복합체 1에서, 코팅층: 전극 활물질 입자의 중량비도 0.1:99.9 내지 50:50의 범위가 될 수 있다. 이러한 중량비 범위를 만족할 때, 5 내지 30 ㎛직경의 상기 전극 활물질 입자의 표면에 상기 코팅층의 두께가 0.05 내지 0.5 ㎛로 형성될 수 있고, 상기 코팅층이 상기 전극 활물질 입자 간 향상된 이온 전달 경로를 제공할 수 있다.

[0112] 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 혼합물을 여과하여, 상기 제1 혼합물을 내 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 더욱 순도 높은 최종 물질이 수득될 수 있다.

[0114] 제1 혼합물 열처리 공정

[0115] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제1 혼합물의 열처리 과정에서, 상기 제1 혼합물 내 물이 제거되고, 상기 제조 원료인 결정질 화합물은 비정질로 전환됨과 동시에 상기 전극 화합물 입자 표면에 코팅된다.

[0116] 이와 관련하여, 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계는, 200℃ 이상 450 ℃ 이하의 온도 범위, 구체적으로 280 이상 450 ℃ 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 280℃ 이상 320 ℃ 이하의 온도 범위에서, 상기 제조 원료인 결정질 화합물이 거의 대부분 비정질로 전환될 수 있다. 다만, 320 , 구체적으로 450 초과의 온도 범위에서는, 상기 제조 원료의 결정성이 회복될 수 있다.

[0117] 그러나, 동일한 원료를 사용하여 280 이상 450 ℃ 이하의 온도 범위에서 열처리하더라도, 유기 용매 공정에 의할 경우 비정질로 전환되지 않고, 여전히 결정질인 입자가 수득될 수 있다. 이러한 사실은, 후술되는 평가예에서 확인된다.

[0118] 또한, 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계는, 6 내지 10 시간 동안, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.

[0120] 최종 물질(복합체 1)

[0121] 상기 제1 혼합물의 열처리에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 복합체 1이 수득된다.

[0122] 상기 복합체 1의 코팅층에 포함되는 고체 전해질 1은, 상기 화학식 1에서 M은 Sn이고, $3.5<a\leq4.5$이고, $0.5<b\leq1.5$이고, $3.5<c\leq4.5$인 황화물계 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우의 화학식에 기반하여, 보다 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0123] 구체적으로, 상기 고체 전해질 1은, 30 ℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상으로, 우수한 이온 전도

성을 가질 수 있다.

[0124] 아울러, 상기 고체 전해질 1은 비정질이므로, 제조 원료인 결정질 입자보다 연성이 향상되어, 전극 활물질과의 접촉 특성이 개선된 것일 수 있다.

[0125] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 복합체 1에서, 코팅층: 전극 활물질 입자의 중량비도 0.1:99.9 내지 50:50의 범위가 될 수 있다. 이러한 중량비 범위를 만족할 때, 5 내지 30 ㎛직경의 상기 전극 활물질 입자의 표면에 상기 코팅층의 두께가 0.05 내지 0.5 ㎛로 형성될 수 있고, 상기 코팅층이 상기 전극 활물질 입자 간 향상된 이온 전달 경로를 제공할 수 있다.

[0127] <u>복합체 2 및 그 제조 방법</u>

[0128] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전극 활물질 입자; 및 상기 전극 활물질 입자의 표면에 위치하는, 고체 전해질 코팅층;을 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 제공한다. 단, 상기 고체 전해질 코팅층은 고체 전해질을 포함하고, 상기 고체 전해질은 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 결정질 화합물을 포함하는 것이다.

[0129] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX^1_d$

[0130] [화학식 2] $_x(LiX^2_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0131] [화학식 3] $_x(Li_gX^3_eO_h)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0132] [화학식 4] $_x(LiX^5_eH_f)-_{(1-x)}(Li_aM_bS_cX^1_d)$

[0133] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$이다.

[0134] 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고, $0\leq d\leq6$이고, x는 0.1 내지 0.5이다.

[0135] 상기 화학식 2에서, X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이고, $0<e\leq6$이고, $0\leq f\leq6$이다. 상기 화학식 3에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<g\leq6$이고, $0<e\leq6$이고, $0<h\leq6$이다. 상기 화학식 4에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<e\leq4$이고, $0<f\leq6$이다.

[0136] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 이온 전도성 첨가제, 전극 활물질 입자, 하기 화학식 1로 표시되는 결정질 황화물계 화합물, 및 물(H_2O)을 포함하는 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 전극 활물질-고체 전해질 복합체의 제조 방법을 제공한다. 단, 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계;에서, 상기 제2 혼합물 내 물이 제거되고, 상기 이온 전도성 첨가제 및 상기 결정질 황화물계 화합물이 상기 전극 활물질 입자의 표면에 코팅되는 것이다.

[0138] 상기 복합체 2의 코팅층에 포함되는 고체 전해질 2는, 전술한 고체 전해질 1과 동일한 제조 원료를 사용하되, 이온 전도성 첨가제를 추가로 사용하여, 수용액 공정으로 제조된다. 이에 따라, 상기 고체 전해질 2에 포함되는 화합물은, 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 것이다.

[0139] 다만, 상기 고체 전해질 2는, 상기 고체 전해질 1과 달리 결정질 구조를 가지며, 그 제조 공정에서 상기 이온 전도성 첨가제가 결정화 온도를 낮추는 역할을 하기 때문이다.

[0140] 만약 물이 아닌 메탄올 등의 유기 용매를 사용한다면 (이하, "유기 용매 공정"이라 함), 동일한 화학식으로 표

시되는 황화물계 화합물을 포함하지만 비정질인 입자가 수득될 수 있다.

[0141] 물론, 동일한 화학식으로 표시되는 물질이, 결정질인 경우보다 비정질인 경우에 이온 전도성, 연성 등이 더 높음은, 앞서 설명한 바와 같다. 그러나, 메탄올 등의 유기 용매는, 물에 비하여 취급이 용이하지 못하고, 그 배출에 제한이 가해지는 유해 물질이며, 고가인 문제가 있다.

[0142] 상기 고체 전해질 2의 경우, 결정질 구조를 가지므로 비정질인 경우보다 이온 전도도, 연성 등이 약간 감소되는 면이 있지만, 리튬 이온 전도성을 가진 리튬 화합물 입자를 추가로 사용함에 따라 이온 전도도의 감소를 최소화할 수 있고, 취급이 용이하며 안전하고 저렴한 용매인 물을 사용하는 공정 상 이점을 취할 수 있다.

[0143] 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 복합체 2 및 그 제조 방법을 상세히 설명한다. 단, 이하에서 설명되지 않은 내용은 상기 복합체 1에 관한 설명과 동일하다.

[0145] <u>제조 원료</u>

[0146] 구체적으로, 상기 고체 전해질 2의 제조 원료는, 상기 고체 전해질 1의 제조 원료와 동일한 결정질 입자일 수 있다. 이에, 중복되는 설명을 생략한다.

[0147] 한편, 상기 이온 전도성 첨가제는, 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 리튬 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0148] [화학식 5] LiX^2

[0149] [화학식 6] $Li_aX^3_bO_c$

[0150] [화학식 7] $LiX^4_aH_b$

[0151] 상기 화학식 5에서, X^2는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

[0152] 상기 화학식 6에서, X^3는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0<a\leq6$이고, $0<b\leq6$이고, $0<c\leq6$이고,

[0153] 상기 화학식 7에서, X^4는 B, Mg, 또는 N이고, $0<a\leq4$이고, $0<b\leq6$임.

[0155] <u>제2 혼합물 제조 공정</u>

[0156] 상기 제조 원료인 결정질 황화물계 화합물과, 상기 전극 활물질 입자, 및 상기 물에 더해, 상기 이온 전도성 첨가제를 혼합하여, 상기 제2 혼합물을 제조한다. 즉, 상기 제2 혼합물은 상기 제1 혼합물보다 상기 이온 전도성 첨가제를 더 포함하는 것이다.

[0157] 상기 제2 수용액에서, 상기 결정질 황화물계 화합물및 상기 이온 전도성 첨가의 몰비는, 목적하는 고체 전해질 2의 조성에 따라 결정할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 수용액에서 이온 전도성 첨가제: 결정질 황화물계 화합물의 몰비는, 1:9 내지 5:5일 수 있다.

[0158] 만약 상기 범위를 초과하여 상기 이온 전도성 첨가제가 과량 포함된 경우, 최종 수득되는 고체 전해질 2의 결정성이 높아지고, 첨가제의 결정상이 따로 존재하여, 이온 전도성은 낮아지며 전지 성능이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 한편, 상기 범위 미만으로 상기 이온 전도성 첨가제가 소량 포함된 경우, 이온 전도성 향상의 효과가 미미하게 발현될 수 있다.

[0159] 구체적으로, 상기 몰비가 3:7 내지 4:6인 경우, 나아가 후술되는 열처리 공정에서 열처리 온도를 적절히 제어할 경우, 상기 고체 전해질 1과 유사 수준의 이온 전도성이 발현될 수 있다.

[0161] <u>제2 혼합물 열처리 공정</u>

[0162] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제2 혼합물의 열처리 과정에서, 상기 제2 수용액 내 물이 제거되고, 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 화합물이 상기 전극 활물질 입자 표면에 코팅될

수 있다.

[0163] 이때, 상기 제2 혼합물 내 이온 전도성 첨가제가 결정화 온도를 낮추는 역할을 하여, 상기 제2 혼합물의 열처리 온도는 상기 제1 혼합물의 열처리 온도보다 낮게 할 수 있다.

[0164] 구체적으로, 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계는, 180 내지 220 ℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이러한 범위는, 최대한 결정화도가 낮은 고체 전해질 2를 수득할 수 있는 범위이다.

[0165] 또한, 상기 제2 혼합물을 열처리하는 단계는, 6 내지 10 시간, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.

[0167] <u>최종 물질(복합체 2)</u>

[0168] 구체적으로, 최종 수득되는 복합체 2에서, 코팅층에 포함되는 고체 전해질 2는 2Θ가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu Kα X선(X-rα)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타나는 것일 수 있다. 이는, 상기 고체 전해질 2의 결정 구조가 사방정계(orthorhombic)임을 의미할 수 있다.

[0169] 또한 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn이고, $3.5<a\leq4.5$이고, $0.5<b\leq1.5$이고, $3.5<c\leq4.5$인 황화물계 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우의 화학식에 기반하여, 보다 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0170] 또한, 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, x는 0.1 내지 0.5, 구체적으로, 0.3 내지 0.5일 수 있다.

[0171] 상기 고체 전해질 2는, 30 ℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상으로, 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0173] <u>전고체전지</u>

[0174] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 층; 고체 전해질 층; 및 음극 층; 을 포함하고, 상기 양극 층 및 상기 음극 층 중 하나 이상의 전극 층은 상기 복합체 1 또는 상기 복합체 2를 포함하는, 전고체 전지를 제공한다.

[0175] 구체적으로, 상기 전고체 전지는, 상기 우수한 특성을 지닌 상기 복합체 1 또는 상기 복합체 2를 상기 전극 층에 포함함으로써, 일반적인 전고체 전지와 달리 별도의 고체 전해질(하기 제3 고체 전해질)을 포함하지 않더라도, 전고체 전지의 성능을 향상시키며, 이처럼 개선된 성능이 안정적으로 유지될 수 있다.

[0177] 이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0179] <u>실시예 1 (수용액 공정)</u>

[0180] **(1) 고체 전해질 1 특성 평가용 LSS 의 제조**

[0181] 우선, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 제조하였다. 구체적으로, Li_2S(순도 99.9%, 제조처:alfa-aesar), Sn(순도 99.8%, 제조처:alfa-aesar), 및 S(순도 99.5%, 제조처:alfa-aesar)를 Li_4SnS_4 의 화학양론적 몰비에 맞추어 혼합한 뒤, 진공 조건에서 650 ℃에서 24 시간 동안 열처리하여, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 수득할 수 있었다. 이는, 후술되는 평가예의 도면에서, "SS-LSS"로 표시된다.

[0182] 이후, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 물에 용해시켜, 제1 용액을 제조하였다. 이때의 제1 용액 총량 100 중량% 중, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자는 9.1 중량% 포함되고, 상기 물은 잔부로 포함되게끔 하였다.

[0183] 상기 제1 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 6 시간 열처리하였다.

(단, 이때의 온도 조건은 후술되는 평가예에 따른다.) 그 결과, 고체 전해질 입자 1을 포함하는 분말을 최종 수득할 수 있었다.

[0184] 상기 고체 전해질 입자 1은, 후술되는 평가예의 도면에서 "LSS" 및 "열처리 온도"의 조합으로 표시된다. 예를 들어, 200 ℃에서 열처리된 경우, LSS200으로 표시된다.

[0185] **(2) 고체 전해질 2 특성 평가용 xLiI-(1-x)LSS 의 제조**

[0186] 고체 전해질 입자 1과 동일한 공정으로, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 제조하였다. 이후, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 이온 전도성 첨가제의 일종인 LiI을 물에 용해시켜, 제1 용액을 제조하였다. 이때의 제1 용액에서, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 상기 LiI의 몰비는 후술되는 평가예에 따른다.

[0187] 이후, 앞서와 동일한 공정으로, 상기 제1 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 특정 온도에서 일정 시간 열처리하여, 고체 전해질 입자 2를 포함하는 분말을 최종 수득할 수 있었다.

[0188] 상기 고체 전해질 입자 2는, 후술되는 평가예의 도면에서 "xLiI-(1-x)LSS" 및 "열처리 온도"의 조합으로 표시된다. 예를 들어, LiI:LSS 의 몰비가 0.2:0.8이고, 200 ℃에서 열처리된 경우, 0.2 LiI-0.8LSS200으로 표시된다.

[0189] **(2) 고체 전해질 1 및 2 특성 평가용 펠렛 제조**

[0190] 상기 고체 전해질 입자 1 및 상기 고체 전해질 입자 2를 각각, 평가에 적합한 형태로 성형하였다.

[0191] 구체적으로, f 13 mm의 원통형의 틀에, 상기 고체 전해질 입자 1 또는 2를 각각 120 mg 넣고, 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.

[0192] **(3) 고체 전해질 입자를 이용한 전극 활물질 입자 표면 코팅**

[0193] 도 1에 따라, 고체 전해질 입자 1 및 2를 각각 이용하여, 전극 활물질 표면을 코팅하였다.

[0194] 1) 전극 활물질 입자 제조 공정($LiNbO_3$ 코팅된 LCO 입자)

[0195] 우선, 결정질의 $LiCoO_2$ (이하, LCO) 분말을 준비하였다. 상기 LCO 입자의 표면에, 고체 전해질(Li_4SnS_4 또는 $_xLiI\text{-}_{(1-x)}Li_4SnS_4$) 코팅층을 형성시키기 전, 리튬-금속 산화물($LiNbO_3$) 코팅층을 형성시켰다.

[0196] 구체적으로, 리튬 에톡사이드(Lithium ethoxide, $Li(OC_2H_5)$), 니오븀 에톡사이드 (niobium ethoxide ($Nb(OC_2H_5)_5$)를 1:1의 몰비($Li(OC_2H_5)$: ($Nb(OC_2H_5)_5$) 로 혼합하였다. 이 혼합물을 에탄올(C_2H_5OH)에 용해시켜 코팅액을 제조하였고, 상기 코팅액 총량 중 혼합물의 함량은 10 중량%가 되도록 하였다.

[0197] 상기 LCO 분말에 대해, 상기 코팅액을 혼합하였다. 이때, 코팅액: LCO 분말의 중량비가 99.7: 0.3가 되도록 하였다. 이후, 60 ℃의 열처리 조건에서 에탄올을 증발시켜 제거한 뒤, 400 ℃의 공기(air) 분위기에서 1 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 $LiNbO_3$ 가 코팅된 LCO 입자를 수득하였다.

[0198] 2) 코팅 공정

[0199] 상기 전극 활물질 입자 표면에, 수용액 공정으로 고체 전해질 1 또는 2를 코팅하였다.

[0200] 2-1) 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합 (Coated 1)

[0201] 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 전극 활물질 입자,및 물을 동시에 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하였다. 이와 독립적으로, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 LiI, 상기 전극 활물질 입자, 및 물을 동시에 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하였다.

[0202] 상기 제1 혼합물 및 상기 제2 혼합물 제조 시, 각각 고체 성분(즉, 상기 고체 전해질 입자, 및 상기 전극 활물질 입자)의 총합이 300 mg이 될 때, 용매인 물은 1 mL로 하였다.

[0203] 상기 혼합물을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 특정 온도에서 일정 시간 열처리하였다. (단, 이때의 온도 및 시간 조건은 후술되는 평가예에 따른다.)

[0204] 2-2) 전해질 및 물 혼합 후 활물질 첨가 (Coated 2)

[0205] 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 물을 먼저 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 제1 혼합물을 제조하였

다. 이와 독립적으로, 상기 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 LiI, 및 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 제2 혼합물을 제조하였다.

[0206] 구체적으로, 상기 제1 혼합물 및 상기 제2 혼합물 제조 시, 전극 활물질 첨가 전 용액 내 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자가 균일하게 분산되도록 하였다. 상기 전해질 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하였다.

[0207] 이후, 상기 여과된 전해질 용액에 상기 전극 활물질 입자를 투입하였다. 상기 고체 성분(즉, 상기 고체 전해질 입자, 및 상기 전극 활물질 입자)의 총합이 300 mg이 될 때, 용매인 물은 1 mL로 하였다.

[0208] 그 다음, 진공 조건에서 상기 혼합 용액을 특정 온도에서 일정 시간 열처리하였다. (단, 이때의 온도 및 시간 조건은 후술되는 평가예에 따른다.)

[0209] 3) 그 결과, 표면 코팅된 활물질 입자를 수득할 수 있었다.

[0210] **(4) 양극층 제조**

[0211] f 13 mm의 원통형의 틀에, 상기 표면 코팅된 활물질 입자를 15 mg 넣고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.

[0212] **(5) 전고체 전지 제작**

[0213] 도 1의 적층 구조를 만족하도록, 전고체 전지를 제작하였다.

[0214] 우선, f 13 mm의 원통형의 틀에, 120 mg의 LGPS 고체 전해질 분말 및 30 mg의 LPS 고체 전해질 분말을 순차적으로 적층하고, 74 MPa의 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다. 이로써, LGPS/LPS 이중층(bi-layer) 형태의 고체 전해질 필름을 수득하였다.

[0215] 상기 고체 전해질 필름의 양면에 각각 상기 양극층 및 음극층을 부착하였다. 구체적으로, 고체 전해질 필름에서, LGPS가 위치하는 면에는 상기 양극층 15 mg을, LPS가 위치하는 면에는 음극층을 부착하였다. 이후, 최종적으로 370 MPa의 압력을 가하여, 도 1의 적층 구조를 만족하는 전고체 전지를 수득하였다.

[0217] <u>비교예 1 (메탄올 공정)</u>

[0218] **(1) LSS 및 xLiI-(1-x)LSS 의 제조**

[0219] 실시예 1의 전 공정에서 물을 용매로 사용한 것과 달리, 메탄올을 용매로 사용하는 용액 공정으로, 고체 전해질 입자 1(Li_4SnS_4) 및 고체 전해질 입자 2($_xLiI$-$_{(1-x)}Li_4SnS_4$)를 각각 제조하였다.

[0220] **(2) 고체 전해질 입자를 이용한 전극 활물질 입자 표면 코팅**

[0221] 또한, 상기 메탄올 공정으로 제조된 고체 전해질 입자 1(Li_4SnS_4) 및 고체 전해질 입자 2($_xLiI$-$_{(1-x)}Li_4SnS_4$)를 이용하여, 메탄올을 용매로 사용하는 용액 공정으로, 표면 코팅된 LCO 입자를 제조하였다. 용매를 변경한 것 이외에, 다른 공정 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다.

[0222] **(3) 양극층 제조**

[0223] 실시예 1과 동일하게, f 13 mm의 원통형의 틀에, 비교예 2에서 표면 코팅된 활물질 입자를 15 mg 넣고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다. 이를 양극층으로 하였다.

[0224] **(4) 전고체 전지 제작**

[0225] 실시예 1의 양극층 대신 비교예 1의 양극층을 사용한 점을 제외하고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여, 전고체 전지를 제작하였다.

[0227] <u>비교예 2 (건식 혼합물)</u>

[0228] **(1) 양극층 제조**

[0229] 실시예 1의 Li_4SnS_4 또는 $_xLiI$-$_{(1-x)}Li_4SnS_4$ 각 고체 전해질 입자를, 단순히 전극 활물질 입자와 혼합하였다.

[0230] 구체적으로, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 고체 전해질 입자의 중량비가 85:15(활물질: 고체 전해질)이 되도록 혼합하고, 총 중량은 15 mg이 되도록 하여, f 13 mm의 원통형의 틀에 투입하고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.

[0231] (2) 전고체 전지 제작

[0232] 또한, 실시예 1의 양극층 대신 비교예 2의 양극층을 사용한 점을 제외하고, 이 외는 실시예 1과 동일하게 하여, 전고체 전지를 제작하였다.

[0234] 평가예 1 (XRD)

[0235] (1) LSS (수용액 공정 vs. 메탄올 공정)

[0236] 1) 실시예 1에서 고체 전해질 입자 1 제조 시, 수용액의 열처리 온도를 200, 240, 280, 320, 또는 450 ℃로 달리 하였다. 그에 따라, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, 및 LSS450을 각각 수득하고, 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2a).

[0237] 도 2a에서, SS-LSS는, 2Θ가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위에서 각각, Cu Kα X선(X-rα)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, SS-LSS는 그 XRD로부터, 사방정계(orthorhombic)인 결정 구조를 가지는, 결정질 입자임을 알 수 있다.

[0238] 그에 반면, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, 및 LSS450은 SS-LSS의 특징적인 피크가 나타나지 않는다. 구체적으로, LSS200, LSS240, LSS280, 및 LSS320는, 각 XRD에서 불순물에 의한 피크만 나타나는 바, 거의 비정질인 것이다.

[0239] 따라서, 수용액 공정에 의해 고체 전해질 입자 1(LSS)을 제조할 경우, 200 내지 450 ℃, 구체적으로 200 내지 320 ℃로 열처리하면, 비정질인 입자가 수득되고, 그에 따른 이온 전도성과 연성이 두루 우수하게 발현될 것임이 추론된다.

[0240] 2) 비교예 1서 고체 전해질 입자 1 제조 시, 메탄올 공정의 열처리 온도를 200, 320, 또는 450 ℃로 달리 하였다. 그에 따라 수득된 각 입자에 대해, 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2b).

[0241] 도 2b에 따르면, 메탄올 공정을 이용하여 320 ℃에서 열처리한 경우, SS-LSS의 특징적인 피크가 나타난다.

[0242] 3) 따라서, 동일한 원료 SS-LSS를 사용하며 열처리 온도가 200 내지 450 ℃의 범위 내일 때, 수용액 공정에 의하면 비정질 입자가 수득되고, 메탄올 공정에 의하면 결정질 입자가 수득됨을 알 수 있다.

[0243] (2) xLiI-(1-x)LSS (수용액 공정 vs. 메탄올 공정)

[0244] 1) 비교예 1에서 고체 전해질 입자 2 제조 시, 수용액의 열처리 온도를 200℃로 고정하되, LiI: Li_4SnS_4 의 몰비를 달리 하였다. 그에 따라 수득된 각 입자에 대해, 실시예 1에서 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2d).

[0245] 도 2d에서, 메탄올 공정에 의할 경우, LiI의 첨가 유무에 관계 없이, 200℃에서는 LSS의 결정화가 이루어지지 않음을 의미한다.

[0246] 2) 실시예 1에서 고체 전해질 입자 2 제조 시, LiI: Li_4SnS_4 의 몰비를 2:8, 3:7, 또는 4:6로 달리 하고, 수용액의 열처리 온도를 200 ℃ 또는 320 ℃로 달리 하였다. 그에 따라 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 0.4LiI-0.6LSS200, 0.2LiI-0.8LSS320, 및 0.4LiI-0.6LSS320을 각각 수득하고, 실시예 1의 고체 전해질 입자 1(LSS200)과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2c).

[0247] 도 2c에서, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 0.4LiI-0.6LSS200, 0.2LiI-0.8LSS320, 및 0.4LiI-0.6LSS320 공통적으로, SS-LSS의 특징적인 피크가 일부 나타남을 확인할 수 있다. 이는, 수용액 공정에서 LiI가 결정화 온도를 낮추어, 일부 결정질화된 입자가 형성되는 것과 관련된다.

[0248] 보다 구체적으로, 동일한 LiI: Li_4SnS_4 의 몰비일 때, 열처리 온도가 높을수록 SS-LSS의 특징적인 피크가 더 잘 나타나는 것으로 확인된다. 이에, 고체 전해질 입자 2의 제조 시, 결정화도를 최대한 낮추기 위해서는, 고체 전

해질 입자 1의 제조 시보다 낮은 온도로 열처리해야 함을 알 수 있다.

[0249] 한편, 0.3LiI-0.7LSS200 및 0.4LiI-0.6LSS200 (특히, 후자)의 경우, LiI에 의한 특징적인 피크도 나타난다. 이들은, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 LiI에 의해 상쇄할 수 있는 것이다.

[0250] 3) 따라서, 동일한 원료 SS-LSS를 사용할 때, 수용액 공정에 의하면 LiI에 의해 LSS의 결정화 온도가 낮아지지만, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 LiI에 의해 적절히 상쇄할 수 있는 LiI: LSS의 몰비를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0252] <u>평가예 2 (리튬 이온 전도도)</u>

[0253] (1) LSS 및 xLiI-(1-x)LSS (수용액 공정)

[0254] 실시예 1 공정을 제어하여 LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, LSS450, 0.4LiI-0.6LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320을 각각 수득하고, 30 ℃에서 이들의 리튬 이온 전도도를 측정하였다(도 3a).

[0255] 도 3a에 따르면, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, LSS450, 0.4LiI-0.6LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320 모두, 30 ℃에서 적어도 $1.0*10^{-5}$ S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 확보됨을 알 수 있다.

[0256] 나아가, 고체 전해질 입자 1의 경우, 열처리 온도가 280 내지 320 ℃인 범위 내일 때(즉, LSS280, 및 LSS320), $1.0*10^{-4}$ S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이는, 상기 온도 범위에서 LSS가 거의 비정질화되고, 탈수(dehydration)된 것에 기인한다고 추론된다.

[0257] 또한, 고체 전해질 입자 2의 경우, 열처리 온도가 200 ℃일 때(즉, 0.4LiI-0.6LSS200), $1.0*10^{-4}$ S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이로부터, LSS의 결정화 온도가 낮아진 것은 LiI에 기인한 것이지만, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 상쇄하는 것도 LiI에 의한 것임을 알 수 있다.

[0258] (2) xLiI-(1-x)LSS (수용액 공정)

[0259] 한편, 실시예 1 공정을 제어하여 LSS200, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320, 및 0.5LiI-0.5LSS200을 각각 수득하고, 30 ℃에서 이들의 리튬 이온 전도도를 측정하였다(도 3b).

[0260] 도 3b에서, LSS200, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320, 및 0.5LiI-0.5LSS200 모두, 30 ℃에서 적어도 $1.0*10^{-5}$ S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 확보됨을 알 수 있다.

[0261] 나아가, 열처리 온도가 200 ℃인 고체 전해질 입자 2의 경우, LiI: LSS의 몰비가 2:8 내지 3:7일 때(즉, 0.2LiI-0.8LSS200, 및 0.3LiI-0.7LSS200) 거의 $1.0*10^{-4}$ S/cm 수준의 리튬 이온 전도도가 나타나고, 특히 LiI: LSS의 몰비가 4:6일 때(즉, 0.4LiI-0.6LSS200) $1.0*10^{-4}$ S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이는, 최적의 열처리 온도 및 LiI: LSS의 최적 몰비에 기인한 것이다.

[0263] <u>평가예 3 (FESEM, HRTEM, 및 EDXS; LSS 수용액 공정)</u>

[0264] 도 4는, 실시예 1에서 LSS320으로 표면 코팅된 활물질 입자에 관한 것이다.

[0265] 구체적으로, 상기 표면 코팅된 활물질 입자의 FESEM 및 EDXS를 살펴보면(도 4a), 활물질 입자 내부에 위치하는 Co의 분포와, 그 표면에 위치하는 Sn 및 S의 분포가 거의 일치하는 것으로 나타난다. 이로부터, 수용액 공정에 의해 활물질 입자 표면에 고체 전해질이 고르게 코팅된 것을 알 수 있다.

[0266] 또한, 상기 표면 코팅된 활물질 입자를 FIB로 절단한 단면에 대한 FESEM 를 살펴보면(도 4b), LCO 표면이 $LiNbO_2$로 얇게 코팅되고, 그러한 $LiNbO_2$ 코팅층 상에 LSS 코팅층이 존재함을 확인할 수 있다. 이는, 상기 단면에 대한 EDXS에서 나타나는 원소 분포와도 일치한다.

[0268] <u>평가예 4 (전지의 율별 특성, C-rate 별 방전 특성, 및 수명 특성; 수용액 공정 vs. 건식 혼합)</u>

[0269] 실시예 1에 따라 수용액 공정으로 LSS320으로 표면 코팅된 LCO 입자에 대해, 전지 적용 시 특성을 평가하였다. 단, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)에 대해, 각각 평가하였다.

[0270] 한편, LCO(bare) 및 LSS320의 혼합물을 양극층에 적용한 전지(p-LCO로 표시)와, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320의 혼합물을 양극층에 적용한 전지(w-LCO로 표시)와 비교 하였다.

[0271] 구체적으로, 각 전지에 대해, 상온에서 3.0 내지 4.3 V (V vs. Li/Li^+)인 조건을 부과하면서, 방전 속도를 변화시키며 율별 특성을 평가하고(도 5a), C-rate 별 방전 특성을 평가하였다(도 5b).

[0272] 도 5a 및 도 5b를 살펴보면, 단순히 LCO(bare) 및 LSS320을 혼합한 경우, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320를 혼합한 경우, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)의 순서로, 율별 특성과 C-rate 별 방전 특성이 우수하게 나타났다.

[0273] 이로써, 물을 매개로 활물질과 고체 전해질의 접촉 특성이 향상되며, 특히 활물질 표면에 고체 전해질을 코팅할 때 그 특성이 더욱 탁월해짐을 알 수 있다.

[0274] 율별 특성 및 C-rate 별 방전 특성이 가장 우수한 Coated 2에 대해 충방전 사이클을 80회 수행한 결과(도 5c), 초기 대비 용량 감소가 거의 없음을 확인할 수 있다.

[0276] <u>평가예 5 (전극 층의 저항 특성, 방전 전압 특성; 수용액 공정 vs. 건식 혼합)</u>

[0277] 실시예 1에 따라 수용액 공정으로 LSS320으로 표면 코팅된 LCO 입자와 관련하여, 전극 저항 특성 (도 7a) 및 방전 전압 특성(도 7b)를 평가하였다. 단, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)에 대해, 각각 평가하였다.

[0278] 또한, LCO(bare) 및 LSS320의 혼합물을 적용한 양극 (p-LCO로 표시)과, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320의 혼합물을 적용한 양극(w-LCO로 표시)도 비교 평가하였다.

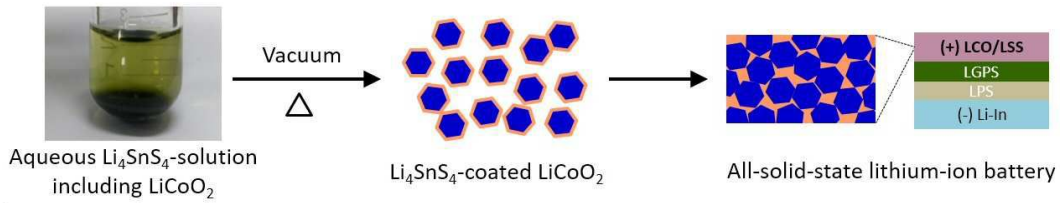
[0279] 일반적으로, 임피던스 분석 그래프의 반원 크기는 저항 크기에 상응하기 때문에, 그에 따른 저항 특성을 파악할 수 있다. 이와 관련하여 도 7a를 살펴보면, 단순히 LCO(bare) 및 LSS320을 혼합한 경우, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320를 혼합한 경우, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)의 순서로, 저항이 작아짐을 알 수 있다.

[0280] 이러한 저항 특성 평가 결과는, 평가예 1에서 확인된 율별 특성 평가 결과에 상응하는 것이다. 나아가, 도 7b에 나타난 방전 전압 특성 평가 결과와도 상응한다.

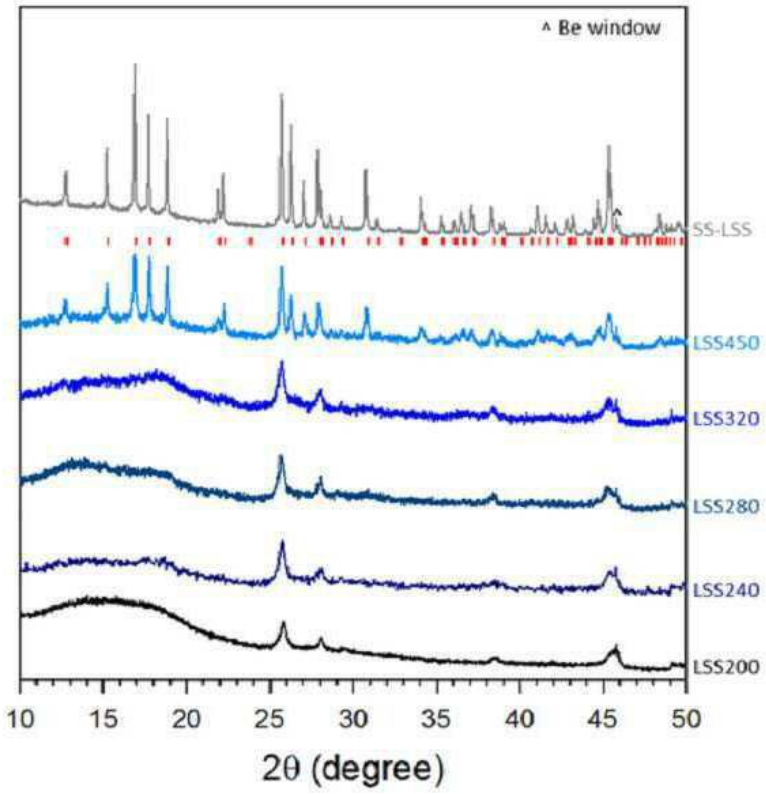
[0282] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

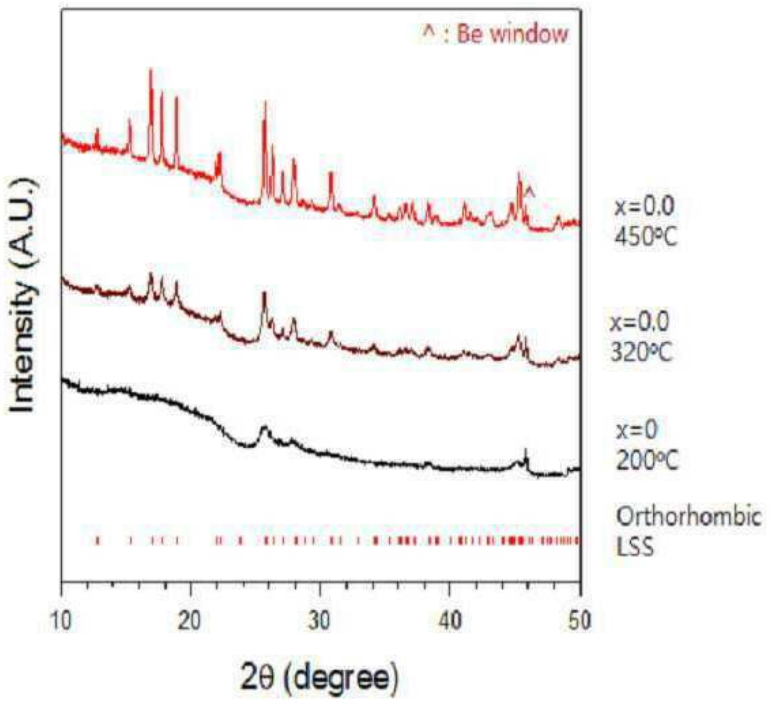
도면1


Vacuum
△
(+) LCO/LSS
LGPS
LPS
(-) Li-In
Aqueous Li_4SnS_4-solution including $LiCoO_2$
Li_4SnS_4-coated $LiCoO_2$
All-solid-state lithium-ion battery

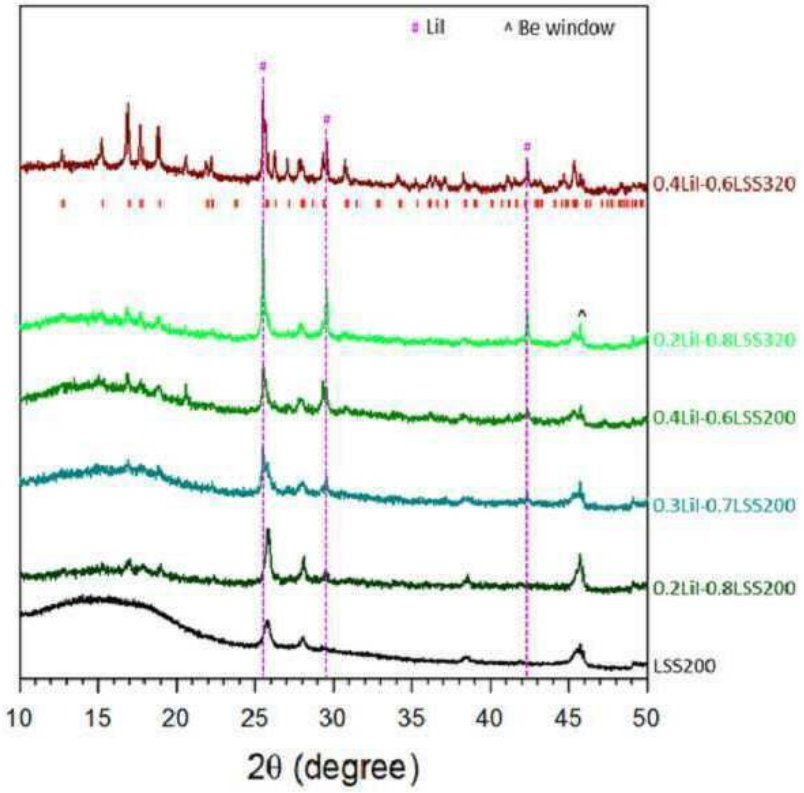
도면2a


^ Be window
SS-LSS
LSS450
LSS320
LSS280
LSS240
LSS200
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (degree)

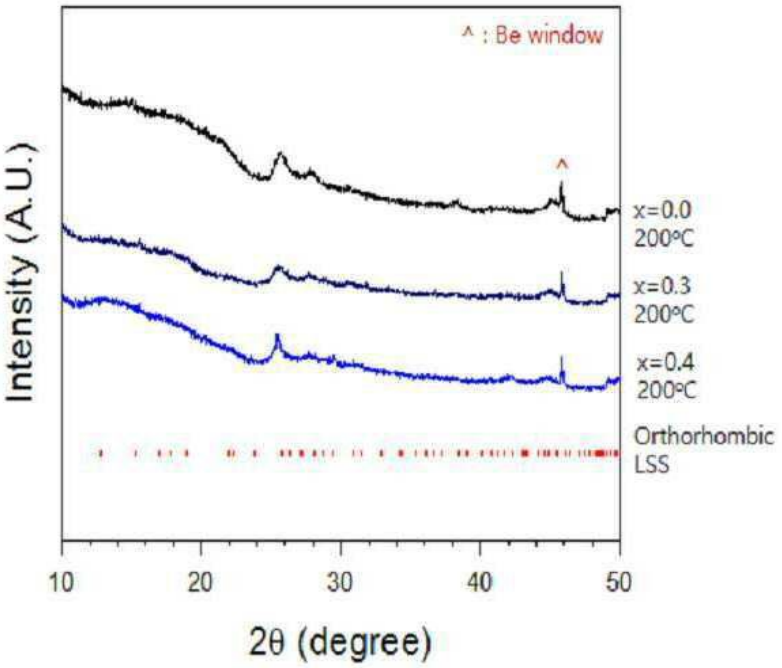
도면2b


^ : Be window
Intensity (A.U.)
x=0.0
450°C
x=0.0
320°C
x=0
200°C
Orthorhombic
LSS
10
20
30
40
50
2θ (degree)

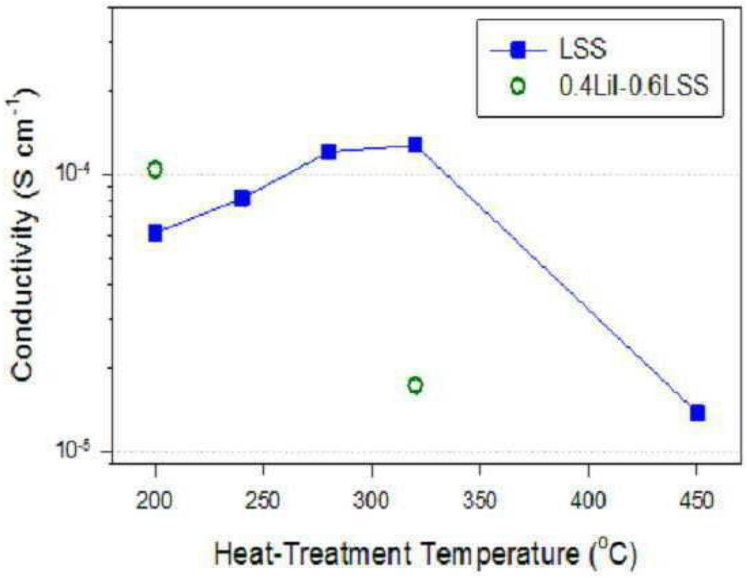
도면2c


LiI
^ Be window
0.4LiI-0.6LSS320
0.2LiI-0.8LSS320
0.4LiI-0.6LSS200
0.3LiI-0.7LSS200
0.2LiI-0.8LSS200
LSS200
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2θ (degree)

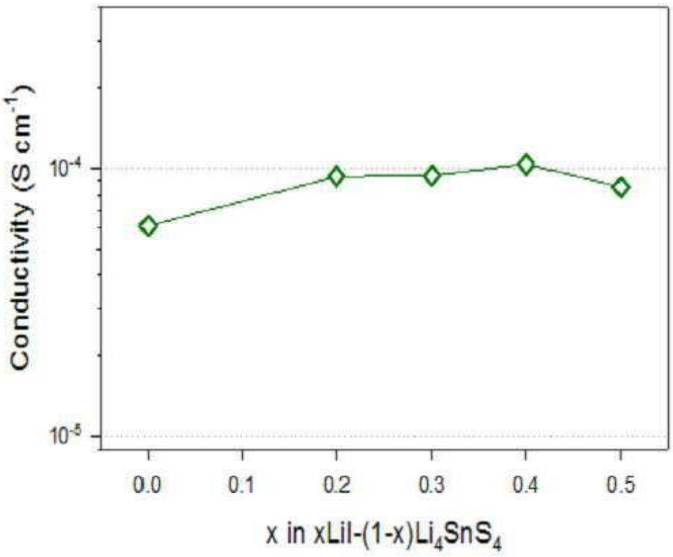
도면2d


^ : Be window
Intensity (A.U.)
x=0.0
200°C
x=0.3
200°C
x=0.4
200°C
Orthorhombic
LSS
10
20
30
40
50
2θ (degree)

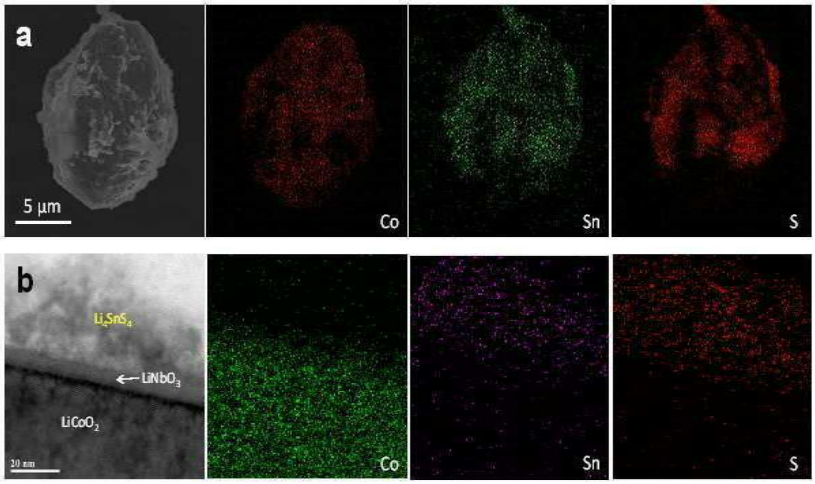
도면3a


LSS
0.4LiI-0.6LSS
Conductivity (S cm-1)
10-4
10-5
200
250
300
350
400
450
Heat-Treatment Temperature (°C)

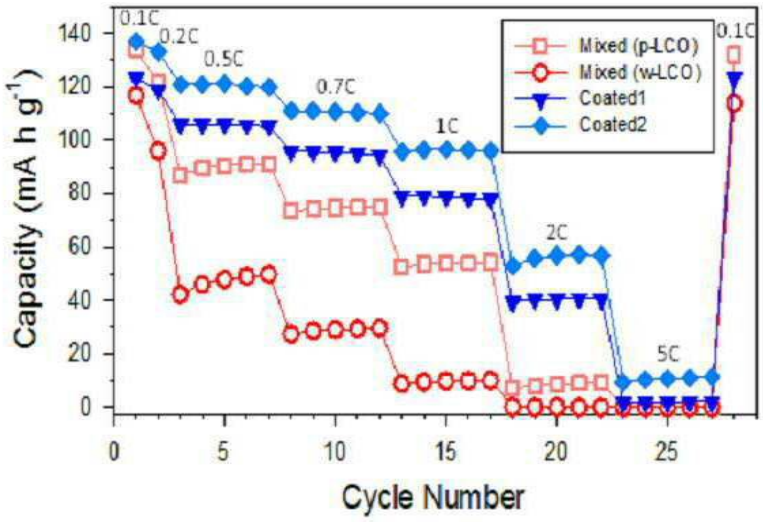
도면3b


Conductivity (S cm^{-1})
10^{-4}
10^{-5}
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
x in xLiI-(1-x)Li_4SnS_4

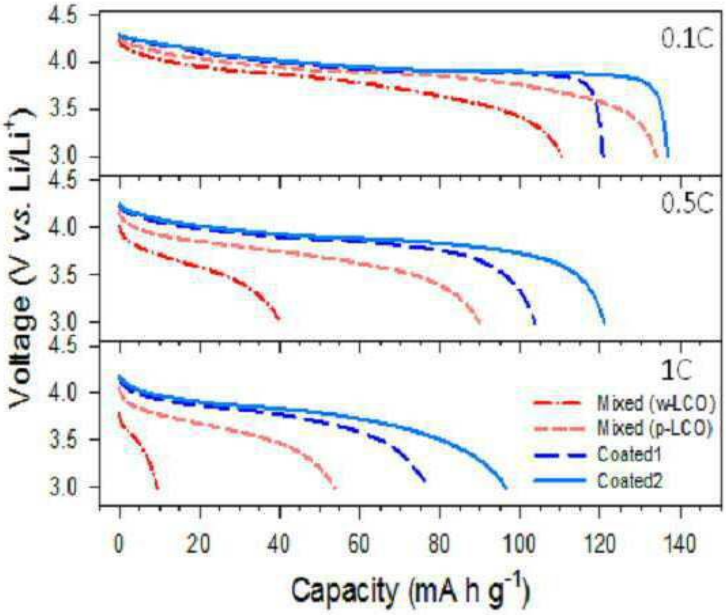
도면4


a
5 µm
Co
Sn
S
b
Li_3SnS_4
$LiNbO_3$
$LiCoO_2$
Co
Sn
S

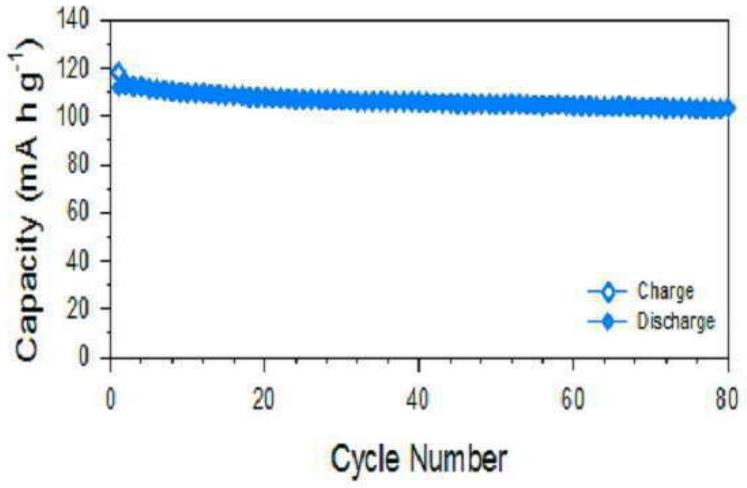
도면5a


0.1C
0.2C
0.5C
0.7C
1C
2C
5C
0.1C
Mixed (p-LCO)
Mixed (w-LCO)
Coated1
Coated2
Capacity (mA h g-1)
Cycle Number

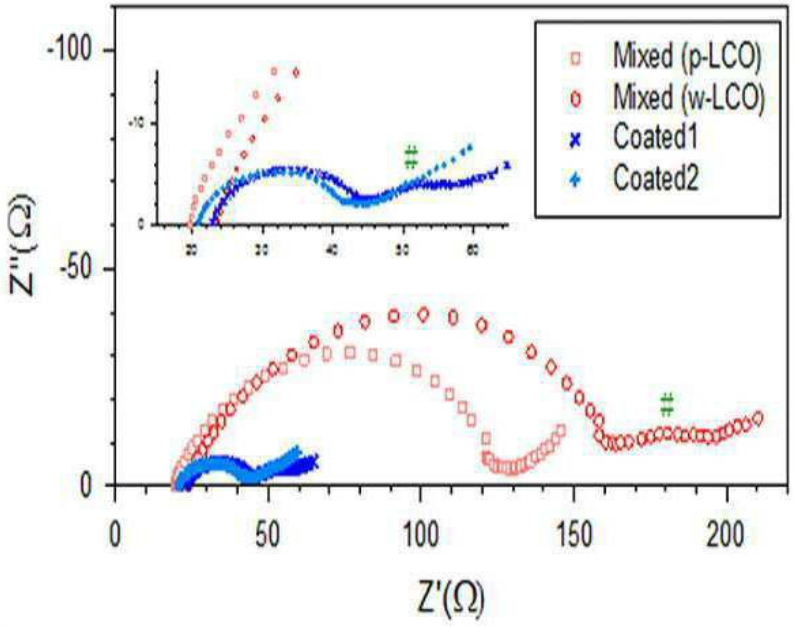
도면5b


0.1C
0.5C
1C
Mixed (w-LCO)
Mixed (p-LCO)
Coated1
Coated2
Voltage (V vs. Li/Li+)
Capacity (mA h g-1)

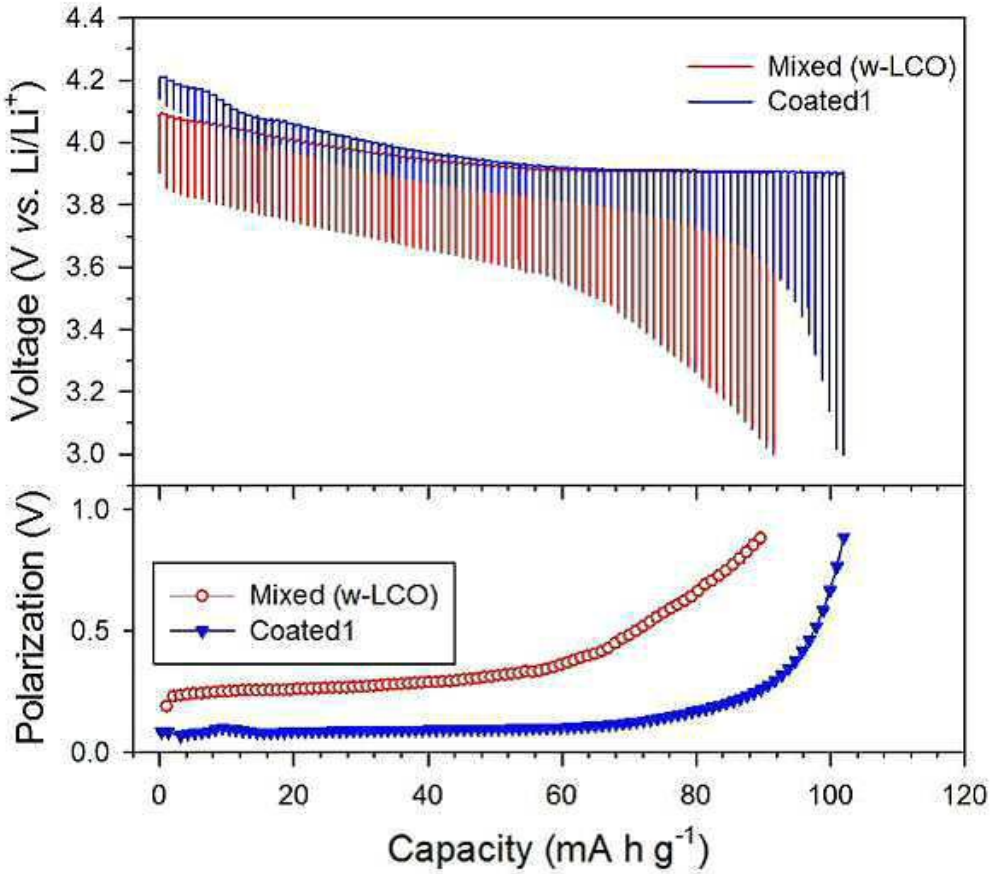
도면5c


Capacity (mA h g^{-1})
Cycle Number
Charge
Discharge
0
20
40
60
80
100
120
140

도면6a


Mixed (p-LCO)
Mixed (w-LCO)
Coated1
Coated2
Z''(Ω)
Z'(Ω)
-100
-50
0
50
100
150
200

도면6b


Voltage (V vs. Li/Li+)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
Mixed (w-LCO)
Coated1
Polarization (V)
1.0
0.5
0.0
Mixed (w-LCO)
Coated1
0
20
40
60
80
100
120
Capacity (mA h g-1)