

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2022/060034 A1

2022 년 3 월 24 일 (24.03.2022) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 25/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/012418

(22) 국제출원일:

2021 년 9 월 13 일 (13.09.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0118511 2020 년 9 월 15 일 (15.09.2020) KR

10-2021-0120359 2021 년 9 월 9 일 (09.09.2021) KR

(71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056

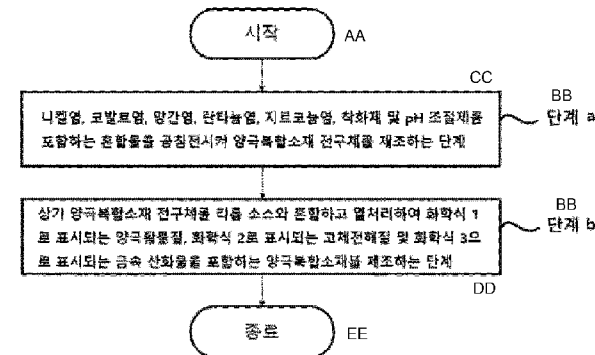
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: 임진섭 (LIM, Jinsub); 01163 서울시 강북구 도봉로18나길 4, Seoul (KR). 김호성 (KIM, Ho Sung); 63202 제주도 제주시 오남로 7-13, 106동 702호, Jeju-do (KR). 김민영 (KIM, Min Young); 62279 광주광역시 광산구 월계로 223-17, 302동 422호, Gwangju (KR). 이종호 (LEE, Jong Ho); 62255 광주광역시 광산구 첨단중앙로 181번길 42-25, 103동 1502호, Gwangju (KR). 허국진 (HEO, Kook Jin); 62235 광주광역시 광산구 비아로62번길 7, 105-703, Gwangju (KR). 이종관 (LEE, Jeong Kwan); 61448 광주광역시 동구 필문대로253번길 10-6, 104동 405호, Gwangju (KR). 임제홍 (IM, Jehong); 61700 광주광역시 남구 봉선로84번길 7, A동 1508호, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울시 서초구 반포대로 23길 13, 아트스페이스빌딩 4층, Seoul (KR).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE MATERIAL FOR ALL-SOLID-STATE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재 및 그의 제조방법



AA ... Start

BB ... Step

CC ... Prepare positive electrode composite material precursor by co-precipitating mixture containing nickel salt, cobalt salt, manganese salt, lanthanum salt, zirconium salt, complexing agent, and pH adjuster

DD ... Prepare positive electrode composite material comprising positive electrode active material represented by chemical formula 1, solid electrolyte represented by chemical formula 2, and metal oxide represented by chemical formula 3 by mixing positive electrode composite material precursor with lithium source

EE ... End

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode composite material for an all-solid-state lithium secondary battery, comprising: a positive electrode active material represented by chemical formula 1; a solid electrolyte represented by chemical formula 2; and a metal oxide represented by chemical formula 3. The positive electrode composite material and the method for manufacturing same, of the present invention, can improve lifespan characteristics and high-rate characteristics and can reduce the concentration of lithium remaining on the surface of a positive electrode, by applying an integrated positive electrode composite material comprising a positive electrode active material, a solid electrolyte and a metal oxide.

[다음 쪽 계속]

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1로 표시되는 양극활물질; 화학식 2로 표시되는 고체 전해질; 및 화학식 3으로 표시되는 금속산화물;을 포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재에 관한 것이다. 본 발명의 양극복합소재 및 그의 제조 방법은 양극활물질, 고체 전해질 및 금속산화물을 포함하는 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 수명특성 및 고율특성이 개선되고, 양극 표면의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양극활물질, 고체전해질 및 금속산화물을 포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 눈부신 발전을 거듭함에 따라, 이들 휴대용 전자통신 기기들을 구동할 수 있는 동력원으로서 리튬이차전지의 수요가 나날이 증가하고 있다. 특히 친환경 동력원으로서 전기자동차, 무정전 전원장치, 전동공구 및 인공위성 등의 응용과 관련하여 국내는 물론 일본, 유럽 및 미국 등지에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 더욱이, 최근 리튬이차전지의 상용화가 확대되면서 리튬이차전지의 대용량화 및 안전성 문제가 더욱 대두되고 있는 실정이다.
- [3] 한편, 리튬이차전지의 양극 소재로서 종래에는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되었지만, 현재는 다른 층상 양극 소재로서 리튬 니켈 산화물($\text{Li}(\text{Ni-Co-Al})\text{O}_2$), 리튬 복합금속 산화물($\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$) 등도 사용되고 있으며, 그 외에도 저가격 고안정성의 스피넬형 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4) 및 올리빈형 인산철 리튬 화합물(LiFePO_4)도 주목을 받고 있다.
- [4] 하지만, 리튬 코발트 산화물이나 리튬 니켈 산화물, 리튬 복합금속 산화물 등을 사용한 리튬이차전지는, 기본적인 전지 특성은 우수하지만, 안전성, 특히 열안전성, 과충전 특성 등은 충분하지 않다. 이를 개선하기 위해 격리막의 셧-다운(shut-down) 기능, 전해액의 첨가제 및 보호회로나 PTC와 같은 안전소자 등의 다양한 안전기구가 도입되어 있지만, 이들 기구도 양극 소재의 충전성이 그다지 높지 않은 상황 하에서 설계된 것이다. 이로 인해, 고용량화에 대한 요구를 충족시키고자 양극 소재의 충전성을 높이게 되면, 다양한 안전기구의 작동이 불충분하게 되는 경향이 있으며, 안전성이 저하되는 문제가 있다.
- [5] 이처럼 현재 시장에서는 리튬이차전지의 한계로 지적되던 안전성에 대한 불안감, 에너지 밀도 상승의 한계, 그리고 높은 원가 부담을 혁신하기 위한 다양한 전지 솔루션들이 개발 중이며, 완벽한 안전성을 지향하는 전고체 리튬이차전지, 10배 이상의 에너지 밀도 상승이 가능한 금속공기전지, 대용량 에너지의 저장에 적합한 차세대 나트륨 계열 전지, 그리고 풍부한 마그네슘 자원을 활용한 마그네슘 전지 등이 현재 대표적인 차세대 전지로 주목되고 있다.
- [6] 그 중에 전고체 리튬이차전지의 경우, 기존 리튬이온전지에 사용하는 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용함으로써 완벽한 안전성 확보가 가장 큰 장점이다.

고체 전해질은 리튬이온전지 전극의 고용량화 및 고전압화에 따른 기존 액체 전해질의 사용 한계성의 극복과 고성능 리튬이온전지의 안전성 담보를 위한 핵심소재이다.

- [7] 전고체 리튬이차전지는 유기용매가 전혀 포함되지 않은 세라믹계 기반의 고체 전해질(all-solid-state electrolyte)입자를 가압하여 적용하는 전지로서 고체 전해질 적용에 따라 전해질 층 양면에 위치하는 양극과 음극에는 기존의 리튬이온전지 전극에 존재하는 공극(기공)에 액체 전해액 대신 이온전도체 고체 전해질 및 전자전도체가 균일하게 복합화 된 전극 구조로 되어 있어, 전극과의 물리적인 접촉에 많은 문제점들을 야기하고 있다.
- [8] 이러한 전극 벌크(Bulk) 내에서의 비효율적인 접촉에 의한 저항, 전극 계면에서의 저항을 최소화시키기 위해 다양한 방법들이 연구되고 있으나, 종래의 기술들은 전극과의 물리적인 접촉에 대한 개선 효과가 충분하지 않았다. 따라서, 이온전도도 및 전자전도도를 향상시키면서 전고체 리튬이차전지에서의 벌크 내에서의 비효율적인 접촉에 의한 저항 및 전극 계면에서의 저항을 감소시킬 수 있는 양극복합소재 및 그러한 양극복합소재를 제조하기 위해 대량생산이 용이한 제조방법의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로, 양극활물질, 고체전해질 및 금속산화물을 포함하는 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 수명특성 및 고율특성이 개선되고, 양극 표면의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있는 양극복합소재 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [10] 또한 본 발명은 상기 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 전지의 에너지밀도 및 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 양극복합소재 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [11] 또한 공침 단계에서 양극 활물질 전구체와 고체전해질 전구체를 동일한 반응기에서 합성하고, Li 고용을 위한 동시 열처리를 통해 복합화하여 양극복합소재를 제조함으로써, 입자간 효율적인 접촉(contact)으로 계면저항을 감소시킬 수 있는 양극복합소재 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [12] 또한 공침법을 활용하여 실무에 적용하기 용이하며 대량 생산이 가능한 양극복합소재 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

기술적 해결방법

- [13] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질; 하기 화학식 2로 표시되는 고체전해질; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속산화물;을 포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재가 제공된다.
- [14] [화학식 1]
- [15] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$)

- [16] [화학식 2]
- [17] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [18] [화학식 3]
- [19] $\text{La}_w\text{Ni}_m\text{Li}_n\text{O}_4$ ($1 \leq w \leq 3$, $0 < m \leq 1$, $0 < n \leq 1$)
- [20] 상기 양극복합소재는 상기 양극활물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 형성되고, 상기 고체전해질 및 상기 금속산화물을 포함하는 셸;을 포함할 수 있다.
- [21] 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 로, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [22] 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)을 포함할 수 있다.
- [23] 상기 고체전해질이 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [24] [화학식 4]
- [25] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 < b \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [26] 상기 금속산화물이 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 을 포함할 수 있다.
- [27] 상기 양극복합소재가 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여 상기 고체전해질 0.1 내지 10 중량부; 및 상기 금속산화물 0.1 내지 10 중량부;를 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명의 또 다른 하나의 측면에 따르면, (a) 니켈염, 코발트염, 망간염, 란타넘염, 지르코늄염, 착화제 및 pH 조절제를 포함하는 혼합물을 공침전시켜 양극복합소재 전구체를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 양극복합소재 전구체를 리튬 소스와 혼합하고 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질, 하기 화학식 2로 표시되는 고체전해질 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 양극복합소재를 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법이 제공된다.
- [29] [화학식 1]
- [30] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$)
- [31] [화학식 2]
- [32] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [33] [화학식 3]
- [34] $\text{La}_w\text{Ni}_m\text{Li}_n\text{O}_4$ ($1 \leq w \leq 3$, $0 < m \leq 1$, $0 < n \leq 1$)
- [35] 단계 (a)의 상기 혼합물이 알루미늄염 및 갈륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [36] 상기 니켈염이 니켈 황산염(NiSO_4) 또는 그의 수화물이고, 상기 망간염이 망간 황산염(MnSO_4) 또는 그의 수화물이고, 상기 코발트염이 코발트 황산염(CoSO_4) 또는 그의 수화물일 수 있다.
- [37] 상기 란타넘염이 란타넘 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고, 상기 지르코늄염이 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 또는 그의 수화물이고, 상기 알루미늄염이 알루미늄 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고, 상기 갈륨염이

갈륨 질산염($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물일 수 있다.

- [38] 단계 (a)의 상기 공침전이 pH 10 내지 12의 조건에서 수행될 수 있다.
- [39] 단계 (b)에서 상기 리튬 소스가 수산화리튬(LiOH), 아세트산리튬(CH_3COOLi), 질산리튬(LiNO_3), 리튬 디하이드로젠 포스페이트(LiH_2PO_4), 리튬 하이드로젠 포스페이트(Li_2HPO_4), 리튬 포스페이트(LiPO_3), 인산리튬(Li_3PO_4), 산화리튬(Li_2O), 불화리튬(LiF) 및 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [40] 단계 (b)에서 상기 열처리가 700 내지 1,000°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [41] 단계 (a)가 쿠에트 테일러 와류 조건에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [42] 본 발명의 양극복합소재 및 그의 제조방법은 양극활물질, 고체전해질 및 금속산화물을 포함하는 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 수명특성 및 고율특성이 개선되고, 양극 표면의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있는 효과가 있다.
- [43] 또한 본 발명은 상기 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 전지의 에너지밀도 및 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.
- [44] 또한, 본 발명은 공침 단계에서 양극 활물질 전구체와 고체전해질 전구체를 동일한 반응기에서 동시에 공침시켜 전구체를 합성하고, Li 고용을 위한 동시 열처리를 통해 복합화하여 양극복합소재를 제조함으로써 입자간 효율적인 접촉(contact)으로 인해 계면저항이 감소하는 효과가 있다.
- [45] 또한, 본 발명은 공침법을 활용하여 실무에 적용하기 용이하며 대량 생산이 가능한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명에 따른 양극복합소재의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이다.
- [47] 도 2a는 실시예 1-1 내지 1-3의 Li 고용 전 양극복합소재 전구체 및 비교예 1의 Li 고용 전 양극 활물질 전구체에 대한 XRD 분석 그래프이고, 도 2b 및 2c는 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재 및 비교예 1에 따라 제조된 양극소재에 대한 XRD 분석 그래프이다.
- [48] 도 3은 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재 및 비교예 1에 따라 제조된 양극소재의 SEM 분석 이미지이다.
- [49] 도 4a 내지 4d는 비교예 1에 따라 제조된 양극소재 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재의 TEM 분석 이미지이다.
- [50] 도 5a 내지 5d는 비교예 1에 따라 제조된 양극소재 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재의 TEM EDS Mapping 분석 이미지이다.
- [51] 도 6은 소자실시예 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 충방전 곡선이다.
- [52] 도 7은 소자실시예 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의

싸이클 반복에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다.

[53] 도 8은 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 고율특성에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다.

[54] 도 9a 및 9b는 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 1 cycle, 50 cycle에서의 임피던스 측정 그래프이다

[55] 도 10은 소자실시에 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 충방전 곡선이다.

[56] 도 11은 소자실시에 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 싸이클 반복에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다.

[57] 도 12는 소자실시에 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 고율특성에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다.

[58] 도 13은 단위면적당 로딩량에 따른 소자실시에 1-4 및 소자비교예 1-1의 전지에 대한 충방전 곡선이다.

[59] 도 14는 단위면적당 로딩량에 따른 소자실시에 1-4 및 소자비교예 1-1의 전지에 대한 수명평가 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[60] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[61] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[62] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[63]

[64] 이하, 본 발명의 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[65] 본 발명의 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재는 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질; 하기 화학식 2로 표시되는 고체전해질; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속산화물;을 포함할 수 있다.

[66] [화학식 1]

- [67] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$)
- [68] [화학식 2]
- [69] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [70] [화학식 3]
- [71] $\text{La}_w\text{Ni}_m\text{Li}_n\text{O}_4$ ($1 \leq w \leq 3$, $0 < m \leq 1$, $0 < n \leq 1$)
- [72] 상기 양극복합소재는 상기 양극활물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 형성되고, 상기 고체전해질 및 상기 금속산화물을 포함하는 셸;을 포함할 수 있다.
- [73] 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 로, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)을 포함할 수 있다.
- [74] 상기 고체전해질이 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [75] [화학식 4]
- [76] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 < b \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [77] 상기 금속산화물이 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 을 포함할 수 있다.
- [78] 상기 양극복합소재가 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여, 상기 고체전해질 0.1 내지 10 중량부; 및 상기 금속산화물 0.1 내지 10 중량부;를 포함할 수 있다.
- [79] 상기 양극복합소재가 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여, 상기 고체전해질이 0.1 중량부 미만이면 극소량으로 인해 바람직하지 않고, 10 중량부 초과이면 코팅층 두꺼워 셀 저항을 높이기 때문에 바람직하지 않다.
- [80] 상기 양극복합소재가 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여, 상기 금속산화물이 0.1 중량부 미만이면 전도도 개선 효과가 없어 바람직하지 않고, 10 중량부 초과이면 전극 내에서 impurity로 작용하여 셀 특성 저하를 일으키므로 바람직하지 않다.
- [81] 본 발명은 상기 양극복합소재를 포함하는 양극을 제공한다.
- [82] 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전고체 리튬이차전지를 제공한다.
- [83]
- [84] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이다. 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 양극복합소재의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.
- [85] 먼저, 니켈염, 코발트염, 망간염, 란타넘염, 지르코늄염, 착화제 및 pH 조절제를 포함하는 혼합물을 공침전시켜 양극복합소재 전구체를 제조한다(단계 a).
- [86] 상기 니켈염이 니켈 황산염(NiSO_4) 또는 그의 수화물이고, 상기 망간염이 망간 황산염(MnSO_4) 또는 그의 수화물이고, 상기 코발트염이 코발트 황산염(CoSO_4) 또는 그의 수화물일 수 있다.
- [87] 단계 (a)의 상기 혼합물이 알루미늄염 및 갈륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

- [88] 상기 란타넘염이 란타넘 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고, 상기 지르코늄염이 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 또는 그의 수화물이고, 상기 알루미늄염이 알루미늄 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고, 상기 갈륨염이 갈륨 질산염($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물일 수 있다.
- [89] 단계 (a)의 상기 공침전이 pH 10 내지 12의 조건에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 pH 10.5 내지 11.5의 조건에서 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 pH 11인 조건에서 수행될 수 있다.
- [90] 상기 착화제는 수산화암모늄($\text{NH}_4\cdot\text{OH}$), 수산화나트륨 등이 가능할 수 있다.
- [91] 상기 pH 조절제는 상기 혼합물의 pH를 10 내지 12로 조절할 수 있고, 수산화나트륨(NaOH), 암모니아 등을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [92] 단계 (a)가 쿠에트 테일러 와류 조건에서 수행될 수 있다.
- [93] 마지막으로, 상기 양극복합소재 전구체를 리튬 소스와 혼합하고 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질, 하기 화학식 2로 표시되는 고체 전해질 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 양극복합소재를 제조한다(단계 b).
- [94] [화학식 1]
- [95] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$)
- [96] [화학식 2]
- [97] $\text{Li}_x\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ ($5 \leq x \leq 9$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)
- [98] [화학식 3]
- [99] $\text{La}_w\text{Ni}_m\text{Li}_n\text{O}_4$ ($1 \leq w \leq 3$, $0 < m \leq 1$, $0 < n \leq 1$)
- [100] 단계 (b)에서 상기 리튬 소스가 수산화리튬(LiOH), 아세트산리튬(CH_3COOLi), 질산리튬(LiNO_3), 리튬 디하이드로젠 포스페이트(LiH_2PO_4), 리튬 하이드로젠 포스페이트(Li_2HPO_4), 리튬 포스페이트(LiPO_3), 인산리튬(Li_3PO_4), 산화리튬(Li_2O), 불화리튬(LiF) 및 탄산리튬(Li_2CO_3)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 수산화리튬(LiOH)을 포함할 수 있다.
- [101] 단계 (b)에서 상기 열처리가 700 내지 1,000°C의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 800 내지 950°C, 더욱 바람직하게는 850 내지 900°C에서 수행될 수 있다.
- [102] 단계 (b)에서 상기 열처리가 5 내지 20시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [103] 단계 (b)에서 상기 열처리가 공기(air) 또는 산소 분위기 하에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 산소 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [104] 양극복합소재는 전구체에 수산화리튬을 혼합하고 열처리하여 제조하는데, 이러한 열처리 과정 중 반응에 참여하지 못한 Li이 공기 중의 산소 또는 이산화탄소와 반응하여 LiOH , Li_2CO_3 형태로 잔류리튬이 존재하게 된다. 이러한 잔류 리튬은 전지 내에서 전해액 등과 반응하여 가스 발생 및 스웰링(swelling)

현상을 유발함으로써, 고온 안전성이 심각하게 저하될 수 있고, 미반응 LiOH는 극판 제조 전 슬러리 믹싱시 점도가 높아 겔화를 야기시키기는 문제가 있다. 그러나 본 발명의 상기 제조방법에 따라 La를 포함하는 산화물이 생성되고, 상기 산화물이 잔류 리튬을 제거해주는 역할을 하여 전기화학 특성이 향상되는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[105] [실시예]

[106] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 설명하도록 한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[107]

[108] [일체형 양극복합소재의 제조]

[109] 실시예 1: 일체형 양극복합소재

[110] 실시예 1-1: 0.2wt% LLZO 포함

[111] 니켈황산염($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN), 코발트황산염($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN), 망간황산염($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN), 란타넘 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN) 및 알루미늄 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN)을 Ni:Co:Mn의 몰비율이 0.8:0.1:0.1가 되도록 하며, La:Zr:Al의 몰비율이 3:2:0.25가 되도록 증류수에 용해시켜 2몰 농도의 수용액($\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{OH}$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$, $\text{La}_y\text{Zr}_z\text{Al}_b\text{OH}$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$, $0 \leq b \leq 4$)을 제조하였다. 이때, (Ni:Co:Mn)과 (La:Zr:Al)의 비율이 99.8 : 0.2가 되도록 한다. 이어서 상기 수용액, 착화제(NH_4OH) 및 pH 조절제(NaOH)를 포함하는 혼합물을 쿼트 테일러 와류 반응기에 투입하여 pH가 11로 조절되도록 하고, 반응온도는 50°C , 반응시간은 4hr, 교반봉의 교반속도는 1000 rpm으로 하여 공침시켜 액상 슬러리 형태의 양극복합소재 전구체 슬러리를 토출하였다. 이후 상기 양극복합소재 전구체 슬러리를 정제수로 세척 및 110°C 에서 24시간 건조하고, 볼밀로 분쇄하여 양극복합소재 전구체를 제조하였다.

[112] 마지막으로, 상기 양극복합소재 전구체를 세척 및 건조하고, 상기 양극복합소재 전구체 5.000g과 수산화리튬(LiOH) 2.467g을 혼합하고, 500°C 에서 10시간 동안 하소하였다. 이후 산소 분위기 하에서 850°C 에서 10시간 소결하여 양극복합소재($\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2\text{-Li}_{6.75}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{-La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$)를 제조하였다.

[113]

[114] 실시예 1-2: 0.5wt% LLZO 포함

[115] 실시예 1-1에서 (Ni:Co:Mn)과 (La:Zr:Al)의 비율이 99.8 : 0.2가 되도록 하는 대신에 (Ni:Co:Mn)과 (La:Zr:Al)의 비율이 99.5 : 0.5가 되도록 하고, 수산화리튬(LiOH) 2.467g을 혼합하는 대신에 수산화리튬(LiOH) 2.516g을

혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 양극복합소재를 제조하였다.

[116]

[117] 실시예 1-3: 1.0wt% LLZO 포함

[118] 실시예 1-1에서 (Ni:Co:Mn) 과 (La:Zr:Al)의 비율이 99.8 : 0.2가 되도록 하는 대신에 (Ni:Co:Mn) 과 (La:Zr:Al)의 비율이 99.0 : 1.0가 되도록 하고, 수산화리튬(LiOH) 2.467g을 혼합하는 대신에 수산화리튬(LiOH) 2.598g을 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 양극복합소재를 제조하였다.

[119]

[120] 비교예 1: 양극소재의 제조

[121] 니켈황산염($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN), 코발트황산염($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN) 및 망간황산염($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN)을 Ni:Co:Mn의 몰비율이 0.8:0.1:0.1가 되도록 증류수에 용해시켜 2몰 농도의 제1 수용액($\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{OH}$, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$)을 제조하였다. 이어서 상기 제1 수용액, 착화제(NH_4OH) 및 pH 조절제(NaOH)를 포함하는 제1 혼합물을 쿠에트 테일러 와류 반응기에 투입하여 pH가 11로 조절되도록 하고, 반응온도는 50°C , 반응시간은 4hr, 교반봉의 교반속도는 1000 rpm으로 하여 공침시켜 액상 슬러리 형태의 양극 활물질 전구체 슬러리를 토출하였다. 이후 상기 양극 활물질 전구체 슬러리를 정제수로 세척 및 110°C 에서 24시간 건조하고, 볼밀로 분쇄하여 양극 활물질 전구체를 제조하였다. 이어서, 상기 양극 활물질 전구체 5g과 수산화리튬(LiOH) 2.434g을 혼합하고, 산소 분위기 하에서 850°C 에서 10시간 소결하여 양극소재($\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)를 제조하였다.

[122]

[123] [일체형 양극복합소재를 포함하는 양극의 제조]

[124] 실시예 2: 일체형 양극복합소재를 포함하는 양극

[125] 실시예 2-1: 고체전해질 포함

[126] 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재, 고체전해질, 도전재, 바인더의 중량비가 70 : 5 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하였다. 즉 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재 100 중량부를 기준으로, Al-LLZO ($\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$, TOSIMA) 고체전해질 7.14 중량부, 도전재 Super-P 7.14 중량부, PEO 바인더 28.57 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이때, 상기 PEO 바인더는 폴리에틸렌옥사이드(PEO, 분자량 200,000)와 리튬염 LiClO_4 을 포함하고, 상기 PEO와 상기 리튬염의 몰비가 $[\text{EO}] : [\text{LiClO}_4] = 20 : 1$ 이 되도록 하였다.

[127] 구체적으로, 먼저 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재, Al-LLZO 및 Super-p를 상기 중량비로 칭량한 후, 막자 사발을 이용하여 20분 동안 혼합하여 혼합 분말을 제조하였다. 상기 혼합 분말은 싱키 혼합기(Thinky mixer) 전용 용기에 옮겨 담은 후 상기 중량비로 PEO 바인더를 혼합하고, 혼합기에 장착하여

1,500rpm으로 5분 동안 1회 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 다음으로, 상기 혼합물에 아세토니트릴(acetonitrile, ACN)을 혼합하여 적절한 점도로 조절하고, 2mm 지르콘 볼을 넣은 후 1,500rpm으로 5분씩 3회 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 포일 상에 캐스팅 하고, 25°C 조건에서 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[128]

[129] 실시예 2-2: 고체전해질 포함

[130] 실시예 2-1에서 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[131]

[132] 실시예 2-3: 고체전해질 포함

[133] 실시예 2-1에서 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 대신에 실시예 1-3에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[134]

[135] 실시예 2-4: 고체전해질 미포함

[136] 실시예 2-1에서 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재, 고체전해질, 도전제, 바인더의 중량비가 70 : 5 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전제, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[137]

[138] 실시예 2-5: 고체전해질 미포함, 도전제 Super-P 10wt% 포함하는 양극

[139] 실시예 2-4에서 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전제, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전제, 바인더의 중량비가 70 : 10 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[140]

[141] 실시예 2-6: 고체전해질 미포함, 도전제 Super-P 15wt% 포함하는 양극

[142] 실시예 2-4에서 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전제, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전제, 바인더의 중량비가 65 : 15 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[143]

[144] 실시예 2-7: 고체전해질 미포함, 도전제 CNT 5wt% 포함하는 양극

- [145] 실시예 2-4에서 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 Super-P, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 CNT, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [146]
- [147] 실시예 2-8: 고체전해질 미포함, 도전재 CNT 2.5wt% 포함하는 양극
- [148] 실시예 2-4에서 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 Super-P, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 CNT, 바인더의 중량비가 77.5 : 2.5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [149]
- [150] 실시예 2-9: 고체전해질 미포함, 도전재 CNT 1.5wt% 포함하는 양극
- [151] 실시예 2-4에서 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 Super-P, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 실시예 1-2에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재 CNT, 바인더의 중량비가 78.5 : 1.5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [152]
- [153] 비교예 2-1: 양극소재를 포함하는 양극
- [154] 실시예 2-1에서 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 대신에 비교예 1에 따라 제조된 양극복합소재를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [155]
- [156] 비교예 2-2: 양극소재를 포함하는 양극(고체전해질 미포함)
- [157] 실시예 2-1에서 실시예 1-1에 따라 제조된 양극복합소재, 고체전해질, 도전재, 바인더의 중량비가 70 : 5 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 대신에 비교예 1에 따라 제조된 양극복합소재, 도전재, 바인더의 중량비가 75 : 5 : 20 이 되도록 혼합물을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [158]
- [159] 실시예 2-1 내지 2-9 및 비교예 2-1 내지 2-2에 따른 양극의 구성을 하기 표 1에 나타내었다.

[160] [표1]

	양극활물질		도전재		고체전해질		바인더	
	소재	중량비 (wt%)	소재	중량비 (wt%)	소재	중량비 (wt%)	소재	중량비 (wt%)
실시예 2-1	실시예 1-1	70	Super-P	5	Al-LLZ O	5	PEO	20
실시예 2-2	실시예 1-2	70	Super-P	5		5		
실시예 2-3	실시예 1-3	70	Super-P	5		5		
실시예 2-4	실시예 1-2	75	Super-P	5		-		
실시예 2-5	실시예 1-2	70	Super-P	10		-		
실시예 2-6	실시예 1-2	65	Super-P	15		-		
실시예 2-7	실시예 1-2	75	CNT	5		-		
실시예 2-8	실시예 1-2	77.5	CNT	2.5		-		
실시예 2-9	실시예 1-2	78.5	CNT	1.5		-		
비교예 2-1	비교예 1	70	Super-P	5		5		
비교예 2-2	비교예 1	75	Super-P	5		-		

[161] 실시예 3: 고체전해질층의 제조

[162] 고체전해질층을 제조하기 위해 cubic 구조의 Al-LLZO ($\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$, TOSIMA) 물질을 이용하였으며, 상기 Al-LLZO와 바인더의 중량비가 70:30이 되도록 혼합물을 제조하였다. 즉 상기 Al-LLZO 100 중량부를 기준으로 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 바인더 42.9 중량부를 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이때, 상기 PEO 바인더는 폴리에틸렌옥사이드(PEO, 분자량

200,000)와 리튬염 LiClO_4 을 포함하고, 상기 PEO와 상기 리튬염의 몰비가 [EO]:
[LiClO_4] = 20 : 1이 되도록 하였다.

- [163] 구체적으로, 먼저 상기 Al-LLZO 및 PEO 바인더를 상기 중량비로 칭량한 후, 싱키 혼합기(Thinky mixer)를 이용하여 1,500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에 아세토니트릴(acetonitrile, ACN)을 혼합하고, 싱키 혼합기로 교반하여 적절한 점도로 조절하였다. 다음으로, 2mm 지르콘 볼을 첨가하고 싱키 혼합기로 1,500rpm으로 5분 동안 3회 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리는 PET(polyethylene terephthalate) 필름 상에 캐스팅하고 상온 건조하여 두께가 약 100~120 μm 인 고체 전해질층을 제조하였다.

[164]

[165] [전고체 리튬이차전지 제조]

[166] 소자실시예 1

[167] 소자실시예 1-1

- [168] 실시예 2-1에 따라 제조된 양극과 실시예 3에 따라 제조된 고체 전해질층을 각각 $\varnothing 14$, $\varnothing 19$ 사이즈로 펀칭한 후 적층하였다. 다음으로, 약 80°C로 가열하면서 0.5분 동안 0.3MPa로 가압하여 적층체를 제조하였다.

- [169] 상기 적층체 상에 0.2t 리튬 금속을 포함하는 음극을 올려, 2032 규격의 코인셀로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[170]

[171] 소자실시예 1-2

- [172] 소자실시예 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-2에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시예 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[173]

[174] 소자실시예 1-3

- [175] 소자실시예 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-3에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시예 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[176]

[177] 소자실시예 1-4

- [178] 소자실시예 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-4에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시예 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[179]

[180] 소자실시예 1-5

- [181] 소자실시예 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-5에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시예 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[182]

[183] 소자실시에 1-6

[184] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-6에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[185]

[186] 소자실시에 1-7

[187] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-7에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[188]

[189] 소자실시에 1-8

[190] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-8에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[191]

[192] 소자실시에 1-9

[193] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 실시예 2-9에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[194]

[195] 소자비교예 1-1: 전고체 리튬이차전지 제조

[196] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 비교예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[197]

[198] 소자비교예 1-2

[199] 소자실시에 1-1에서 실시예 2-1에 따라 제조된 양극을 사용하는 대신에 비교예 2-2에 따라 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 소자실시에 1-1과 동일한 방법으로 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.

[200]

[201] [시험예]

[202] 시험예 1: XRD 측정

[203] 도 2a는 실시예 1-1 내지 1-3의 Li 고용 전 양극복합소재 전구체 및 비교예 1의 Li 고용 전 양극 활물질 전구체에 대한 XRD 분석 그래프이고, 도 2b 및 2c는 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재 및 비교예 1에 따라 제조된 양극소재에 대한 XRD 분석 그래프이다.

[204] 도 2a를 참조하면, 양극 활물질 전구체와 고체전해질 전구체를 동시에

공침시킨 실시예 1-1 내지 1-3의 Li 고용 전 양극복합소재 전구체에서는 NCM80에 대한 피크(peak)만 확인할 수 있었고, 불순물 없는 단일상의 헥사고날 구조(hexagonal structure)가 생성되었다.

[205] 또한 도 2b 및 2c를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1의 경우 NCM80 소재에 대한 단일상의 hexagonal 구조의 입자가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 양극 활물질 전구체와 고체전해질 전구체를 동시에 공침시킨 실시예 1-1 내지 1-3은 비교예 1과 달리 불순물이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 구체적으로 20-35° 사이를 확대해 보면 불순물 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이는 사방정계 상의(Orthorhombic) $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{O}_4$ 의 물질임을 확인하였다.

[206] 이는 공침합성 시 제조한 금속수용액 내 La:Zr:Al 함량이 증가함에 따라 불순물에 대한 피크가 커짐을 알 수 있다. 이는 란타넘(La)을 layered 구조를 갖는 양극활물질 (LiCoO_2 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$)에 도핑 할 때 나타나는 현상과 일치한다.

[207] 또한 입자가 큰 란타넘(La)의 도핑효과로 인해 (003), (104) plane의 피크가 왼쪽으로 이동(shift)하는 것을 확인할 수 있고, 이는 인터레이어 스페이싱(interlayer spacing)이 브로드(broaden)해지는 것을 의미한다.

[208]

[209] 시험예 2: SEM 분석

[210] 도 3은 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재 및 비교예 1에 따라 제조된 양극소재의 SEM 분석 이미지이다.

[211] 도 3을 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1 모두 구형의 5-7 μm 이차입자들이 나타남을 확인할 수 있다. 구형의 이차입자는 3-400 nm 사이즈의 일차입자들이 뭉쳐 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 공침합성 시 제조한 금속수용액 내 La:Zr:Al 함량이 증가할수록 일차입자 표면에 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ 물질이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[212]

[213] 시험예 3: TEM 및 EDS Mapping 분석

[214] 도 4a 내지 4d는 비교예 1에 따라 제조된 양극소재 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재의 TEM 분석 이미지이고, 도 5a 내지 5d는 비교예 1에 따라 제조된 양극소재 및 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재의 TEM EDS Mapping 분석 이미지이다.

[215] 도 4a 내지 4d를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재에서 표면에 얇은 코팅층(coating layer)이 보이며, 이는 LLZO-amorphous layer로 추정된다. 또한 상기 LLZO-amorphous layer에 나노사이즈의 입자들이 분포하고 있음을 확인할 수 있으며, 상기 나노입자가 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ 임을 확인할 수 있었다.

[216] 또한 도 5a 내지 5d를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된

양극복합소재에서 비교예 1과 달리, 입자 표면에서 La, Al, Zr 성분이 확인되어 간접적으로 표면에 LLZO-amorphous layer가 생성되어 있음을 확인할 수 있었다.

[217]

[218] 시험예 4: 전기화학 특성 평가(고체전해질 포함 전지)

[219] 도 6은 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 초기 충방전 곡선이고, 도 7은 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 싸이클 반복에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이고, 도 8은 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 고율특성에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다. 측정 조건은 전압 범위 2.5~4.0V, 전극 L/W 5mg/cm², CC 모드로 70°C에서 측정하였다.

[220] 도 6을 참조하면, 소자비교예 1-1의 경우 138.1 mAh/g을 나타낸 반면, 소자실시에 1-1 내지 1-3 에서는 각각 145.34, 143.51, 134.78 mAh/g을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[221] 또한 도 7을 참조하면, 소자비교예 1-1는 충방전 50회를 실시 했을 때 용량유지율이 77 % 대인 반면, 소자실시에 1-1 내지 1-3 에서는 75.84, 83.78, 73.99 %를 유지하고 있어 용량유지율 감소 현상이 현저하게 개선됨을 확인할 수 있었다.

[222] 또한 도 8을 참조하면, 소자실시에 1-1 내지 1-3 의 경우 소자비교예 1-1에 비해 고율특성이 우수함을 확인할 수 있으며, 특히 소자실시에 1-2의 경우 0.5 C에서 0.1 C 대비 63% 대의 높은 용량유지율을 확인할 수 있었다.

[223]

[224] 시험예 5: 임피던스 측정

[225] 도 9a 및 9b는 소자실시에 1-1 내지 1-3 및 소자비교예 1-1에 따라 제조된 전지의 1 cycle, 50 cycle에서의 임피던스 측정 그래프이다.

[226] 도 9a 및 9b 를 참조하면, 1 cycle 에서 저항값이 소자비교예 1-1 에 따른 전지보다 소자실시에 1-1 내지 1-3 에 따른 전지가 더 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 50 cycles 에서도 소자실시에 1-1 내지 1-3에 따른 전지의 저항값이 더 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 특히 소자실시에 1-2 에서는 1 cycle 및 50 cycle 에서 가장 낮은 저항값을 갖음을 확인할 수 있었다. 이는 NCM 입자 표면에 붙어있는 La₂Ni_{0.5}Li_{0.5}O₄ 나노입자 및 amorphous-LLZO layer 에 의해 양극활물질과 고체전해질 간의 계면저항이 개선됨을 보여주는 결과이다.

[227]

[228] 시험예 6: 잔류 리튬 함량 측정

[229] 하기 표 2 실시예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 양극복합소재 및 비교예 1에 따라 제조된 양극소재 표면의 잔류 리튬 함량을 기재하였다.

[230] [표2]

샘플	Li ₂ CO ₃ (ppm)	LiOH (ppm)
비교예 1	647	520
실시예 1-1	244	350
실시예 1-2	219	280
실시예 1-3	228	320

[231] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1-1 내지 1-3의 양극복합소재에서 잔류 리튬의 농도가 비교예 1에 비해 줄어들었음을 확인할 수 있었고, 실시예 1-1 내지 1-3에 따른 양극복합소재에서 확인된 La 화합물(La₂Ni_{0.5}Li_{0.5}O₄)이 잔류 리튬과 양극복합소재 내 존재하는 란타넘(La)이 반응하여 생긴 물질임을 의미한다. 즉, La 화합물(La₂Ni_{0.5}Li_{0.5}O₄)이라는 새로운 상이 생성되었지만 잔류 리튬을 제거해주는 효과가 있으며, 또한 전자 전도도 향상으로 인해 전지의 전기화학특성에 긍정적인 영향을 주는 것으로 판단된다.

[232] 시험예 7: 전기화학 특성 평가(고체 전해질 미포함 전지)

[233] 도 10은 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 충방전 곡선이고, 도 11은 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 사이클 반복에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이고, 도 12는 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-2에 따라 제조된 전지의 고율특성에 따른 용량유지율을 나타낸 그래프이다. 도 11의 삽도는 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-2 각각의 사이클 반복에 따른 용량유지율 그래프이다. 측정 조건은 전압 범위 2.5~4.0V, L/W 5mg/cm², CC 모드로 70°C에서 측정하였다.

[234] 도 10을 참조하면, 소자비교예 1-2의 경우 초기 방전용량이 138.1 mAh/g 인 반면, 소자실시예 1-4는 초기 방전용량이 152.3 mAh/g으로 초기방전용량이 증가함을 확인할 수 있었다.

[235] 또한 도 11을 참조하면, 소자비교예 1-2는 충방전 50회 실시 했을 때 용량유지율이 77% 대인 반면, 실시예는 약 84%를 유지하고 있어 용량유지율 감소현상이 현저하게 개선됨을 확인할 수 있었다.

[236] 또한 도 12를 참조하면, 소자실시예 1-4의 경우 소자비교예 1-2에 비해 고율특성이 우수함을 확인 할 수 있으며, 특히 0.5 C 에서 0.1 C 대비 74% 대의 높은 용량 유지율을 확인할 수 있었다.

[237]

[238] 시험예 8: 단위면적당 로딩량에 따른 전기화학 특성 평가

[239] 도 13은 단위면적당 로딩량에 따른 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-1의 전지에 대한 충방전 곡선이고, 도 14는 단위면적당 로딩량에 따른 소자실시예 1-4 및 소자비교예 1-1의 전지에 대한 수명평가 결과이다. 측정 조건은 전압 범위 2.5~4.0V, 전극의 L/W는 각각 5mg/cm², 8mg/cm², 12mg/cm² 이며, CC 모드로

70°C에서 측정하였다.

- [240] 도 13을 참조하면, 전극의 단위면적당 로딩량이 증가함에 따라 소자비교예 1-1(양극에 고체 전해질 포함)에 비해 소자실시에 1-4(고체 전해질을 복합화한 양극 적용, 고체 전해질 미포함)의 충방전 특성이 개선 효과가 우수함을 확인할 수 있었고, 실시예 1-2에 따른 양극복합소재를 적용함으로써, 고에너지밀도를 갖는 전지를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 소자실시에 1-4는 실시예 1-2에 따른 양극복합소재를 적용함으로써, 표면에 amorphous layer가 고르게 존재하며 나노입자가 분포하기 때문에 성능이 향상된 것으로 판단된다.
- [241] 또한 도 14를 참조하면, 로딩량이 가장 높은 경우 소자비교예 1-1 및 소자실시에 1-4의 수명특성이 비슷하게 나타났으나, 로딩량(L/W)이 5mg/cm², 8mg/cm²인 경우, 소자비교예 1-2에 비해 실시예 1-2에 따른 양극복합소재를 적용한 소자실시에 1-4의 전고체 리튬이차전지의 수명특성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.
- [242] 따라서 실시예 1-2에 따른 일체형 양극복합소재를 전지에 적용함으로써, 소자실시에 1-4와 같이 고에너지밀도의 전고체 리튬이차전지를 구현할 수 있었고, 수명특성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.
- [243]
- [244] 시험예 9: 도전체의 함량 및 종류에 따른 전기화학 특성 평가
- [245] 하기 표 3에 소자실시에 1-4 내지 1-9에 따른 전고체 리튬이차전지의 초기용량 및 수명 특성에 관한 결과를 기재하였다. 측정 조건은 전압 범위 2.5~4.0V, 로딩량(L/W) 10mg/cm², CC 모드로 70°C에서 측정하였다.

[246] [표3]

전지	양극	양극의 구성				초기용량 량 (mAh/g) @0.2C	수명 (%, @0.2C) 50cyc
		양극활물질		도전재	바인더		
		소재	중량비 (wt%)				
소자실시예 1-4	실시예 2-4	실시예 1-2 (0.5wt% LLZO)	75	Super-P (5wt%)	PEO (20wt%)	20	99
소자실시예 1-5	실시예 2-5		70	Super-P (10wt%)		40	98
소자실시예 1-6	실시예 2-6		65	Super-P (15wt%)		70	99.5
소자실시예 1-7	실시예 2-7		75	CNT (5wt%)		80	98
소자실시예 1-8	실시예 2-8		77.5	CNT (2.5wt%)		120	98.5
소자실시예 1-9	실시예 2-9		78.5	CNT (1.5wt%)		100	97

[247] 표 3에 따르면, 10mg/cm² 정도의 고로딩 양극에서 Super P를 도전제로 사용할 때 함량이 적을 경우 초기 용량이 저하되는 것을 알 수 있으며, 15wt% 이상으로 높은 함량일 때 용량 및 싸이클 특성이 유지됨을 확인할 수 있었다. 이에 따라 고로딩 양극에서의 성능 구현을 비교하기 위해 Super P 도전제 대신 비표면적이 훨씬 높고 전도도가 우수한 CNT 도전제로 변경하여 적용해 보았다. 비표면적과 전도성이 상대적으로 매우 높은 CNT 도전제를 적용할 경우, 극히 소량의 함량으로도 Super P의 경우보다 훨씬 높은 0.2C 초기 용량을 보여주고 있으며 특히 2.5wt% 적정 함량일 때 0.2C 용량 120 mAh/g, 50사이클 후 98.5%의 Retention 특성을 구현하고 있다.

[248] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로

해석되어야 한다.

산업상 이용가능성

- [249] 본 발명의 양극복합소재 및 그의 제조방법은 양극활물질, 고체전해질 및 금속산화물을 포함하는 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 수명특성 및 고율특성이 개선되고, 양극 표면의 잔류 리튬 농도를 낮출 수 있는 효과가 있다.
- [250] 또한 본 발명은 상기 일체형 양극복합소재를 적용함으로써, 전지의 에너지밀도 및 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.
- [251] 또한, 본 발명은 공침 단계에서 양극 활물질 전구체와 고체전해질 전구체를 동일한 반응기에서 동시에 공침시켜 전구체를 합성하고, Li 고용을 위한 동시 열처리를 통해 복합화하여 양극복합소재를 제조함으로써 입자간 효율적인 접촉(contact)으로 인해 계면저항이 감소하는 효과가 있다.
- [252] 또한, 본 발명은 공침법을 활용하여 실무에 적용하기 용이하며 대량 생산이 가능한 효과가 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질;
 하기 화학식 2로 표시되는 고체전해질; 및
 하기 화학식 3으로 표시되는 금속산화물;을
 포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재.
 [화학식 1]

$$\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{O}_2 \quad (0 \leq a \leq 0.2, 0 < p < 1, 0 < q < 1, 0 < r < 1, p+q+r=1)$$
 [화학식 2]

$$\text{Li}_x\text{Al}_b\text{Ga}_c\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12} \quad (5 \leq x \leq 9, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 2 \leq y \leq 4, 1 \leq z \leq 3)$$
 [화학식 3]

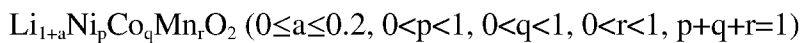
$$\text{La}_w\text{Ni}_m\text{Li}_n\text{O}_4 \quad (1 \leq w \leq 3, 0 < m \leq 1, 0 < n \leq 1)$$
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 양극복합소재는
 상기 양극활물질을 포함하는 코어; 및
 상기 코어 상에 형성되고, 상기 고체전해질 및 상기 금속산화물을
 포함하는 셸;을
 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 로, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
 상기 양극활물질이 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 0.2$)을 포함하는 것을
 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 고체전해질이 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 전고체
 리튬이차전지용 양극복합소재.
 [화학식 4]

$$\text{Li}_x\text{Al}_b\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12} \quad (5 \leq x \leq 9, 0 < b \leq 4, 2 \leq y \leq 4, 1 \leq z \leq 3)$$
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 금속산화물이 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체
 리튬이차전지용 양극복합소재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 양극복합소재가
 상기 양극활물질 100 중량부에 대하여
 상기 고체전해질 0.1 내지 10 중량부 ; 및

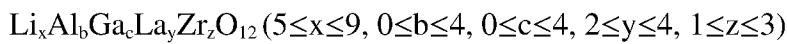
상기 금속산화물 0.1 내지 10 중량부 ; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재.

- [청구항 8] (a) 니켈염, 코발트염, 망간염, 란타넘염, 지르코늄염, 착화제 및 pH 조절제를 포함하는 혼합물을 공침전시켜 양극복합소재 전구체를 제조하는 단계; 및
(b) 상기 양극복합소재 전구체를 리튬 소스와 혼합하고 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질, 하기 화학식 2로 표시되는 고체전해질 및 하기 화학식 3으로 표시되는 금속 산화물을 포함하는 양극복합소재를 제조하는 단계;를
포함하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

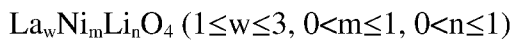
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



- [청구항 9] 제8항에 있어서,
단계 (a)의 상기 혼합물이 알루미늄염 및 갈륨염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 니켈염이 니켈 황산염(NiSO_4) 또는 그의 수화물이고,
상기 망간염이 망간 황산염(MnSO_4) 또는 그의 수화물이고,
상기 코발트염이 코발트 황산염(CoSO_4) 또는 그의 수화물인 것을
특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 란타넘염이 란타넘 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고,
상기 지르코늄염이 지르코늄 질산염($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 또는 그의 수화물이고,
상기 알루미늄염이 알루미늄 질산염($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물이고,
상기 갈륨염이 갈륨 질산염($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) 또는 그의 수화물인 것을 특징으로
하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

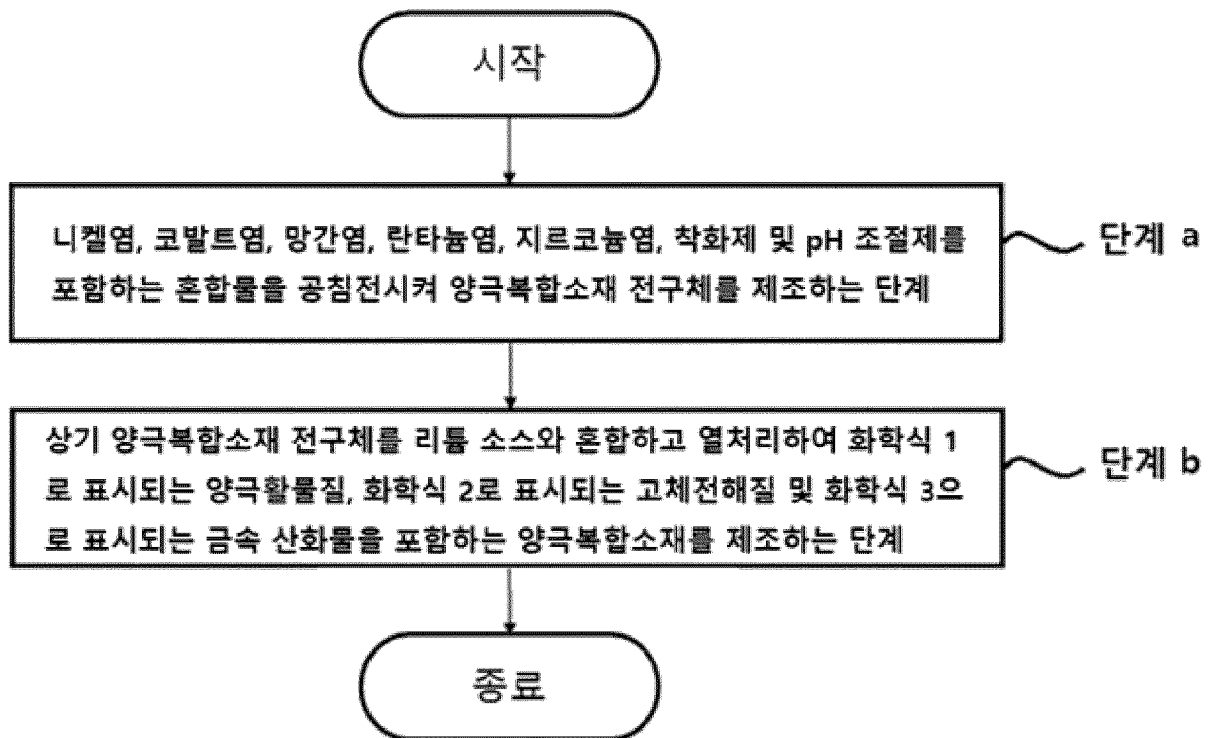
- [청구항 12] 제8항에 있어서,
단계 (a)의 상기 공침전이 pH 10 내지 12의 조건에서 수행되는 것을
특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

- [청구항 13] 제8항에 있어서,
단계 (b)에서 상기 리튬 소스가 수산화리튬(LiOH), 아세트산리튬(CH_3COOLi), 질산리튬(LiNO_3), 리튬 디하이드로젠 포스페이트(LiH_2PO_4), 리튬 하이드로젠 포스페이트(Li_2HPO_4), 리튬 포스페이트(LiPO_3), 인산리튬(Li_3

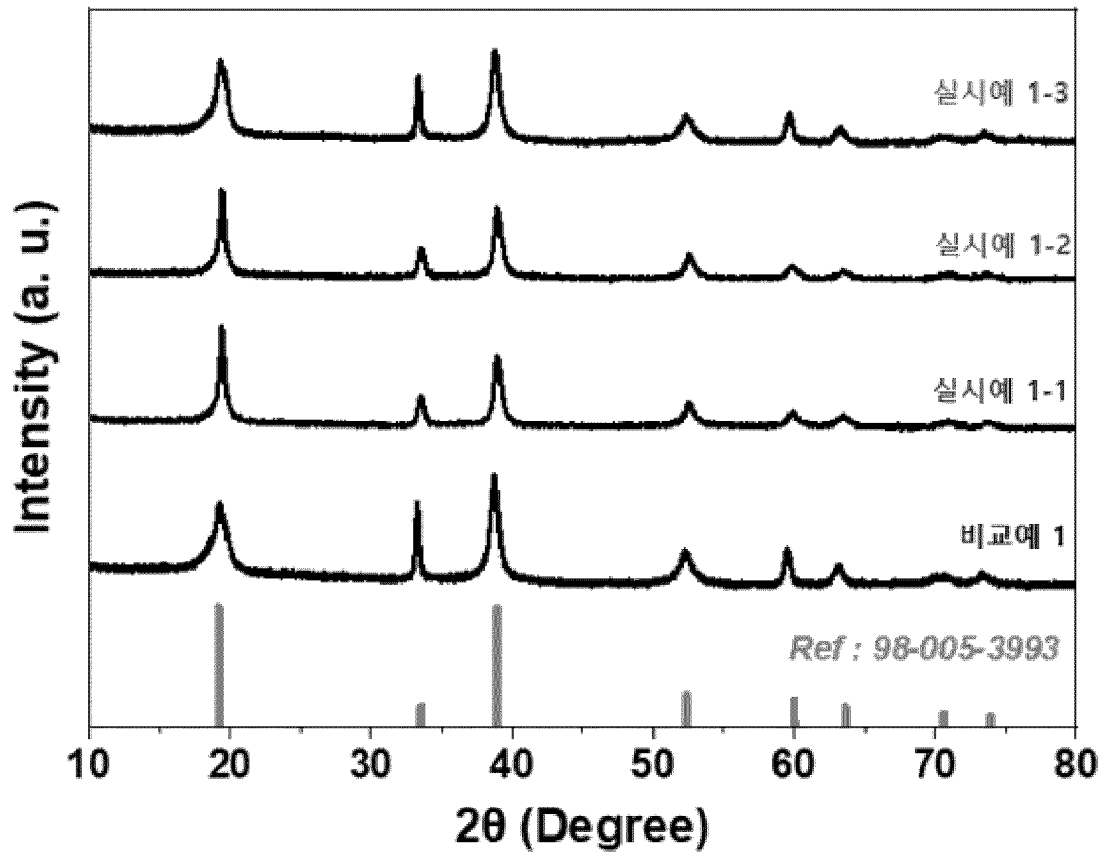
PO₄), 산화리튬(Li₂O), 불화리튬(LiF) 및 탄산리튬(Li₂CO₃)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

- [청구항 14] 제8항에 있어서,
단계 (b)에서 상기 열처리가 700 내지 1,000°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.
- [청구항 15] 제8항에 있어서,
단계 (a)가 쿼트 테일러 와류 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬이차전지용 양극복합소재의 제조방법.

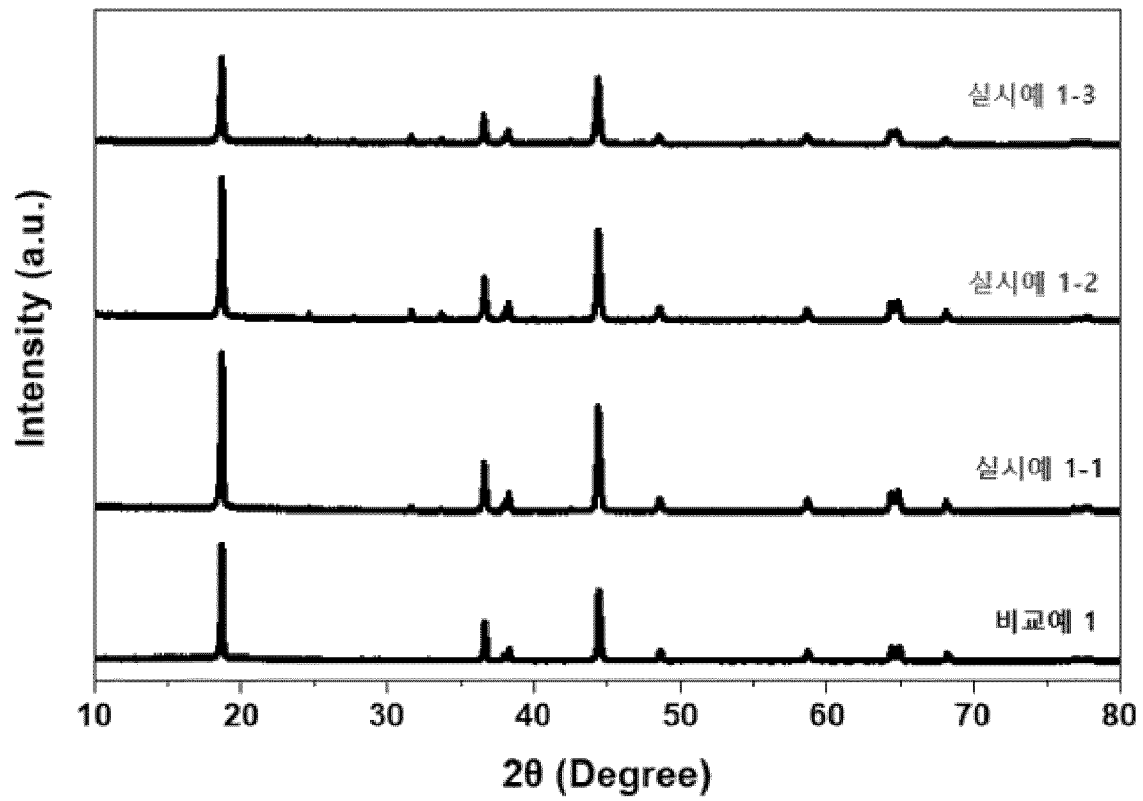
[도1]



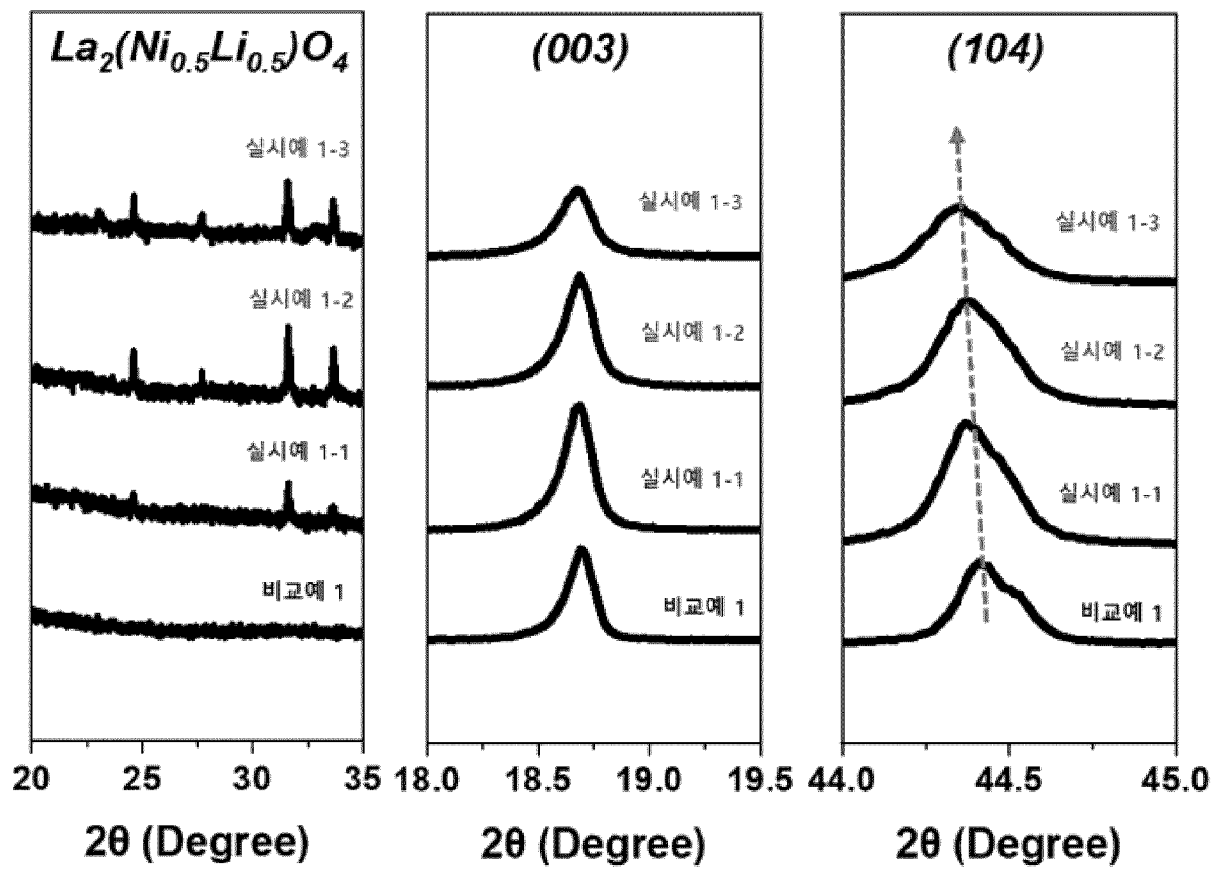
[도2a]



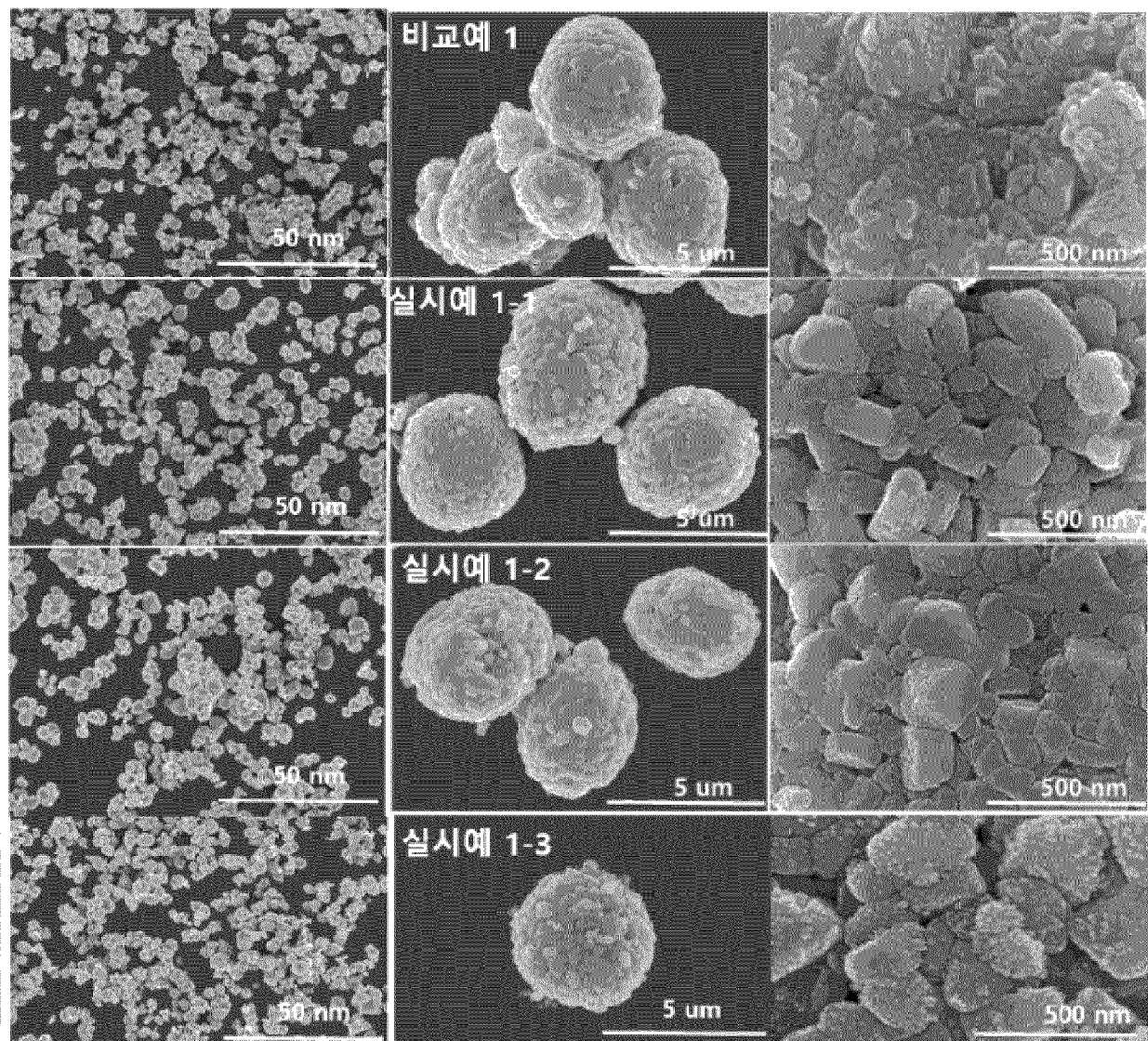
[도2b]



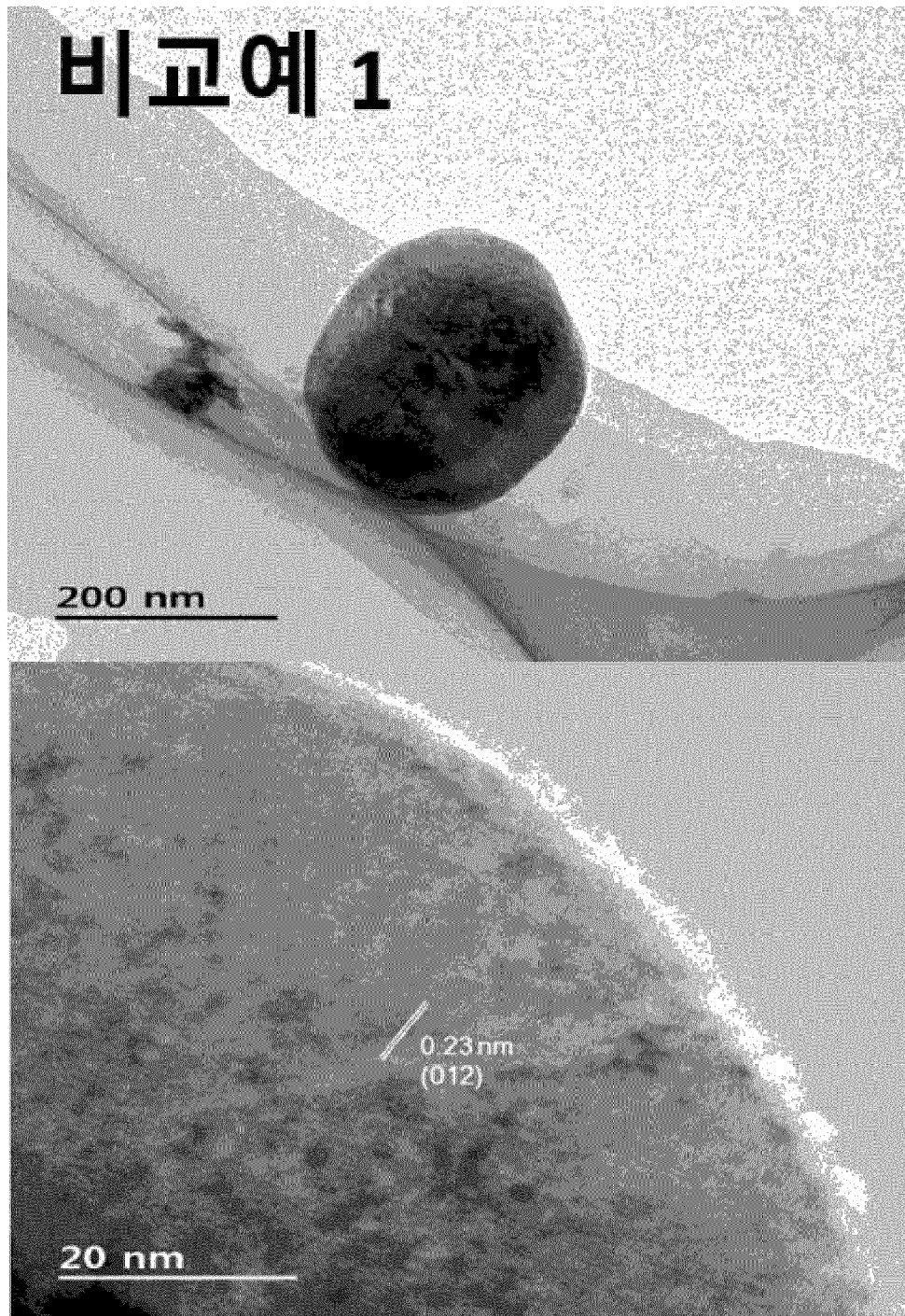
[도2c]



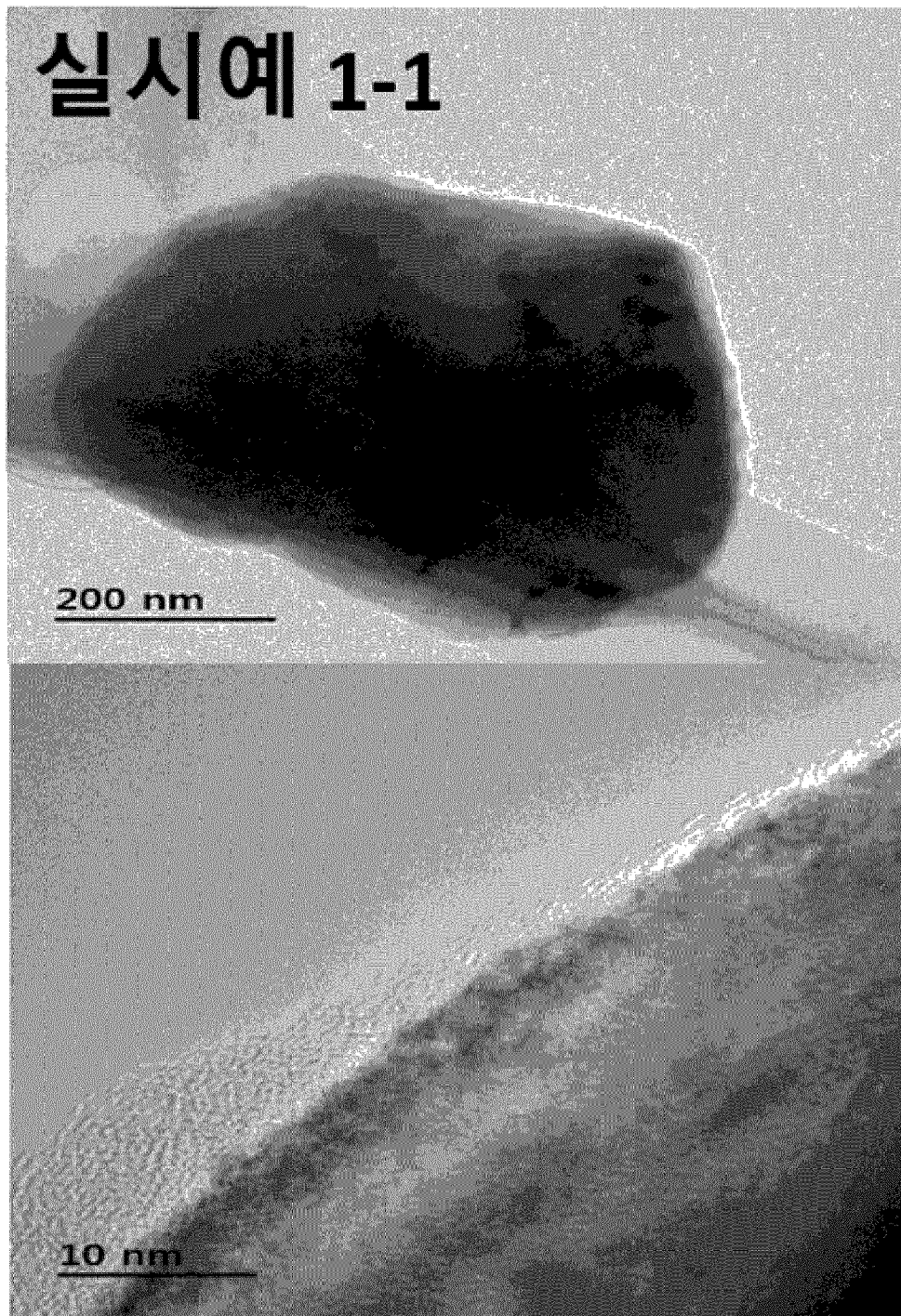
[도3]



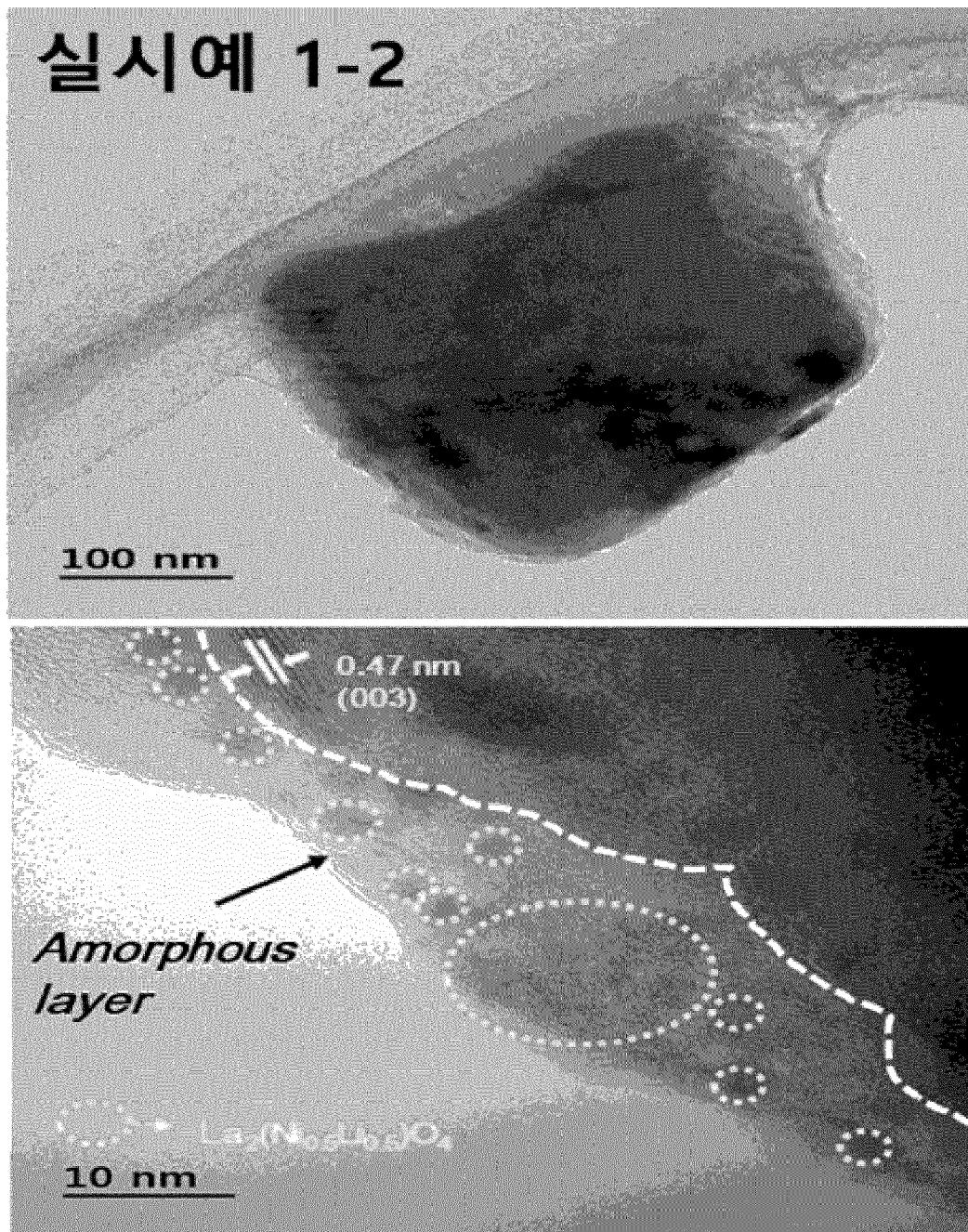
[도4a]



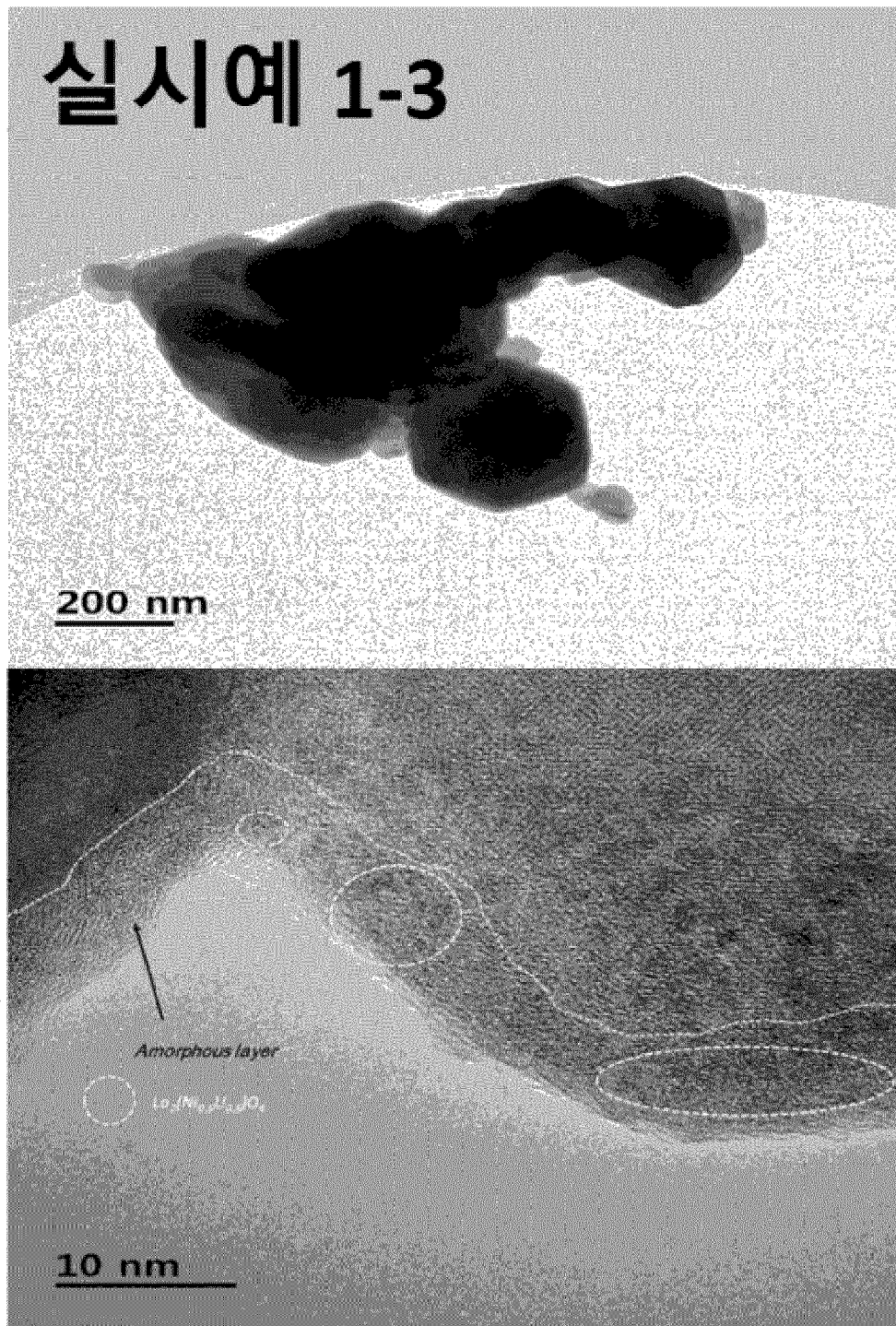
[도4b]



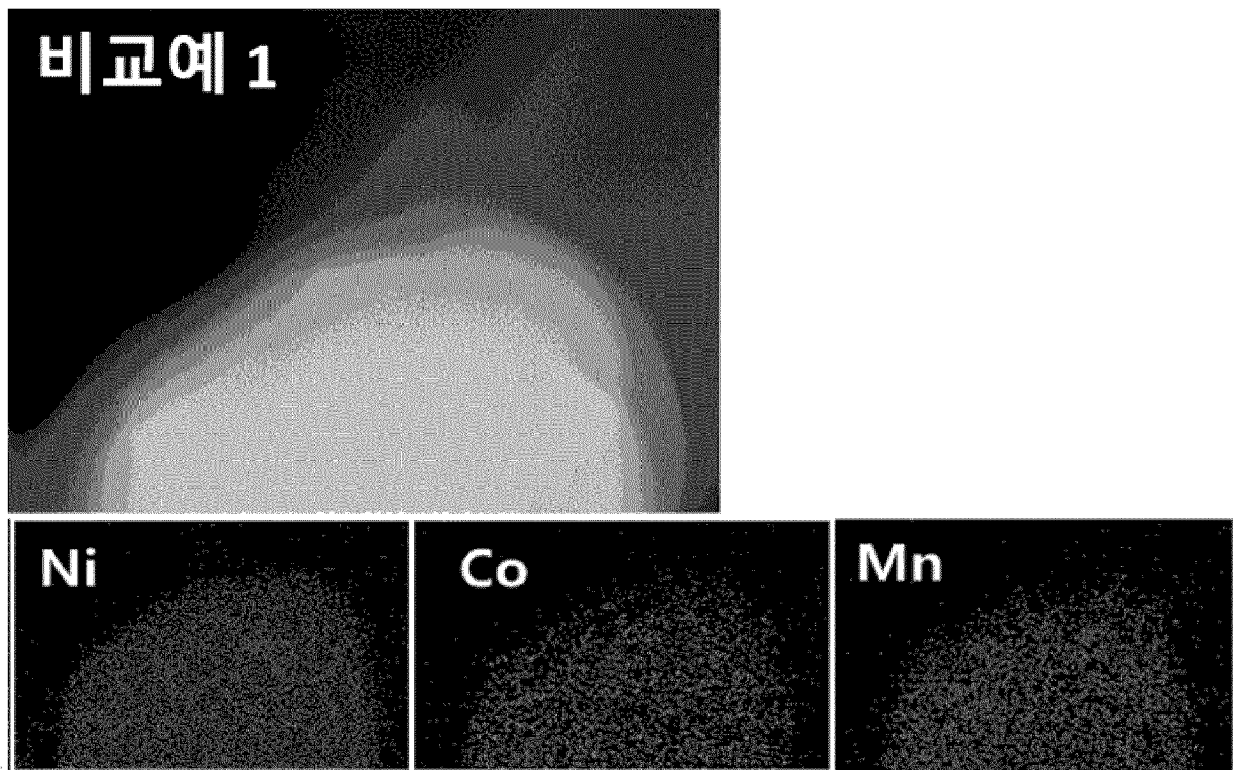
[도4c]



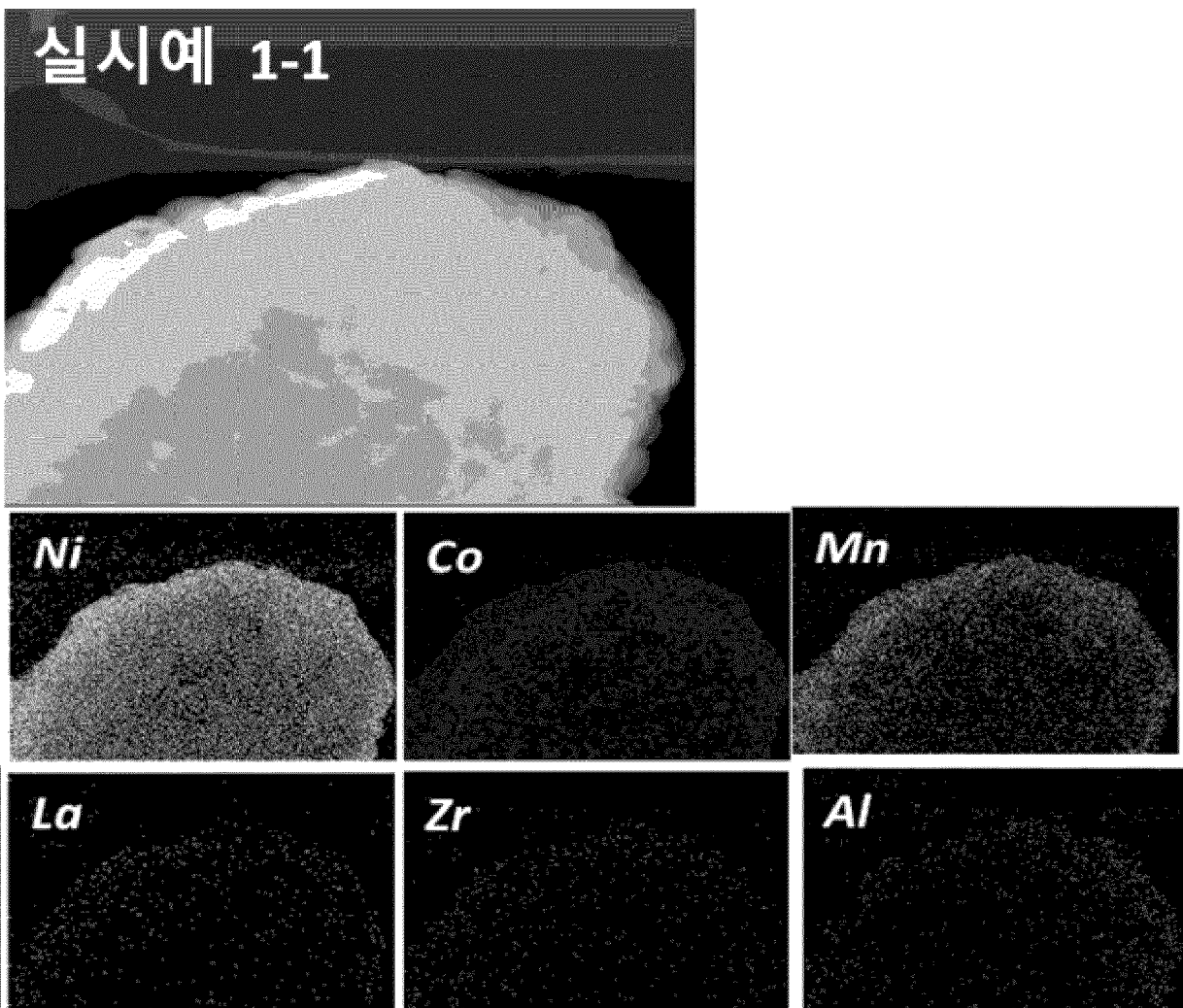
[도4d]



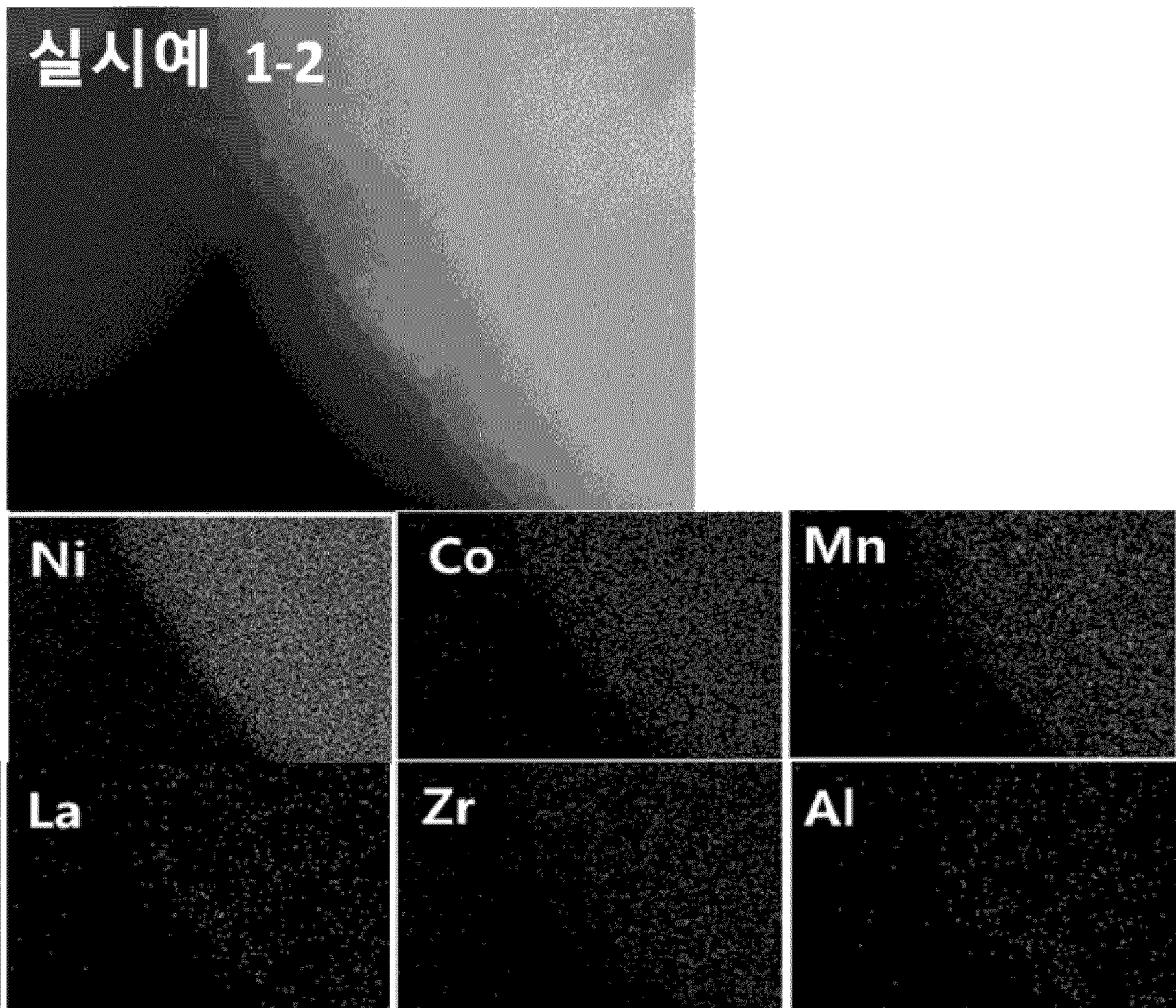
[도5a]



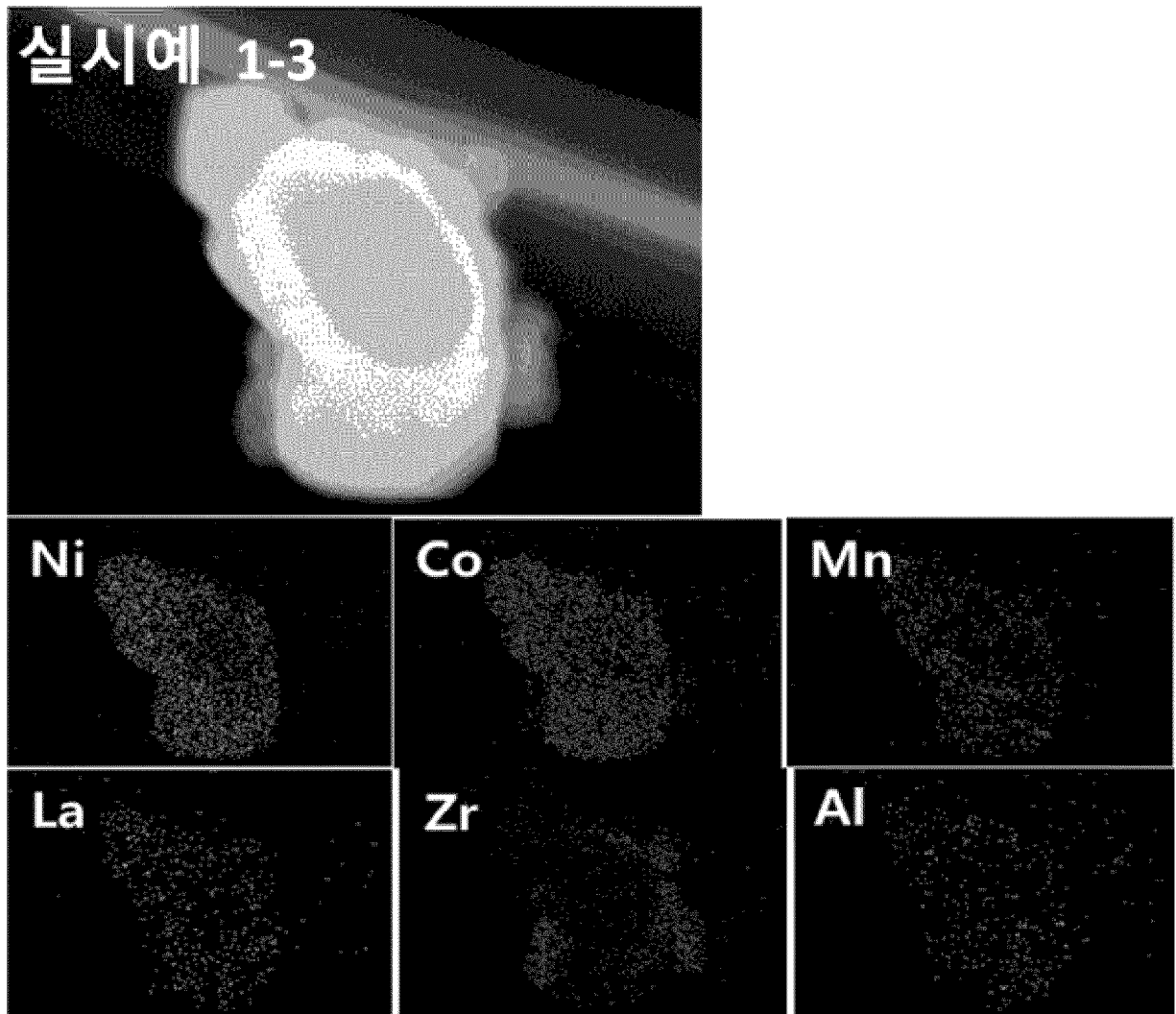
[도5b]



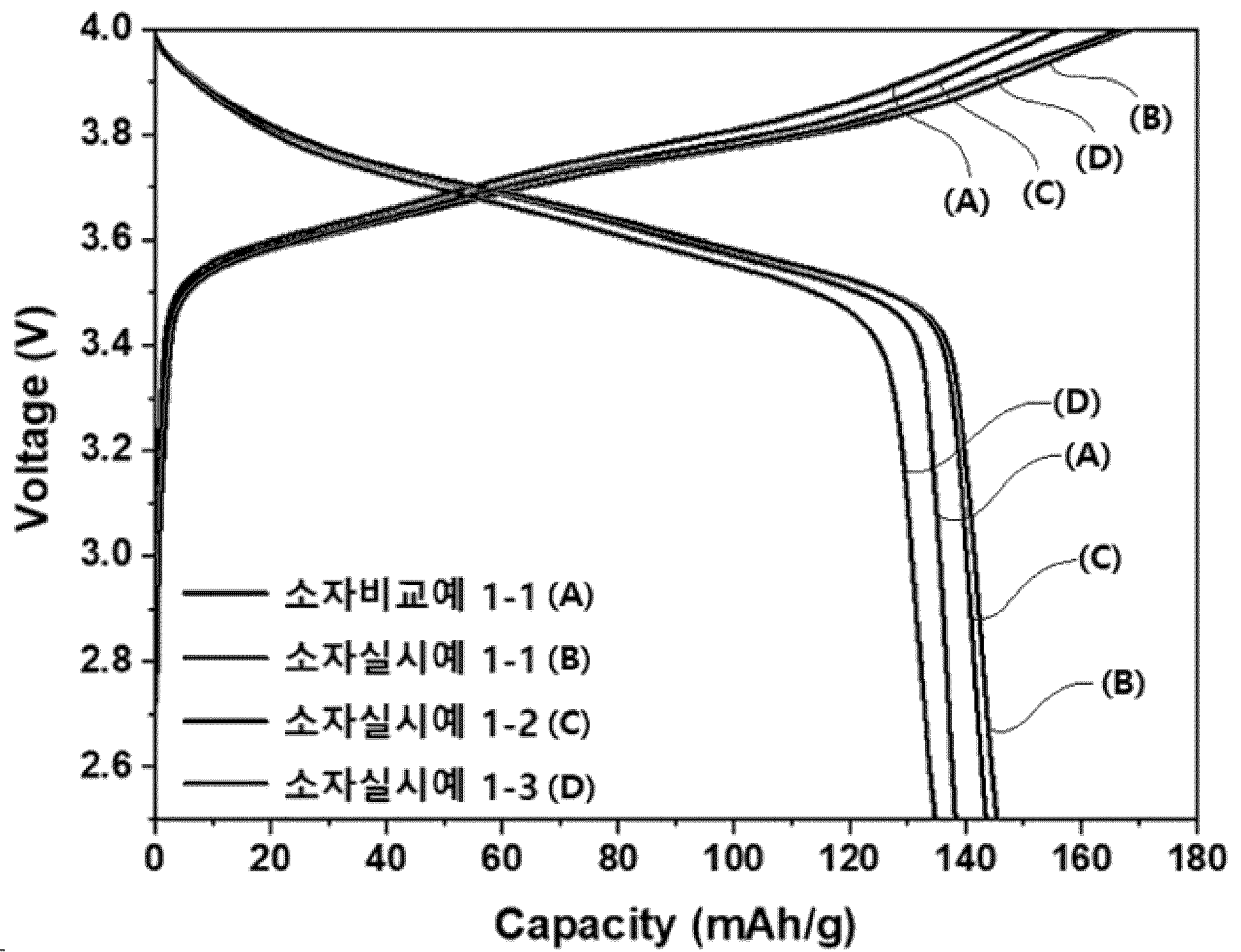
[도5c]



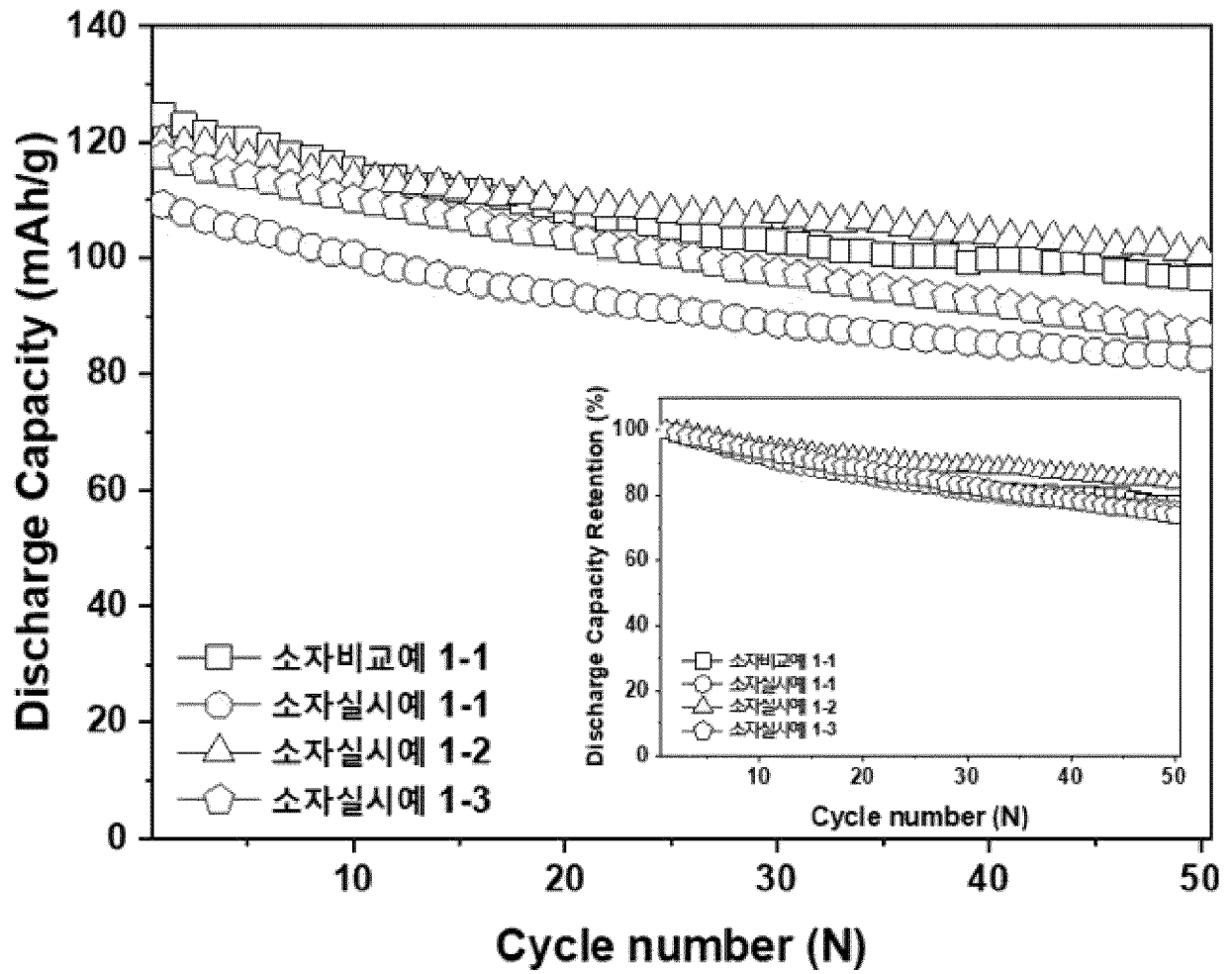
[도5d]



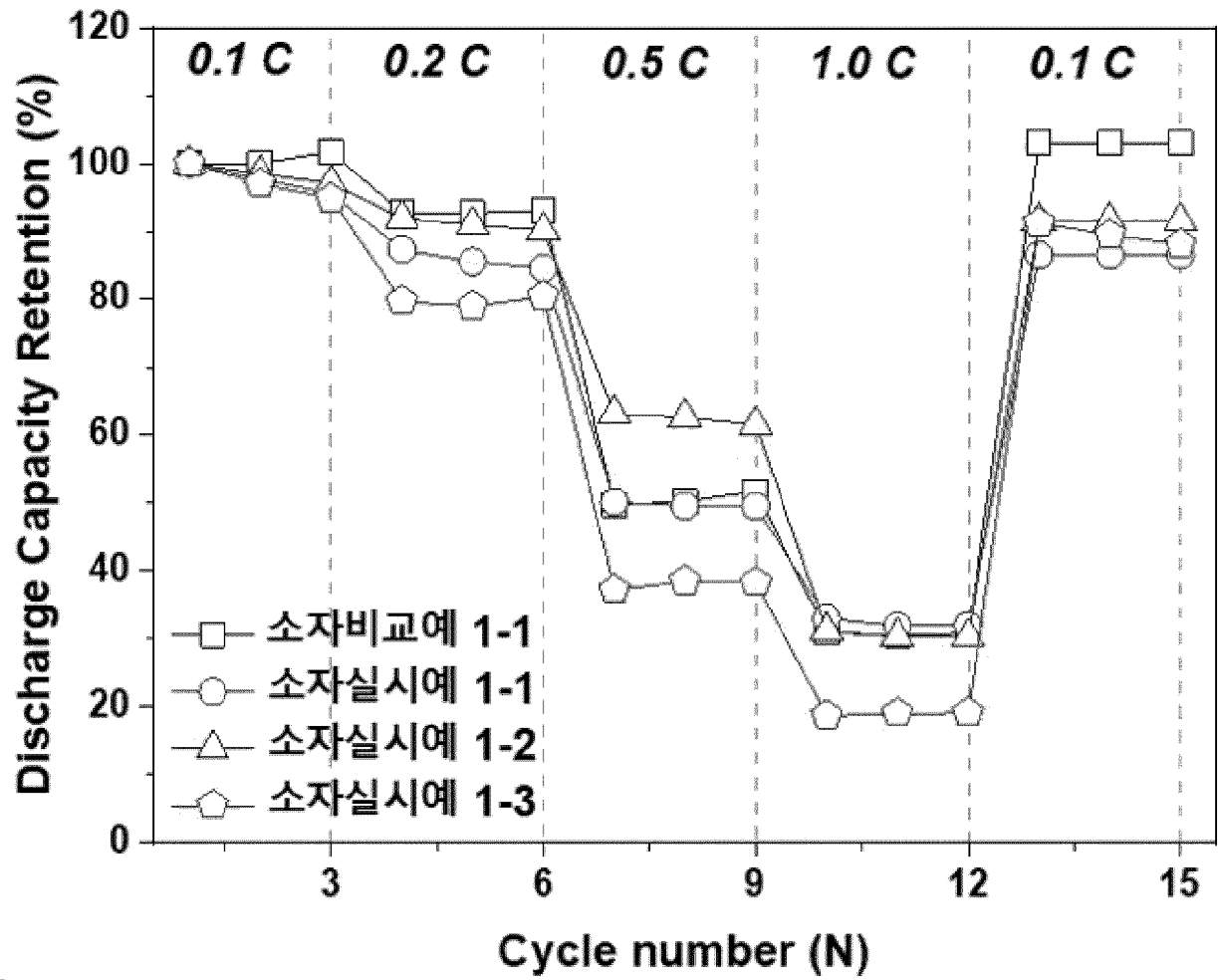
[도6]



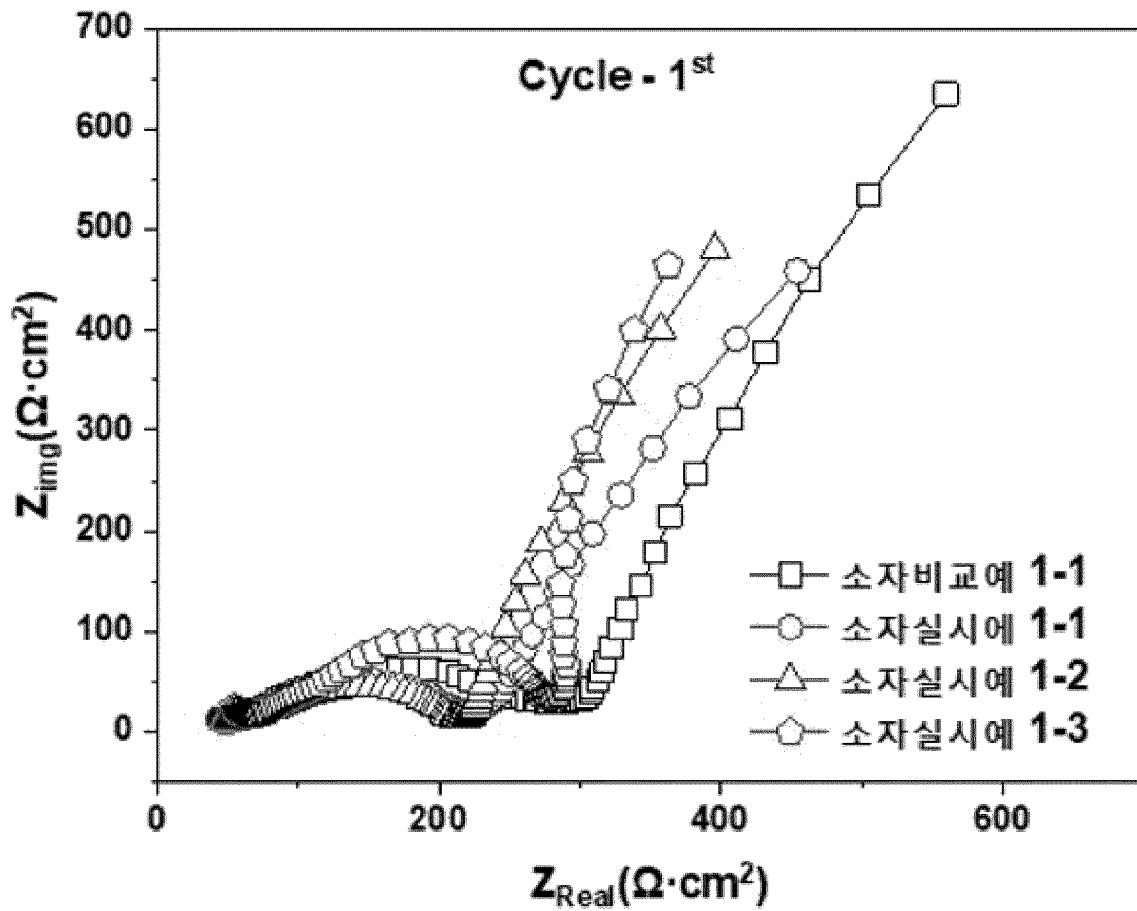
[도7]



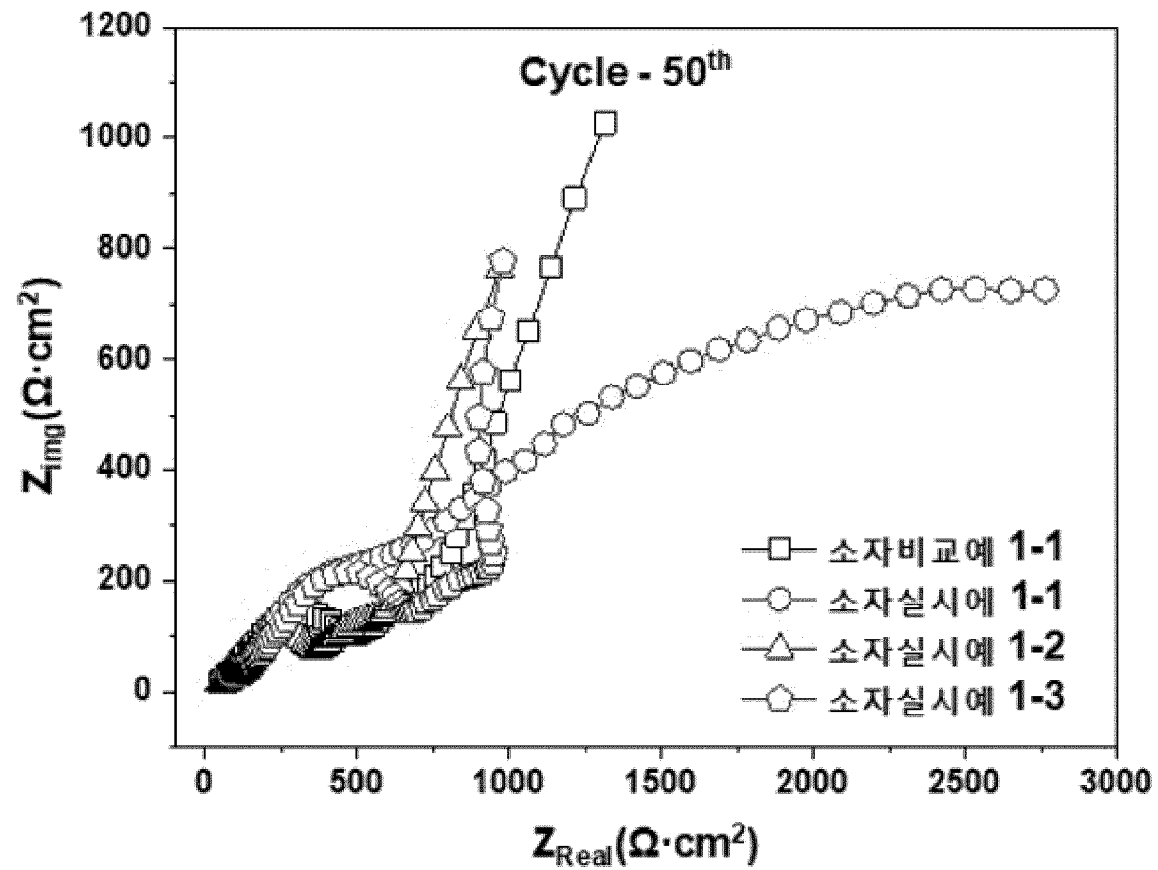
[도8]



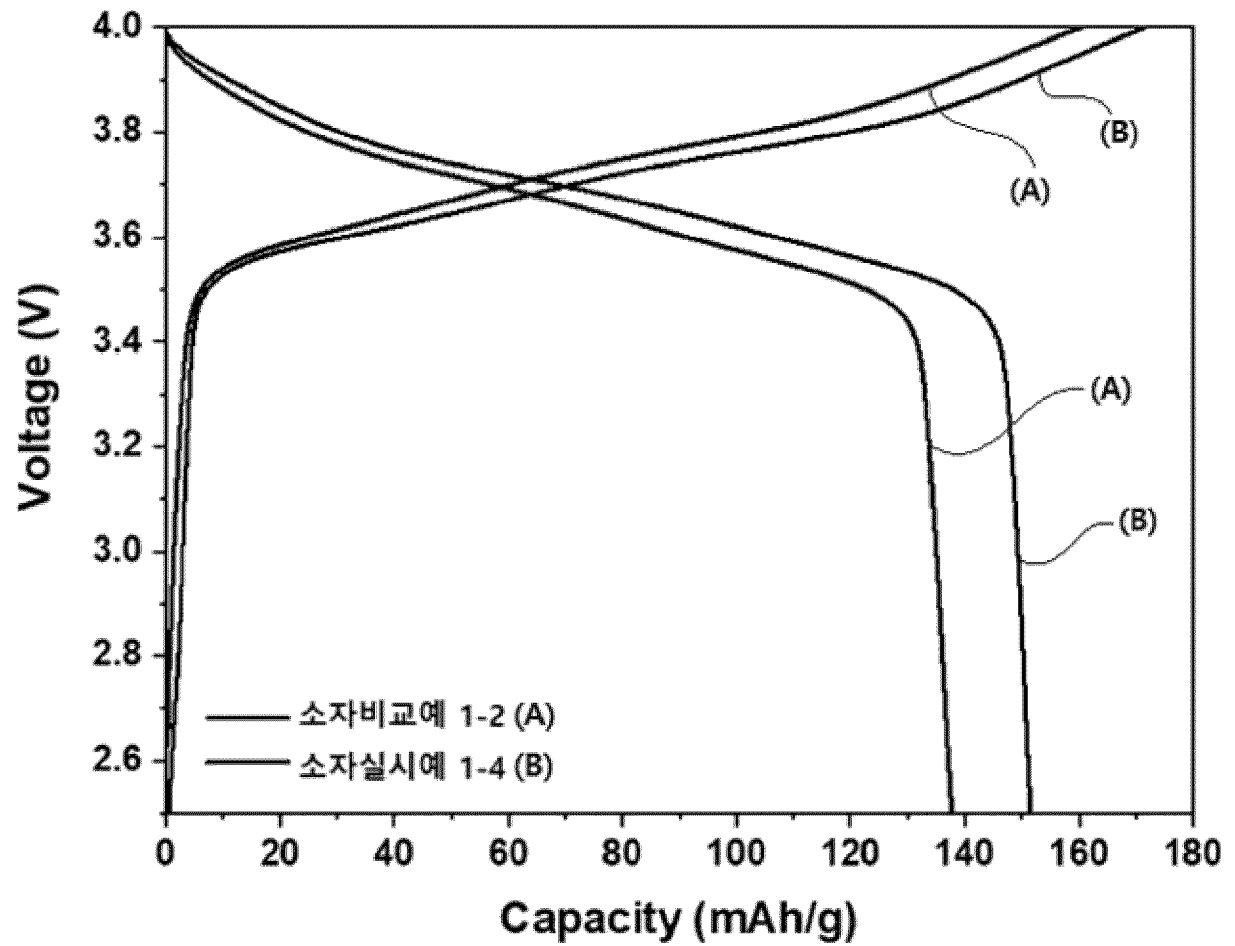
[도9a]



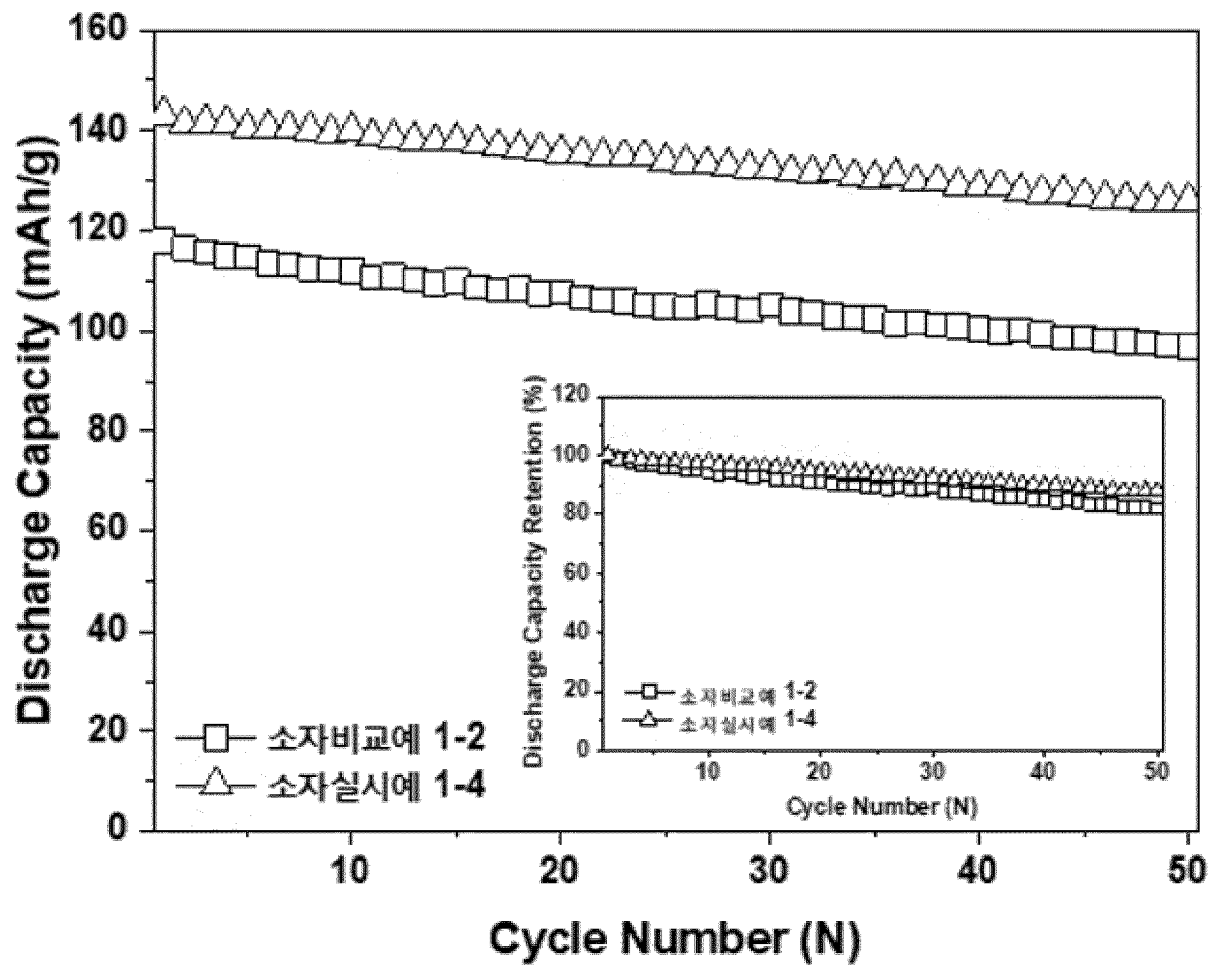
[도9b]



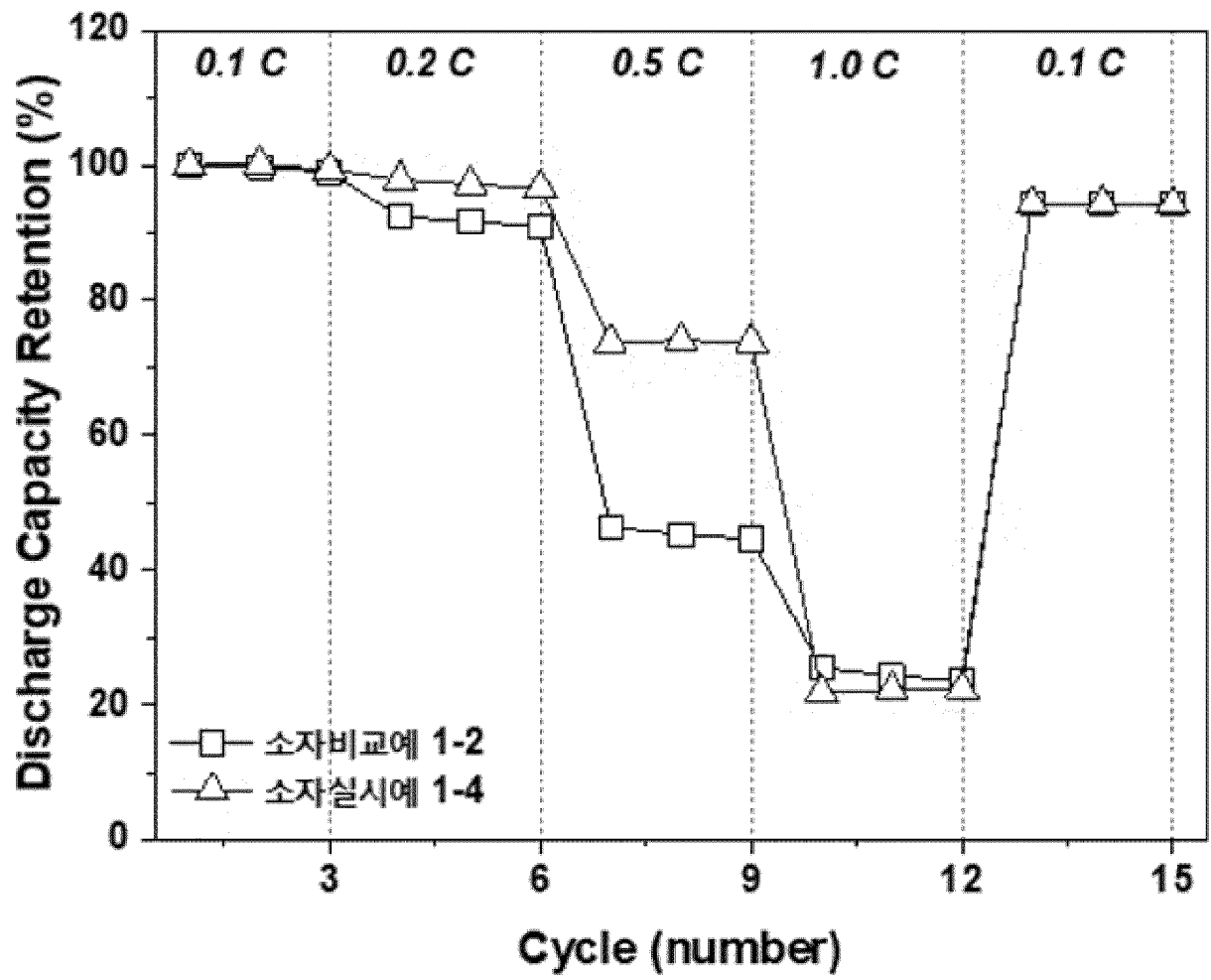
[도10]



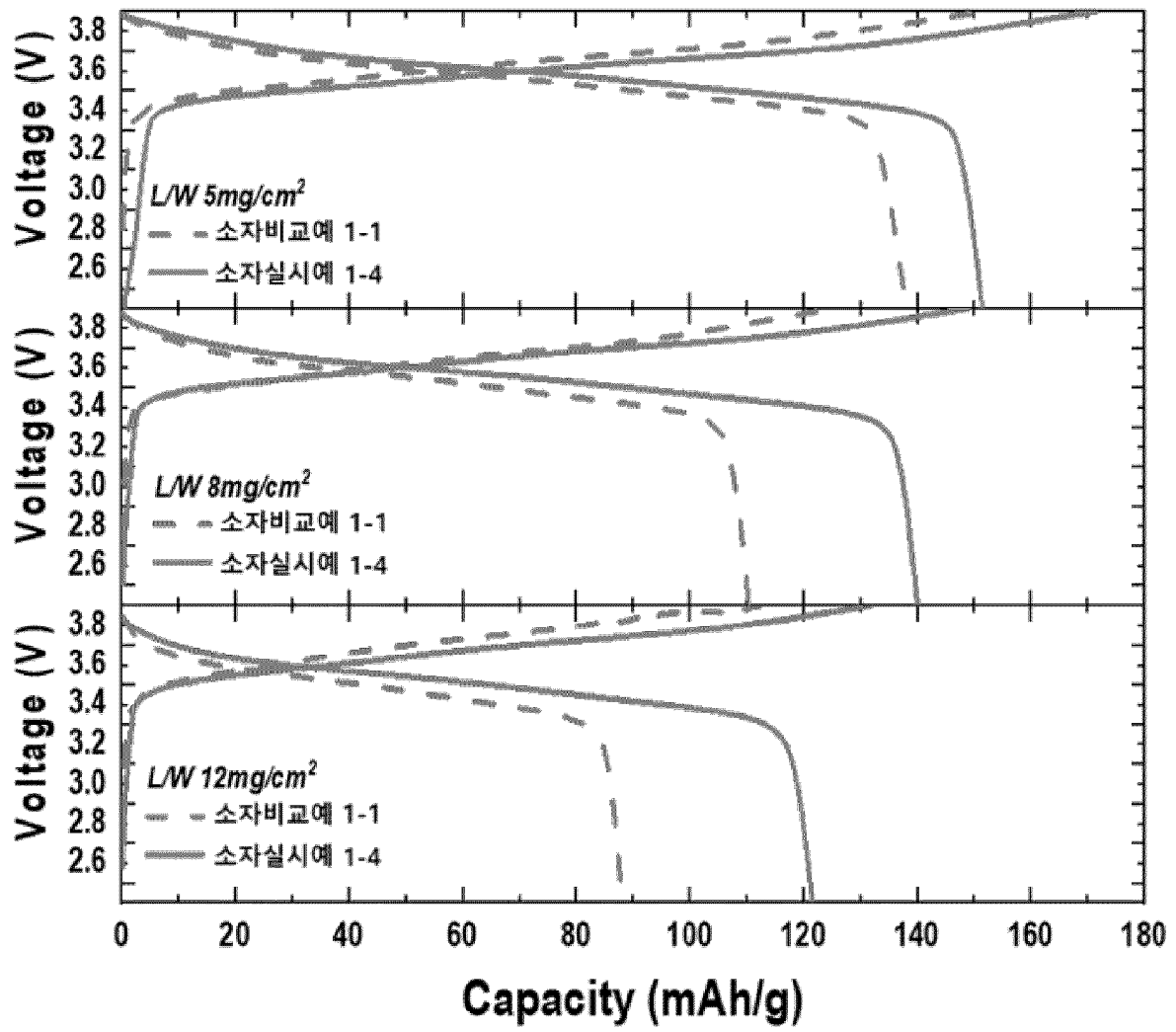
[도11]



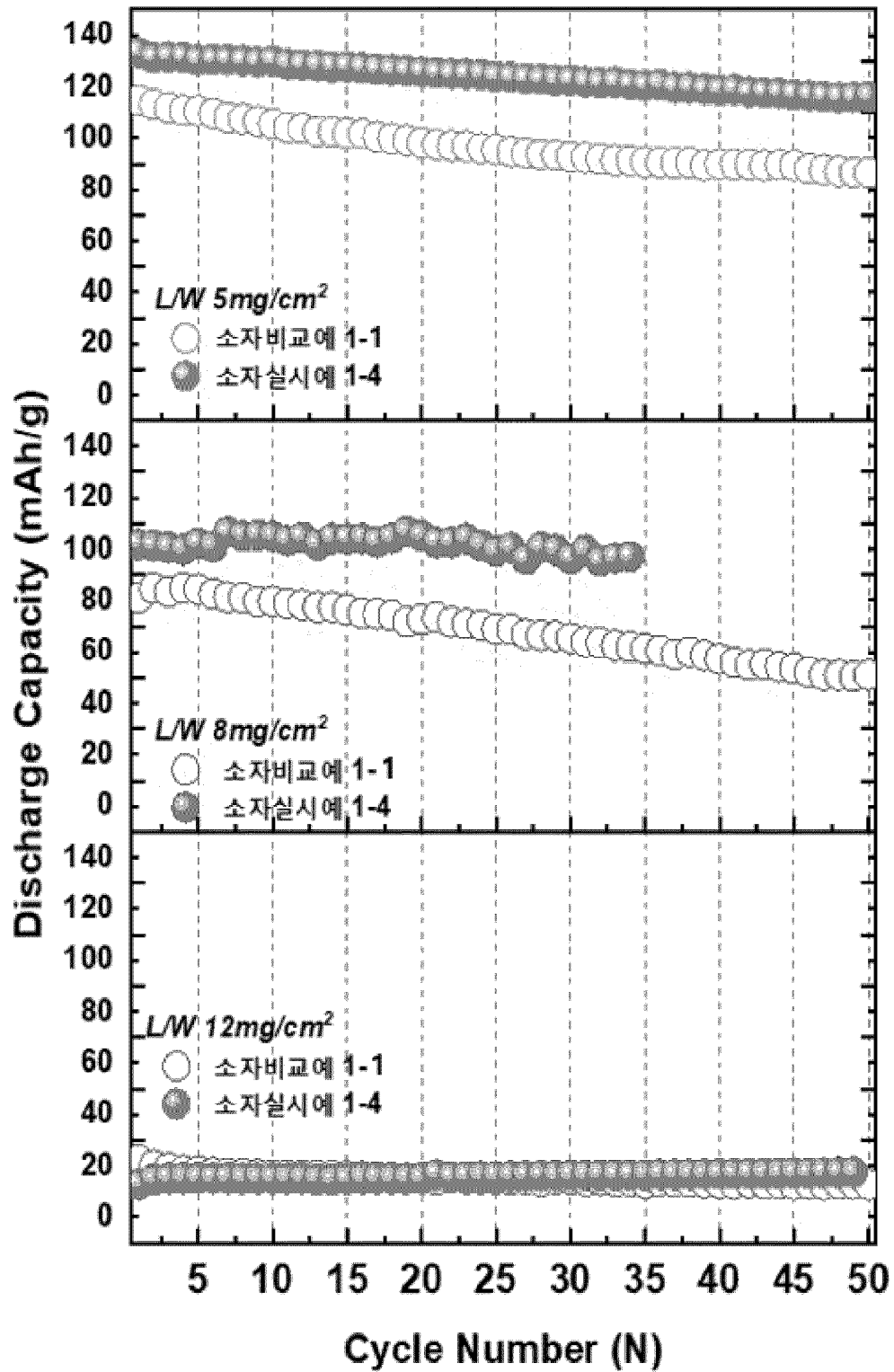
[도12]



[도13]



[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/012418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; **C01G 53/00**(2006.01)i; **C01G 25/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/62(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극복합소재(cathode composite material), 전고체 리튬이차전지(all solid lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 고체 전해질(solid electrolyte), 금속산화물(metal oxide), 공침(coprecipitation), 셸(shell), 코팅(coating), 쿠에트 테일러(couette-taylor)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-004705 A (SEIKO EPSON CORP.) 05 January 2017 (2017-01-05) See paragraphs [0026]-[0068], [0098]-[0108] and [0159]-[0161]; and figures 1, 2 and 4.	1,3-7 2,8-15
Y	HEO, Kookjin et al. Ionic conductor-LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ composite synthesized by simultaneous co-precipitation for use in lithium ion batteries. Journal of The Electrochemical Society. 15 September 2018 (publication date), vol. 165, no. 13, pp. A2955-A2960. See abstract; pages A2955 and A2956; and figure 1.	1-15
Y	WU, Feng et al. Improving the structure stability of LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ by surface perovskite-like La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ self-assembling and subsurface La ³⁺ doping. ACS Applied Materials & Interfaces. 16 September 2019 (publication date), vol. 11, no. 40, pp. 36751-36762. See abstract; pages 36751, 36752 and 36760; and figure 3.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 2021

Date of mailing of the international search report

20 December 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/012418**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0098147 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 29 August 2017 (2017-08-29) See paragraphs [0052]-[0057], [0059]-[0062], [0064]-[0068], [0070]-[0072], [0074]-[0087], [0089], [0090] and [0098]-[0101].	1-15
PX	HEO, Kookjin et al. A composite cathode material encapsulated by amorphous garnet-type solid electrolyte and self-assembled La ₂ (Ni _{0.5} Li _{0.5})O ₄ nanoparticles for all-solid-state batteries. Journal of Materials Chemistry A. 20 October 2020 (publication date), vol. 8, no. 43, pp. 22893-22906. See abstract; pages 22894-22896 and 22898-22905; and figure 1.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/012418

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2017-004705	A	05 January 2017	CN	106252585	A	21 December 2016
				CN	106252585	B	19 March 2021
				EP	3104432	A1	14 December 2016
				EP	3104432	B1	22 August 2018
				JP	6596947	B2	30 October 2019
				US	2016-0365607	A1	15 December 2016
				US	9831530	B2	28 November 2017
KR	10-2017-0098147	A	29 August 2017	KR	10-1848677	B1	24 May 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0562(2010.01); H01M 4/62(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극복합소재(cathode composite material), 전고체 리튬이차전지(all solid lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 고체 전해질(solid electrolyte), 금속산화물(metal oxide), 공침(coprecipitation), 셸(shell), 코팅(coating), 쿠테트 테일러(couette-taylor)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	JP 2017-004705 A (SEIKO EPSON CORP.) 2017.01.05 단락 [0026]-[0068], [0098]-[0108], [0159]-[0161]; 도 1, 2, 4	1,3-7 2,8-15
Y	HEO, KOOKJIN 등, "Ionic conductor-LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ composite synthesized by simultaneous co-precipitation for use in lithium ion batteries", Journal of The Electrochemical Society, 2018년 9월 15일(공개일), 165권, 13호, 페이지 A2955-A2960 요약; 페이지 A2955, A2956; 도 1	1-15
Y	WU, FENG 등, "Improving the structure stability of LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ by surface perovskite-like La ₂ Ni _{0.5} Li _{0.5} O ₄ self-assembling and subsurface La ³⁺ doping", ACS Applied Materials & Interfaces, 2019년 9월 16일(공개일), 11권, 40호, 페이지 36751-36762 요약; 페이지 36751, 36752, 36760; 도 3	1-15
Y	KR 10-2017-0098147 A (한국생산기술연구원) 2017.08.29 단락 [0052]-[0057], [0059]-[0062], [0064]-[0068], [0070]-[0072], [0074]-[0087], [0089], [0090], [0098]-[0101]	1-15
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년12월20일(20.12.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년12월20일(20.12.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 한인호 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	HEO, KOOKJIN 등, "A composite cathode material encapsulated by amorphous garnet-type solid electrolyte and self-assembled La ₂ (Ni _{0.5} Li _{0.5})O ₄ nanoparticles for all-solid-state batteries", Journal of Materials Chemistry A, 2020년 10월 20일(공개일), 8권, 43호, 페이지 22893-22906 요약; 페이지 22894-22896, 22898-22905; 도 1	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2017-004705 A	2017/01/05	CN 106252585 A	2016/12/21
		CN 106252585 B	2021/03/19
		EP 3104432 A1	2016/12/14
		EP 3104432 B1	2018/08/22
		JP 6596947 B2	2019/10/30
		US 2016-0365607 A1	2016/12/15
		US 9831530 B2	2017/11/28
KR 10-2017-0098147 A	2017/08/29	KR 10-1848677 B1	2018/05/24