

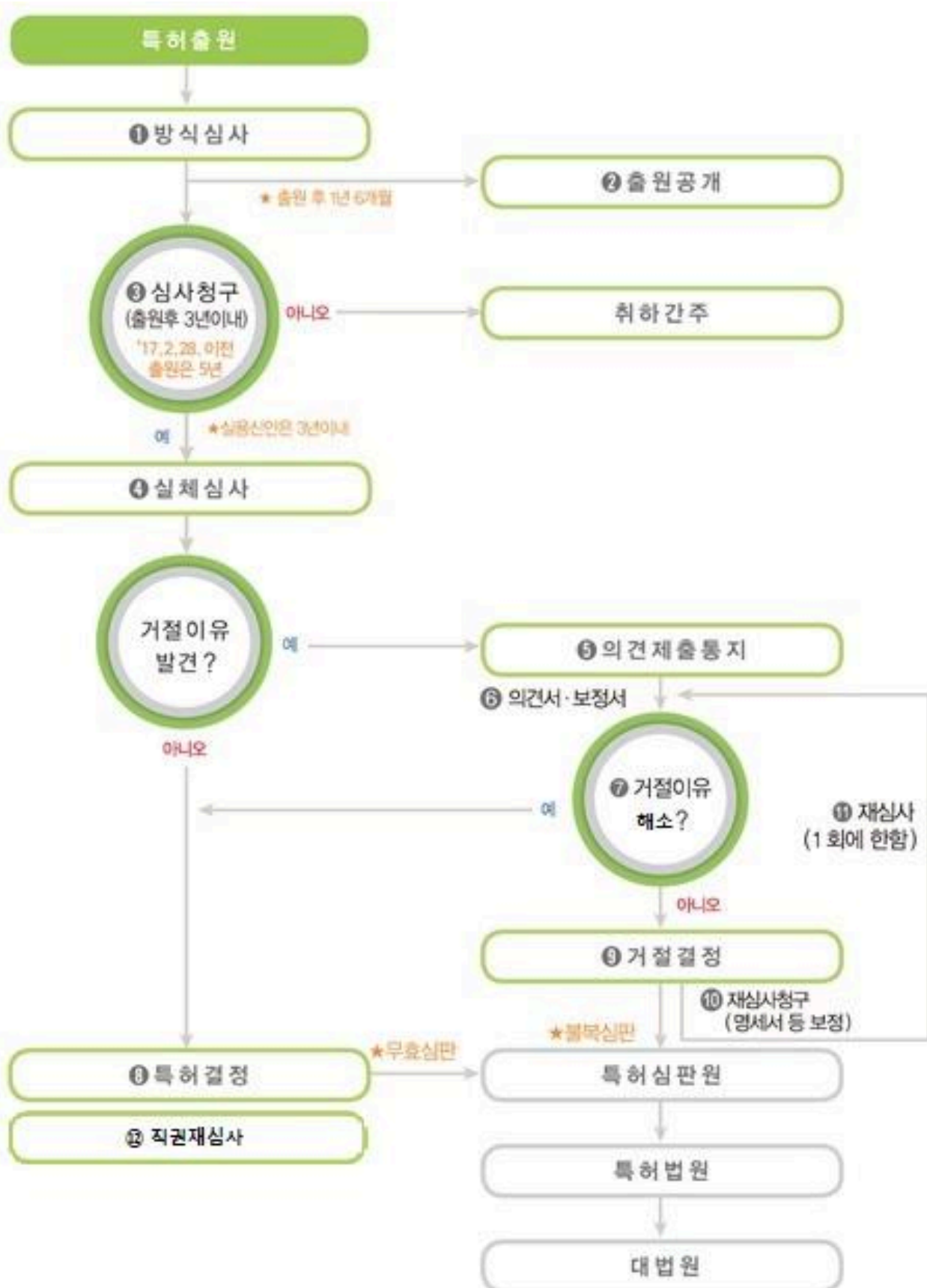
출원번호통지서

출원일자 2025.06.02
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(7901)
출원번호 10-2025-0072323 (접수번호 1-1-2025-0620345-78)
(DAS접근코드3A8F)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 팬코리아특허법인(9-2007-100081-9)
발명자성명 이상영 김원영 오경석 유석현
발명의명칭 표면 개질된 황화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법, 및 이차 전지

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <https://www.kipo.go.kr>-지식재산제도



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	7901
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	연세대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2005-009509-9
【대리인】	
【명칭】	팬코리아특허법인
【대리인번호】	9-2007-100081-9
【지정된변리사】	김재만
【발명의 국문명칭】	표면 개질된 황화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법, 및 이차 전지
【발명의 영문명칭】	SURFACE-MODIFIED SULFIDE SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR SURFACE MODIFYING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE, AND RECHARGEABLE BATTERIES
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, SANG-YOUNG
【국적】	KR
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03709

【주소】 서울특별시 서대문구 가재울미래로 2, 109동 1503호(남가좌동, DMC파크뷰자이)

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 김원영

【성명의 영문표기】 KIM, WON-YEONG

【국적】 KR

【주민등록번호】 940427-1XXXXXX

【우편번호】 03724

【주소】 서울특별시 서대문구 연희로14길 45, B동 403호(연희동, 화이트빌)

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, KYEONG-SEOK

【국적】 KR

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03785

【주소】 서울특별시 서대문구 신촌로1길 7, 303호(창천동)

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 유석현

【성명의 영문표기】 RYU, SEOKHYEON

【국적】 KR

【주민등록번호】 970422-1XXXXXX

【우편번호】 04370

【주소】 서울특별시 용산구 새창로45길 71, 1동 204호(신계동)

【거주국】 KR

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 팬코리아특허법인 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0	면	46,000	원
【가산출원료】	78	면	0	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	29	항	1,645,000	원
【합계】	1,691,000원			
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]			
【감면후 수수료】	845,500	원		
【수수료 자동납부번호】	064-094949-04-013			

【첨부서류】

1. 위임장_1통

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

표면 개질된 황화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법, 및 이차 전지{SURFACE-MODIFIED SULFIDE SOLID ELECTROLYTE, METHOD FOR SURFACE MODIFYING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE, AND RECHARGEABLE BATTERIES}

【기술분야】

【0001】 표면 개질된 황화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법, 및 이차 전지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 일반적인 이차 전지는 가연성의 전해액이 사용되기 때문에, 충돌이나 관통 등의 문제 발생 시 전지가 폭발하거나 화재가 발생하는 안전성의 문제가 있다. 이에, 전해액 대신에 고체 전해질을 적용한 전고체 이차 전지 또는 반고체 이차 전지가 제안되고 있다. 고체 전해질을 적용한 전지는 전해액이 누출되어 폭발하는 등의 위험이 없어 안전하며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있고, 음극 두께의 감소가 가능하여 고속 충방전 성능이 향상되고 고전압 구동 및 고에너지 밀도화를 구현할 수 있다. 특히 황화물계 고체 전해질은 10^{-2} 내지 10^{-3} S/cm 수준의 높은 이온 전도도와 우수한 전기 화학적 안정성을 구현할 수 있어, 이를 적용한 전지가 활발히 연구되고 있다.

【0003】 그러나 황화물계 고체 전해질은 액체 전해질에 비해 이온 전도도가 낮거나, 전지 내 양극 활물질 등의 고체 입자와의 계면에서 저항이 발생하며, 고체와 고체의 접합에 의한 공핍층이 형성되어 이온 전도 성능이 저하되는 등의 문제를 가지고 있다. 또한 황화물계 고체 전해질은 상용되는 액체 전해질과의 반응성이 높아서 혼용하여 사용하는 데 한계가 있고, 공기와 수분에 취약하여 쉽게 열화되는 문제가 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0004】 이온 전도도 유지율이 우수하고 전지 재료와의 계면 저항이 낮은 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 제공한다. 상기 황화물계 고체 전해질은 양극 및 음극 안정화에 유리하고, 다양한 액체 전해질과의 혼화성이 뛰어나 상업적 활용 가능성이 높으며, 공기 및 수분에 대한 내성이 개선되어 전지의 신뢰성 향상에도 기여할 수 있다. 또한 이러한 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법으로서 경제적이고 간편하며 상업화에 유리한 방법을 제공하고, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하여 전기화학적 성능이 개선된 이차 전지를 제공한다.

【과제의 해결 수단】

【0005】 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 제공한

다.

【0006】 다른 일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계, 상기 코팅액을 제거하고 수득물을 세정하는 단계, 세정 결과물을 건조하는 단계, 및 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 수득하는 단계를 포함하는, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법을 제공한다.

【0007】 또 다른 일 구현예에서는 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

【발명의 효과】

【0008】 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 다음과 같은 기술적 효과를 가질 수 있다. 첫째, 전극과의 계면 저항을 저감하고, 장시간 보관 후에도 이온 전도도 유지율이 90% 이상으로 유지되어 전지의 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 둘째, 상용되는 일반 액체 전해질과의 혼화성이 우수하여 다양한 전해액과의 복합 설계가 가능하고, 이에 따라 다양한 배터리 구조에 유연하게 적용할 수 있다. 셋째, 공기 및 수분에 대한 내성이 향상되어 공정 중 노출 안정성이 확보되며, 장기간 유통 및 보관 환경에서도 성능 열화없이 신뢰성이 유지될 수 있다. 넷째, 단순한 코팅 공정으로 제조가 가능해 대면적 공정 및 양산성에도 유리

할 수 있다.

【0009】 또한, 다른 일 구현예에 따른 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법은 경제적이고 간편하며 상업화에 유리한 방법을 제공할 수 있다.

【0010】 또한, 또 다른 일 구현예에 따른 이차 전지는 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하여 전기화학적 성능이 개선될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0011】 도 1은 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질과, 비교예 1 및 비교예 2의 고체 전해질의 표면에 대한 엑스선 광전자 분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) 결과로, 위에서부터 아래 방향으로 S 2p, F 1s, N 1s, 및 C 1s 스펙트럼에 해당한다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 극저온 투과 전자 현미경(cryo-TEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 3은 비교예 2의 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 촬영한 이미지이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질과, 비교예 2의 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM 이미지에서 여러 지점의 코팅층의 두께를 측정하여 이들의 원 데이터(Raw data), 중심값(Average), 25% 내지 75% 레인지를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 고체 전해질을 여러가지 액체 전해질에 접촉

시킴에 전의 이온 전도도에 대한 접촉 후의 이온 전도도의 비율인 표준화된 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0012】 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

【0013】 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.

【0014】 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

【0015】 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

【0016】 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타냈으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고

할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

【0017】 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

【0018】 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 이미지 또는 주사전자현미경 이미지로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D_{50})을 의미할 수 있다. 또한, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 주사 전자 현미경 이미지에 서 무작위로 20여개의 입자의 크기(지름 또는 장축의 길이)를 측정하여 입도 분포를 얻고, 상기 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D_{50})을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다.

【0019】 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

【0020】 “금속”은 일반 금속과 전이 금속 및 준금속(반금속)을 포함하는 개념으로 해석된다.

【0021】표면 개질된 황화물계 고체 전해질

【0022】일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 포함한다.

【0023】황화물계 고체 전해질은 공기와 수분에 의해 쉽게 열화되는 경향이 있고, 극성 용매 등의 전지 내 액체 성분과의 반응성이 높아 혼용되기 어려우며, 양극 활물질 등의 전지 내 고체 성분과는 계면 저항이 높아 충방전 과정에서 이온 전도도가 저하되는 문제가 있다. 이에 따라 황화물계 고체 전해질 입자 혹은 필름의 표면을 개질하거나 보호막을 도입하는 기술들이 개발되고 있으나, 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도를 개선하면서 표면을 충분히 안정시키기에는 한계가 있고, 고온의 습한 환경이나 극성 용매에 노출된 상황에서도 열화되지 않고 높은 이온 전도도를 유지하기에는 어려움이 있었다.

【0024】일 구현예에서는 황화물계 고체 전해질의 표면을 최적의 상태로 개질하여, 이온 전도도를 더욱 개선하고 공기와 수분의 노출에도 높은 이온전도도 유지율을 나타낼 수 있으며, 극성 용매를 함유하는 상용 액체 전해질과 혼용되더라도 열화되지 않고 우수한 이온 전도도를 구현할 수 있으며, 고체 성분과의 계면 저항이 저하될 수 있는, 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 제안한다.

【0025】코어 입자

【0026】 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에서 코어 입자는 황화물계 고체 전해질을 함유한다. 상기 코어 입자는 상용되는 황화물계 고체 전해질이라면 제한 없이 적용될 수 있다.

【0027】 황화물계 고체 전해질은 결정 구조의 유무에 따라 결정계(Crystal)와 비정질계(Non-crystalline)으로 나뉠 수 있다. 결정계는 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등의 Thio-LISICON, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 등의 LGPS, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 등의 아지로다이트 구조가 대표적이다. 비정질계는 열처리 온도 차이에 의해 유리(glass)계와 유리-세라믹계로 나뉠 수 있으며, 유리계는 예를 들어 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiO}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 등이 있으며, 유리-세라믹계는 예를 들어 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 등이 있다.

【0028】 유리 형태의 황화물계 고체전해질은 Li_2S_5 와 P_2S_5 를 7:3 정도의 비율로 혼합하여 고에너지 불밀링을 통해 비정질화를 진행시켜 제조될 수 있고, 이후 낮은 온도에서 열처리를 통해 유리-세라믹 형태의 전해질을 합성할 수 있으며, 이에 따라 10^{-3} S/cm 수준의 높은 이온전도도가 구현될 수 있다.

【0029】 결정질 황화물계 전해질 중 하나인 LGPS는 상온에서 1.2×10^{-2} S/cm의 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 보고되었다. LGPS가 보고된 이 후 Ge를 Si, Sn, Al로 치환하거나 S를 Se로 치환하는 등의 연구가 폭발적으로 진행되었는데, 모두가 LGPS보다 높은 이온전도도를 나타내진 않았지만, 경제적인 측면에서의 장점을 가질 수 있었다. 또한 2016년에 보고된 아지로다이트형 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 은 2.5×10^{-2} S/cm 등 액체 전해질 수준의 이온 전도도를 기

록하였다.

【0030】 이처럼 다양한 연구를 통해 황화물계 고체 전해질은 이온전도도 개선 측면에서 진전을 보였다. 또한 황화물계 고체 전해질은 열적 안전성이 높아 열폭주에 의한 화재 발생 염려도 낮은 편이다. 그럼에도 불구하고 황화물계 고체 전해질은 수분과의 반응성이 높아 대기 노출시 H_2S 를 형성하는 등 공기 중에서의 안정성이 취약하다. 그리고 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질 간 접촉에 있어 불안정한 계면을 띠게 되므로 수명 특성이 저하되는 문제가 있고, 전해질이 고체이기 때문에 전극과 전해질의 계면 저항을 피할 수 없는 상황이다. 또한 상용되는 액체 전해질과의 반응성이 높아 혼화성이 좋지 못해 혼용하여 사용하는 데 한계가 있다. 이런 이유로 황화물계 고체 전해질의 경우 이온 전도도의 개선뿐만 아니라 수분과의 반응성 및 계면 안정성을 개선하고 상용화하기 위한 다양한 연구들이 함께 수반되고 있다.

【0031】 황화물계 고체 전해질은 아지로다이트 구조, $Li_2S-P_2S_5$ 등의 이원(binary) 구조, 및 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 등의 삼원(ternary) 구조 등으로 분류될 수도 있다.

【0032】 아지로다이트는 광석인 Ag_9GeS_6 와 동일한 구조를 가지면서 리튬 이온 전도성을 나타내는 고체전해질 중 하나이다. Li^+ 전도성을 갖는 Li-아지로다이트는 대표적으로 Li_7PS_6 와 Li_6PS_5X ($X=Cl, Br$, 또는 I)가 있다. 아지로다이트형 황화물계 고체 전해질의 합성 방법으로는 일반적으로 기계적 밀링, 밀링 후 어닐링, 고체 소결, 액상법 등이 있다. 하지만 아지로다이트형 황화물계 고체 전해질은 공기와 습

도에 민감하여 합성 조건이 까다롭다는 점이 있으며, 유기 용매를 사용함에 따른 안전에 관한 문제점이 발생하기도 하고, 반응물에 대한 낮은 용해도와 불완전한 반응 메커니즘으로 인한 전해질 성능 저하에 대한 문제점 등이 있다.

【0033】 아지로드ایت형인 Li_7PS_6 는 고온에서 입방정(Cubic) 상(phase)을 가지고 저온에서 사방정계(Orthorhombic) 상을 갖는 것으로 보고 되었으며, 고온에서의 입방정계 상이 더 향상된 이온 전도도를 가질 수 있다. 이 화합물은 황을 할로젠 음이온으로 대체하여 안정화될 수 있다. 할로젠 원소가 치환되면서 아지로드ایت 단위 셀 내부의 리튬 사이트 부분에 빈 자리(Vacancy)가 형성되어 리튬 이온 전도도가 향상되며, 할로젠 이온의 치환으로 인해 실온에서도 입방정 상이 안정화되어 예를 들어 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 와 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 는 10^{-3} S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있다. 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_7\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_5\text{PS}_4\text{Cl}_2$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_7\text{P}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}_{10.7}\text{I}_{0.3}$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0034】 상기 코어 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5.0 \mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 예를 들어, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $4.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $3.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $2.0 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$ 내지 $1.0 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$, 또는 $3.0 \mu\text{m}$ 내지 $5.0 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 일 예로, 상기 코어 입자의 평균 입경(D_{50})은 일 예로, 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에 대한 전자 현미경 이미지에서 30 여개의 입자들을 임의로 선택하여 코어 입자의 입경을 측정하고, 그 입도 분포에서 누적 체적

이 50 부피%인 입자의 지름(D_{50})을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다. 이러한 황화물계 고체 전해질은 높은 이온 전도도를 구현하고 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

【0035】 코팅층

【0036】 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에서 코팅층은 상기 코어 입자의 표면에 위치하고, 무기물로서 LiF, 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유한다. 상기 코팅층에서의 무기물로서 LiF, 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 의 존재 유무는 예를 들어 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에 대한 XPS 분석을 통해 파악할 수 있다. 상기 코팅층에서 LiF는 낮은 전자 전도도와 높은 영스 모듈러스를 나타낼 수 있고 Li_3N 는 높은 이온 전도도와 접착력을 나타낼 수 있다. 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 코팅층에 무기물로서 LiF 및 Li_3N 를 모두 함유함으로써 우수한 이온 전도도 및 전기 절연성, 낮은 저항을 바탕으로 이온 전달 경로를 확보하는 동시에, 높은 계면 접착 에너지와 강도를 가져 계면 결합력을 향상시키고 높은 구조적 안정성을 가질 수 있다. 또한 상기 코팅층에서의 LiF 및 Li_3N 는 충방전 과정에서 양극과 음극을 안정화시켜 전지의 수명 특성을 더욱 개선할 수 있다. 나아가 코팅층에서의 LiF 및 Li_3N 는 코어 입자의 황화물계 고체 전해질과 상용되는 액체 전해질의 반응성을 낮추어 혼화성을 높일 수 있으며, 황화물계 고체 전해질이 공기나 수분에 의해 열화되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

【0037】 상기 코팅층은 단순히 고체 전해질의 표면에 무기물로서 LiF 및/또는 Li_3N 를 도입한 기술과는 달리 추가적으로 유기물로서 Li_2CO_3 를 더 포함한다. 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 코팅층에 LiF 및 Li_3N 과 함께, LiF 및 Li_3N 보다 비교적 높은 영률을 가지는 유기물을 함유함으로써, 코팅층 전체의 기계적 강성을 부여하며, 반복적인 충방전 과정에서 발생하는 응력에 대한 구조적 안정성을 보완할 수 있다. 또한 상기 코팅층에서의 유기물은 코어 입자의 황화물계 고체 전해질과 상용되는 액체 전해질의 반응성을 낮추어 혼화성을 높일 수 있으며, 황화물계 고체 전해질이 공기나 수분에 의해 열화되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 여기서 유기물은 일반적으로 탄소(C) 원자를 함유하는 화합물을 의미하고, 탄소-수소 결합을 포함하는 고분자 유기 화합물뿐만 아니라, 탄소 기반의 무기성 화합물도 그 범주에 포함된다.

【0038】 상기 코팅층은 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유한다. 상기 코팅층의 유기물로서 Li_2CO_3 를 포함하는 경우 계면에서 전기화학적으로 안정한 층을 형성하여 계면 저항을 조절하거나 리튬 이온 선택적 투과층 역할을 수행할 수 있으며, 기계적 강성을 부여할 수 있다.

【0039】 상기 유기물은, Li_2CO_3 와 함께, 예를 들어, $-\text{CO}-$, $-\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}-\text{Li}$, $\text{C}-\text{F}$, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 유기물이 Li_2CO_3 와 함께, $-\text{CO}-$, $-\text{O}=\text{C}-\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}-\text{Li}$, $\text{C}-\text{F}$, 또는 이들의 조합의 결합구조를 함유하는 화합물을 더 포함한다고 표현할 수도 있다. 상기 결합구조들은 예를 들어 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에 대한 XPS 분석을 통해 파악될 수 있다.

【0040】상기 유기물은, 예를 들어, 리튬 알콕사이드(LiOR , 여기서 R은 탄소 수 1 내지 4의 알킬기이다), 리튬 아세테이트(CH_3COOLi), 리튬 포름에이트(HCOOLi), 리튬 옥살레이트 ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 리튬 알콕시카르복실레이트(ROCO_2Li , 여기서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다), 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다. 상기 유기물은 유기 용매에서 유래된 것일 수 있다.

【0041】상기 코팅층은 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 외에 특정 결합 구조를 포함하는 화합물을 더 포함할 수 있고, 상기 화합물은 $\text{SO}_x\text{-F}$ ($2 \leq x \leq 3$), S-N-S , N-SO_x ($2 \leq x \leq 4$), 또는 이들의 조합의 결합 구조를 포함할 수 있으며, 예를 들어, LiNSO_2F 를 포함할 수 있다. 상기 코팅층에 포함될 수 있는 결합 구조는 전극-전해질 간 계면 안정성 향상, 전지의 전기화학적 안정성 확보, 또는 고체 전해질 표면의 리튬 이온 전도성 부여 등의 역할을 수행할 수 있다.

【0042】상기 코팅층은 추가적으로 P-S-Li , Li_2S , Li_2SO_4 , LiCl , LiBr , LiI , Li_2O , LiOH , Li_2C_2 , LiNO_2 , LiNO_3 , 등을 더 포함할 수 있다.

【0043】상기 코팅층은 LiF 및 Li_3N 와 같은 무기 성분을 주 성분으로 포함하며, 유기물과 같은 유기 성분을 비교적 소량 포함할 수 있다. 이에 따라 상기 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 이온 전도도가 높고 장시간 방치시의 이온 전도도 유지율이 높으며 저항이 낮아, 전지의 전기화학적 성능을 개선할 수 있다.

【0044】 예를 들어, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 아래 식 1로 계산되는 유기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비(R_1)는 1 이상일 수 있다. 여기서, 유기 성분은 전술한 유기물에 대응될 수 있고, 무기 성분은 전술한 무기물에 대응될 수 있다.

【0045】 [식 1]

【0046】 $R_1 = (\text{LiF, Li}_3\text{N, 및 N-SO}_x \text{의 피크 면적}) / (\text{C-C를 제외한 C 1s 피크 면적})$

【0047】 상기 식 1에서 피크 면적은 피크의 적분 값을 의미할 수 있으며 도 1의 XPS 스펙트럼에서 색칠된 부분의 넓이를 의미할 수 있다. 상기 식 1에서 LiF, Li_3N 및 N-SO_x 는 무기 성분을 의미하며, R_1 의 분자는 LiF 피크 면적, Li_3N 피크 면적 및 N-SO_x 피크 면적의 합을 의미할 수 있다. 상기 C-C를 제외한 C 1s 스펙트럼의 성분은 유기 성분을 의미할 수 있다. R_1 의 분모는 유기 성분의 피크들의 적분 값일 수 있으며, C 1s 스펙트럼에서 C-C 피크를 제외하는 이유는 C-C 피크가 샘플(고체 전해질)의 피크에 해당하지 않기 때문이다. R_1 의 분모는 예를 들어 O=C-O 피크의 면적을 포함할 수 있고, 혹은 O=C-O , 및 $\text{O-CH}_2\text{-}$ 의 피크 면적의 합을 나타낼 수 있다.

【0048】 예를 들어, 상기 R_1 의 하한은, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2, 또는 2.1일 수 있고, 그 상한은 구체적으로 제한되지 않으나, 예를 들어 5, 4.5, 4, 3.5, 3, 또는 2.5일 수 있다. 상기 R_1 는 상기 기술한 하한 중 임의의 어느 한 하한 이상 또는 초과 범위를 가지거나, 또는 상기 기술한 하한 중 임

의의 어느 한 하한 이상 또는 초과이면서, 상기 기술한 상한 중 임의의 어느 한 상한 이하 또는 미만의 범위를 가질 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 상기 식 1로 계산되는 유기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적 비(R_1)가 상기 범위를 충족하는 경우, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 높은 이온 전도도 및 이온 전도도의 유지가 가능하고, 계면 저항이 낮고 계면 안정성이 우수해질 수 있으며, 충방전 과정에서 전극을 더욱 안정화시킬 수 있고, 액체 전해질과의 반응성이 낮아 혼화성이 개선될 수 있으며, 코어 입자의 황화물계 고체 전해질이 공기나 수분에 의해 열화되는 것이 효과적으로 억제될 수 있다.

【0049】 또한, 상기 표면 개질된 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 아래 식 2로 계산되는 유기 성분과 무기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비(R_2)로도 표현될 수 있으며, 유기 성분과 무기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비(R_2)는 0.5 이상일 수 있다.

【0050】 [식 2]

【0051】 $R_2 = (\text{LiF, Li}_3\text{N, 및 N-SO}_x\text{의 피크 면적})/(\text{LiF, Li}_3\text{N, 및 N-SO}_x\text{의 피크 면적 및 C-C를 제외한 C 1s 피크 면적})$

【0052】 상기 식 2에서, 피크 면적은 피크의 적분 값을 의미할 수 있으며, LiF, Li₃N 및 N-SO_x는 무기 성분을 의미하고, C-C를 제외한 C 1s 스펙트럼의 성분은 유기 성분을 의미할 수 있다. C-C를 제외한 C 1s 피크는 예를 들어 O=C-O, 및 O-CH₂-의 피크를 포함할 수 있다.

【0053】 예를 들어, 상기 R_2 의 하한은, 0.52, 0.54, 0.56, 0.58, 0.6, 0.62, 0.64, 0.66, 또는 0.67일 수 있고, 그 상한은 구체적으로 제한되지 않으나, 예를 들어, 5, 4, 3, 2, 1, 0.9, 0.8, 0.7, 또는 0.68일 수 있다. 상기 R_2 는 상기 기술한 하한 중 임의의 어느 한 하한 이상 또는 초과 범위 가지거나, 또는 상기 기술한 하한 중 임의의 어느 한 하한 이상 또는 초과이면서, 상기 기술한 상한 중 임의의 어느 한 상한 이하 또는 미만의 범위를 가질 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 상기 식 2로 계산되는 유기 성분과 무기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비(R_2)가 상기 범위를 충족하는 경우, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 높은 이온 전도도 및 이온 전도도의 유지가 가능하고, 계면 저항이 낮고 계면 안정성이 우수해질 수 있으며, 충방전 과정에서 전극을 더욱 안정화시킬 수 있고, 액체 전해질과의 반응성이 낮아 혼화성이 개선될 수 있으며, 코어 입자의 황화물계 고체 전해질이 공기나 수분에 의해 열화되는 것이 효과적으로 억제될 수 있다.

【0054】 또한, XPS 분석에 의해 측정된 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 원소 전체 100at%에 대한 불소(F)의 함량은 8 at% 이상이고, 질소(N)의 함량은 3 at% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 XPS 분석에 의해 측정된 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 원소 전체 100at%에 대한 불소(F)의 함량은 9 at% 이상, 10 at% 이상, 11 at% 이상, 12 at% 이상, 13 at% 이상, 14 at% 이상, 15 at% 이상, 또는 16 at% 이상일 수 있고, 50 at% 이하, 45 at% 이하, 40 at% 이하, 35 at% 이하, 30 at% 이하, 25 at% 이하, 20 at% 이하, 18 at%

이하, 또는 16 at% 이하일 수 있다. 또한, 상기 XPS 분석에 의해 측정된 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에서 원소 전체 100at%에 대한 질소(N)의 함량은 3.5 at% 이상, 4 at% 이상, 4.5 at% 이상, 5 at% 이상, 5.5 at% 이상, 또는 6 at% 이상일 수 있고, 20 at% 이하, 18 at% 이하, 16 at% 이하, 14 at% 이하, 12 at% 이하, 10 at% 이하, 8 at% 이하, 또는 7 at% 이하일 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에서 원소 전체 100at%에 대한 불소(F)의 함량과 질소(N)의 함량이 각각 상기 범위를 충족하는 경우, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 높은 이온 전도도 유지가 가능하고, 계면 안정성이 우수해질 수 있으며, 충방전 과정에서 전극을 더욱 안정화시킬 수 있고, 액체 전해질과의 반응성이 낮아 혼화성이 개선될 수 있으며, 코어 입자의 황화물계 고체 전해질이 공기나 수분에 의해 열화되는 것이 효과적으로 억제될 수 있다.

【0055】 상기 코팅층은 상기 코어 입자 표면을 연속적으로 감싸는 막 형태이거나, 또는 상기 코어 입자 표면에 불연속적으로 존재하는 아일랜드 형태일 수 있다. 일 예로 상기 코팅층은 상기 코어 입자 표면을 연속적으로 감싸는 막 형태이고, 상기 코어 입자의 표면 전체를 감싸는 셸 형태일 수 있다. 이는 코어 입자의 표면에 불연속적으로 존재하는 아일랜드 형태와 구분된다. 상기 코팅층이 코어 입자의 표면을 전체적으로 감싸는 형태로 형성되면서도 매우 얇고 균일한 두께로 형성될 수 있으며, 이에 따라 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 높은 이온 전도도를 유지할 수 있고, 동시에 계면 안정성이 개선될 수 있다.

【0056】상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM(cryogenic TEM)으로 측정한 상기 코팅층의 두께는 100 nm 이하일 수 있고, 예를 들어, 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 50 nm 이하, 40 nm 이하, 또는 30 nm일 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 예를 들어 1 nm 내지 30 nm, 3 nm 내지 25 nm, 5 nm 내지 20 nm, 또는 10 nm 내지 18 nm일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 상기 범위를 충족하는 경우 코팅으로 인해 황화물계 고체 전해질의 저항이 증가하지 않고 오히려 이온 전도도가 향상될 수 있으며 황화물계 고체 전해질의 계면 안정성을 향상시킬 수 있으며, 양극 활물질 등의 고체 입자나 혹은 전해액 등의 액체 성분, 또는 공기나 수분과의 부반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

【0057】상기 코팅층은 두께가 수십 내지 수백 나노 미터 수준으로 얇으면서도 두께가 균일할 수 있다. 예를 들어 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 상기 코팅층의 최고 두께 및 최저 두께의 차, 즉 두께 편차는 10 nm 이하일 수 있고, 예를 들어, 9.5 nm 이하, 9 nm 이하, 또는 8.5 nm 이하이고, 0.01 nm 이상, 0.1 nm 이상, 0.5 nm 이상, 1 nm 이상, 2 nm 이상, 3 nm 이상, 4 nm 이상, 또는 5 nm 이상일 수 있다. 여기서 하나의 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 코팅층의 가장 두꺼운 부분의 두께를 최고 두께로 하고, 가장 얇은 부분의 두께를 최저 두께로 정의할 수 있다. 상기 코팅 두께는 상기 코어 입자의 외표면으로부터 상기 코팅의 외표면까지 수직한 거리일 수 있다. 코팅층의 최고 두께 및 최저 두께의 차가 상기 범위를 만족하는 것은, 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 입자 표면에 균일한 두께의 코팅

층이 막 형태로 잘 형성된 것을 의미하며, 이에 따라 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 저항이 증가하거나 이온 전도도가 저하되지 않으면서 황화물계 고체 전해질의 계면 안정성을 향상시킬 수 있으며, 양극 활물질 등의 고체 입자, 액체 성분, 공기 또는 수분과의 부반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

【0058】 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 코팅층의 두께 편차는 30% 이하일 수 있고, 예를 들어 25% 이하, 20% 이하, 19% 이하, 18% 이하, 17% 이하, 16% 이하, 또는 15% 이하일 수 있으며, 1% 이상, 5% 이상, 또는 10% 이상일 수 있다. 상기 코팅층의 두께 편차는 복수 지점의 측정값 각각과 평균값 사이의 차이의 절대값을 평균값으로 나눈 후 100을 곱한 백분율로 산출할 수 있다. 여기서, 평균값은 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 하나의 입자의 단면에서 코팅층의 두께를 여러 위치에서 측정하고 이들의 산술 평균을 산출한 값일 수 있다. 상기 코팅층의 두께 편차가 상기 범위를 충족하는 경우 코팅으로 인해 황화물계 고체 전해질의 저항이 증가하거나 이온 전도도가 저하되지 않으면서 황화물계 고체 전해질의 계면 안정성을 향상시킬 수 있으며, 양극 활물질 등의 고체 입자와의 부반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

【0059】 또한, 상기 코팅층의 두께 분포는 사분위 범위(IQR: Interquartile Range)를 통해 표현될 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 코팅층의 IQR은 5 nm 이하일 수 있고, 예를 들어, 4.5 nm 이하, 또는 4 nm 이하일 수 있으며, 0 nm, 0 nm 초과, 0.1 nm 이상, 0.5 nm 이상, 1 nm 이상, 또는 2 nm 이상일 수 있다. 상기 코팅층의 IQR은 상기 코

팅층의 두께의 복수 측정값 중 제1 사분위수(Q1)와 제3 사분위수(Q3)를 산출한 뒤, 제3 사분위수(Q3)에서 제1 사분위수(Q1)를 뺀 값으로 정의되며, 이는 전체 측정값 중 중앙 50%에 해당하는 두께 분포의 폭을 의미한다. 여기서, 상기 코팅층 두께의 복수 측정값을 두께의 크기 순으로 정렬한 후, 전체 데이터를 네 개의 동일한 부분으로 나누었을 때, 각 구간의 경계를 나타내는 수치 중 하나로, 제1 사분위수(Q1)는 하위 25%에 해당하는 값, 제3 사분위수(Q3)는 상위 25%를 제외한 하위 75% 지점의 값으로 정의된다. 상기 코팅층의 IQR은 코팅층의 균일성을 반영하는 지표로 활용될 수 있으며, IQR 값이 작을수록 데이터의 중심값 근처에 측정값이 밀집되어 있음을 의미하므로, 이는 코팅층의 두께가 보다 균일하게 형성되었음을 시사할 수 있다. 상기 코팅층의 IQR이 상기 범위를 충족하는 경우 코팅으로 인해 황화물계 고체 전해질의 저항이 증가하거나 이온 전도도가 저하되지 않으면서 황화물계 고체 전해질의 계면 안정성을 향상시킬 수 있으며, 양극 활물질 등의 고체 입자, 액체 성분, 공기 또는 수분과의 부반응을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

【0060】 상기 코팅층은 후술하는 제조 공정 중 사용한 세정액 또는 세정액 유래 물질을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층은 사슬형 알킬 에터를 포함할 수 있다. 상기 사슬형 알킬 에터는 R^1-O-R^2 (여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다)의 구조를 가지며, 에테르 결합($-O-$)을 중심으로 두 개의 알킬기가 연결된 화합물을 의미한다. 상기 R^1 및 R^2 는 각각 예를 들어 탄소수 1 내지 6, 또는 탄소수 2 내지 4의 알킬기일 수 있다. 상기 사슬형 알킬 에터는 일 예로 비대칭 알킬 에터일 수 있고, 예를 들어 직쇄 알

킬기와 분지쇄 알킬기를 모두 포함하는 비대칭 알킬 에터일 수 있다.

【0061】 이러한 사슬형 알킬 에터는 디메틸 에터(Dimethyl ether), 메틸 에틸 에터(Methyl ethyl ether), 에틸 에터(Ethyl ether), 디에틸 에터(Diethyl ether), 메틸 아이소프로필 에터(Methyl isopropyl ether), 프로필 에틸 에터(Propyl ethyl ether), 아이소프로필 에터(Isopropyl ether), 뷰틸 메틸 에터(Butyl methyl ether), 에틸 아이소프로필 에터(Ethyl isopropyl ether), 메틸 터트-부틸 에터(Methyl tert-butyl ether), 에틸 터트-부틸 에터(Ethyl tert-butyl ether), 아이소프로필 터트-부틸 에터(Isopropyl tert-butyl ether), 펜틸 메틸 에터(Pentyl methyl ether), 메틸 사이클로헥실 에터(Methyl cyclohexyl ether) 등을 예시로 들 수 있다.

【0062】 상기 사슬형 알킬 에터는 코팅층에 소량 포함될 수 있으며, 예를 들어 상기 사슬형 알킬 에터의 함량은 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 100 중량%를 기준으로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%일 수 있고, 예를 들어 0.1 중량% 이하, 0.05 중량% 이하, 또는 0.01 중량% 이하일 수 있고, 0.001 중량% 이상, 0.005 중량% 이상일 수 있다. 상기 코팅층 내 사슬형 알킬 에터의 함량은 가스크로마토그래피(GC), 질량분석(MS), 핵자기공명분석(NMR) 또는 푸리에 변환 적외선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR)을 이용하여 측정될 수 있다.

【0063】 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 건조된 분말 형태일 수 있다. 이는 필름 또는 막 형태의 황화물계 고체 전해질과 상이하며 용매 내 분산되어 있는 형태와도 구분된다. 일 구현예에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질

은 후술하는 표면 개질 방법에 따라 간편하고 경제적인 방법으로 제조될 수 있고 건조된 분말 형태로 제공될 수 있으며, 그에 따라 슬러리 제조 공정, 압축 성형, 시트화 등 다양한 후속 공정과의 호환성이 우수할 수 있고, 유통 및 보관에 유리하고 상업화하기에 적절하다. 또한 분말 형태의 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우, 전지 제조 과정이나 구동 과정에서 황화물계 고체 전해질의 열화나 부반응을 억제하기 위해 다른 전지 재료들을 코팅하거나 전지 내 보호막 등을 도입할 필요가 없어 경제적이며, 또 상용되는 전해액과 혼용하여 사용하는 것이 가능하여 다양한 형태의 전지에 적용하는 것이 가능하다.

【0064】 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 입자 형태일 수 있으며, 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기로 측정된 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 평균 입경(D_{50})은 $0.102\ \mu\text{m}$ 내지 $5.2\ \mu\text{m}$ 일 수 있고, 예를 들어, $0.502\ \mu\text{m}$ 내지 $5.2\ \mu\text{m}$, $0.502\ \mu\text{m}$ 내지 $4.2\ \mu\text{m}$, $0.502\ \mu\text{m}$ 내지 $3.2\ \mu\text{m}$, $0.502\ \mu\text{m}$ 내지 $2.2\ \mu\text{m}$, $0.502\ \mu\text{m}$ 내지 $1.2\ \mu\text{m}$, $2.002\ \mu\text{m}$ 내지 $5.2\ \mu\text{m}$, 또는 $3.002\ \mu\text{m}$ 내지 $5.2\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 평균 입경(D_{50})은 레이저 회절법을 이용한 입도 분석기에서 입도 분포를 얻고, 그 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피 %인 입자의 지름을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 유기 용매에 접촉하기 전 이온 전도도에 대한 접촉한 후의 이온 전도도의 비율이 110% 이상일 수 있고, 예를 들어, 115% 이상, 120% 이상, 125% 이상, 130% 이상, 131% 이상, 132% 이상, 133% 이상, 134% 이상, 또는 135% 이상일 수 있으며, 그 상한은 구체적으로 제한되지 않으나, 200% 이하, 150% 이하, 또는

135% 이하일 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 유기 용매에 접촉하기 후의 이온 전도도는 예를 들어, 표면 개질된 황화물계 고체 전해질에 유기 용매를 적하한 후 상온(25℃)에서 1시간 동안 함침시키고, 이후 총 72시간 동안 25℃에서 방치한 후에 측정한 이온 전도도를 의미할 수 있다. 상기 이온 전도도의 측정 방법은 일 예로, Bio-Logic 사의 전기화학 임피던스 분석기(VMP3-300)를 사용하여 7 MHz에서 100 mHz 범위의 주파수를 갖는 10 mV의 교류 전압을 인가하여 임피던스를 측정한 후, 측정된 임피던스 데이터를 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)으로 분석하는 방법으로 이온 전도도 값을 도출해낼 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 이온 전도도 비율이 상기 범위를 충족함으로써, 다양한 유기 용매, 다양한 유기 용매와 금속염의 조합, 또는 다양한 유기 용매와 금속염, 선택적으로 첨가제와의 조합과 접촉 이후에도 이온 전도도 변화가 거의 없음을 의미하고, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질이 다양한 전해질 환경, 특히 액체 전해질과의 혼합 사용 또는 계면 형성에 있어서 우수한 화학적 안정성과 계면 안정성을 유지할 수 있다.

【0065】여기서, 상기 유기 용매는 일 예로 극성 유기 용매, 비극성 유기 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 유기 용매는 극성 용매일 수 있고, 상기 극성 유기 용매로는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 케톤계 용매, 또는 알코올계 용매, 비양자성 용매, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 카보네이트계 용매로는 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카

보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 에스터계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 발레로락톤(valerolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 에터계 용매로는 다이부틸 에테르, 테트라글라임, 다이글라임, 다이메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 케톤계 용매로는 사이클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 알코올계 용매로는 에틸알코올, 아이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향 환, 또는 에터기를 포함할 수 있다) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔란, 1,4-다이옥솔란 등의 다이옥솔란류; 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

【0066】 상기 금속염은 금속 원소로부터 유래한 양이온과, 산 또는 다른 음이온으로부터 유래한 음이온이 결합하여 생성된 이온 화합물을 의미할 수 있다. 상기 금속염의 양이온은 예를 들어 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , 또는 이들의 조합일 수 있고, 예를 들어 알칼리 금속 양이온일 수 있으며, 일 예로 Li^+ 또는 Na^+ 일 수 있다. 상기 금속염의 음이온으로는 예를 들어 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , CH_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, 및 $\text{PF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 중 하나 이상

을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0067】 상기 금속염은 일 예로 리튬염일 수 있다. 상기 리튬염은 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , LiNO_3 , LiSO_4 , 리튬 아세테이트, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(LiTFSI), $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 1 내지 20의 정수임), 리튬 트라이플루오로메탄설포네이트(LiOTf), 리튬 테트라플루오로에테인설포네이트, 리튬 다이플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(LiDFBOP), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), 및 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0068】 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법

【0069】 다른 일 구현예에 따른 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법은 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계, 상기 코팅액을 제거하고 수득물을 세정하는 단계, 세정 결과물을 건조하는 단계, 및 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 수득하는 단계를 포함한다. 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 상기 표면 개질 방법에 따라 제조된 것일 수 있다. 일 구현예에 따른 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법은 100°C 초과的高温에서 열처리하는 과정이 필요 없고 전체적으로 마일드한 조건에서 진행이 가능하여 간편하고 경제적이며 상업화하기에 유리하다. 또한 코팅 과정에서 황화물계 고체 전해질이

열화 되거나 손상되는 문제가 없고 이온 전도도와 계면 안정성 등의 전반적인 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

【0070】 이하, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법에 대하여 상세히 설명한다.

【0071】 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계

【0072】 위 단계는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅액에 침지하여 상기 코어 입자의 표면에 코팅층 형성을 유도하는 과정이라고 할 수 있다. 상기 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자는 ‘표면 개질된 황화물계 고체 전해질’ 항목의 코어 입자와 동일하게 설명될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0073】 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅하는 코팅액의 선정에 있어서 가장 큰 문제는 황화물계 고체 전해질과 코팅액에 포함되는 용매가 화학적으로 반응하여 코어 입자 표면에 저항층이 형성되고 이에 따라 코어 입자의 이온 전도도가 저하되는 것이다. 이는 코팅액에 포함되는 용매가 주로 극성을 띠는데 극성의 용매는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와 강하게 상호작용하여 쉽게 부반응을 일으키기 때문이다.

【0074】 이에, 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와 코팅액의 부반응으로 인해 황화물계 고체 전해질이 열화 되지 않고 오히려 이온 전도도가 향상되

며 계면 안정성이 향상되고 상용되는 전해액과의 혼화성이 개선되는 코팅액을 제안하고자 한다.

【0075】 상기 코팅액은 일 구현예에 따라 상기 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 형성시킬 수 있는 것이라면 종류나 조성, 농도 등에 제한없이 어떤 것도 적용이 가능하다.

【0076】 상기 코팅액은 예를 들어 유기 용매로만 이루어질 수도 있고, 또는 유기 용매와 각종 첨가제를 포함하는 것일 수도 있으며, 또는 금속염과 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 일 예로 상기 코팅액은 금속염과 유기 용매를 포함하고 선택적으로 첨가제, 고분자, 유화제 등을 더 포함하는 것일 수 있다.

【0077】 상기 코팅액에서 상기 유기 용매는 극성 유기 용매, 비극성 유기 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 유기 용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

【0078】 카보네이트계 용매는 환형 카보네이트, 사슬형 카보네이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 카보네이트계 용매는 극성을 띠는 경우가 많으나 상기 금속염의 음이온과 함께 사용할 경우 음이온과 강한 상호 작용을 보이며 코팅액 내 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와의 화학적 반응이 억제될 수 있다. 이에 따라 최종적으로 제조되는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도와 계면 안정성을 향상시킬 수 있고, 리튬 금속 안정성과 단이온 전도성을 높일 수 있

어 실제 전지에 적용하기에 유리하다.

【0079】 카보네이트계 용매는 예를 들어 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 다이프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0080】 일 예에서 카보네이트계 용매는 비닐렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 또는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 포함할 수 있다. 여기서 에틸렌 카보네이트계 화합물은 예를 들어 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 다이클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 다이브로모에틸렌 카보네이트, 나이트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로 에틸렌 카보네이트계 화합물은 할로젠화 에틸렌 카보네이트일 수 있고, 예컨대 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 다이클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 다이브로모에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0081】 에스터계 용매는 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤, 발레로락톤, 카프로락톤, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0082】에터계 용매는 예를 들어 다이부틸 에터, 모노글라임, 다이글라임, 트라이글라임, 테트라글라임, 다이메톡시에테인, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0083】에터계 용매는 일 예로 글라임계 용매, 할로젠화 에터계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 할로젠화 에터계 용매는 예를 들어 하나 이상의 플루오린을 함유하는 플루오린화 에터일 수 있다.

【0084】케톤계 용매는 예를 들어 사이클로헥산온을 포함할 수 있다. 알코올계 용매는 예를 들어 에틸알코올, 아이소프로필 알코올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0085】비양성자성 용매는 예를 들어 R-CN(R은 C2 내지 C20 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향환, 또는 에터기를 포함할 수 있음) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔레인, 1,4-다이옥솔레인 등의 다이옥솔레인류; 설포레인류; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0086】비양성자성 용매 중 나이트릴계 용매는 예를 들어 석시노나이트릴, 아디포나이트릴, 수베로나이트릴(suberonitrile) 세바코나이트릴(sebaconitrile), 데케인다이 나이트릴, 도데케인다이 나이트릴, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0087】 일 예로 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에터계 용매, 나이트릴계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 비한정 유기 용매는 환형 카보네이트계 용매, 할로젠화 에틸렌 카보네이트계 용매, 글라임계 용매, 할로젠화 에터계 용매, 나이트릴계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 더 구체적인 예로 상기 유기 용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 유기 용매들은 코어 입자의 표면에 LiF, Li₃N, 및 유기물을 함유하는 코팅층을 형성할 수 있고 이에 따라 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 높이고 상용 전해액과의 혼화성이 높일 수 있다.

【0088】 상기 코팅액은 금속염을 포함할 수 있다.

【0089】 상기 금속염에서 양이온은 예를 들어 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, 또는 이들의 조합일 수 있고, 예를 들어 알칼리 금속 양이온일 수 있으며, 일 예로 Li⁺ 또는 Na⁺일 수 있다. 상기 금속염의 음이온은 예를 들어 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, CF₃SO₃⁻, (FSO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)(CF₃SO₂)N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, B(C₂O₄)₂⁻, BF₂(C₂O₄)₂⁻, 및 PF₂(C₂O₄)₂⁻ 중 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

【0090】 상기 금속염은 일 예로 리튬염일 수 있다. 상기 리튬염은 예를 들어 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiNO₃, LiSO₄, 리튬 아세테이트, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(LiTFSI), LiC₄F₉SO₃,

$\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 1 내지 20의 정수임), 리튬 트라이플루오로메탄설포네이트(LiOTf), 리튬 테트라플루오로에테인설포네이트, 리튬 다이플루오로(비스옥살레이토)포스페이트(LiDFBOP), 리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(LiBOB), 및 리튬 다이플루오로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB) 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

【0091】 상기 코팅액이 유기 용매 및 금속염을 포함하는 경우, 상기 코팅액의 농도는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 0.1 m 내지 40 m, 0.1 m 내지 30 m, 0.1 m 내지 20 m, 0.5 m 내지 40 m, 1 m 내지 40 m, 2 m 내지 40 m, 2.5 m 내지 40 m, 또는 2.5 m 내지 20 m일 수 있다. 여기서 단위 m은 용매 1kg당 용질의 몰수인 몰랄 농도(molality)를 의미한다. 상기 코팅액의 농도를 적절히 조절하여 상기 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있다.

【0092】 상기 코팅액은 일 예로 금속염과 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 코팅액은 (i) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 비한정 유기 용매의 조합, 또는 (ii) 비한정 금속염과 금속염을 용해하는 불소화 유기 용매의 조합, 또는 (iii) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 금속염을 용해하는 불소화 유기 용매의 조합을 포함할 수 있다. 상기 코팅액이 (i), (ii), 및 (iii)에서 선택되는 것을 사용하는 경우, 코어 입자의 표면에 LiF , Li_3N , 및 유기물을 함유하는 코팅층을 형성하기에 유리하고, 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 표면을 적절히 개질함으로써 이온 전도도를 높이고 상용 전해액과의 혼화성

을 높일 수 있다.

【0093】 일 예로, 상기 코팅액은 (i) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 비한정 유기 용매의 조합을 포함할 수 있다.

【0094】 상기 코팅액은 전술한 금속염을 사용하는 경우라면, 유기 용매의 구체적인 제한 없이 다양한 유기 용매를 사용할 수 있으며, 이 때의 유기 용매를 후술하는 ‘불소화 유기 용매’와 구별하기 위하여 ‘비한정 유기 용매’로도 불릴 수 있다. 물론 비한정 유기 용매에 불소화 유기 용매도 포함될 수 있다.

【0095】 상기 음이온과 리튬 등의 금속 양이온으로 이루어지는 금속염 및 유기 용매를 포함하는 코팅액에 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 침지하는 경우, 해당 음이온이 유기 용매와 강한 상호작용을 이루고 이에 따라 유기 용매와 황화물계 고체 전해질의 부반응이 억제되어 코어 입자의 표면이 열화되지 않고, 오히려 코어 입자의 표면에 LiF , Li_3N , 및 유기물을 함유하는 코팅층이 형성되어 이온 전도도 및 이온 전도도 유지율이 향상되고 계면 안정성이 높아지며 상용 전해액과의 혼화성이 높아질 수 있다. 상기 음이온은 예를 들어 NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , OTf^- , FSI^- , 또는 이들의 조합이거나 BF_4^- , OTf^- , FSI^- , 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 음이온은 예를 들어 F 및/또는 N을 함유하는 것이면서 PF_6^- 보다 작은 반경을 가지는 음이온일 수 있다. PF_6^- 의 반경은 295 pm로 알려져 있으며, 일 구현예에 따른 음이온은 이보다 더 작은 반경을 가짐으로써 전하 밀도와 정전기 전위가 높으며 유기 용매와 더욱 강한 상호작용을 하여, 코어 입자 표면에 표면에 LiF , Li_3N , 및

유기물을 함유하는 코팅층이 형성되는 것을 도울 수 있다.

【0096】 금속염에서 상기 음이온과 짝을 이루는 금속 양이온은 특별히 종류에 제한되지 않으며, 예를 들어 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , 또는 이들의 조합일 수 있고, 예를 들어 알칼리 금속 양이온일 수 있으며, 일 예로 Li^+ 또는 Na^+ 일 수 있다.

【0097】 금속염은 예를 들어 알칼리 금속염일 수 있고, 리튬염 또는 나트륨염일 수 있다.

【0098】 상기 비한정 유기 용매로는 극성이 높은 용매나 극성이 낮거나 없는 용매도 모두 사용 가능하다. 예를 들어 극성이 높은 용매는 코팅층에 침지되는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와의 반응성이 높아 부반응을 일으켜 코어 입자의 표면에 저항층을 형성하여 최종적으로 제조되는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도를 하락시킬 수 있는데, 전술한 금속염을 사용하는 경우 극성 용매를 사용하더라도 금속염의 음이온과 유기 용매가 강한 상호 작용을 나타냄으로써 코팅층 내 유기 용매와 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와의 화학적 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

【0099】 상기 비한정 유기 용매는 예를 들어 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 유기 용매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

【0100】 상기 비한정 유기 용매에 대한 내용은 전술한 바와 실질적으로 동일하므로 자세한 설명은 생략한다.

【0101】 다른 예로서, 상기 코팅액은 (ii) 비한정 금속염과 불소화 유기 용매의 조합을 포함할 수 있다.

【0102】 상기 비한정 금속염은 종류에 제한되지 않는 다양한 금속염을 의미할 수 있다. 상기 비한정 금속염은 음이온으로서 전술한 Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 또는 FSI^- 를 포함할 수도 있으나 이에 제한되지 않고 그 외의 다른 음이온을 포함할 수도 있다. 상기 비한정 금속염은 전술한 금속염과 같이 금속 양이온 및 이와 짝을 이루는 음이온으로 이루어질 수 있으며, 금속 양이온의 종류는 (i)의 금속염에서 설명한 것과 동일하게 적용될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0103】 상기 불소화 유기 용매는 화학식 내 하나 이상의 불소가 치환된 유기 용매를 의미한다. 상기 불소화 유기 용매와 금속염을 포함하는 코팅액을 사용하면으로써, 코어 입자의 표면에 LiF , Li_3N , 및 유기물을 함유하는 코팅층을 형성할 수 있고 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0104】 상기 불소화 유기 용매는 구체적으로 불소화 에터, 불소화 포스페이트, 불소화 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0105】 이러한 용매는 화학식 내 하나 이상의 불소가 치환되어 있는 것이나, 고도로 불소화된 화합물은 아니라고 할 수 있다. 예를 들어 상기 불소화 유기 용매는 화학식 내 H 및 F 총 개수에 대한 F 개수의 비율이 20% 내지 60%일 수 있으며, 예를 들어 25% 내지 60%, 20% 내지 50%, 또는 20% 내지 45%일 수 있다. 이러한 비율로 불소가 치환된 용매는 금속염을 용해하기에 유리하여, 상기 코팅액의 용매로 사용하기에 적절하다고 할 수 있다.

【0106】 상기 불소화 유기 용매는 상기 금속염을 용해할 수 있는 용매일 수 있으며, 이는 예를 들어 용매 1 L 또는 1 kg에 0.1 몰 이상 혹은 0.5 몰 이상의 금속염이 완전히 용해된다는 것을 의미할 수 있다. 상기 금속염을 용해할 수 있는 불소화 유기 용매는 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 형성할 수 있고 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0107】 상기 불소화 유기 용매는 구체적인 예로 불소화 1,2-다이에톡시에테인일 수 있고 예를 들어 1-(2,2,2-트라이플루오로에톡시)-2-에톡시에테인 (F3DEE), 1,2-비스(2,2-다이플루오로에톡시)에테인(F4DEE), 1-(2,2-다이플루오로에톡시)-2-(2,2,2-트라이플루오로에톡시)에테인 (F5DEE), 1,2-비스(2,2,2-트라이플루오로에톡시)에테인 (F6DEE), 또는 이들의 조합일 수 있다. 또는 상기 금속염을 용해하는 불소화 유기 용매는 구체적인 예로 2,2,3,3-테트라플루오로-1,4-다이에톡시부테인 (FDMB), 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스페이트 (TFEP), 2-(2,2,2-트라이플

로오로에톡시)-1,3,2-다이옥사포스포레인(*dioxaphospholane*)2-옥사이드 (Cyclic TFEP), 트리스(3-플루오로프로필)포스페이트 (TFPP), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0108】 또 다른 예로서, 상기 코팅액은 (iii) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 불소화 유기 용매의 조합을 포함할 수 있다.

【0109】 이 경우, 특정 금속염과 특정 유기 용매를 각각 사용함에 따라 발휘되는 유리한 효과를 모두 발휘할 수 있다. 예를 들어 (iii)의 코팅액을 사용함으로써, 코어 입자의 표면에 LiF , Li_3N , 및 유기물을 함유하는 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있고 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다. 상기 음이온을 포함하는 금속염과 상기 불소화 유기 용매에 대한 내용은 (i) 및 (i)의 코팅액에서 설명한 것과 동일하게 설명될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0110】 일 예에서, 상기 코팅액은 (i), (ii) 또는 (iii)을 만족하면서 코팅액의 농도를 2.5 m 내지 20 m가 되도록 설계한 것을 사용할 수 있다. 이 경우, 코어 입자의 표면에 LiF , Li_3N , 및 유기물을 함유하는 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있고 전술한 R_1 과 R_2 의 비율을 만족할 수 있으며, 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0111】 상기 코팅액의 농도는 2.5 m 내지 20 m일 수 있고, 예를 들어 2.8 m

내지 20 m, 3.0 m 내지 20 m, 3.5 m 내지 20 m, 3.8 m 내지 20 m, 4.0 m 내지 20 m, 4.3 m 내지 20 m, 4.5 m 내지 20 m, 5.0 m 내지 20 m, 2.5 m 내지 18 m, 2.5 m 내지 16 m, 또는 4.0 m 내지 16 m일 수 있다. 상기 농도를 만족하는 경우 코어 입자의 표면에 LiF, Li₃N, 및 유기물을 함유하는 코팅층이 효과적으로 형성될 수 있고 전술한 R₁과 R₂의 비율을 만족할 수 있으며, 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0112】 일 예로, 상기 코팅액은 카보네이트계 용매 및 LiFSI를 포함하고 농도가 2.5 m 내지 20 m, 또는 4 m 내지 20 m인 것일 수 있다. 이 경우 코어 입자의 표면에 LiF, Li₃N, 및 유기물을 함유하는 코팅층이 효과적으로 형성될 수 있고 전술한 R₁과 R₂의 비율을 만족할 수 있으며, 이에 따라 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도, 이온 전도도 유지율, 및 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0113】 일 구현예에 따른 코팅액은 금속 양이온과 음이온으로 이루어지는 금속염 및 유기 용매를 포함할 수 있고, 이때 상기 금속 양이온은 리튬 이온을 포함할 수 있으며, 상기 음이온은 F 및/또는 N을 포함할 수 있으며, 상기 유기 용매는 C를 포함하고 추가적으로 F 및/또는 N을 포함할 수 있다. 더 구체적인 예로, 상기 금속 양이온은 리튬 이온을 포함하고 상기 음이온은 F 및 N을 포함하며, 상기 유기 용매는 C 및 F를 포함할 수 있다. 이때 상기 코팅액의 농도는 예를 들어 2.5 m 이상일 수 있다. 이러한 코팅액을 사용하여 일 구현예에 따른 방법으로 황화물계

고체 전해질의 표면을 개질하는 경우, 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF, 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있고, 이에 따라 고체 전해질의 이온 전도도 및 이온 전도도 유지율을 개선하고 계면 안정성을 높이며 상용 전해액과의 혼화성을 향상시킬 수 있다.

【0114】 상기 코팅액은 전술한 금속염과 유기 용매 이외에 다른 첨가제들을 더 포함할 수 있다.

【0115】 상기 첨가제는 예를 들어 TMSB (tris(trimethylsilyl) borate), TMSF (tris(trimethylsilyl) phosphate), VC (vinylene carbonate), ES (ethylene sulfite), DTD (1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide), PGS (1,2-propyleneglycol sulfite), DMS (dimethyl sulfate), FEC (fluoroethylene carbonate), TPFPB (tris(pentafluorophenyl) borane), DFDEC (bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate), LiFMDFB (lithium fluoromalonato(difluoro)borate), TFPC (trifluoropropylene carbonate), LiDFP (lithium difluorophosphate), DFEC (difluoroethylene carbonate), alkoxysilane, SA (succinic anhydride), LiBOB (lithium bis(oxalato)borate), MEC (methylene ethylene carbonate), PFPI (pentafluorophenyl isocyanate), NACA (N-acetylcaprolactam), VPLi(vinyl phosphonic acid dilithium salt), IEM (2-Isocyanatoethyl methacrylate), AgNO_3 , LiPO_2F_2 , LiNO_3 , SN (succinonitrile), AN(adiponitrile), HTCN (1,3,6-Hexanetricarbonitrile), PS (1,3-propane sultone) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 코팅액 100 중량%를 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%

%, 혹은 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 코팅액이 이와 같은 첨가제를 더 포함하는 경우 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 효과적으로 형성할 수 있고, 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도와 계면 안정성을 더욱 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0116】 상기 코팅액은 필요에 따라 유화제를 더 포함할 수 있다.

【0117】 상기 유화제는 예를 들어 MDFSA (methyl 2,2-difluoro-2-(fluorosulfonyl)acetate), FB (fluorobenzene), TFB (1,3,5-trifluorobenzene), DFB (1,2-difluorobenzene), TTE (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether), BTFE (bis(2,2,2-trifluoroethyl) ether), TFEO (tris(2,2,2-trifluoroethyl)orthoformate), TFME (1,1,2,2-tetrafluoroethyl methyl ether), D2 (tetrafluoro-1-(2,2,2-trifluoroethoxy)ethane), M3 (methoxyperfluorobutane), HTE (1,1,2,3,3,3-hexafluoropropyl-2,2,2-trifluoroethylether), TFETFE (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether), OTE (1H,1H,5H-octafluoropentyl-1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether), DCM (dichloromethane), TFMP (1,1,2,2-tetrafluoro-3-methoxypropane), SFE (fluoromethyl 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl ether), PFPN (ethoxy(pentafluoro)cyclotriphosphazene), TFMB (trifluoromethoxybenzene), BZTF (benzotrifluoride), FEE (1,1,2,2-tetrafluoro-1-(2,2,2-trifluoroethoxy)ethane, OFDEE (1,2-bis(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)ethane) 또는

이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0118】 상기 유화제는 상기 코팅액 100 부피%를 기준으로 1 부피% 내지 80 부피%, 혹은 5 부피% 내지 30 부피%로 포함될 수 있다.

【0119】 상기 코팅액이 이와 같은 유화제를 더 포함하는 경우 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 더욱 효과적으로 형성할 수 있고, 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도와 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0120】 상기 코팅액은 고분자를 추가적으로 더 포함할 수 있다.

【0121】 상기 고분자는 (메타)아크릴산, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, n-헥실 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 메틸 에터 (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) (메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글라이콜) 다이아크릴레이트 2-(다이메틸아미노)에틸 (메타)아크릴레이트, 2-시아노에틸 아크릴레이트, 다이알릴 카보네이트, 트라이메틸올프로페인 프로폭시레이트, 트라이에틸올프로페인 에톡시레이트 트라이아크릴레이트, 트라이에틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0122】 상기 고분자는 코팅액 100 중량%를 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%, 또는 3 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

【0123】 상기 코팅액이 이와 같은 고분자를 더 포함하는 경우 코어 입자의 표면에 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 더욱 효과적으로 형성할 수 있고, 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도와 계면 안정성을 향상시키고 상용 전해액과의 혼화성을 높일 수 있다.

【0124】 상기 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계는 0.5 시간 내지 72 시간 동안 상온 및 상압에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 상기 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계는 1 시간 내지 72 시간, 5 시간 내지 72 시간, 또는 10 시간 내지 72 시간 동안 진행될 수 있다. 상기 상온은 특별한 정의가 없는 한 15°C 내지 30°C 의 온도를 의미하고 일 예로 25°C 일 수 있으며, 상기 상압은 특별한 정의가 없는 한 95 kPa 내지 105 kPa 의 압력을 의미하며 일 예로 1 기압 또는 760 mmHg 일 수 있다. 기존 습식 코팅 공정에서는 용매를 사용하여 황화물계 고체 전해질을 분산시킨 후 코팅 및 열처리 단계를 수행하지만, 대부분의 습식 용매는 황화물계 고체 전해질과 반응하여 황화 수소 등과 같은 유해 가스의 발생, 구조 손상, 이온 전도도 저하 등의 문제를 야기할 수 있다. 또한 상기 열처리 단계에서 100°C 초과의 온도가 필요하기 때문에 황화물계 고체 전해질 표면의 추가적인 열화가 일어나거나 황화물계 고체 전해질 입자들이 응집되는 문제가 발생하고 비용이 상승하고 공정성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 기존 건식 코팅 공정은 물리적으로 혼합 및 압착하여 코팅층을 형성하여 고온 가열 또는 고온 압착 조건이 필요한 경우가 많아 공정 상 비용이 증가하고, 균일한 코팅층이 형성되지 않아 황화물계 고체 전해질의 성능을 개선하는 데 한계가 있다. 반면, 일 구현예에 따른 표면 개질 방법에 따르면, 상온 및

상압에서 코팅액에 코어 입자를 침지하고 100℃ 이하의 온도, 예를 들어 80℃ 이하의 온도에서 건조하는 것만으로 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자의 표면에 전술한 코팅층을 형성할 수 있어서, 비교적 경제적이고 간편하여 상업화에 유리할 뿐만 아니라, 황화물계 고체 전해질의 고유한 물성을 보존하거나 또는 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도를 더욱 개선시킬 수 있다.

【0125】 코팅액을 제거하고 수득물을 세정하는 단계

【0126】 위 단계는, 상기 코팅액에 침지된 코어 입자를 회수하고 이를 세정하는 과정이다.

【0127】 상기 코팅액에 침지된 코어 입자를 회수하는 방법으로는 구체적으로 제한되지 않으나, 예를 들어 여과, 원심 분리, 중력 침전, 또는 배액 등의 물리적 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이 과정에서 코팅액의 과량 성분이 제거될 수 있다.

【0128】 이후, 회수된 코어 입자는 금속염이나 이온 성분, 유기 용매, 및 미반응 잔류물 등 코팅액 성분의 잔여물을 최소화하기 위하여, 세정 단계를 거친다. 상기 세정하는 단계는, 코어 입자 표면에 코팅층에 손상을 입히지 않으면서, 동시에 잔류하는 잔류하는 코팅액이 효과적으로 제거되는 것이 요구된다. 이에 따라, 이러한 요건을 동시에 만족시킬 수 있는 세정액의 적절한 선정이 위 단계의 핵심적인 특징 중 하나를 이룬다.

【0129】 위 단계에서 사용되는 세정액은 (i) 코팅액 대한 용해력 또는 세정력을 가지며, 이와 동시에 (ii) 황화물계 고체 전해질과의 반응성이 낮아 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와 이 표면에 형성된 코팅층을 손상시키지 않은 용매를 포함하는 것이 바람직하다.

【0130】 상기 요건을 모두 충족하는 세정액으로는 일반적으로 유기 용매, 특히 에터계 용매가 유용하게 사용될 수 있다. 상기 에터계 용매는 비교적 낮은 극성을 가지며, 황화물계 고체 전해질과의 화학적 반응성이 낮고, 휘발성이 우수하여 세정 후 건조가 용이하다.

【0131】 상기 세정액은 구체적으로, 사슬형 알킬 에터를 포함할 수 있다. 상기 사슬형 알킬 에터는 R^1-O-R^2 (여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다)의 구조를 가지며, 에테르 결합($-O-$)을 중심으로 두 개의 알킬기가 연결된 화합물을 의미한다. 상기 R^1 및 R^2 는 각각 예를 들어 탄소수 1 내지 6, 또는 탄소수 2 내지 4의 알킬기일 수 있다.

【0132】 상기 사슬형 알킬 에터는 디메틸 에터(Dimethyl ether), 메틸 에틸 에터(Methyl ethyl ether), 에틸 에터(Ethyl ether), 디에틸 에터(Diethyl ether), 메틸 아이소프로필 에터(Methyl isopropyl ether), 프로필 에틸 에터(Propyl ethyl ether), 아이소프로필 에터(Isopropyl ether), 뷰틸 메틸 에터(Butyl methyl ether), 에틸 아이소프로필 에터(Ethyl isopropyl ether), 메틸 터트-부틸 에터(Methyl tert-butyl ether), 에틸 터트-부틸 에터(Ethyl tert-butyl ether), 아이소프로필 터트-부틸 에터(Isopropyl tert-butyl ether), 펜틸 메틸 에터(Pentyl

methyl ether), 메틸 사이클로헥틸 에터(Methyl cyclohexyl ether) 등을 예시로 들 수 있다.

【0133】 보다 구체적으로는, 상기 사슬형 알킬 에터는 일 예로 비대칭 알킬 에터일 수 있고, 예를 들어 직쇄 알킬기와 분지쇄 알킬기를 모두 포함하는 비대칭 알킬 에터일 수 있다. 예를 들어 상기 세정액으로 알킬-터셔리 알킬 에터(alkyl-tertiary alkyl ether)계 용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 알킬-터셔리 알킬 에테르는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기(R)와 터셔리 알킬기(R')가 에테르 결합(R-O-R')으로 연결된 구조를 가지는 것을 의미한다. 이러한 계열의 용매는 일반적으로 낮은 반응성, 적절한 용해력, 우수한 휘발성 등의 특성을 나타내며, 황화물계 고체 전해질과의 반응성이 낮고, 세정 후 건조가 용이하다는 점에서 세정용으로 바람직하게 사용될 수 있다.

【0134】 상기 알킬-터셔리 알킬 에테르계 용매로는, 예를 들어 에틸 터셔리-부틸 에테르(Ethyl tert-butyl ether, ETBE), 메틸 터셔리-부틸 에테르(Methyl tert-butyl ether, MTBE), 이소프로필 터셔리-부틸 에테르(Isopropyl tert-butyl ether, IPTBE), n-프로필 터셔리-부틸 에테르(n-Propyl tert-butyl ether, n-PTBE) 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 에틸-터셔리 부틸 에테르(ETBE, Ethyl tertiary-butyl ether)를 사용하는 것이 가장 바람직할 수 있다. 한편, 전술한 세정액이 아닌 다른 세정액, 예를 들어 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate)를 사용한 경우, 황화물과의 화학적 부반응이 발생할 수 있다.

【0135】 상기 세정하는 단계에서 세정 방법은 구체적으로 제한되지 않으나, 예를 들어 상기 세정액에 회수된 코어 입자를 세정액에 진탕 및/또는 침지시킨 후 세정액을 제거하는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 세정 시간은 예를 들어 0.5 시간 내지 24 시간일 수 있으며, 필요시 2 회 이상 반복하여 세정이 이루어질 수 있다.

【0136】 위 단계를 통해 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자의 화학적 안정성을 유지시키면서, 동시에 코팅층에 손상을 유발하지 않고, 표면의 잔류 물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 점에서 매우 유리하다.

【0137】 세정 결과물을 건조하는 단계

【0138】 위 단계는 코어 입자를 회수하고 세정한 후 세정 결과물을 건조하는 과정이다. 세정 결과물은, 세정하는 과정에서 코어 입자 표면에 잔류하는 세정액 또는 수분을 제거하기 위하여 건조하는 단계를 거칠 수 있다.

【0139】 상기 건조 방법은 구체적으로 제한되지 않으나, 예를 들어 감압 건조, 열풍 건조, 자연 건조, 또는 진공 건조 등의 방법으로 수행될 수 있다.

【0140】 상기 건조는 100 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 일 구현예에 따른 표면 개질 방법은 코팅 공정, 세정 공정, 그리고 건조 공정 전반에 걸쳐서 비교적 상온 및 상압의 마일드한 조건에서 코팅을 진행할 수 있는 강점이 있다. 기존 건식 또는 습식 코팅법은 200 ℃ 이상의 고온 열처리가 필수적이며, 이 경우 비용이 증가할 뿐만 아니라, 황화물계 고체 전해질이 응집하게 되어 이온 전도도가 저

하될 수 있다. 그러나, 일 구현예에 따른 표면 개질 방법은 기존 건식 또는 습식 코팅 시 건조 온도보다 현저히 낮은 온도에서 수행함으로써, 비교적 경제적이고, 동시에 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도를 저하시키지 않고 오히려 개선시킬 수 있다. 상기 건조 온도는 예를 들어 95 °C 이하, 90 °C 이하, 85 °C 이하, 또는 80 °C 이하일 수 있고, 그 하한은 구체적으로 제한되지 않으나 10 °C 이상, 20 °C 이상, 30 °C 이상, 40 °C 이상, 50 °C 이상, 60 °C 이상, 70 °C 이상, 또는 75 °C 이상일 수 있다. 상기 건조 시간은 건조 온도에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들어 1 시간 내지 20 시간, 6 시간 내지 20 시간, 10 시간 내지 20 시간, 10 시간 내지 18 시간, 또는 10 시간 내지 14 시간 일 수 있다.

【0141】 표면 개질된 고체 전해질을 수득하는 단계

【0142】 위 단계에서는 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 수득한다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 전술한 것과 동일하게 설명될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0143】 이차 전지

【0144】 또 다른 구현예에서는 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 이차 전지는 예를 들어 리튬 이차 전지일 수 있다.

【0145】상기 이차 전지는 양극, 음극, 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 이차 전지는 고체 성분들로 이루어진 전고체 전지, 액체 전해질과 고체 전해질을 모두 사용하는 반고체 이차 전지, 또는 액체 전해질을 사용하는 이온 전지일 수 있다.

【0146】일 구현예에 따른 이차 전지는 각종 전자 기기에 적용될 수 있고 전기 자동차나 전력 저장 장치 등에도 적용 가능하다.

【0147】일 구현예에서는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 막을 포함하고, 상기 양극, 상기 음극, 및 상기 고체 전해질 막 중 적어도 하나가 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 것인 이차 전지를 제공한다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 이온 전도도가 높고 계면의 저항이 낮아 양극, 음극, 고체 전해질 막 어디에도 적용이 가능하고, 이차 전지의 전기 화학적 성능과 안전성을 향상시키는 데 기여할 수 있다. 이러한 이차 전지는 전고체 이차 전지로 표현될 수 있으나, 내부에 전해액 등의 액체 성분이 더 포함될 수도 있다.

【0148】고체 전해질 막

【0149】상기 고체 전해질 막은 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있으며, 이 경우 양극과 음극 사이에 위치하며 높은 이온 전도도를 구현하면서 전지 안전성을 확보하고 전지의 수명 특성 및 율 특성을 개선할 수 있다. 고체 전해질 막의 두께는 예를 들어 20 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 20 μm 내지

800 μm , 20 μm 내지 700 μm , 또는 200 μm 내지 600 μm 일 수 있다. 상기 전해질 막은 양극과 음극 사이에 위치하여 높은 이온 전도도를 구현하면서 전지 안전성을 확보하고 전지의 수명 특성, 율 특성을 개선할 수 있다.

【0150】 고체 전해질 막은 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 이외에 다른 종류의 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 및/또는 고분자 고체 전해질 등을 더 포함할 수 있다.

【0151】 다른 종류의 황화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X는 할로젠 원소), $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{Sn}$ (m, n은 양의 수, Z는 Ge, Zn 또는 Ga), $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_p\text{MO}_q$ (p, q는 양의 수, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga, 또는 In), $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 2$), 및 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 2$), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0152】 상기 산화물계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ (LTAP)($0 \leq x \leq 4$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), HfO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , Na_2O , MgO , NiO , CaO , BaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬타이타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란타넘타이타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), Li_2O , LiAlO_2 , $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 세라믹스,

가넷형 세라믹스 $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Te}, \text{Nb}$, 또는 Zr 이고, x 는 1 내지 10의 정수임), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0153】 상기 할라이드계 고체 전해질은 주성분으로 할로젠 원소를 함유하는 것으로서, 고체 전해질을 구성하는 모든 원소에 대한 할로젠 원소의 비율이 50 몰% 이상, 70 몰% 이상, 90 몰% 이상, 또는 100몰%인 것을 의미할 수 있다. 일 예로 상기 할라이드계 고체 전해질은 황 원소를 함유하지 않는 것일 수 있다.

【0154】 상기 할라이드계 고체 전해질은 리튬 원소, 리튬 이외의 금속 원소, 및 할로젠 원소를 함유할 수 있다. 리튬 이외의 금속 원소는 예를 들어 Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Sc, Sn, Ta, Ti, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합일 수 있다. 할로젠 원소는 F, Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있고, 일 예로 Cl, Br 또는 이들의 조합일 수 있다. 할라이드계 고체 전해질은 예를 들어 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{X}_6$ (M 은 Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Sc, Sn, Ta, Ti, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, X 는 F, Cl, Br, I 또는 이들의 조합이고, $2 \leq a \leq 3$)으로 표시될 수 있다. 할라이드계 고체 전해질은 예컨대 Li_2ZrCl_6 , $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_{2.5}\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, $\text{Li}_2\text{In}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$, Li_3YBr_6 , Li_3YCl_6 , $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$, Li_3YbCl_6 , $\text{Li}_{2.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Cl}_6$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

【0155】 상기 하이드라이드 복합체는 예를 들어 금속 양이온(M)과 $\text{M}'\text{H}_n$ 형태의 복합 음이온(complex-anion)으로 이루어진 것($\text{MM}'\text{H}_n$)일 수 있다. 상기 금속 양이온(M)은 예를 들어 Li, Na, K, Mg, Sc, Cu, Zn, Zr, 또는 Hf일 수 있고, 상기

복합 음이온은 $[BH_4]^-$, $[NH_2]^-$, $[AlH_4]^-$, $[NH]^{2-}$, $[AlH_6]^{3-}$, 또는 $[NiH_4]^{4-}$ 일 수 있다.

하이드라이드 복합체는 문헌 “M. Matsuo, S.-i. Orimo, Adv. Energy Mater. 2011, 1, 161” 을 참고할 수 있다.

【0156】 상기 고분자 고체 전해질은 예를 들어 리튬염과 고분자의 혼합물을 포함하거나 또는 이온전도성 작용기를 가지는 고분자를 포함할 수 있다. 고분자

고체 전해질은 예를 들어 25 °C 및 1 atm에서 고체 상태인 고분자 전해질일 수 있다. 고분자 고체 전해질은 예를 들어 액체를 포함하지 않을 수 있다. 고분자

고체 전해질이 고분자를 포함하며, 상기 고분자는 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVDF-HFP), 폴리(스티렌-b-에틸렌옥사이드) 블록 공중합체(PS-PEO), 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌), 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌옥사이드-스티렌) 블록 공중합체, 폴리스티렌술포네이트(PSS), 폴리플루오린화비닐(PVF, Polyvinyl Fluoride), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, poly(methylmethacrylate), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 폴리피롤(PPY), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 나피온(Nafion), 아퀴비온 (Aquivion), 플레미온 (Flemion), 고어 (Gore), 에이씨플렉스 (Aciplex), 모간 에이디피(Morgane ADP), 설포네이티드 폴리(에테르에테르케톤)(sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK), 설포네이티드 폴리(아릴렌에테르케톤케톤)(sulfonated poly(arylene ether ketone ketone sulfone), SPAEKKS), 설포네이

티드 폴리(아릴에테르케톤)(sulfonated poly(aryl ether ketone, SPAEK), 폴리[비스(벤즈이마다조벤즈이소퀴놀리논)](poly[bis(benzimidazobenzisoquinolinones)], SPBIBI), 폴리스티렌 설푸네이트(Poly(styrene sulfonate), PSS), 리튬 9,10-디페닐아틀라센-2-설푸네이트(lithium 9,10-diphenylanthracene-2-sulfonate, DPASLi⁺) 또는 이들의 조합일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고분자 전해질에 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 리튬염은 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 리튬염은 예를 들어, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(x 및 y는 각각 1 내지 20), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다. 고분자 고체전해질에 포함되는 고분자는 예를 들어 반복단위를 10 개 이상, 20 개 이상, 50 개 이상 또는 100 개 이상 포함하는 화합물일 수 있다. 고분자 고체전해질에 포함되는 고분자의 중량평균분자량은 예를 들어 1000 Dalton 이상, 10,000 Dalton 이상, 100,000 Dalton 이상 또는 1,000,000 Dalton 이상일 수 있다.

【0157】 양극

【0158】 양극은 집전체 및 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함할 수 있고, 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하며 선택적으로 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 양극 활물질층은 선택적으로 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다. 또한, 양극 활물질층은 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 이외에 다른 종류의 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체

전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 및/또는 고분자 고체 전해질 등을 더 포함할 수 있다. 다른 종류의 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 및 고분자 고체 전해질의 내용은 고체 전해질 막에서 설명한 것과 동일하게 설명될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0159】 양극 활물질은 이차 전지에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 적용 가능하다. 예를 들어 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물일 수 있고, 예컨대 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.

【0160】 양극 활물질은 예를 들어 리튬 니켈계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬인산철계 화합물, 코발트-프리 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 일 예로 리튬니켈산화물(LNO), 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬니켈망간산화물(NM), 리튬망간산화물(LMO), 리튬인산철산화물(LFP), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0161】 양극 활물질은 양극 활물질 층 100 중량%를 기준으로 55 중량% 내지 99.5 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 65 중량% 내지 99 중량%, 또는 75 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다.

【0162】 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 활물질 총 100 중량%에서 바인더의 함량은 대략 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

【0163】 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 양극 활물질 총 100 중량%에서 도전재의 함량은 0 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 2 중량% 등일 수 있다.

【0164】 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 양극 활물질 총 100 중량%를 기준으로, 0.1 중량% 내지 45 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 35 중량%, 5 중량% 내지 30 중량%, 8 중량% 내지 25 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

【0165】 음극

【0166】 음극은 탄소계, 실리콘계 등의 각종 음극 활물질을 포함하는 일반적인 음극일 수 있고, 또는 리튬 금속 등의 금속으로 이루어진 음극일 수도 있으며, 초기에는 음극 활물질이 존재하지 않다가 충전시 리튬 금속 등이 석출되어 음극 활물질의 역할을 하는 석출형 음극일 수도 있다. 상기 음극은 선택적으로 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 내용은 전술한 것과 동일하게 설명될 수 있으므로, 이하에서 생략한다.

【0167】 일 예로 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있으며, 선택적으로 전술한 복합 전해질을 포함할 수 있다.

【0168】 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

【0169】 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질은 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 결정질 탄소의 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 탄소계 음극 활물질은 무정형, 판상형, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형일 수 있다.

【0170】상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

【0171】상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), 실리콘 합금 등이 있으며, Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , 주석 합금 등을 들 수 있고, 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 일 예로 음극 활물질은 실리콘과 탄소의 복합체를 포함할 수도 있다.

【0172】바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0173】비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

【0174】수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무,

및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

【0175】 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 일종의 증점제로서 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.

【0176】 도전재는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질일 수 있으며, 또는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질일 수도 있고, 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

【0177】 일 구현예에서는 양극, 음극, 및 고체-액체 복합 전해질을 포함하고, 상기 고체-액체 복합 전해질은 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하며, 상기 고체 전해질은 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하고, 상기 액체 전해질은 리튬 염 및 유기 용매를 포함하는, 이차 전지를 제공한다. 이러한 이차 전지는 반고체 이차 전지로 표현될 수 있고, 반고체 리튬 이차 전지일 수 있다.

【0178】상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 계면의 안정성이 높고 상용되는 액체 전해질과의 반응성이 낮고 혼화성이 높으며, 예를 들어 상용 액체 전해질에 접촉하기 전 대비 접촉후의 이온 전도도 변화율이 110% 이상일 수 있다. 따라서 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 상기 고체-액체 복합 전해질에 적용되어 액체 전해질과 복합화되기에 매우 적절하고, 복합 전해질의 이온 전도도를 더욱 개선하여 반고체 이차 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

【0179】상기 고체-액체 복합 전해질은 양극과 음극 사이에 막의 형태로 위치할 수 있고, 예를 들어 양극과 음극 사이에 고체 전해질 막이 위치하고 양극, 음극, 및 고체 전해질 막 중 적어도 일부분에 액체 전해질이 위치할 수 있다. 예를 들어 고체 전해질 막 내에서 고체 전해질 입자들 사이의 공극에 액체 전해질이 위치할 수 있고, 추가적으로 액체 전해질이 양극 및/또는 음극 내에 더 분포하고 있을 수 있다.

【0180】전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 상기 고체-액체 복합 전해질뿐만 아니라 양극 및 음극에도 포함될 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 양극, 음극, 및 복합 전해질 중 어느 위치에서도 계면 저항을 증가시키지 않으면서 리튬 이온 전도도를 높일 수 있다.

【0181】상기 고체-액체 복합 전해질에서 고체 전해질은 전술한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 이외에 다른 종류의 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 및/또는 고분자 고체 전해질 등을 더 포함할 수 있다. 다른 종류의 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체

전해질, 할라이드계 고체 전해질, 하이드라이드 복합체, 및 고분자 고체 전해질의 내용은 고체 전해질 막에서 설명한 것과 동일하게 설명될 수 있으므로 이하에서 생략한다.

【0182】 상기 고체-액체 복합 전해질에서 액체 전해질은 리튬염 및 유기 용매를 포함할 수 있다.

【0183】 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로, 일반 이차 전지에 사용되는 비수성 유기 용매라면 제한 없이 적용될 수 있다. 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 상용되는 전해액의 유기 용매들과의 반응성이 낮아, 혼용되어 사용되더라도 이온 전도도가 저하되지 않고, 고체 전해질과 액체 전해질의 시너지 효과를 발휘하여 전지의 전기화학적 성능을 더욱 개선할 수 있다.

【0184】 상기 전해액의 유기 용매는 예를 들어 극성 유기 용매일 수 있으며, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 극성 유기 용매와도 반응성이 낮아, 이와 복합화되더라도 부반응을 일으키지 않고 높은 이온 전도도 및 이온 전도도 유지를 나타낼 수 있다.

【0185】 상기 유기 용매는 예를 들어 카보네이트계, 에스터계, 에터계, 케톤계, 또는 알코올계 용매, 비양자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.

【0186】 상기 카보네이트계 용매로는 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 다이프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸

프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등이 사용될 수 있다.

【0187】 에스터계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 발레로락톤(valerolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

【0188】 에터계 용매로는 다이부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 다이글라이ม์, 다이메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 케톤계 용매로는 사이클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 알코올계 용매로는 에틸알코올, 아이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향 환, 또는 에터기를 포함할 수 있다) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔란, 1,4-다이옥솔란 등의 다이옥솔란류; 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

【0189】 상기 리튬염은 유기 용매 내에서 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있으며, 그 종류는 특별히 제한되지 않는다. 상기 리튬염은 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiPO_2F_2 , LiCl , LiI , 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(LiTFSI), 리튬 다이플루오로비스(옥살레이토)포스페이

트(LiDFBOP), 리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(LiBOB), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

【0190】 상기 복합 전해질에서 전해액은 리튬염과 유기 용매 이외 다른 첨가제들을 더 포함할 수 있으며, 일반 이차 전지에 사용되는 첨가제라면 제한없이 적용 가능하므로 자세한 설명은 생략한다.

【0191】 상기 반고체 이차 전지와 관련된 구현예에서 양극과 음극에 대한 내용은 앞서 설명한 바와 실질적으로 동일하므로 자세한 설명은 생략한다.

【0192】 일 구현예에서는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해액을 포함하고, 상기 양극, 상기 음극, 및 상기 분리막 중 적어도 하나는 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 이러한 이차 전지는 이온 전지, 혹은 리튬 이온 전지로 표현될 수 있으며, 전지 내에 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질이 포함되므로 반고체 이차 전지로 이해될 수도 있다.

【0193】 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 상용되는 전해액과의 혼화성이 높기 때문에 이와 같이 전해액이 사용되는 이온 전지에 적용될 수 있다는 장점이 있으며, 이온 전지의 안전성을 향상시키면서 전기화학적 성능을 전반적으로 개선할 수 있다.

【0194】 상기 이온 전지와 관련된 구현예에서 양극과 음극에 대한 내용은 앞서 설명한 바와 실질적으로 동일하므로 자세한 설명은 생략한다.

【0195】 상기 분리막은 양극과 음극이 서로 맞닿지 않도록 분리하는 역할을 할 수 있다. 상기 분리막은 단층 형태이거나 2층 이상의 다층 구조일 수 있다.

【0196】 상기 세퍼레이터는 다공성 기재, 그리고 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하는 유기물, 무기물 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.

【0197】 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에터케톤, 폴리아릴에터케톤, 폴리에터이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌에서 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.

【0199】 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예시일 뿐이며, 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

【0200】 실시예 1

【0201】 아지로드ایت형 황화물계 고체 전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)을 함유하는 코어 입자 150 mg을 준비하고, 금속염으로서 LiFSI , 그리고 유기 용매로서 프로필렌 카보

네이트와 플루오로에틸렌 카보네이트의 97:3 부피비의 혼합 용매를 포함하는 몰랄 농도 5.5 mol/kg(5.5m)의 코팅액 40 μ l를 준비하여, 상기 코팅액에 상기 코어 입자를 72시간 동안 침지시켰다.

【0202】 이후, 코팅액에 침지된 코어 입자를 회수하여 이를 세정액으로서 Ethyl tert-butyl ether 5 mL에 투입하여 12시간 동안 세정을 진행하였고, 이를 총 5회 반복하였다.

【0203】 이후, 세정 결과물을 80 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조시켜 건조물을 수득하였으며, 이 때의 건조물은 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 위치하는 코팅층이 형성된 표면 개질된 황화물계 고체 전해질이었다.

【0204】 비교예 1

【0205】 표면 개질 과정을 거치지 않고, 실시예 1에서 사용한 아지로다이트형 황화물계 고체 전해질(Li₆PS₅Cl) 자체를 사용하였다.

【0206】 비교예 2

【0207】 코팅액으로서 몰랄농도가 1 mol/kg (1 m)인 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.

【0208】 평가예 1: XPS 분석

【0209】 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질과, 비교예 1 및 2의 고체 전해질의 표면에 대해 XPS 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 1 및

표 1에 나타냈다. XPS 분석은 Thermo Fisher Scientific의 ESCALAB 250Xi 장비를 사용하였으며, 분석 조건은 다음과 같다.

【0210】 - X-ray: Al Ka 1486.6 eV

【0211】 - Charge neutralization: Low energy ion & electron

【0212】 - Ar+ Gun: 4000 eV

【0213】 - Ar+ Monatomic Gun

【0214】 【표 1】

	비교예 1	비교예 2	실시예 1
F 1s 피크 면적	0	4220	37,730
N 1s 피크 면적	0	0	7,309
C 1s 면적 (C-C 제외)	11,463	29,381	21,407
R ₁	0	0.144	2.104
R ₂	0	0.126	0.678

【0215】 도 1을 참고하면, 두번째 열의 F 1s 스펙트럼에서, 실시예 1은 비교예 1과 달리 C-F, SO_x-F, 및 LiF의 피크가 나타났고 이에 따라 실시예 1의 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 표면에 F를 함유하는 무기물, 혹은 F를 함유하는 유기 성분이 도입되었다는 것을 알 수 있다. 또한 실시예 1은 비교예 2와 달리 LiF의 피크 면적이 훨씬 넓어졌으며, C-F, 및 SO_x-F 피크가 새로 형성되었고, 이에 따라 실시예 1의 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 비교예 2에 비하여 표면에 F를 함유하는 무기물이 더욱 많은 함량으로 도입되었고 F 및 C를 함유하는 유기성분도 형성되었음을 알 수 있다.

【0216】 도 1에서 세번째 열의 N 1s 스펙트럼을 살펴보면, 실시예 1은 비교예 1 및 2와 달리 Li₃N 및 S-N-S의 피크가 나타났다는 것을 확인할 수 있다.

【0217】 도 1의 네번째 열인 C 1s 스펙트럼에서, 실시예 1은 비교예 1과 달리 O=CH₂- 피크가 더 나타난 것을 확인할 수 있다.

【0218】 상기 표 1에서, F 1s 피크 면적은 XPS 분석에서 F 1s 스펙트럼에 나타난 모든 피크들의 적분값의 합을 의미할 수 있고 예를 들어 C-F, SO_x-F, 및 LiF 피크의 면적의 합을 의미할 수 있다. N 1s 피크 면적은 XPS 분석에서 N 1s 스펙트럼에 나타난 모든 피크들의 적분값의 합을 의미할 수 있고 예를 들어 Li₃N 및 S-N-S의 피크 면적의 합을 의미할 수 있다. C 1s 피크 면적은 XPS 분석에서 C 1s 스펙트럼에 나타난 피크 중 C-C 피크를 제외한 나머지 피크들의 적분값의 합일 수 있으며 예를 들어 O=C-O, 및 O=CH₂- 피크의 면적 합을 의미할 수 있다.

【0219】 표 1을 참고하면, 실시예 1의 R₁은 1 이상의 범위를 만족하는 반면, 비교예 1 및 2의 R₁은 1 이상의 범위를 만족하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 실시예 1의 R₂는 0.5 이상의 범위를 만족하는데, 비교예 1 및 2의 R₂는 0.5 이상의 범위를 만족하지 못하는 것을 확인할 수 있다.

【0221】 평가예 2: 코팅층에 대한 cryo-TEM 분석

【0222】 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면을 cryo-TEM으로 촬영하여 도 2에 나타냈다. 또한 비교예 2의 고체 전해질의 단면을

cryo-TEM으로 촬영하여 도 3에 나타냈다.

【0223】 도 2와 도 3을 참고하면, 도 2의 실시예는 코팅층의 두께가 17.2 nm 수준으로 나타나 30 nm 이하, 혹은 20 nm 이하 수준의 두께로 코팅층이 형성되었음을 알 수 있고 도면상으로도 매우 균일한 두께의 코팅층이 양호하게 형성되었다는 것을 알 수 있다. 반면 도 3의 비교예 2의 경우에는 46 nm 수준으로 실시예 1보다 더욱 두꺼운 층이 형성되었다는 것을 알 수 있다.

【0224】 또한 하나의 고체 전해질 입자의 단면을 기준으로, 실시예 1의 코팅층 두께의 최대와 최소의 차이는 약 6.25 nm로 계산되었고, 비교예 2의 코팅층 두께의 최대와 최소의 차이는 약 13.05 nm로 계산되었다. 이를 통해 실시예 1의 코팅층은 두께가 얇으면서 두께 편차가 작아 균일한 두께로 형성되었음을 알 수 있다.

【0225】 이어서, 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질과 비교예 2의 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 촬영한 이미지에서 여러 지점의 코팅층의 두께를 측정하여 이들의 원 데이터(Raw data), 중심값(Average), 25% 내지 75% 레인지를 도 4에 나타냈다. 도 4에서, 원 데이터는 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM 이미지의 코팅층과, 그리고 비교예 1의 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM 이미지의 코팅층을 여러 지점에서 측정한 두께 값을 의미한다.

【0226】 도 4에서, 중심값은 원 데이터 각각을 두개의 크기 순으로 정렬하였을 때의 중심값을 의미하고, 25% 내지 75% 레인지는 원 데이터들을 두개의 크기 순으로 정렬하고, 전체 데이터를 네 개의 동일한 부분으로 나누었을 때 최하위 부분과 최상위 부분을 제외한 부분, 즉 하위 25%와 상위 25%를 제외한 부분으로, 하위 25% 내지 75%에 해당하는 부분을 의미한다. 상위 25%를 제외한 하위 75%에 해당하는 제3 사분위수(Q3)에서 하위 25%에 해당하는 제1 사분위수(Q1)을 뺀 값을 IQR로 정의할 수 있다. IQR은 코팅층의 두께의 균일성을 반영하는 지표로 활용되고, IQR 값이 작을수록, 즉 25% 내지 75% 레인지의 폭이 작을수록 중심값 근처에 원 데이터가 밀집되어 있음을 의미하여 코팅층이 비교적 균일하게 형성된 것을 나타낸다.

【0227】 도 4를 참조하면, 비교예 2의 고체 전해질의 코팅층의 두께의 중심값(Average)은 46.12nm인 반면, 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 코팅층의 두께의 중심값은 17.21nm으로 코팅층이 얇게 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4에서 25% 내지 75% 레인지 폭이 비교예 2의 경우 약 42nm 내지 약 50nm 정도로 큰 반면, 실시예 1의 경우 약 16nm 내지 약 18nm 정도로 그 폭이 비교예 2 대비 현저히 작은 것을 통해 실시예 1의 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 코팅층이 비교예 2의 고체 전해질의 코팅층보다 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.

【0229】 평가예 3: 다양한 액체 전해질과의 화학적 반응성 평가

【0230】 실시예 1에서 제조한 표면 개질된 황화물계 고체 전해질과 비교예 1

에서 사용한 황화물계 고체 전해질을 각각 150 mg을 준비하고 370 MPa로 1분간 가압한 후 74 MPa에서 12시간 동안 안정화시켜 펠렛을 제조하였다.

【0231】 상용 전해질을 포함한 여러가지 액체 전해질을 준비하였다: 1) 1 M LiPF_6 in EC/EMC (3/7, v/v), 2) 1 M LiFSI in DME/TTE (22/78, v/v).

【0232】 상기 액체 전해질을 25°C에서 상기 실시예 1의 펠렛과 상기 비교예 1의 펠렛의 양면에 각각 20 μl 씩 떨어트려 1시간씩 함침시키고, 이후 총 72시간 동안 25°C에서 방치한 후, 고체 전해질의 이온 전도도 및 그 변화율을 측정하였다. 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 황화물계 고체 전해질에 대한, 상기 액체 전해질 접촉 전의 이온 전도도 대비 접촉 후의 이온 전도도의 변화율을 나타낸 그래프이다.

【0233】 상기 고체 전해질의 이온 전도도는 전기화학 임피던스 분광 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) 방법으로 측정하였고, 진폭 약 10mV, 주파수(frequency) 7 MHz 내지 100 mHz, 아르곤 분위기, 및 25°C 조건으로 분석하였다. 도 5에서, 표준화된(Normalized) 이온 전도도는 액체 전해질 함침 전 고체 전해질 펠렛의 이온전도도에 대한 액체 전해질 함침 후 이온전도도의 비율을 의미한다.

【0234】 도 5를 참고하면, 1)번 액체 전해질과 2)번 액체 전해질 각각에서 액체 전해질 접촉 전 대비 접촉 후의 이온 전도도 변화율이 비교예 1에 비하여 실시예 1이 더욱 개선된다는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 일 구현예에 따라 표면 개질된 고체 전해질은 액체 전해질 간의 화학적 안정성이 유의미하게 개선된다는

점을 확인할 수 있다.

【0235】 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및

상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF, 및 Li₃N, 그리고 유기물로서 Li₂CO₃를 함유하는 코팅층을 포함하는,

표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 2】

제1항에서,

상기 유기물은 -CO-, -O=C-O-, -OCH₂-, -CH₂-, -C-Li, C-F, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 3】

제1항에서,

상기 유기물은 리튬 알콕사이드(LiOR, 여기서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다), 리튬 아세테이트 (CH₃COOLi), 리튬 포름에이트(HCOOLi), 리튬 옥살레이트 (Li₂C₂O₄), 리튬 알콕시카르복실레이트(ROCO₂Li, 여기서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다), 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 4】

제1항에서,

상기 코팅층은 SO_x-F(2≤x≤3), S-N-S, N-SO_x(2≤x≤4), 또는 이들의 조합의

결합구조를 포함하는 화합물을 더 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 5】

제1항에서,

상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 아래 식 1로 계산되는 유기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비 (R_1)는 1 이상인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질:

[식 1]

$$R_1 = (\text{LiF, Li}_3\text{N, 및 N-SO}_x\text{의 피크 면적})/(\text{C-C를 제외한 C 1s 피크 면적}).$$

【청구항 6】

제1항에서,

상기 표면 개질된 고체 전해질의 표면에 대한 XPS 분석에서 아래 식 2로 계산되는 유기 성분과 무기 성분의 피크 면적에 대한 무기 성분의 피크 면적의 비 (R_2)는 0.5 이상인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질:

[식 2]

$$R_2 = (\text{LiF, Li}_3\text{N, 및 N-SO}_x\text{의 피크 면적})/(\text{LiF, Li}_3\text{N, N-SO}_x, \text{ 및 C-C를 제외한 C 1s 피크 면적})$$

【청구항 7】

제1항에서,

엑스선 광전자 분광(XPS) 분석에 의해 측정된 상기 표면 개질된 황화물계 고

체 전해질의 표면에서 원소 전체 100at%에 대한 불소(F)의 함량은 8 at% 이상이고, 질소(N)의 함량은 3 at% 이상인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 8】

제1항에서,

상기 코팅층은 상기 코어 입자의 표면 전체를 감싸는 셸 형태인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 9】

제1항에서,

상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 상기 코팅층의 두께는 100 nm 이하인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 10】

제1항에서,

상기 하나의 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 상기 코팅층의 최고 두께와 최소 두께의 차이는 10 nm 이하인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 11】

제1항에서,

상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질의 단면에 대한 cryo-TEM으로 측정한 코팅층의 IQR은 5 nm 이하인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 12】

제1항에서,

상기 코팅층은 사슬형 알킬 에터를 더 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 13】

제12항에서,

상기 사슬형 알킬 에터는 디메틸 에터(Dimethyl ether), 메틸 에틸 에터(Methyl ethyl ether), 에틸 에터(Ethyl ether), 디에틸 에터(Diethyl ether), 메틸 아이소프로필 에터(Methyl isopropyl ether), 프로필 에틸 에터(Propyl ethyl ether), 아이소프로필 에터(Isopropyl ether), 뷰틸 메틸 에터(Butyl methyl ether), 에틸 아이소프로필 에터(Ethyl isopropyl ether), 메틸 터트-부틸 에터(Methyl tert-butyl ether), 에틸 터트-부틸 에터(Ethyl tert-butyl ether), 아이소프로필 터트-부틸 에터(Isopropyl tert-butyl ether), 펜틸 메틸 에터(Pentyl methyl ether), 메틸 사이클로헥틸 에터(Methyl cyclohexyl ether), 또는 이들의 조합을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 14】

제12항에서,

상기 사슬형 알킬 에터의 함량은 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질 100 중량%를 기준으로 0.001 중량% 내지 0.1 중량%인 표면 개질된 황화물계 고체

전해질.

【청구항 15】

제1항에서,

상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 건조된 분말 형태인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 16】

제1항에서,

상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 유기 용매에 접촉하기 전 이온 전도도에 대한 접촉한 후의 이온 전도도의 비율이 110% 이상인 표면 개질된 황화물계 고체 전해질.

【청구항 17】

황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계,

상기 코팅액을 제거하고 수득물을 세정하는 단계,

세정 결과물을 건조하는 단계, 및

황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 포함하는 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 수득하는 단계를 포함하는,

황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 18】

제17항에서,

상기 코팅액은 금속염과 유기 용매를 포함하며, 상기 코팅액은 (i) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 비한정 유기 용매의 조합, 또는 (ii) 비한정 금속염과 불소화 유기 용매의 조합, 또는 (iii) Cl^- , CH_3COO^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , OTf^- , 및 FSI^- 중 하나 이상의 음이온을 포함하는 금속염과 불소화 유기 용매의 조합을 포함하는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 19】

제18항에서,

상기 불소화 유기 용매는 불소화 에터, 불소화 포스페이트, 불소화 카보네이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 20】

제18항에서,

상기 코팅액의 농도는 2.5 m 내지 20 m인 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 21】

제18항에서,

상기 비한정 금속염은 LiFSI 를 포함하는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질

방법.

【청구항 22】

제17항에서,

상기 코어 입자를 코팅액에 침지하는 단계는 0.5 시간 내지 72 시간 동안 15℃ 내지 30℃의 온도 및 95 kPa 내지 105 kPa의 압력압에서 진행되는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 23】

제17항에서,

상기 세정하는 단계에서 세정액은 사슬형 알킬 에터를 포함하는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 24】

제23항에서,

상기 사슬형 알킬 에터는 디메틸 에터(Dimethyl ether), 메틸 에틸 에터(Methyl ethyl ether), 에틸 에터(Ethyl ether), 디에틸 에터(Diethyl ether), 메틸 아이소프로필 에터(Methyl isopropyl ether), 프로필 에틸 에터(Propyl ethyl ether), 아이소프로필 에터(Isopropyl ether), 뷰틸 메틸 에터(Butyl methyl ether), 에틸 아이소프로필 에터(Ethyl isopropyl ether), 메틸 터트-부틸 에터(Methyl tert-butyl ether), 에틸 터트-부틸 에터(Ethyl tert-butyl ether), 아이소프로필 터트-부틸 에터(Isopropyl tert-butyl ether), 펜틸 메틸 에터(Pentyl

methyl ether), 메틸 사이클로헥틸 에터(Methyl cyclohexyl ether), 또는 이들의 조합을 포함하는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 25】

제17항에서,

상기 건조하는 단계는 100℃ 이하의 온도로 1 시간 내지 20 시간 동안 진행되는 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법.

【청구항 26】

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 이차 전지.

【청구항 27】

제26항에서,

상기 이차 전지는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 고체 전해질 막을 포함하고,

상기 양극, 상기 음극, 및 상기 고체 전해질 막 중 적어도 하나는 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 것인 이차 전지.

【청구항 28】

제26항에서,

상기 이차 전지는 양극, 음극, 및 고체-액체 복합 전해질을 포함하고,

상기 고체-액체 복합 전해질은 고체 전해질 및 액체 전해질을 포함하며,

상기 고체 전해질은 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하고,

상기 액체 전해질은 리튬염 및 유기 용매를 포함하는, 이차 전지.

【청구항 29】

제26항에서,

상기 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막, 및 전해액을 포함하고,

상기 양극, 상기 음극, 및 상기 분리막 중 적어도 하나는 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질을 포함하는 이차 전지.

【요약서】**【요약】**

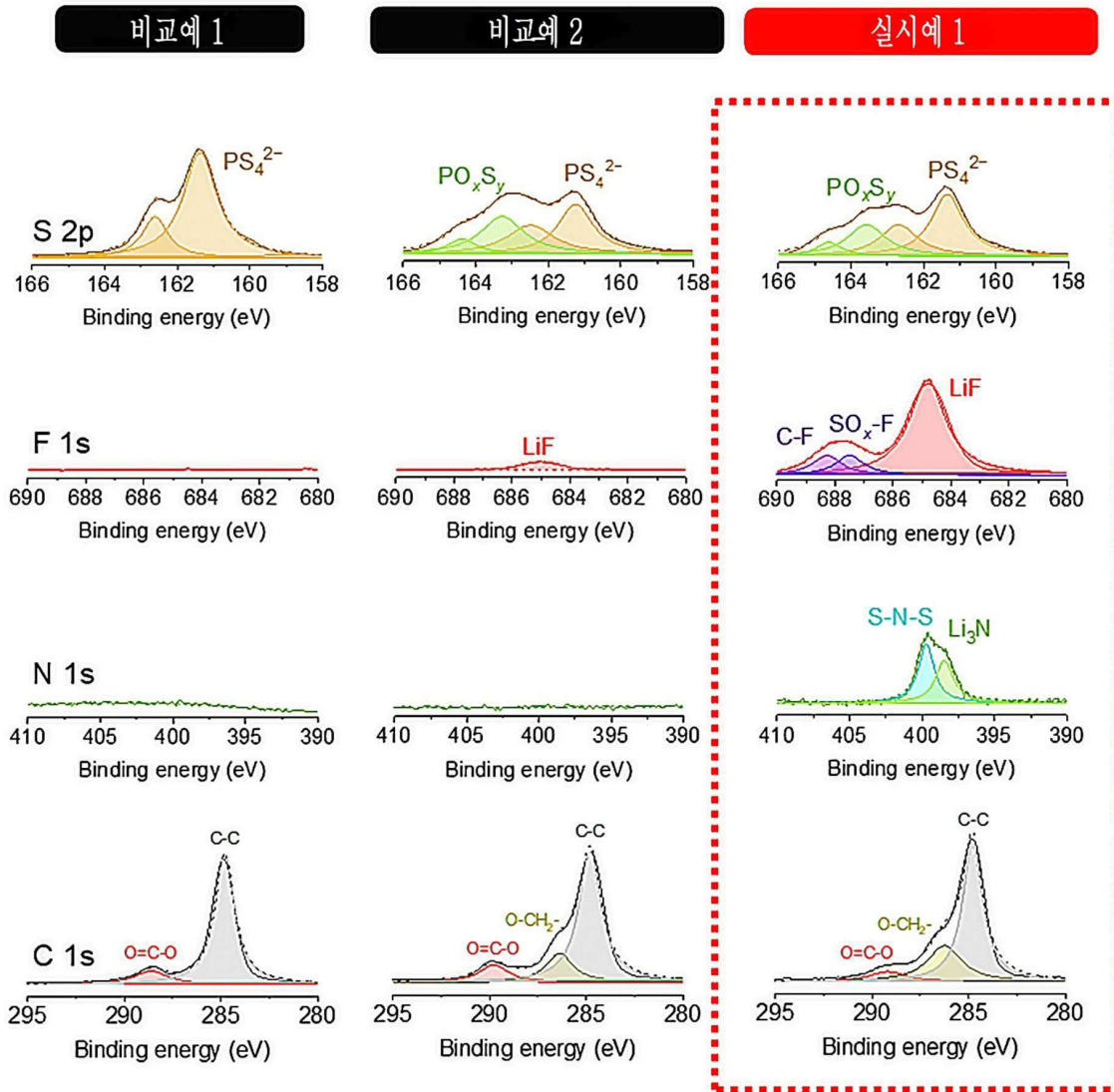
표면 개질된 황화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질의 표면 개질 방법, 및 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 표면 개질된 황화물계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질을 함유하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 위치하고 무기물로서 LiF , 및 Li_3N , 그리고 유기물로서 Li_2CO_3 를 함유하는 코팅층을 포함한다.

【대표도】

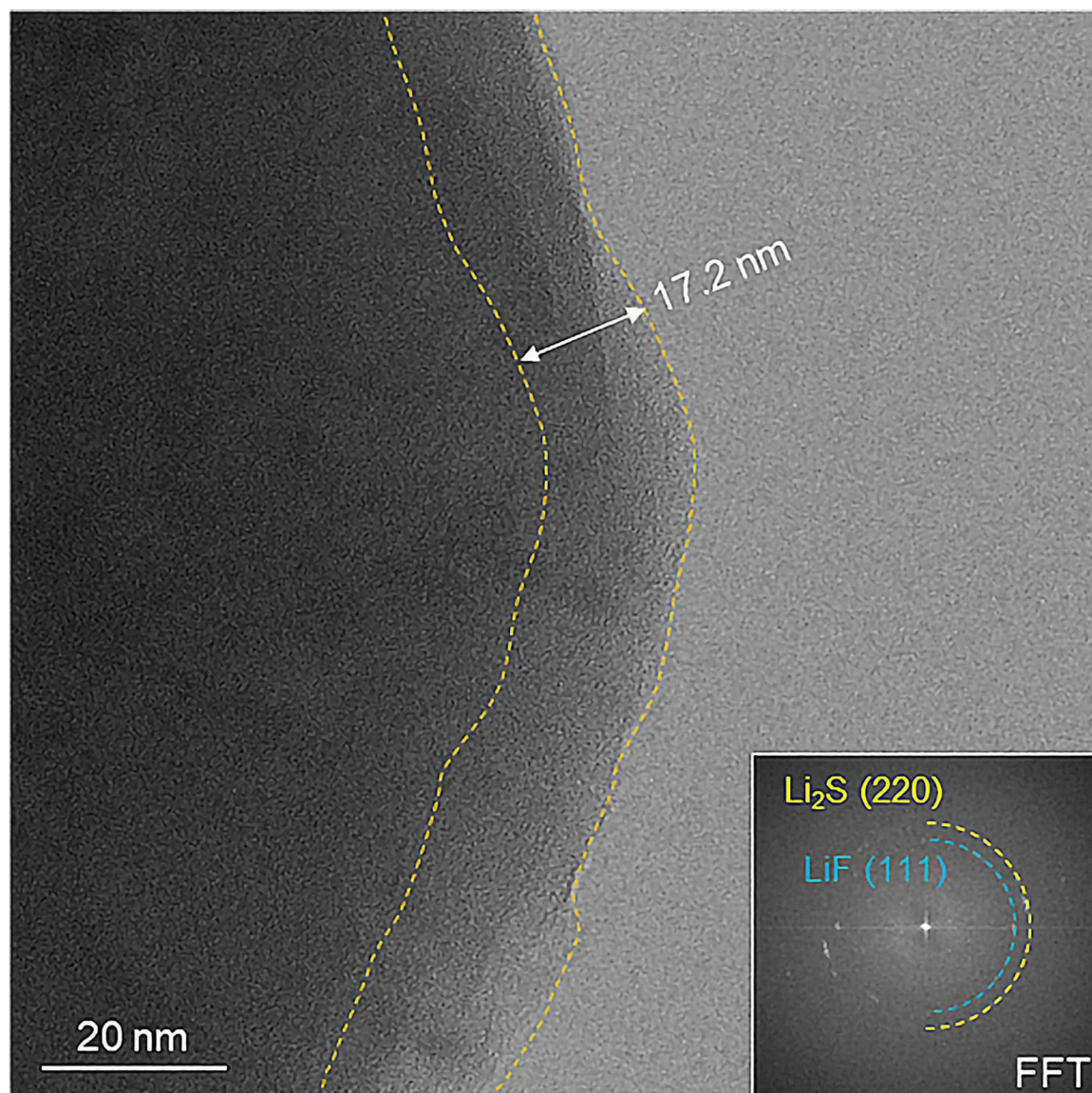
도 1

【도면】

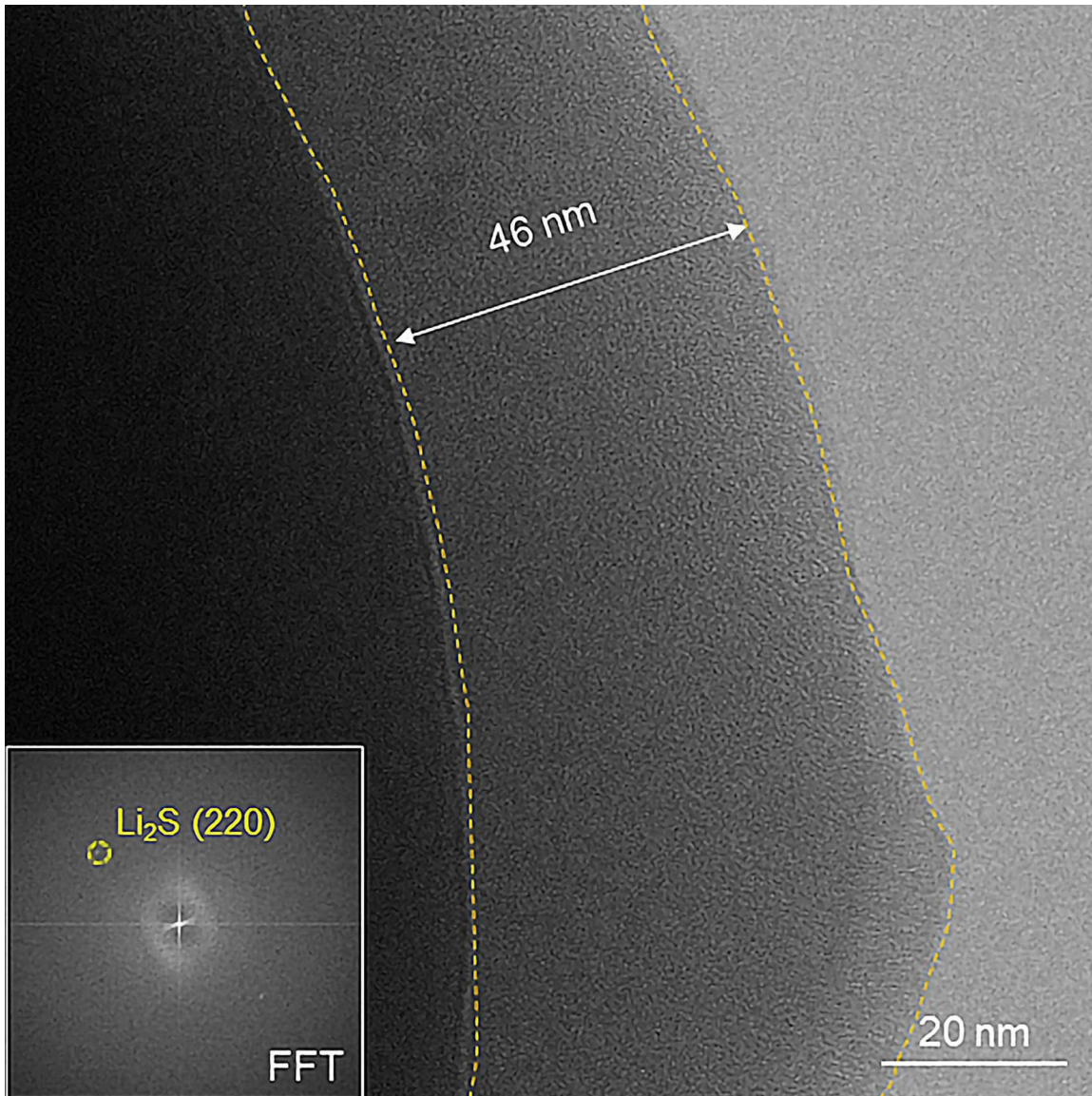
【도 1】



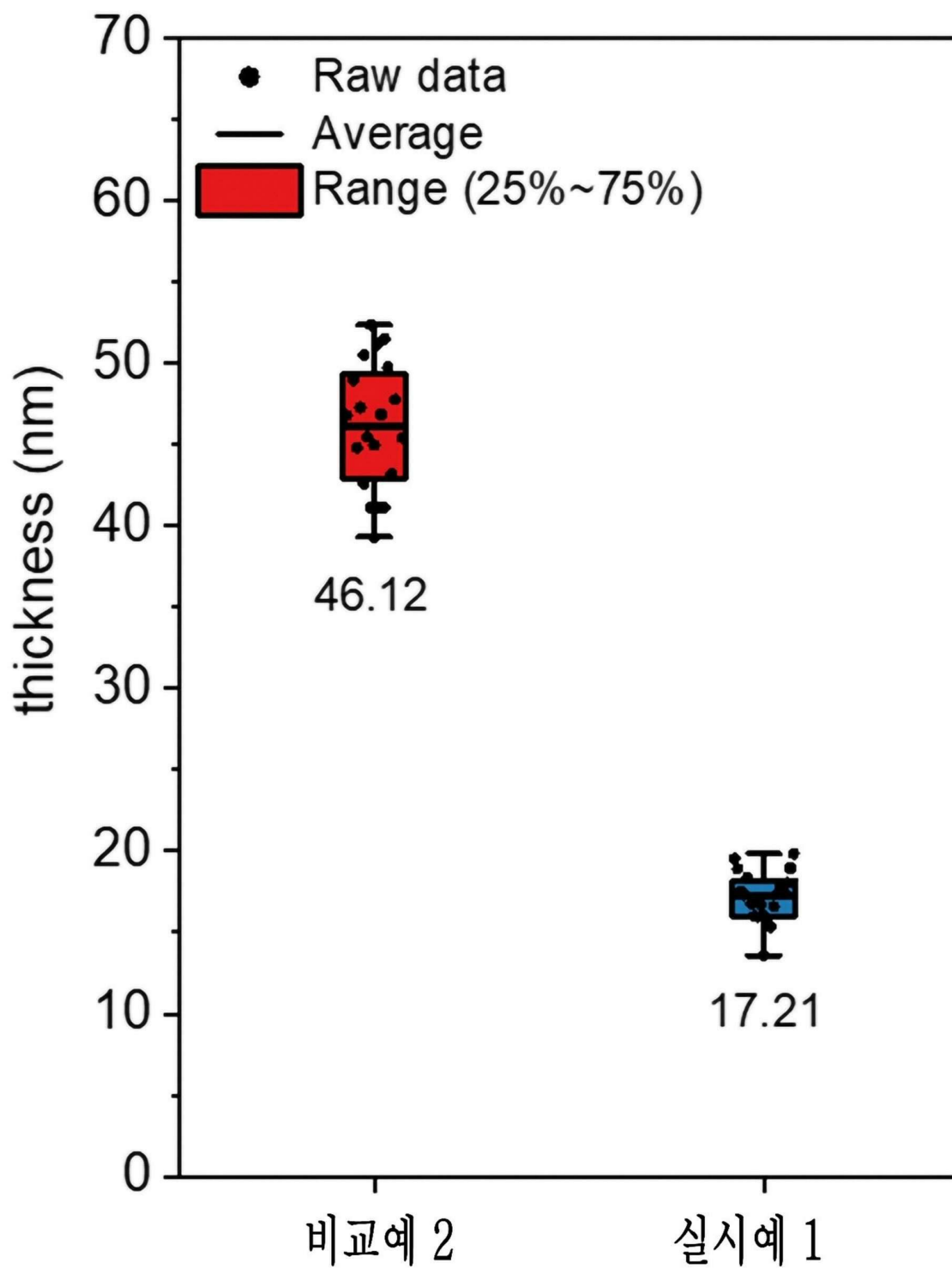
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【표 5】

