

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0089899
(43) 공개일자 2022년06월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/14 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 25/14 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0180547
(22) 출원일자 2020년12월22일
심사청구일자 2020년12월22일
- (71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
- (72) 발명자
류광선
울산광역시 남구 테크노산업로82번길 52(두왕동, 대공원 호반베르디움 2차)
수브라마니안 유브라
울산광역시 남구 신북로5번길 7-1 (무거동)
라제시 라제고팔
울산광역시 남구 대학로121번길 24 (무거동)
- (74) 대리인
특허법인다나

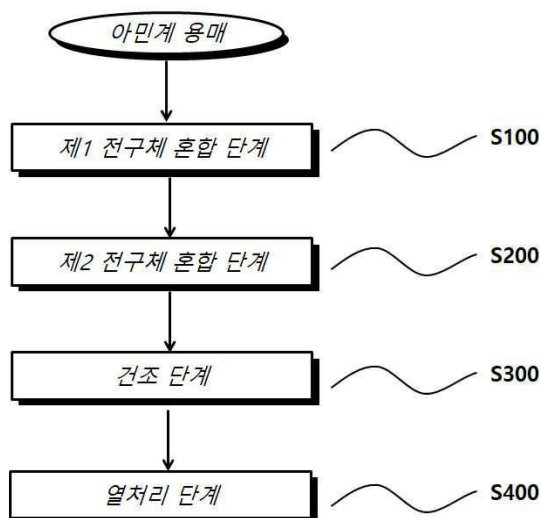
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질의 제조방법 및 이로부터 제조된 고체 전해질

(57) 요약

본 발명은 고체 전해질의 제조방법 및 이로부터 제조된 고체 전해질에 관한 것으로, 아민계 유기 용매를 사용하고 전구체의 혼합 순서를 조절함으로써 높은 이온전도도를 가지고, 입자 크기가 작고 균일한 고체 전해질 및 고체 전해질을 간편하고 저렴하게 제조하는 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C01P 2004/61 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168746
과제번호	20009957
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	세라믹 이온전도체 기반 멀티 코어셀 구조 650 Whkg급 양극활물 질이온전도체 복합분
말 제조 기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	동화일렉트로라이트 주식회사
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

아민계 유기 용매에 S, Se 및 O로 이루어진 군에서 선택된 칼코겐 원소를 포함하는 제1 전구체를 혼합하여 제1 전구체-용매 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 복합체에 Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함하는 제2 전구체를 혼합하는 단계를 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아민계 유기 용매는 모노아민 또는 디아민인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아민계 유기 용매는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 트리메틸렌디아민으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 전구체는 P, Si, Al, B, Ge, Sn, Sb, Nb, Mo 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 전구체는 황화물, 셀렌화물 또는 산화물인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 전구체와 제2 전구체의 몰비가 1:2 내지 1:6인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합체에 Cl, Br, I 및 F로 이루어진 군에서 선택된 할로겐 원소를 포함하는 제3 전구체를 혼합하는 단계를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

전체 전구체를 기준으로 10 내지 50몰%의 제2 전구체 및 3 내지 50몰%의 제3 전구체를 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

용매를 제거하는 건조 단계; 및

열처리 단계를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 건조 단계는 150 내지 250℃의 온도에서 3 내지 7시간 건조하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 열처리 단계는 200 내지 600℃에서 수행하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법을 이용하여 제조된 고체 전해질.

청구항 13

제12항에 있어서,

입자 크기가 0.5 내지 2μm인 고체 전해질.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 고체 전해질은 Li_2S , Li_3PS_4 , Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$, $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_{12}$ 및 아기로다이트(argyrodite)형 중 적어도 하나인 고체 전해질.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 아기로다이트형은 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.3}$ 및 $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$ 중 적어도 하나인 고체 전해질.

청구항 16

제12항에 있어서,

25℃에서의 이온전도도가 10^{-3} S/cm 이상인 고체 전해질.

청구항 17

제12항의 고체 전해질을 포함하는 전 고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 전해질의 제조방법 및 이로부터 제조된 고체 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 배터리는 휴대폰, 랩톱, 비디오 카메라 및 의료 기기와 같은 많은 휴대용 애플리케이션에 사용되고 있으며, 에너지 밀도가 높아 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차에도 사용할 수 있다.

[0004] 다만, 시판되는 리튬 이온 배터리는 가연성 액체 전해질을 사용하기 때문에 단락 발생 시 배터리 시스템 내부 온도가 상승하고 이로 인해 폭발의 위험성이 있으며, 이를 방지하기 위해서는 불연성 유기 전해질을 사용하거나, 온도 상승을 억제하는 장치 또는 단락을 방지하기 위한 시스템을 부가적으로 필요로 한다.

[0005] 따라서, 액체 전해질을 대신하여 고온에서 우수한 열 안정성을 가지고, 배터리 설계가 단순하며, 제조 비용이 낮은 이점을 가지는 고체 전해질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0006] 다만, 고체 전해질이 적용된 전지는 낮은 이온전도도로 인해 용량 및 출력 등의 성능이 기존의 액체 전해질 전지에 미치지 못하고 있으며, 볼 밀링 공정으로 제조되는 기존의 고체 전해질은 제조 시간이 길고, 고 비용을 요하므로 대량 생산에는 한계가 있었다.

[0007] 볼 밀링 공정의 대안으로서 용액 공정을 통해 제조된 고체 전해질이 특허문헌 1 내지 4에 개시되어 있는데, 예를 들어, 특허문헌 1에는 THF를 용매로 사용하는 결정성 Li_3PS_4 의 용액 공정이 설명되어 있으며 그 전도도는 약 10^{-4} S/cm⁻¹이다. 또한, 특허문헌 2, 3 및 4에는 황화물 고체 전해질의 용액 합성을 위한 유기 용매로서 각각 톨루엔, NMP 및 DME를 개시하고 있으나, 이들은 특허문헌 1에 비하여 낮은 이온 전도도를 나타내었다.

[0008] 따라서 용액 공정으로 대량 생산이 가능하면서도 높은 이온전도도를 가지는 고체 전해질이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 미국공개공보 제2016-0104917호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 제2010-140893호
(특허문헌 0003) 국제공개공보 제2004-093099호
(특허문헌 0004) 미국공개공보 제2015-0093652호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 높은 이온 전도도를 가지고, 입자의 크기 및 분포가 균일하며, 대량 생산이 가능한 고체 전해

질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 아민계 유기 용매에 S, Se 및 O로 이루어진 군에서 선택된 칼코겐 원소를 포함하는 제1 전구체를 혼합하여 제1 전구체-용매 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 복합체에 Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함하는 제2 전구체를 혼합하는 단계를 포함하는 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 일 실시예로서, 상기 아민계 유기 용매는 모노아민 또는 디아민인 고체 전해질일 수 있다.
- [0015] 일 실시예로서, 상기 아민계 유기 용매는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민 및 트리메틸렌디아민으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0016] 일 실시예로서, 상기 제1 전구체는 P, Si, Al, B, Ge, Sn, Sb, Nb, Mo 및 Bi로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시예로서, 상기 제2 전구체는 황화물, 셀렌화물 또는 산화물일 수 있다.
- [0018] 일 실시예로서, 상기 제1 전구체와 제2 전구체의 몰비가 1:2 내지 1:6일 수 있다.
- [0019] 일 실시예로서, 상기 복합체에 Cl, Br, I 및 F로 이루어진 군에서 선택된 할로겐 원소를 포함하는 제3 전구체를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시예로서, 전체 전구체를 기준으로 10 내지 50몰%의 제2 전구체 및 3 내지 50몰%의 제3 전구체를 포함하는 고체 전해질의 제조방법.
- [0021] 일 실시예로서, 용매를 제거하는 건조 단계; 및 열처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예로서, 상기 건조 단계는 150 내지 250℃의 온도에서 3 내지 7시간 건조할 수 있다.
- [0023] 일 실시예로서, 상기 열처리 단계는 200 내지 600℃에서 수행할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 이용하여 제조된 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0025] 일 실시예로서, 상기 고체 전해질은 입자 크기가 0.5 내지 2μm일 수 있다.
- [0026] 일 실시예로서, 상기 고체 전해질은 Li_2S , Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_6$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$, $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_{12}$ 및 아기로다이트(argyrodite)형 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0027] 일 실시예로서, 상기 아기로다이트형은 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.3}$ 및 $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$ 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0028] 일 실시예로서, 상기 고체 전해질은 25℃에서의 이온전도도가 10^{-3}S/cm 이상일 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 고체 전해질을 포함하는 전 고체 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명은 높은 이온전도도를 가지고, 입자 크기가 작고 균일한 고체 전해질 및 고체 전해질을 간편하고 저렴하게 제조하는 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1(a) 내지 도 1(c)는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 제조방법의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2 및 4의 XRD 측정 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 7 및 8의 XRD 측정 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 10 내지 14의 XRD 측정 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 15 내지 17의 XRD 측정 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 19 내지 20 및 비교예의 XRD 측정 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 6의 이온전도도 측정 결과이다.

도 8은 본 발명의 실시예 7 내지 9의 이온전도도 측정 결과이다.

도 9는 본 발명의 실시예 10 내지 14의 이온전도도 측정 결과이다.

도 10은 본 발명의 실시예 15 내지 17의 이온전도도 측정 결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예 18 내지 20 및 비교예의 이온전도도 측정 결과이다.

도 12는 본 발명의 실시예 13 및 비교예에 따른 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.

[0035] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.

[0039] 1. 고체 전해질 조성물

[0040] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 아민계 유기 용매, S(황), Se(셀레늄) 및 O(산소)로 이루어진 군에서 선택된 칼코젠 원소를 포함하는 제1 전구체 및 Li(리튬), Na(나트륨) 및 K(칼륨)로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함하는 제2 전구체를 포함한다.

[0041] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 Cl(염소), Br(브롬) 및 I(아이오딘)로 이루어진 군에서 선택된 할로젠 원소를 포함하는 제3 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0042] (1) 아민계 유기 용매

[0043] 본 발명에 따른 아민계 유기 용매는 모노아민, 디아민, 트리아민 및 테트라아민을 포함한다.

[0044] 상기 모노아민은 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 데실아민, 도데실아민, 트리에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민, N-메틸디프로필아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리아이소부틸아민, 트리헥실아민, 트리옥틸아민, 시클로펜틸아민, 시클로헥실아민, 시클로헵틸아민, 시클로옥틸아민, 피롤리딘, 피페리딘, 메틸피페리딘, 페리딘, 2,2-하이드로퀴놀린, 6-테트라메틸피페리딘, 테트라히드로퀴놀린, N-메틸시클로헥실아민, 디시클로헥실아민, N,N-디메틸시클로헥실아민 및 N, N-디시클로헥실메틸아민일 수 있으며, 예를 들어, 프로필아민일 수 있다.

[0045] 상기 디아민은 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, N,N'-디에틸에틸렌디아민, N,N'-디이소프로필에틸렌디아민, N,N'-di-tert-부틸에틸렌디아민, N,N'-디벤질에틸렌디아민, N,N'-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디에틸-1,3-프로판디아민, N,N'-디이소프로필-1,3-프로판디아민, N,N'-디메틸-1,6-헥산디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라에틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민, N,N,N',N'-테트라에틸-1,3-프로판디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,4-부탄디아민, N,N,N',N'-테트라메틸-1,6-헥산디아민, N-메틸에틸렌디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, N,N-디메틸-1,3-프로판디아민, N,N-디에틸-1,3-프로판디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 5-아미노-1,3,3-트리메틸시클로헥산메틸아민 및 m-자일렌디아민일 수 있으며, 예를 들어, 에틸렌디아민(ethylenediamine, EDA), 프로필렌디아민(Propylenediamine, 1,2-diaminopropane) 또는 트리메틸렌디아민(Trimethylenediamine, 1,3-diaminopropane)일 수 있다.

[0046] 상기 트리아민은 디에틸렌트리아민, N,N-디에틸디에틸렌트리아민, N,N,N',N'-테트라에틸디에틸렌트리아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, N,N-디메틸디프로필렌트리아민, 3,3'-디아미노

-N-메틸디프로필아민 및 3,3'-이미노비스(N, N-디메틸프로필아민)일 수 있다.

- [0047] 상기 테트라아민은 트리에틸렌테트라민, N,N'-비스(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리스[2-(메틸아미노)에틸]아민, 트리스[2-(디메틸아미노)에틸]아민 및 1,1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민일 수 있다.
- [0048] 상기 아민계 유기 용매는 단일 아민, 2개 이상의 아민의 혼합물 또는 아민과 알코올의 혼합물일 수 있다.
- [0049] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올일 수 있으며, 예를 들어, 에탄올일 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 사용되는 용매가 아민계 유기 용매와 알코올의 혼합물인 경우, 혼합 비율은 3:7(v) 내지 7:3(v)일 수 있으며, 예를 들어, 4:6(v) 내지 6:4(v)일 수 있다.
- [0051] 상기 아민계 용매는 아미노기의 치환기를 구비함으로써, 상기 제1 전구체 및 제2 전구체를 반응시켜 제1 전구체-제2 전구체가 결합된 결과물을 얻기 위한 촉매로서의 기능을 할 수 있다.
- [0052] 상기 아민계 용매는 상기 제1 전구체는 용해시킬 수 있으나, 제2 전구체는 불용성일 수 있다.
- [0053] **(2) 제1 전구체**
- [0054] 본 발명에 따른 제1 전구체는 S(황), Se(셀레늄) 및 O(산소)로 이루어진 군에서 선택된 칼코겐 원소를 포함한다.
- [0055] 또한, 제1 전구체는 P(인), Si(규소), Al(알루미늄), B(붕소), Ge(게르마늄), Sn(주석), Sb(안티몬), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴) 및 Bi(비스무트)로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0056] 즉, 상기 제1 전구체는 S(황), Se(셀레늄) 및 O(산소)로 이루어진 군에서 선택된 칼코겐 원소 및 P(인), Si(규소), Al(알루미늄), B(붕소), Ge(게르마늄), Sn(주석), Sb(안티몬), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴) 및 Bi(비스무트)로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소를 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 제1 전구체는 칼코겐화물일 수 있으며, 예를 들어, 상기 제1 전구체는 금속 황화물일 수 있다.
- [0058] 상기 제1 전구체의 예를 들면, P_2O_3 , P_2S_5 , SiS_2 , $SiSe_2$, Al_2S_3 , Al_2Se_3 , Al_2O_3 , B_2S_3 , B_2Se_3 , B_2O_5 , GeS_2 , $GeSe_2$, GeO_2 , SnS_2 , $SnSe_2$, SnO_2 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2O_5 , MoS_2 , $NbSe_2$, NbS_2 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 또는 Bi_2O_3 일 수 있으며, 구체적으로 P_2S_5 일 수 있다.
- [0059] 상기 제2 전구체는 상기 언급된 화합물 단독 또는 2개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0060] **(3) 제2 전구체**
- [0061] 본 발명에 따른 제2 전구체는 Li(리튬), Na(나트륨) 및 K(칼륨)로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함한다.
- [0062] 구체적으로, 상기 제2 전구체는 황화물, 셀렌화물 또는 산화물일 수 있다.
- [0063] 즉, 본 발명에 따른 제2 전구체는 Li(리튬), Na(나트륨) 및 K(칼륨)로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함하는 황화물, 셀렌화물 또는 산화물이다.
- [0064] 상기 제2 전구체가 황화물인 경우, 제2 전구체는 황화리튬(Li_2S), 황화나트륨(Na_2S) 또는 황화칼륨(K_2S)일 수 있다.
- [0065] 상기 제2 전구체가 셀렌화물인 경우, 제1 전구체는 셀렌화리튬(Li_2Se), 셀렌화나트륨(Na_2Se) 또는 셀렌화칼륨(K_2Se)일 수 있다.
- [0066] 상기 제2 전구체가 산화물인 경우, 제1 전구체는 산화리튬(Li_2O), 산화나트륨(Na_2O), 산화칼륨(K_2O)일 수 있다.
- [0067] 상기 제2 전구체는 예를 들어, 황화리튬(Li_2S) 또는 셀렌화리튬(Li_2Se)일 수 있고, 구체적으로 제2 전구체는 황화리튬(Li_2S)일 수 있다.
- [0068] 상기 제2 전구체는 상기 언급된 화합물 단독 또는 2개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0069] (4) 제3 전구체

[0070] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 Cl(염소), Br(브롬), I(아이오딘) 및 F(불소)로 이루어진 군에서 선택된 할로젠 원소를 포함하는 제3 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0071] 상기 제3 전구체는 할로겐화물일 수 있으며, 예를 들어, 리튬 할로겐화물, 나트륨 할로겐화물, 칼륨 할로겐화물, 황 할로겐화물, 셀레늄 할로겐화물, 알루미늄 할로겐화물, 실리콘 할로겐화물, 게르마늄 할로겐화물, 인 할로겐화물, 주석 할로겐화물, 안티몬 할로겐화물, 니오븀 할로겐화물 또는 비스무트 할로겐화물일 수 있다.

[0072] 상기 리튬 할로겐화물은 LiCl, LiBr, LiI 또는 LiF일 수 있고, 상기 나트륨 할로겐화물은 NaCl, NaBr, NaI 또는 NaF일 수 있으며, 상기 칼륨 할로겐화물은 KCl, KBr, KI 또는 KF일 수 있다.

[0073] 상기 황 할로겐화물은 SCl₂, S₂Cl₂, S₂Br₂, SF₂, SF₄ 또는 SF₅일 수 있으며, 상기 셀레늄 할로겐화물은 SeCl₂, SeCl₄, SeF₆ 또는 SeBr₄일 수 있고, 상기 알루미늄 할로겐화물은 AlCl₃, AlBr₃, AlI₃ 또는 AlF₃일 수 있다.

[0074] 상기 실리콘 할로겐화물은 SiCl₄, SiBr₄, SiI₄, SiF₄, SiBr₂Cl₂ 또는 Si₂Cl₆일 수 있고, 상기 게르마늄 할로겐화물은 GeCl₄, GeCl₂, GeBr₄, GeBr₂, GeI₄, GeI₂, GeF₄ 또는 GeI₄일 수 있으며, 상기 인 할로겐화물은 PCl₃, PCl₅, PBr₃, PBr₅, PI₃, PI₅, PF₃ 또는 PF₅일 수 있다.

[0075] 상기 주석 할로겐화물은 SnCl₄, SnCl₂, SnBr₄, SnBr₂, SnI₄, SnI₂, SnF₄ 또는 SnF₂일 수 있으며, 상기 안티몬 할로겐화물은 SbCl₃, SbCl₅, SbBr₃, SbBr₅, SbI₃, SbI₅, SbF₃ 또는 SbF₅일 수 있고, 상기 니오븀 할로겐화물은 NbCl₅, NbBr₅, NbI₅ 및 NbF₅일 수 있으며, 상기 비스무트 할로겐화물은 BiCl₃, BiBr₃, BiF₃ 및 BiI₃일 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 제3 전구체는 LiCl, LiBr, LiI, SiCl₄, SiBr₄ 또는 SiI₄일 수 있으며, 구체적으로, 상기 제3 전구체는 LiCl 또는 LiBr일 수 있다.

[0077] 상기 제3 전구체는 상기 언급된 화합물 단독 또는 2개 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0078] (5) 추가적인 화합물

[0079] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물에는 유기 금속 화합물을 추가할 수 있다.

[0080] 상기 유기 금속 화합물은 유기 실란 화합물, 유기 게르마늄 화합물, 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 주석 화합물일 수 있다.

[0081] 상기 유기 실란 화합물은 메틸실란, 에틸실란, 부틸실란, 헥실실란, 옥타데실실란, 디에틸실란, 디-tert-부틸실란, 트리에틸실란, 테트라메틸실란, 테트라에틸실란, 테트라부틸실란, 헥사메틸디실라잔, 비스(디메틸아미노)실란, 비스(디에틸아미노)실란, 트리스(디에틸아미노)실란, 비스(디메틸아미노)디메틸실란, 페닐실란, 디페닐실란, 트리페닐실란, 메틸디페닐실란, 디메틸페닐실란 또는 벤질디메틸실란일 수 있다.

[0082] 상기 유기 게르마늄 화합물은 테트라메틸게르마늄, 테트라에틸게르마늄 또는 헥사메틸디게르마늄일 수 있다.

[0083] 상기 유기 알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄일 수 있다.

[0084] 상기 유기 주석 화합물은 테트라메틸틴, 테트라에틸틴, 트리메틸(페닐)틴 또는 테트라부틸틴일 수 있다.

[0085] 상기 유기 금속 화합물은 예를 들어, 테트라에틸실란 또는 테트라부틸주석일 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 상기 유기 금속 화합물 외에도, Li₄SiS₄, Li₄GeS₄, Li₄SiSe₄, Li₄GeSe₄, Li₄SnS₄, Li₄SnSe₄, Li₃SbS₄, Li₃SbSe₄, Li₃AlS₃, Li₃AlSe₃, Na₄SiS₄, Na₄GeS₄, Na₄SiSe₄, Na₄GeSe₄, Na₄SnS₄, Na₄SnSe₄, Na₃SbS₄, Na₃SbSe₄, Na₃AlS₃, Na₃AlSe₃ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 Li₄SiS₄ 또는 Li₄GeS₄를 더 포함할 수 있다.

[0087] (6) 조성물의 비율

[0088] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물은 전구체의 총량을 기준으로 제1 전구체를 40 내지 90% 포함할 수 있으며, 예를 들어, 제1 전구체는 전구체의 총량을 기준으로 40 내지 80%, 40 내지 73%, 45 내지 67%, 45 내지 65%, 45

내지 60% 또는 45 내지 53%일 수 있다.

[0089] 구체적으로, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물이 제3 전구체를 포함하지 않는 경우, 제2 전구체는 60 내지 90%일 수 있으며, 예를 들어, 60 내지 80% 또는 65 내지 73%일 수 있다.

[0090] 이때, 상기 제1 전구체와 제2 전구체의 몰비는 1:2 내지 1:6일 수 있으며, 예를 들어, 상기 제1 전구체와 제2 전구체의 몰비는 1:2 내지 1:4, 1:2 내지 1:3 또는 1:2 내지 2:5 일 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물이 제3 전구체를 포함하는 경우, 제1 전구체는 전구체의 총량을 기준으로 10 내지 50몰%일 수 있으며, 예를 들어, 제1 전구체는 전구체의 총량을 기준으로 10 내지 40몰%, 10 내지 28몰% 또는 10 내지 20몰%일 수 있다.

[0092] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물이 제3 전구체를 포함하는 경우, 제3 전구체는 전구체의 총량을 기준으로 3 내지 50몰%일 수 있으며, 예를 들어, 제3 전구체는 전구체의 총량을 기준으로 20 내지 50몰%, 28 내지 50몰%, 30 내지 42몰%, 35 내지 42몰% 또는 35 내지 38몰%일 수 있다.

[0093] 상기 제1 전구체, 제2 전구체 및 제3 전구체의 총 중량은 용매의 부피를 기준으로 0.01 g/mL 내지 0.05 g/mL일 수 있으며, 예를 들어, 상기 전구체의 총 중량은 용매의 부피를 기준으로 0.02 g/mL 내지 0.04 g/mL일 수 있다.

[0094] 상기 범위의 미만에서는 전구체를 충분하게 용해 또는 분산시킬 수 없으며, 용액의 점도가 높아져서 고체 전해질을 형성이 어려울 수 있다. 또한, 상기 범위를 초과하는 경우에는 용매를 제거하는 건조 단계의 시간이 길어져 생산성이 저하될 수 있다.

[0096] 2. 고체 전해질의 제조방법

[0097] 본 발명은 상기 고체 전해질 조성물을 사용하여 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공한다.

[0098] 도 1(a)를 참조하면, 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법은 아민계 유기 용매에 S, Se 및 O로 이루어진 군에서 선택된 칼코겐 원소를 포함하는 제1 전구체를 혼합하여 제1 전구체-용매 복합체를 형성하는 단계(S100); 및 상기 복합체에 Li, Na 및 K로 이루어진 군에서 선택된 알칼리 원소를 포함하는 제2 전구체를 혼합하는 단계(S200)를 포함하는 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0099] 이때, 상기 아민계 용매는 전술한 아민계 용매를 사용할 수 있다.

[0100] 제2 전구체는 상기 아민계 용매에 용해되지 않는다. 그러나 제1 전구체는 상기 아민계 용매에 용해될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 전구체가 P_2S_5 인 경우, 상기 제1 전구체는 용매에 완전히 용해되어 녹색의 용액을 생성할 수 있다.

[0101] 상기 제1 전구체는 용매에 완전히 용해되어 제1 전구체-용매 복합체를 형성할 수 있다. 상기 제1 전구체-용매 복합체는 제2 전구체를 용해시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 전구체가 Li_2S 인 경우, 상기 제2 전구체는 상기 제1 전구체-용매 복합체에 용해될 수 있다.

[0102] 구체적으로, 상기 제2 전구체가 Li_2S 이고, 상기 제1 전구체가 P_2S_5 이며, 상기 아민계 용매가 에틸렌디아민(EDA)인 경우, Li_2S 는 EDA에 용해되지 않지만, P_2S_5 는 EDA에 용해되어 P_2S_5 -EDA 복합체를 형성할 수 있고, 상기 P_2S_5 -EDA 복합체에 Li_2S 를 혼합하면, Li_2S 는 P_2S_5 -EDA 복합체에 용해된다. 이때, 상기 Li_2S 의 용해도는 P_2S_5 -EDA 복합체에 존재하는 P_2S_5 의 농도에 따라 달라진다.

[0103] 상기와 같은 순서로 수득된 혼합물은 제조된 고체 전해질에 높은 이온전도도를 제공할 수 있다. 아민계 용매는 아미노기의 치환기로 인해 제1 전구체-제2 전구체 결합을 잘 형성시킬 수 있으나, 종래 상기 제2 전구체의 용해도의 문제로 이를 사용하기가 어려웠다.

[0104] 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법은 제1 전구체를 용매에 먼저 용해시킨 후 제2 전구체를 용해시킴으로써, 제1 전구체-제2 전구체의 결합을 잘 형성할 수 있고, 이로 인해 이온전도도가 높아진다.

[0105] 도 1(b)를 참조하면, 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법이 제3 전구체를 더 포함하는 경우, 상기 제1 전구체-용매 복합체에 제3 전구체를 혼합하는 단계(S210)를 더 포함할 수 있다.

[0106] 이때, 상기 제1 전구체-용매 복합체에 제3 전구체를 혼합하는 단계(S210)는 도 1(b)와 같이 제2 전구체를 혼합하는 단계(S200)와 별도로 구성될 수 있고, 또는 도 1(c)에 나타난 바와 같이 제2 전구체와 제3 전구체를 함께

혼합하는 단계(S220)의 형태로 첨가할 수도 있다.

[0107] 상기 제1 전구체를 용매에 혼합하는 단계 또는 제2 전구체 및/또는 제3 전구체를 제1 전구체-용매 복합체에 혼합하는 단계는 400 내지 1200rpm, 25℃ 내지 80℃ 및 30 내지 60분 동안 교반함으로써 수행할 수 있다.

[0108] 또한, 고체 전해질의 제조방법은 상기 혼합물에서 용매를 제거하는 건조 단계(S300) 및 건조된 혼합물을 열처리하는 단계(S400)를 더 포함할 수 있다.

[0109] 상기 건조 단계(S300)는 잔존하는 용매를 제거하여 고체 전해질 분말을 회수하는 단계로서, 150 내지 250℃에서 3 내지 7시간 수행할 수 있다.

[0110] 상기 열처리 단계(S400)는 200 내지 700℃에서 1 내지 15시간 수행할 수 있다.

[0111] 구체적으로, 상기 열처리 단계(S400)는 고체 전해질 분말을 열처리하는 단계이며, 고체 전해질의 조성에 따라 적합한 열처리 온도가 상이할 수 있다.

[0112] 예를 들어, 고체 전해질의 조성이 Li_3PS_4 인 경우, 상기 열처리온도는 200 내지 400℃일 수 있으며, 구체적으로 250 내지 350℃, 280 내지 350℃ 또는 280 내지 340℃일 수 있다. 이때, 열처리 시간은 2 내지 5시간 일 수 있다.

[0113] 또한, 예를 들어, 고체 전해질의 조성이 Li_2S , Li_7PS_6 , $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ 또는 아기로다이트(argyrodite)형인 경우, 상기 열처리온도는 400 내지 700℃일 수 있으며, 구체적으로 450 내지 650℃, 500 내지 600℃ 또는 430 내지 570℃일 수 있다. 이때, 열처리 시간은 5 내지 15시간 또는 7 내지 12시간일 수 있다.

[0114] 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법은 공정 시 H_2S 또는 SO_2 와 같은 독성 가스를 생성하지 않으므로 공정이 안전한 이점이 있다.

[0115] 또한, 제1 전구체-제2 전구체 또는 제1 전구체-제2 전구체-제3 전구체 결합을 합성이나 소성에 의하여 얻을 필요가 없으며, 고 비용 및 생산성이 낮은 분쇄 공정을 필요로 하지 않으므로, 저비용으로 간단하게 고체 전해질을 얻을 수 있다.

[0117] 3. 고체 전해질

[0118] 본 발명은 상기 조성물을 사용하여 제조된 고체 전해질 또는 상기 고체 전해질의 제조방법을 이용하여 제조된 고체 전해질을 제공한다.

[0119] 본 발명에 따른 고체 전해질은 입자 크기가 0.5 내지 2μm일 수 있다. 상기 평균 입자 크기는 SEM 이미지를 통해 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질은 입자 크기가 0.6 내지 1.8μm 또는 0.8 내지 1.5μm일 수 있다.

[0120] 상기와 같이 작은 입자 크기를 가지는 고체 전해질은 전고체 전지에 적용 시 부착성이 좋으므로 효율을 높일 수 있다.

[0121] 또한, 상기와 같은 작은 입자 크기를 가짐으로써, 접촉 면적이 넓어지고 이에 따라 이온전도도가 높아질 수 있다.

[0122] 상기 고체 전해질은 Li_2S , Li_3PS_4 , Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$, $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_{12}$ 및 아기로다이트(argyrodite)형 중 적어도 하나일 수 있고, 상기 아기로다이트형은 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.3}$ 및 $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$ 중 적어도 하나일 수 있다.

[0123] 상기 고체 전해질의 형태는 X-선 회절 분석을 통해 확인할 수 있다.

[0124] 상기 고체 전해질은 25℃에서의 이온전도도가 10^{-3}S/cm 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 이온전도도는 25℃에서 7MHz~1Hz의 주파수 범위에서 Biologic SP 300 기기를 사용하여 측정될 수 있다.

[0126] 4. 전 고체 전지

[0127] 본 발명은 상기 고체 전해질을 포함하는 전 고체 전지를 제공한다.

[0128] 전 고체 전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 마련된 고체 전해질층을 포함하는데, 본 발명에 따른 상기 고체 전해질을 상기 양극, 음극 및 고체 전해질층 중 적어도 하나에 포함할 수 있다.

- [0130] **실시예**
- [0131] **실시예 1**
- [0132] 황화리튬(Li_2S , 순도: 99.9%, Aldrich) 및 오황화인(P_2S_5 , 순도: 99%, Aldrich)을 사용하여 황화물 고체 전해질을 제조하였다. Ar 분위기의 글러브 박스에서 Li_2S 와 P_2S_5 는 75.0:25.0(Li_3PS_4)의 몰비에 따라 취해졌다. 우선, P_2S_5 를 20mL의 에틸렌디아민(EDA) 용매에 혼합 후 녹색의 용액이 될때까지 교반하였다. P_2S_5 가 EDA에 완전히 용해된 후 Li_2S 를 첨가하였다. 혼합물을 800rpm의 속도로 25℃에서 30분 동안 교반하여 투명한 용액이 되도록 하였다. 그 후, 혼합물을 180℃에서 5시간 동안 진공 건조하여 유기 용매를 제거 하였다. 마지막으로 2℃/min의 가열 속도로 260℃에서 3시간 동안 열처리하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0133] **실시예 2 및 실시예 3**
- [0134] 열처리 온도를 300℃(실시예 2) 및 340℃(실시예 3)로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.
- [0135] **실시예 4 내지 실시예 6**
- [0136] Li_2S 와 P_2S_5 의 몰비를 70.0 : 30.0으로 변경하고, 열처리를 각각 260℃(실시예 4), 300℃(실시예 5) 및 340℃(실시예 6)로 변경 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.
- [0137] **실시예 7**
- [0138] 40mL의 EDA를 사용하고, 열처리 온도 및 시간을 550℃ 및 10시간으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.
- [0139] **실시예 8**
- [0140] 황화리튬(Li_2S , 순도: 99.9%, Aldrich), 오황화인(P_2S_5 , 순도: 99%, Aldrich) 및 염화리튬(LiCl , 순도: 99.9%, Aldrich)을 사용하여 황화물 고체 전해질을 제조하였다. Ar 분위기의 글러브 박스에서 Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 는 70.83 : 25.0 : 4.17의 몰비에 따라 취해졌다. 우선, P_2S_5 를 20mL의 에틸렌디아민(EDA) 용매에 혼합 후 녹색의 용액이 될때까지 교반하였다. P_2S_5 가 EDA에 완전히 용해된 후 Li_2S 및 LiCl 을 첨가하였다. 혼합물을 800rpm의 속도로 25℃에서 30분 동안 교반하여 투명한 용액이 되도록 하였다. 그 후, 혼합물을 180℃에서 5시간 동안 진공 건조하여 유기 용매를 제거 하였다. 마지막으로 2℃/min의 가열 속도로 550℃에서 10시간 동안 열처리하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0141] **실시예 9**
- [0142] Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 의 몰비를 66.66 : 25.0 : 8.34로 변경한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0143] **실시예 10**
- [0144] 80mL의 EDA를 사용하고, Li_2S 와 P_2S_5 의 몰비를 87.5 : 12.5로 변경한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고체 전해질을 제조하였다.
- [0145] **실시예 11**
- [0146] Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 의 몰비를 62.5 : 12.5 : 25.0으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0147] **실시예 12**
- [0148] Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 의 몰비를 55.0 : 12.5 : 32.5로 변경한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0149] **실시예 13**

- [0150] Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 의 몰비를 50.0 : 12.5 : 37.5로 변경한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0151] **실시예 14**
- [0152] Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 의 몰비를 47.5 : 12.5 : 40.0으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0153] **실시예 15**
- [0154] 용매를 프로필렌디아민(Propylenediamine)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0155] **실시예 16**
- [0156] 용매를 트리메틸렌디아민(TMEDA)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0157] **실시예 17**
- [0158] 용매를 트리메틸렌디아민(TMEDA)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0159] **실시예 18**
- [0160] 용매를 트리메틸렌디아민(TMEDA) 및 에틸렌디아민(EDA)의 5:5(v) 혼합물로 변경한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0161] **실시예 19**
- [0162] 용매를 트리메틸렌디아민(TMEDA) 및 에틸렌디아민(EDA)의 5:5(v) 혼합물로 변경한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0163] **실시예 20**
- [0164] 용매를 에틸렌디아민(EDA) 및 에탄올의 5:5(v) 혼합물로 변경한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0166] **비교예**
- [0167] 용매를 에탄올로 변경한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 고체 전해질을 얻었다.
- [0169] **실험예**
- [0170] **(1) X-선 회절(XRD) 측정**
- [0171] 2°C/min의 스캔 속도로 Cu K α 방사선(1.5418 Å)이 있는 Rigaku-Ultima(IV) X-선 회절계를 사용하여 실시예 및 비교예의 고체 전해질의 구조를 분석하였다.
- [0172] X-선 회절 측정 결과를 도 2 내지 6 및 하기 표 1에 나타내었다.
- [0173] 도 2를 참조하면, 실시예 2 및 실시예 4는 Li_3PS_4 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0174] 도 3을 참조하면, 실시예 7 및 8은 Li_3PS_4 , Li_7PS_6 및 $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$ 가 혼용된 결정 구조를 나타내었다.
- [0175] 도 4를 참조하면, 실시예 10은 Li_2S 상을 주로 나타내고, 미미하게 Li_7PS_6 의 결정 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 11은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 결정 구조를 나타내었으며, 실시예 12 내지 14는 각각 $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ 의 아기로다이트 결정 구조를 가지고 있었다.
- [0176] 도 6에는 실시예 18 내지 20 및 비교예의 XRD 스펙트럼을 나타내었는데, 실시예 18 내지 20 및 비교예는 아기로다이트 결정 구조를 가지며, 소량의 Li_2S , LiCl , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 와 같은 불순물 상을 가지고 있었다.

표 1

[0177]

구분	Li ₂ S (%)	P ₂ S ₅ (%)	LiCl (%)	용매	열처리 온도(℃)	형태	이온전도도(S/cm, 25℃)
실시예 1	75	25	-	EDA	260	Li ₃ PS ₄	2.85 x 10 ⁻⁵
실시예 2	75	25	-	EDA	300	Li ₃ PS ₄	4.19 x 10 ⁻⁵
실시예 3	75	25	-	EDA	340	Li ₃ PS ₄	3.82 x 10 ⁻⁵
실시예 4	70	30	-	EDA	260	Li ₃ PS ₄	4.12 x 10 ⁻⁵
실시예 5	70	30	-	EDA	300	Li ₃ PS ₄	7.27 x 10 ⁻⁵
실시예 6	70	30	-	EDA	340	Li ₃ PS ₄	6.44 x 10 ⁻⁵
실시예 7	75	25	-	EDA	550	Li ₃ PS ₄ , Li ₇ PS ₆ , Li ₈ P ₂ S ₉	8.10 x 10 ⁻⁶
실시예 8	70.83	25	4.17	EDA	550	Li ₂ S, Li ₇ PS ₆	1.20 x 10 ⁻⁴
실시예 9	66.66	25	8.34	EDA	550	Li ₂ S, Li ₇ PS ₆	1.09 x 10 ⁻⁴
실시예 10	87.5	12.5	-	EDA	550	Li ₂ S, Li ₇ PS ₆	2.26 x 10 ⁻⁶
실시예 11	62.5	12.5	25	EDA	550	Li ₆ PS ₅ Cl	2.38 x 10 ⁻³
실시예 12	55	12.5	32.5	EDA	550	Li _{5.7} PS _{4.7} Cl _{1.3}	2.42 x 10 ⁻³
실시예 13	50	12.5	37.5	EDA	550	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	2.87 x 10 ⁻³
실시예 14	47.5	12.5	40	EDA	550	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	2.59 x 10 ⁻³
실시예 15	50	12.5	37.5	Propylenediamine	550	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	1.93 x 10 ⁻³
실시예 16	55	12.5	32.5	TMEDA	550	Li _{5.7} PS _{4.7} Cl _{1.3}	6.34 x 10 ⁻⁴
실시예 17	50	12.5	37.5	TMEDA	550	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	4.96 x 10 ⁻⁴
실시예 18	55	12.5	32.5	TMEDA+ EDA	550	Li _{5.7} PS _{4.7} Cl _{1.3}	6.70 x 10 ⁻⁴
실시예 19	50	12.5	37.5	TMEDA+ EDA	550	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	7.23 x 10 ⁻⁴
실시예 20	55	12.5	32.5	Ethanol+ EDA	550	Li _{5.7} PS _{4.7} Cl _{1.3}	9.67 x 10 ⁻⁴
비교예	55	12.5	32.5	Ethanol	550	Li _{5.7} PS _{4.7} Cl _{1.3}	3.40 x 10 ⁻⁴

[0178]

(2) 이온전도도 측정

[0179]

제조한 고체 전해질을 직경 10mm의 몰드에 넣고 30MPa의 압력을 가하여 펠릿을 형성하였다. 펠릿의 두께는 0.11 내지 0.12cm였다. 그 후, 이온전도도 측정을 위하여 펠릿의 양면에 인듐 호일을 부착하였다. 이온전도도 분석은 25℃에서 7MHz 내지 1Hz의 주파수 범위에서 SP 300(Biologic사) 기기를 사용하여 수행되었다.

[0180]

도 7 내지 도 11 및 표 1에 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 측정된 이온전도도를 나타내었다.

[0181]

도 7을 참조하면, 실시예 1 내지 6의 Li₃PS₄ 구조의 고체 전해질에서는 제1 전구체(P₂S₅)의 함량이 높을수록, 즉 제1 전구체와 제2 전구체의 몰비가 1:3인(실시예 1 내지 3) 경우보다 3:7인(실시예 4 내지 6) 경우가 이온전도도가 높았다.

[0182]

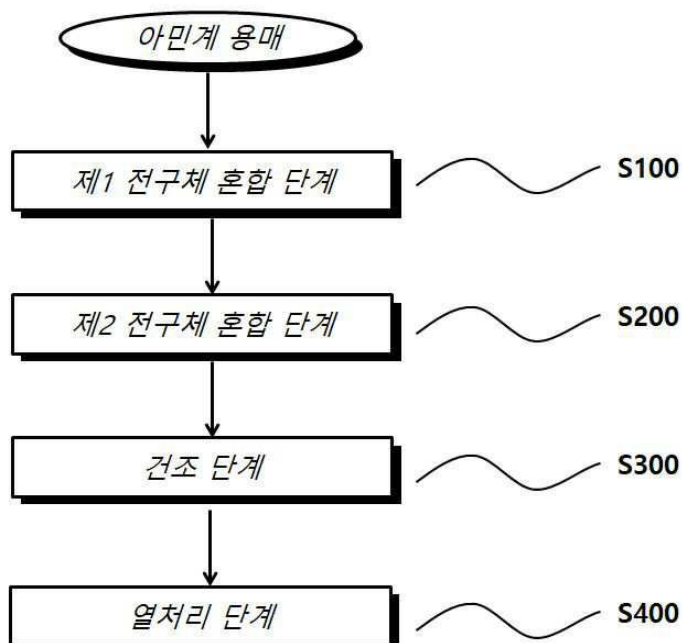
또한, 동일한 조성비를 가지는 경우, 열처리 온도가 300℃인 경우(실시예 2 및 4)가 가장 높은 전도도를 나타내

었다. 다만, 실시예 7과 같이 열처리 온도가 높아지는 경우 이온전도도가 급격히 낮아졌다.

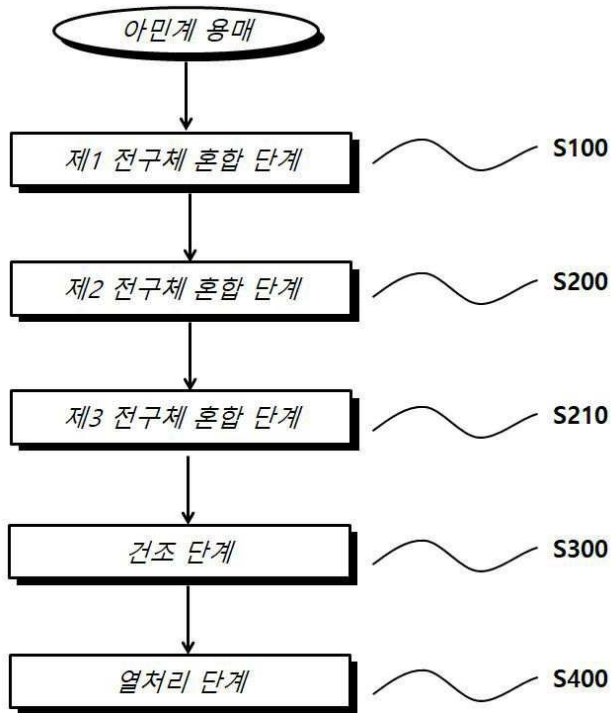
- [0183] 도 8을 참조하면, 실시예 7에 비하여 실시예 8 및 9의 이온전도도가 훨씬 높다. 즉, 제3 전구체를 포함하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 이온전도도가 높았으며, 실시예 7 내지 9와 같은 결정 구조를 가지는 경우에는 제3 전구체의 함량이 낮은 것이 이온전도도는 높았다.
- [0184] 도 9를 참조하면, 아기로다이트 결정 구조에서는 제3 전구체(LiCl)의 함량이 증가할수록 이온전도도는 상승하였으나, 제3 전구체의 함량이 40몰%인 경우에는 오히려 이온전도도가 낮아졌다.
- [0185] 도 10을 참조하면, 용매의 종류가 다른 경우 이온전도도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 구체적으로, EDA를 사용한 실시예 13의 경우 2.87×10^{-3} (S/cm)을 나타내었으나, 프로필렌디아민 및 TMEDA를 사용한 실시예 15 내지 17은 이보다 낮은 이온전도도를 나타내었다.
- [0186] 도 11을 참조하면, 복합용매를 사용하는 경우 각각 단일용매를 사용한 경우의 중간 정도의 이온전도도를 나타내었다. EDA와 결합 시 가장 높은 이온전도도를 나타내는 것은 실시예 20의 에탄올이었다.
- [0187] 표 1을 참조하면, 비교예의 비아민계 유기 용매는 아민계 유기 용매를 사용하는 실시예 12에 비하여 낮은 이온전도도를 나타내었다.
- [0188] 이는 아민계 유기 용매가 Li_2S 및 P_2S_5 또는 Li_2S , P_2S_5 및 LiCl의 결합을 잘 형성하는 치환기를 가지기 때문으로 보인다. 또한, 용해도 차이로 인한 용매에 투입 순서를 조절한 것이 분산성에 유효한 영향을 미친 것으로 판단된다.
- [0190] (3) SEM에 의한 입자 크기 측정
- [0191] SEM이미지를 이용하여 실시예 13 및 비교예의 입자 크기를 측정하였다. 도 12를 참조하면, EDA 용매를 사용한 실시예 13의 경우 0.8 내지 1.5 μm 의 입자크기를 나타내었으나, 에탄올을 용매로 사용한 비교예는 0.3 내지 3 μm 의 입자 크기를 나타내었다.
- [0192] 이를 통해, 용매로서 EDA를 사용하는 경우, 우수한 분산성을 통해 입자 크기가 작고, 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.
- [0193] 상기와 같이 입자 크기가 작고 균일한 고체 전해질을 이차전지에 적용하는 경우, 전극 복합체와의 부착성이 뛰어난 효과가 있다.

도면

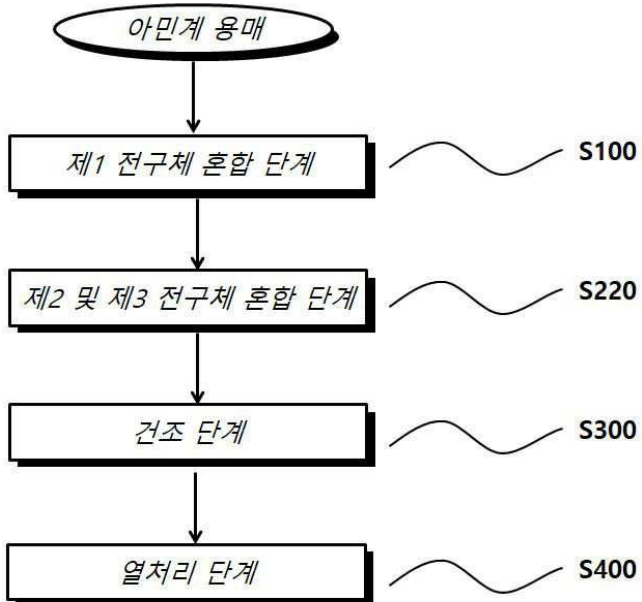
도면1a



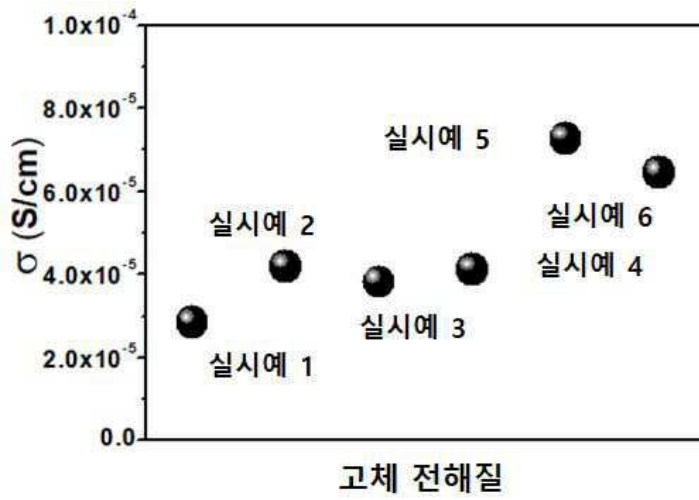
도면1b



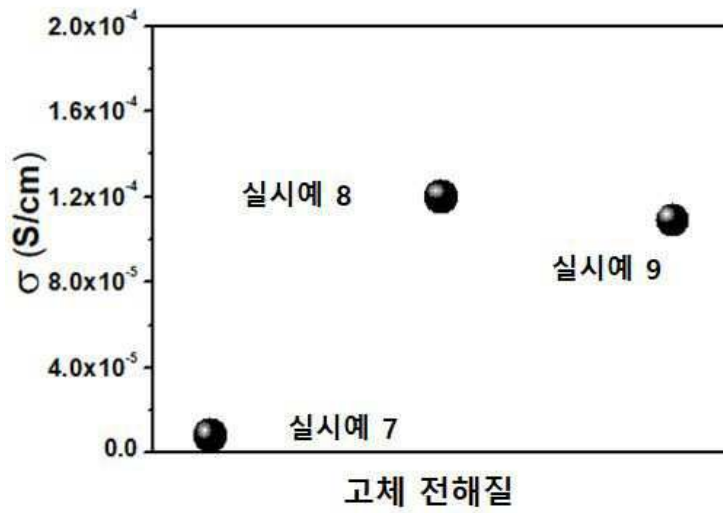
도면1c



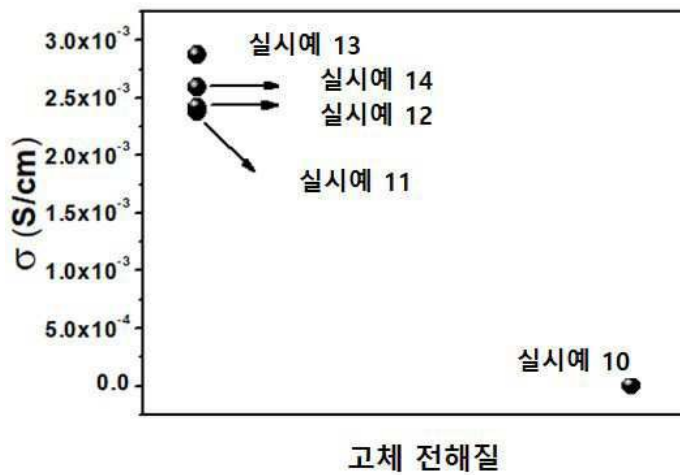
도면2



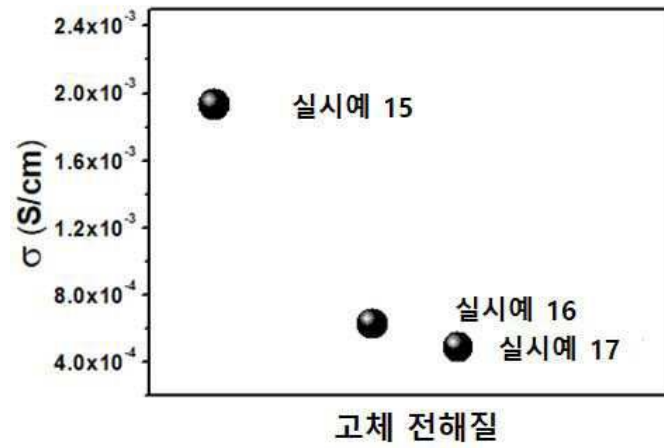
도면3



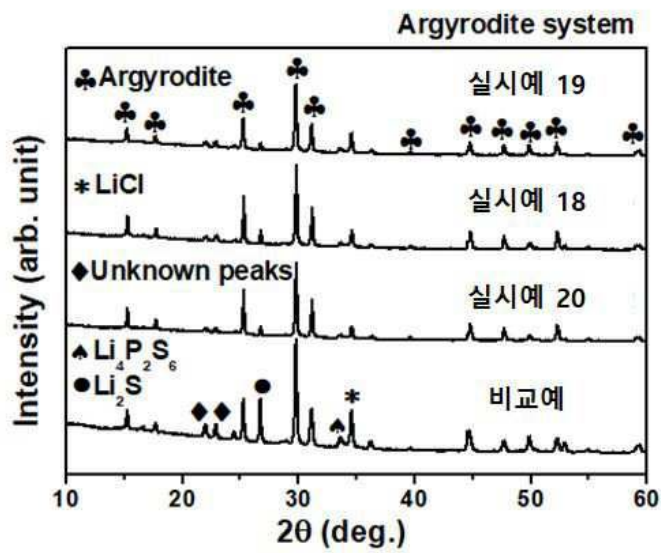
도면4



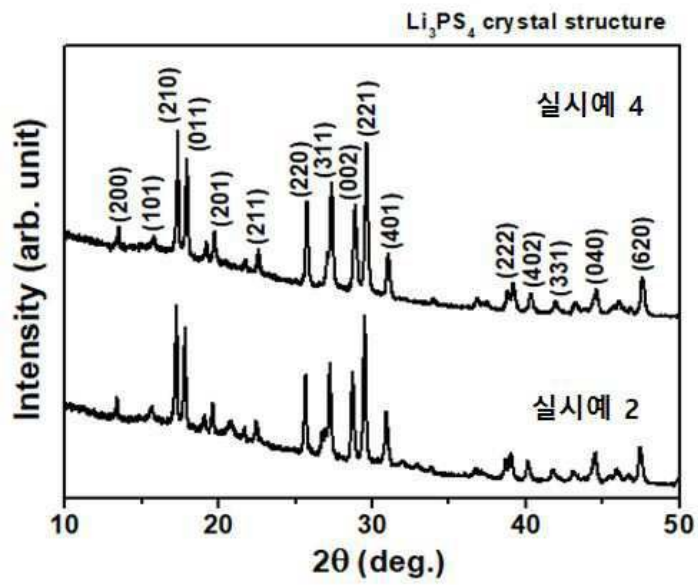
도면5



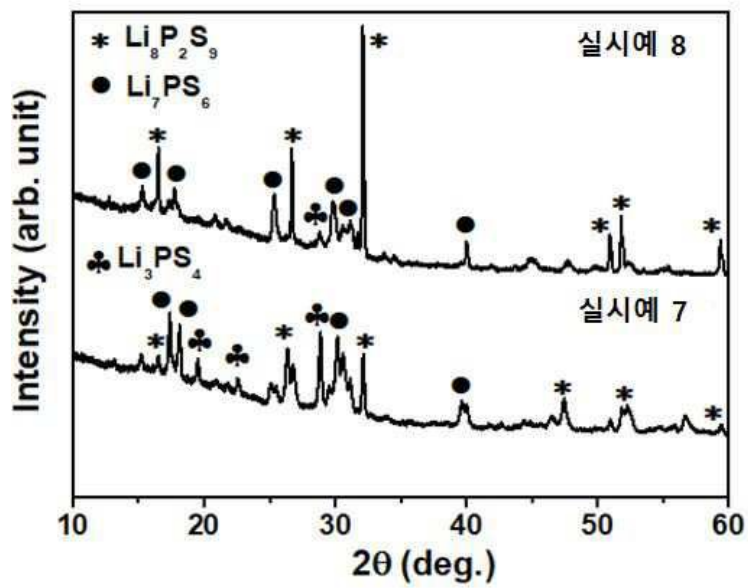
도면6



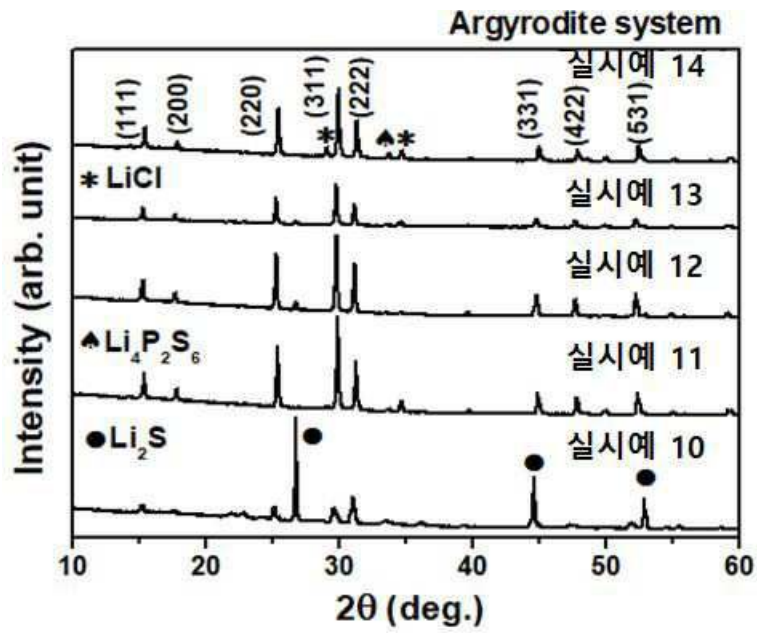
도면7



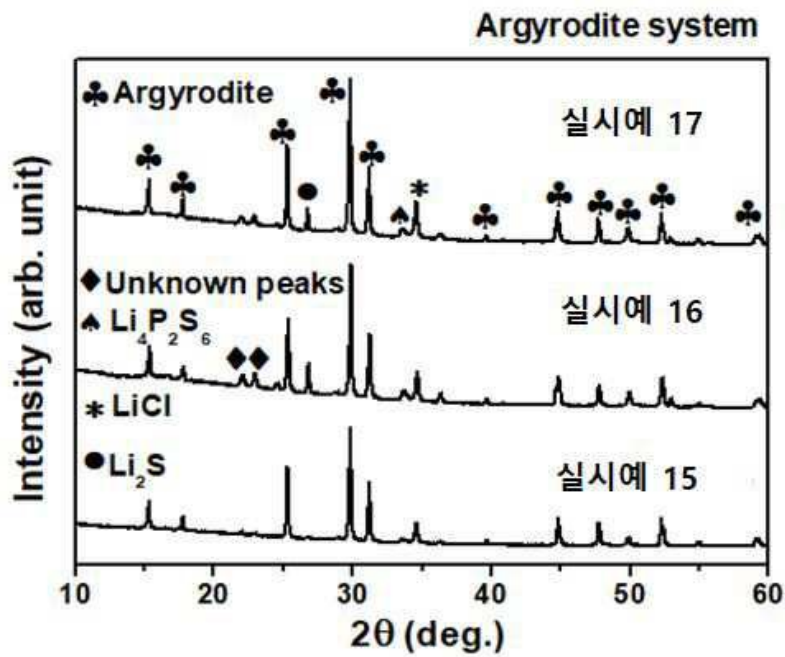
도면8



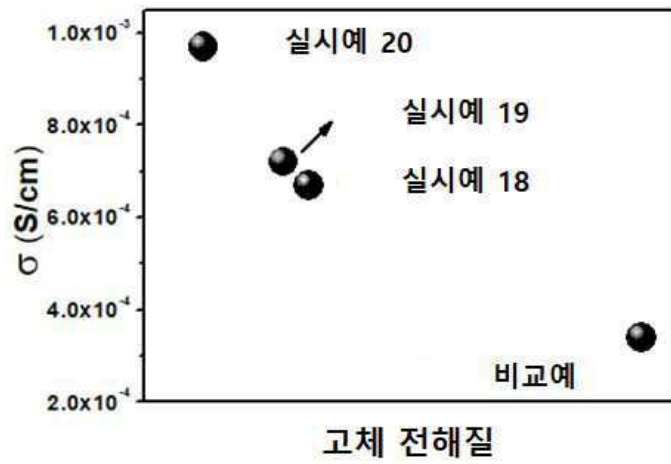
도면9



도면10



도면11



도면12

