



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0076131
(43) 공개일자 2018년07월05일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0180273</p> <p>(22) 출원일자 2016년12월27일
심사청구일자 2016년12월27일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
정윤석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최영은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박건호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|--|

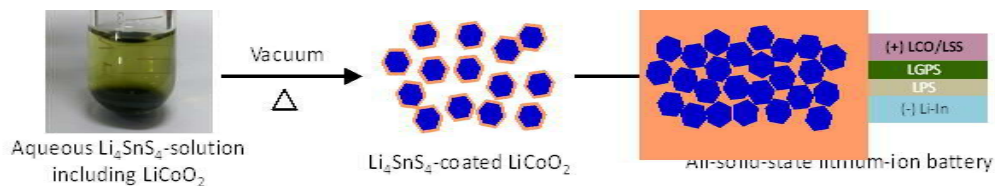
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

수용액을 이용한 공정으로, 고체 전해질의 제조 방법 및 전극 활물질-고체 전해질 복합체를 각각 제조하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415120425

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업(RCMS)

연구과제명 중대형 전고체 리튬이차전지용 유무기 하이브리드 고체 전해질

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2015.09.01~2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 비정질 입자인,

고체 전해질 입자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자는,

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

고체 전해질 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

M은 Sn인 것인,

고체 전해질 입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

$3.5 < a \leq 4.5$ 인 것인,

고체 전해질 입자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

$0.5 < b \leq 1.5$ 인 것인,

고체 전해질 입자.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서,
 $3.5 < c \leq 4.5$ 인 것인,
고체 전해질 입자.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자; 및 물(H_2O);을 포함하는 제1 수용액을 제조하는 단계, 및
상기 제1수용액을 열처리하는 단계를 포함하되,
상기 제1수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제1 수용액 내 물이 제거되고, 상기 결정질 입자는 비정질 입자로 전환되는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는,
200 내지 450 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것인,
고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 제1수용액을 열처리하는 단계는,
280 내지 320 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것인,
고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 제1수용액을 열처리하는 단계는,
6 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,
상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는,
0 내지 760 torr 범위의 압력에서 수행되는 것인, 고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,
상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이후에,
상기 제1 수용액을 여과하여, 상기 제1 수용액 내 불순물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,
상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이전에,
상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계를 더 포함하고,
상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계는,
상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 원료 물질; 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을
건식 혼합하는 단계; 및
상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는,
5 내지 30 시간 동안 수행되는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는,
400 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,
상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는,
진공 조건에서 수행되는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,
상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 또는 나트륨 원료 물질' 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계에서,
상기 X^1 원료 물질을 첨가하여 건식 혼합하는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

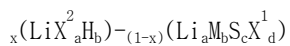
청구항 18

제7항에 있어서,
상기 제1 수용액을 제조하는 단계에서,
상기 제1 수용액의 총량(100 중량%)에서 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;는 1 내지 50 중량% 포함되고, 상기 물;은 잔부로 포함되도록 제조하는 것인,
고체 전해질 입자의 제조 방법.

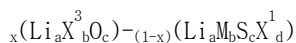
청구항 19

상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자인,
고체 전해질 입자:

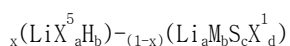
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 이고, x는 0.1 내지

0.5이다.

상기 화학식 2에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이다.

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

상기 화학식 4에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이다.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자는,

2θ 가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu K α X선(X-r a)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타나는 것인,

고체 전해질 입자.

청구항 21

제20항에 있어서,

결정 구조가 사방정계(orthorhombic)인,

고체 전해질 입자.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

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

고체 전해질 입자.

청구항 23

제19항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자는,

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

고체 전해질 입자.

청구항 24

하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자; 리튬 화합물 입자; 및 물(H₂O);을 포함하는 제2 수용액을 제조하는 단계, 및

상기 제2 수용액을 열처리하는 단계를 포함하되,

상기 제2 수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제2 수용액 내 물이 제거되고, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자가 형성되는 것인,

고체 전해질 입자의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는,

180 내지 220 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는,

6 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,

고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는,

0 내지 760 torr 범위의 압력에서 수행되는 것인, 고체 전해질 입자의 제조 방법.

청구항 28

제24항에 있어서,

상기 리튬 화합물 입자는,

하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 리튬 화합물을 포함하는 것인,

[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 5에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고,

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

상기 화학식 7에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지제조 방법 에 관한 것이다.

배경 기술

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

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

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

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

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 앞서 살펴본 문제를 해결하기 위해, 리튬 이온 전도성이 우수한 황화물계 화합물 입자 및 이를 수용액 공정으로 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 비정질 입자인, 고체 전해질 입자를 제공한다:

[0012] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX_d^1$

[0013] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이

고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.

- [0014] 구체적으로, 상기 고체 전해질 입자는, 30 °C에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.
- [0015] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M은 Sn이고, $3.5 < a \leq 4.5$ 이고, $0.5 < b \leq 1.5$ 이고, $3.5 < c \leq 4.5$ 일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자; 및 물 (H_2O);을 포함하는 제1 수용액을 제조하는 단계, 및 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계를 포함하는, 고체 전해질 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 구체적으로, 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제1 수용액 내 물이 제거되고, 상기 결정질 입자는 비정질 입자로 전환된다.
- [0019] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX_d^1$
- [0020] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.
- [0021] 이와 관련하여, 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는, 200 °C 이상 450 °C 이하의 온도 범위, 구체적으로 280 °C 초과 450 °C 이하의 온도 범위, 예를 들어 320 °C 이상 450 °C 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는, 6 내지 10 시간 동안, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0023] 상기 제1 수용액을 제조하는 단계에서, 상기 제1 수용액의 총량(100 중량%)에서 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;는 1 내지 50 중량%, 구체적으로 1 내지 40 중량%, 보다 구체적으로 1 내지 30 중량%, 1 내지 20 중량%, 또는 1 내지 10 중량% 포함되고, 상기 물;은 잔부로 포함되도록 제조할 수 있다.
- [0024] 상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 수용액을 여과하여, 상기 제1 수용액 내 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 한편, 상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이전에, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0026] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계는, 상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 원료 물질; 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계 및 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 이와 관련하여, 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는, 5 내지 30 시간, 구체적으로는 5 내지 24 시간 동안, 400 내지 700 °C, 구체적으로는 400 내지 650 °C의 온도 범위에서, 진공 조건으로 수행될 수 있다.
- [0028] 상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 또는 나트륨 원료 물질' 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계;에서, 상기 X^1 원료 물질을 첨가하여 건식 혼합할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자인, 고체 전해질 입자를 제공한다:
- [0031] [화학식 2] $_x(LiX_a^2H_b)_{-(1-x)}(Li_aM_bS_cX_d^1)$
- [0032] [화학식 3] $_x(Li_aX_b^3O_c)_{-(1-x)}(Li_aM_bS_cX_d^1)$
- [0033] [화학식 4] $_x(LiX_a^5H_b)_{-(1-x)}(Li_aM_bS_cX_d^1)$

- [0034] 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 이다. 또한, x는 0.1 내지 0.5, 구체적으로 0.2 내지 0.5, 보다 구체적으로 0.3 내지 0.4이다.
- [0035] 상기 화학식 2에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이다.
- [0036] 상기 화학식 3에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이다.
- [0037] 상기 화학식 4에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이다.
- [0038] 구체적으로, 상기 고체 전해질 입자는, 2θ 가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu K α X선(X-ray)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타나는 것일 수 있다.
- [0039] 이 경우, 상기 고체 전해질 입자의 결정 구조는 사방정계(orthorhombic)일 수 있다.
- [0040] 한편, 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, x는 0.3 내지 0.5일 수 있다.
- [0041] 상기 고체 전해질 입자는, 30 °C에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자; 리튬 화합물 입자; 및 물(H₂O);을 포함하는 제2 수용액을 제조하는 단계, 및 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계를 포함하는 고체 전해질 입자의 제조 방법을 제공한다.
- [0044] 이와 관련하여, 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제2 수용액 내 물이 제거되고, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자가 형성된다.
- [0045] [화학식 1] $Li_aM_bS_cX_d^1$
- [0046] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.
- [0047] 구체적으로, 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는, 180 내지 220 °C의 온도 범위에서, 6 내지 10 시간, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0048] 상기 리튬 화합물 입자는, 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 리튬 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0049] [화학식 5] LiX^2
- [0050] [화학식 6] $Li_aX_b^3O_c$
- [0051] [화학식 7] $LiX_a^4H_b$
- [0052] 상기 화학식 5에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고,
- [0053] 상기 화학식 6에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고,
- [0054] 상기 화학식 7에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임.

발명의 효과

[0056] 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질 입자는, 이온 전도도 및 활물질과의 접촉 특성이 우수하게 발현될 수 있다.

[0057] 상기 특성은, 수용액 공정으로 제조됨에 기인한 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은, 수용액 공정으로 전극 활물질 입자 표면에 고체 전해질을 코팅하는 공정을 나타낸 것이다.

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

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

도 2c는, 고체 전해질 입자 2(수용액 공정)의 LiI: Li₄SnS₄ 몰비 및 열처리 온도 별 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2d는, 고체 전해질 입자 2(메탄올 공정)의 LiI: Li₄SnS₄ 몰비 및 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3a 및 3b는, 고체 전해질 입자 1 및 2(수용액 공정)와 관련하여, 열처리 온도 및 LiI: Li₄SnS₄ 의 몰비 별 이온 전도도를 나타낸 것이다.

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

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

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

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

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 이하, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0062] 일반적으로, 전고체 전지는 두 개의 전극 층과, 그 사이에 위치하는 고체 전해질 층을 포함한다. 구체적으로, 고체 전해질 층에는 고체 전해질이 포함되고, 적어도 하나의 전극 층에도 고체 전해질이 포함되어, 고체 전해질에 의한 이온 전도성이 확보된다.

[0063] 한편, 전극 층에는 고체 전해질과 함께 전극 활물질이 포함되며, 전극 층 내 고체 전해질과 전극 활물질 입자 간 접촉 특성은 전고체 전지의 성능에 영향을 미친다. 현재까지 알려진 고체 전해질은 전극 활물질 입자와의 접촉 특성이 좋지 못하고, 그에 따라 전극 층 내 전극 활물질의 이론 용량을 온전히 발현시키기 어렵다.

[0064] 본 발명의 구현예들에서는, 기본적으로 이온 전달 매체로써 우수한 이온 전도성을 가지며, 우수한 연성을 가져 전극 활물질 입자와의 접촉 특성이 향상된, 2종의 고체 전해질 입자 및 각각의 제조 방법을 제공한다.

[0065] 이하에서는, 2종의 고체 전해질 입자를 구별하기 위하여, 임의로 고체 전해질 입자 1 및 고체 전해질 입자 2로 지칭하기로 한다.

고체 전해질 입자 1 및 그 제조 방법

[0068] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 비정질 입자인, 고체 전해질 입자 1을 제공한다.

[0069] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;

및 물(H₂O);을 포함하는 제1 수용액을 제조하는 단계, 및 상기 제1수용액을 열처리하는 단계를 포함하는, 고체 전해질 입자의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로, 상기 제1수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제1 수용액 내 물이 제거되고, 상기 결정질 입자는 비정질 입자로 전환된다.

[0070]

[화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0071]

상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X¹은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, 0<a≤6이고, 0<b≤6이고, 0<c≤6이고, 0≤d≤6임.

[0073]

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

[0074]

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

[0075]

이와 관련하여, 고체 전해질 입자 1은, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 비정질 입자인 바, 동일한 화학식의 결정질 입자보다 높은 이온 전도도를 가지며, 향상된 연성(ductility)에 기반하여 전극 활물질과의 긴밀하게 접촉되기에 유리한 것이다.

[0076]

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

[0077]

이하, 본 발명의 구현예들에 따른 고체 전해질 입자 1 및 그 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0079]

제조 원료

[0080]

구체적으로, 상기 고체 전해질 입자 1의 제조 원료는, 그와 동일한 화학식으로 표시되는 결정질 입자이다.

[0081]

상기 원료인 결정질 입자는, 건식 공정에 의해 제조된 것일 수 있다. 이와 관련하여, 상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이전에, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0082]

구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;를 제조하는 단계는, 상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 원료 물질; 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계 및 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0083]

보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 화학양론적 물비를 만족하도록, 리튬 또는 나트륨 원료 물질' 상기 M 원료 물질; 및 상기 S 원료 물질;을 건식 혼합하는 단계;에서, 상기 X¹ 원료 물질을 첨가하여 건식 혼합할 수 있다.

[0084]

이와 관련하여, 상기 건식 혼합물을 열처리하는 단계는, 5 내지 30 시간, 구체적으로는 5 내지 24 시간 동안, 400 내지 700 °C, 구체적으로는 400 내지 650 °C의 온도 범위에서, 진공 조건으로 수행될 수 있다. 이러한 시간, 온도, 및 분위기 조건에서, 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자가 형성될 수 있다.

[0086]

제1 수용액 제조 공정

[0087]

상기 제조 원료인 결정질 입자는, 물에 용해되어 제1 수용액이 된다.

[0088]

상기 제1 수용액을 제조하는 단계에서, 상기 제1 수용액의 총량(100 중량%)에서 상기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자;는 1 내지 50 중량% 포함되고, 구체적으로 1 내지 40 중량%, 보다 구체적으로 1 내지 30 중량%, 1 내지 20 중량%, 또는 1 내지 10 중량% 포함되고, 상기 물;은 잔부로 포함되도록 제조

할 수 있다.

[0089] 이는 예시일 뿐이며, 상기 제1 수용액 내 상기 결정질 입자가 완전히 용해될 정도면 충분하다.

[0090] 상기 제1 수용액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제1 수용액을 여과하여, 상기 제1 수용액 내 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 더욱 순도 높은 최종 물질이 획득될 수 있다.

[0092] 제1 수용액 열처리 공정

[0093] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제1 수용액의 열처리 과정에서, 상기 제1 수용액 내 물이 제거되고, 상기 제조 원료인 결정질 입자는 비정질 입자로 전환된다.

[0094] 이와 관련하여, 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는, 200℃ 이상 450℃ 이하의 온도 범위, 구체적으로 280℃ 이상 450℃ 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 280℃ 이상 320℃ 이하의 온도 범위에서, 상기 제조 원료인 결정질 입자로부터 거의 대부분 비정질로 전환된 입자가 획득될 수 있다. 다만, 450℃ 초과 온도 범위에서는, 상기 제조 원료의 결정성이 회복될 수 있다.

[0095] 그러나, 동일한 원료를 사용하여 280℃ 이상 450℃ 이하의 온도 범위에서 열처리하더라도, 유기 용매 공정에 의할 경우 비정질로 전환되지 않고, 여전히 결정질인 입자가 획득될 수 있다. 이러한 사실은, 후술되는 평가예에서 확인된다.

[0096] 또한, 상기 제1 수용액을 열처리하는 단계는, 6 내지 10 시간 동안, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.

[0098] 최종 물질(고체 전해질 입자 1)

[0099] 상기 제1 수용액의 열처리에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질 입자 1이 획득된다.

[0100] 상기 고체 전해질 입자 1은, 상기 화학식 1에서 M은 Sn이고, $3.5 < a \leq 4.5$ 이고, $0.5 < b \leq 1.5$ 이고, $3.5 < c \leq 4.5$ 인 황화물계 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우의 화학식에 기반하여, 보다 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0101] 구체적으로, 상기 고체 전해질 입자 1은, 30℃에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상으로, 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0102] 또한, 상기 고체 전해질 입자 1은 비정질인 입자인 바, 제조 원료인 결정질 입자보다 연성이 향상되어, 전극 활물질과의 접촉 특성이 개선된 것일 수 있다.

[0104] 고체 전해질 입자 2 및 그 제조 방법

[0105] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자인, 고체 전해질 입자를 제공한다:

[0106] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하는 결정질 입자; 리튬 화합물 입자; 및 물(H₂O);을 포함하는 제2 수용액을 제조하는 단계, 및 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계를 포함하는 고체 전해질 입자의 제조 방법을 제공한다. 이와 관련하여, 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계에서, 상기 제2 수용액 내 물이 제거되고, 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자가 형성된다.

[0107] [화학식 1] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1$

[0108] [화학식 2] ${}_x(\text{LiX}_a^2\text{H}_b)_{-(1-x)}(\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1)$

[0109] [화학식 3] ${}_x(\text{Li}_a\text{X}_b^3\text{O}_c)_{-(1-x)}(\text{Li}_a\text{M}_b\text{S}_c\text{X}_d^1)$

- [0110] [화학식 4] $x(\text{LiX}_a^5\text{H}_b)_{-(1-x)}(\text{Li}_a\text{M}_b\text{ScX}_d^1)$
- [0111] 상기 화학식 1에서, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 임.
- [0112] 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn, Mg, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 La이고, X^1 은 F, Cl, Br, I, Se, Te, 또는 O이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고, $0 \leq d \leq 6$ 이다. 또한, x는 0.1 내지 0.5, 구체적으로 0.2 내지 0.5, 보다 구체적으로 0.3 내지 0.4이다.
- [0113] 상기 화학식 2에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이다.
- [0114] 상기 화학식 3에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이다.
- [0115] 상기 화학식 4에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이다.
- [0117] 상기 고체 전해질 입자 2는, 상기 고체 전해질 입자 1과 동일한 제조 원료를 사용하되, 리튬 이온 전도성을 가진 리튬 화합물 입자를 추가로 사용하여, 수용액 공정으로 제조된다. 이에 따라, 상기 고체 전해질 입자 2에 포함되는 화합물은, 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 것이다.
- [0118] 다만, 상기 고체 전해질 입자 2는, 상기 고체 전해질 입자 1과 달리 결정질 구조를 가지며, 그 제조 공정에서 상기 리튬 화합물이 결정화 온도를 낮추는 역할을 하기 때문이다.
- [0119] 만약 물이 아닌 메탄올 등의 유기 용매를 사용한다면 (이하, "유기 용매 공정"이라 함), 동일한 화학식으로 표시되는 황화물계 화합물을 포함하지만 비정질인 입자가 수득될 수 있다.
- [0120] 물론, 동일한 화학식으로 표시되는 물질이, 결정질인 경우보다 비정질인 경우에 이온 전도성, 연성 등이 더 높음은, 앞서 설명한 바와 같다. 그러나, 메탄올 등의 유기 용매는, 물에 비하여 취급이 용이하지 못하고, 그 배출에 제한이 가해지는 유해 물질이며, 고가인 문제가 있다.
- [0121] 상기 고체 전해질 입자 2의 경우, 결정질 구조를 가지므로 비정질인 경우보다 이온 전도도, 연성 등이 약간 감소되는 면이 있지만, 리튬 이온 전도성을 가진 리튬 화합물 입자를 추가로 사용함에 따라 이온 전도도의 감소를 최소화할 수 있고, 취급이 용이하며 안전하고 저렴한 용매인 물을 사용하는 공정 상 이점을 취할 수 있다.
- [0122] 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 고체 전해질 입자 2 및 그 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0124] 제조 원료
- [0125] 구체적으로, 상기 고체 전해질 입자 2의 제조 원료는, 상기 고체 전해질 입자 1의 제조 원료와 동일한 결정질 입자일 수 있다. 이에, 중복되는 설명을 생략한다.
- [0126] 한편, 상기 리튬 화합물 입자는, 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 리튬 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0127] [화학식 5] LiX^2
- [0128] [화학식 6] $\text{Li}_a\text{X}_b^3\text{O}_c$
- [0129] [화학식 7] LiX_a^4H_b
- [0130] 상기 화학식 5에서, X^2 는 F, Cl, Br, 또는 I이고,
- [0131] 상기 화학식 6에서, X^3 는 Mg, Ba, P, As, Sb, B, S, Se, 또는 Mg이고, $0 < a \leq 6$ 이고, $0 < b \leq 6$ 이고, $0 < c \leq 6$ 이고,

- [0132] 상기 화학식 7에서, X^4 는 B, Mg, 또는 N이고, $0 < a \leq 4$ 이고, $0 < b \leq 6$ 임.
- [0134] 제2 수용액 제조 공정
- [0135] 상기 제조 원료인 결정질 입자 및 상기 리튬 화합물 입자는, 물에 용해되어 제2 수용액이 된다.
- [0136] 상기 제2 수용액에서, 상기 제조 원료인 결정질 입자 및 상기 리튬 화합물 입자의 물비는, 목적하는 최종 물질의 조성에 따라 결정할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 수용액에서 리튬 화합물 입자: 결정질 입자의 물비는, 1:9 내지 5:5일 수 있다.
- [0137] 만약 상기 범위를 초과하여 상기 리튬 화합물 입자가 과량 포함된 경우, 최종 수득되는 물질의 결정성이 높아지고, 그에 따라 이온 전도성은 낮아지며, 전지 성능이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 한편, 상기 범위 미만으로 상기 리튬 화합물 입자가 소량 포함된 경우, 이온 전도성 향상의 효과가 미미하게 발현될 수 있다/
- [0138] 구체적으로, 상기 물비가 3:7 내지 4:6인 경우, 나아가 후술되는 열처리 공정에서 열처리 온도를 적절히 제어할 경우, 상기 제1 고체 전해질과 유사 수준의 이온 전도성이 발현될 수 있다.
- [0140] 제2 수용액 열처리 공정
- [0141] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제2 수용액의 열처리 과정에서, 상기 제2 수용액 내 물이 제거되고, 상기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함하는 결정질 입자가 형성된다.
- [0142] 이때, 상기 제2 수용액 내 리튬 화합물이 결정화 온도를 낮추는 역할을 하여, 상기 제2 수용액의 열처리 온도는 상기 제1 수용액의 열처리 온도보다 낮게 할 수 있다.
- [0143] 구체적으로, 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는, 180 내지 220 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 이러한 범위는, 최대한 결정화도가 낮은 제2 고체 전해질 입자를 수득할 수 있는 범위이다.
- [0144] 또한, 상기 제2 수용액을 열처리하는 단계는, 6 내지 10 시간, 0 내지 760 torr, 예를 들어 0 내지 0.1 torr 범위의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0146] 최종 물질(고체 전해질 입자 2)
- [0147] 구체적으로, 상기 고체 전해질 입자 2는, 2θ 가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위 중 적어도 하나 이상의 범위에서, Cu K α X선(X-ray)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타나는 것일 수 있다. 이는, 상기 고체 전해질 입자 2의 결정 구조가 사방정계(orthorhombic)임을 의미할 수 있다.
- [0148] 또한 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, M은 Sn이고, $3.5 < a \leq 4.5$ 이고, $0.5 < b \leq 1.5$ 이고, $3.5 < c \leq 4.5$ 인 황화물계 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우의 화학식에 기반하여, 보다 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.
- [0149] 또한, 상기 화학식 2 내지 4에서 각각, 서로 독립적으로, x는 0.1 내지 0.5, 구체적으로, 0.3 내지 0.5일 수 있다.
- [0150] 상기 고체 전해질 입자 2는, 30 °C에서 리튬 이온 전도도가 1.0×10^{-4} S/cm 이상으로, 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.
- [0152] 이하 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들에 대한 평가예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 실시예 1 (수용액 공정)

- [0155] (1) 고체 전해질 1 특성 평가용 LSS 의 제조
- [0156] 우선, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 제조하였다. 구체적으로, Li_2S (순도 99.9%, 제조처:alfa-aesar), Sn (순도 99.8%, 제조처:alfa-aesar), 및 S (순도 99.5%, 제조처:alfa-aesar)를 Li_4SnS_4 의 화학양론적 몰비에 맞추어 혼합한 뒤, 진공 조건에서 650 °C에서 24 시간 동안 열처리하여, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 수득할 수 있었다. 이는, 후술되는 평가예의 도면에서, "SS-LSS"로 표시된다.
- [0157] 이후, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 물에 용해시켜, 제1 용액을 제조하였다. 이때의 제1 용액 총량 100 중량% 중, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자는 9.1 중량% 포함되고, 상기 물은 잔부로 포함되게끔 하였다.
- [0158] 상기 제1 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 6 시간 열처리하였다. (단, 이때의 온도 조건은 후술되는 평가예에 따른다.) 그 결과, 고체 전해질 입자 1을 포함하는 분말을 최종 수득할 수 있었다.
- [0159] 상기 고체 전해질 입자 1은, 후술되는 평가예의 도면에서 "LSS" 및 "열처리 온도"의 조합으로 표시된다. 예를 들어, 200 °C에서 열처리된 경우, LSS200으로 표시된다.
- [0160] (2) 고체 전해질 2 특성 평가용 $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ 의 제조
- [0161] 고체 전해질 입자 1과 동일한 공정으로, 결정질인 Li_4SnS_4 입자를 제조하였다. 이후, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 이온 전도성 첨가제의 일종인 LiI 을 물에 용해시켜, 제1 용액을 제조하였다. 이때의 제1 용액에서, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 상기 LiI 의 몰비는 후술되는 평가예에 따른다.
- [0162] 이후, 앞서와 동일한 공정으로, 상기 제1 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 특정 온도에서 일정 시간 열처리하여, 고체 전해질 입자 2를 포함하는 분말을 최종 수득할 수 있었다.
- [0163] 상기 고체 전해질 입자 2는, 후술되는 평가예의 도면에서 " $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ " 및 "열처리 온도"의 조합으로 표시된다. 예를 들어, $\text{LiI}:\text{LSS}$ 의 몰비가 0.2:0.8이고, 200 °C에서 열처리된 경우, 0.2 LiI -0.8LSS200으로 표시된다.
- [0164] (2) 고체 전해질 1 및 2 특성 평가용 펠렛 제조
- [0165] 상기 고체 전해질 입자 1 및 상기 고체 전해질 입자 2를 각각, 평가에 적합한 형태로 성형하였다.
- [0166] 구체적으로, ϕ 13 mm의 원통형의 틀에, 상기 고체 전해질 입자 1 또는 2를 각각 120 mg 넣고, 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.
- [0167] (3) 고체 전해질 입자를 이용한 전극 활물질 입자 표면 코팅
- [0168] 도 1에 따라, 고체 전해질 입자 1 및 2를 각각 이용하여, 전극 활물질 표면을 코팅하였다.
- [0169] 1) 전극 활물질 입자 제조 공정(LiNbO_3 코팅된 LCO 입자)
- [0170] 우선, 결정질의 LiCoO_2 (이하, LCO) 분말을 준비하였다. 상기 LCO 입자의 표면에, 고체 전해질(Li_4SnS_4 또는 $x\text{LiI}-(1-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4$) 코팅층을 형성시키기 전, 리튬-금속 산화물(LiNbO_3) 코팅층을 형성시켰다.
- [0171] 구체적으로, 리튬 에톡사이드(Lithium ethoxide, $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$), 니오븀 에톡사이드 (niobium ethoxide ($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$))를 1:1의 몰비($\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5):(\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5)$)로 혼합하였다. 이 혼합물을 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)에 용해시켜 코팅액을 제조하였고, 상기 코팅액 총량 중 혼합물의 함량은 10 중량%가 되도록 하였다.
- [0172] 상기 LCO 분말에 대해, 상기 코팅액을 혼합하였다. 이때, 코팅액: LCO 분말의 중량비가 99.7: 0.3가 되도록 하였다. 이후, 60 °C의 열처리 조건에서 에탄올을 증발시켜 제거한 뒤, 400 °C의 공기(air) 분위기에서 1 시간 동안 열처리하여, 최종적으로 LiNbO_3 가 코팅된 LCO 입자를 수득하였다.
- [0173] 2) 코팅 공정
- [0174] 상기 전극 활물질 입자 표면에, 수용액 공정으로 고체 전해질 1 또는 2를 코팅하였다.
- [0175] 2-1) 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합 (Coated 1)

- [0176] 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 전극 활물질 입자, 및 물을 동시에 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하였다. 이와 독립적으로, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 LiI , 상기 전극 활물질 입자, 및 물을 동시에 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하였다.
- [0177] 상기 제1 혼합물 및 상기 제2 혼합물 제조 시, 각각 고체 성분(즉, 상기 고체 전해질 입자, 및 상기 전극 활물질 입자)의 총합이 300 mg이 될 때, 용매인 물은 1 mL로 하였다.
- [0178] 상기 혼합물을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하고, 여액은 진공 조건에서 특정 온도에서 일정 시간 열처리하였다. (단, 이때의 온도 및 시간 조건은 후술되는 평가예에 따른다.)
- [0179] 2-2) 전해질 및 물 혼합 후 활물질 첨가 (Coated 2)
- [0180] 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자 및 물을 먼저 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 제1 혼합물을 제조하였다. 이와 독립적으로, 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자, 상기 LiI , 및 물을 혼합한 후, 상기 전극 활물질 입자를 첨가하여 제2 혼합물을 제조하였다.
- [0181] 구체적으로, 상기 제1 혼합물 및 상기 제2 혼합물 제조 시, 전극 활물질 첨가 전 용액 내 상기 결정질인 Li_4SnS_4 입자가 균일하게 분산되도록 하였다. 상기 전해질 용액을 여과하여 고/액 분리함으로써 불순물을 제거하였다.
- [0182] 이후, 상기 여과된 전해질 용액에 상기 전극 활물질 입자를 투입하였다. 상기 고체 성분(즉, 상기 고체 전해질 입자, 및 상기 전극 활물질 입자)의 총합이 300 mg이 될 때, 용매인 물은 1 mL로 하였다.
- [0183] 그 다음, 진공 조건에서 상기 혼합 용액을 특정 온도에서 일정 시간 열처리하였다. (단, 이때의 온도 및 시간 조건은 후술되는 평가예에 따른다.)
- [0184] 3) 그 결과, 표면 코팅된 활물질 입자를 수득할 수 있었다.
- [0185] **(4) 양극층 제조**
- [0186] f 13 mm의 원통형의 틀에, 상기 표면 코팅된 활물질 입자를 15 mg 넣고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.
- [0187] **(5) 전고체 전지 제작**
- [0188] 도 1의 적층 구조를 만족하도록, 전고체 전지를 제작하였다.
- [0189] 우선, f 13 mm의 원통형의 틀에, 120 mg의 LGPS 고체 전해질 분말 및 30 mg의 LPS 고체 전해질 분말을 순차적으로 적층하고, 74 MPa의 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다. 이로써, LGPS/LPS 이중층(bi-layer) 형태의 고체 전해질 필름을 수득하였다.
- [0190] 상기 고체 전해질 필름의 양면에 각각 상기 양극층 및 음극층을 부착하였다. 구체적으로, 고체 전해질 필름에서, LGPS가 위치하는 면에는 상기 양극층 15 mg을, LPS가 위치하는 면에는 음극층을 부착하였다. 이후, 최종적으로 370 MPa의 압력을 가하여, 도 1의 적층 구조를 만족하는 전고체 전지를 수득하였다.
- [0192] **비교예 1 (메탄올 공정)**
- [0193] **(1) LSS 및 $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ 의 제조**
- [0194] 실시예 1의 전 공정에서 물을 용매로 사용한 것과 달리, 메탄올을 용매로 사용하는 용액 공정으로, 고체 전해질 입자 1(Li_4SnS_4) 및 고체 전해질 입자 2($x\text{LiI}-(1-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4$)를 각각 제조하였다.
- [0195] **(2) 고체 전해질 입자를 이용한 전극 활물질 입자 표면 코팅**
- [0196] 또한, 상기 메탄올 공정으로 제조된 고체 전해질 입자 1(Li_4SnS_4) 및 고체 전해질 입자 2($x\text{LiI}-(1-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4$)를 이용하여, 메탄올을 용매로 사용하는 용액 공정으로, 표면 코팅된 LCO 입자를 제조하였다. 용매를 변경한 것 이외에, 다른 공정 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다.
- [0197] **(3) 양극층 제조**

- [0198] 실시예 1과 동일하게, ϕ 13 mm의 원통형의 틀에, 비교예 2에서 표면 코팅된 활물질 입자를 15 mg 넣고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다. 이를 양극층으로 하였다.
- [0199] **(4) 전고체 전지 제작**
- [0200] 실시예 1의 양극층 대신 비교예 1의 양극층을 사용한 점을 제외하고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 하여, 전고체 전지를 제작하였다.
- [0202] **비교예 2 (건식 혼합물)**
- [0203] **(1) 양극층 제조**
- [0204] 실시예 1의 Li_4SnS_4 또는 $x\text{LiI}-(1-x)\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 각 고체 전해질 입자를, 단순히 전극 활물질 입자와 혼합하였다.
- [0205] 구체적으로, 상기 전극 활물질 입자 및 상기 고체 전해질 입자의 중량비가 85:15(활물질: 고체 전해질)이 되도록 혼합하고, 총 중량은 15 mg이 되도록 하여, ϕ 13 mm의 원통형의 틀에 투입하고 370 Mpa의 압력으로 눌러주어 펠렛(pellet) 형태로 성형하였다.
- [0206] **(2) 전고체 전지 제작**
- [0207] 또한, 실시예 1의 양극층 대신 비교예 2의 양극층을 사용한 점을 제외하고, 이 외는 실시예 1과 동일하게 하여, 전고체 전지를 제작하였다.
- [0209] **평가예 1 (XRD)**
- [0210] **(1) LSS (수용액 공정 vs. 메탄올 공정)**
- [0211] 1) 실시예 1에서 고체 전해질 입자 1 제조 시, 수용액의 열처리 온도를 200, 240, 280, 320, 또는 450 °C로 달리 하였다. 그에 따라, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, 및 LSS450을 각각 수득하고, 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2a).
- [0212] 도 2a에서, SS-LSS는, 2θ 가 16.5 내지 17 ° 인 범위, 17 내지 18 ° 인 범위, 18.5 내지 19 ° 인 범위, 25 내지 26 ° 인 범위, 및 26 내지 26.5 ° 인 범위에서 각각, Cu K α X선(X-ray)에 의한 XRD 피크(peak)가 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, SS-LSS는 그 XRD로부터, 사방정계(orthorhombic)인 결정 구조를 가지는, 결정질 입자임을 알 수 있다.
- [0213] 그에 반면, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, 및 LSS450은 SS-LSS의 특징적인 피크가 나타나지 않는다. 구체적으로, LSS200, LSS240, LSS280, 및 LSS320는, 각 XRD에서 불순물에 의한 피크만 나타나는 바, 거의 비정질인 것이다.
- [0214] 따라서, 수용액 공정에 의해 고체 전해질 입자 1(LSS)을 제조할 경우, 200 내지 450 °C, 구체적으로 200 내지 320 °C로 열처리하면, 비정질인 입자가 수득되고, 그에 따른 이온 전도성과 연성이 두루 우수하게 발현될 것이 이 추론된다.
- [0215] 2) 비교예 1서 고체 전해질 입자 1 제조 시, 메탄올 공정의 열처리 온도를 200, 320, 또는 450 °C로 달리 하였다. 그에 따라 수득된 각 입자에 대해, 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2b).
- [0216] 도 2b에 따르면, 메탄올 공정을 이용하여 320 °C에서 열처리한 경우, SS-LSS의 특징적인 피크가 나타난다.
- [0217] 3) 따라서, 동일한 원료 SS-LSS를 사용하며 열처리 온도가 200 내지 450 °C의 범위 내일 때, 수용액 공정에 의하면 비정질 입자가 수득되고, 메탄올 공정에 의하면 결정질 입자가 수득됨을 알 수 있다.
- [0218] **(2) $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ (수용액 공정 vs. 메탄올 공정)**
- [0219] 1) 비교예 1에서 고체 전해질 입자 2 제조 시, 수용액의 열처리 온도를 200°C로 고정하되, $\text{LiI}:\text{Li}_4\text{SnS}_4$ 의 몰비를 달리 하였다. 그에 따라 수득된 각 입자에 대해, 실시예 1에서 원료로 사용된 SS-LSS과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2d).
- [0220] 도 2d에서, 메탄올 공정에 의할 경우, LiI 의 첨가 유무에 관계 없이, 200°C에서는 LSS의 결정화가 이루어지지

양을 의미한다.

- [0221] 2) 실시예 1에서 고체 전해질 입자 2 제조 시, LiI: Li_4SnS_4 의 몰비를 2:8, 3:7, 또는 4:6로 달리 하고, 수용액의 열처리 온도를 200 °C 또는 320 °C로 달리 하였다. 그에 따라 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 0.4LiI-0.6LSS200, 0.2LiI-0.8LSS320, 및 0.4LiI-0.6LSS320을 각각 수득하고, 실시예 1의 고체 전해질 입자 1 (LSS200)과 대비하여, XRD 패턴을 확인하였다(도 2c).
- [0222] 도 2c에서, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 0.4LiI-0.6LSS200, 0.2LiI-0.8LSS320, 및 0.4LiI-0.6LSS320 공통적으로, SS-LSS의 특징적인 피크가 일부 나타남을 확인할 수 있다. 이는, 수용액 공정에서 LiI가 결정화 온도를 낮추어, 일부 결정질화된 입자가 형성되는 것과 관련된다.
- [0223] 보다 구체적으로, 동일한 LiI: Li_4SnS_4 의 몰비일 때, 열처리 온도가 높을수록 SS-LSS의 특징적인 피크가 더 잘 나타나는 것으로 확인된다. 이에, 고체 전해질 입자 2의 제조 시, 결정화도를 최대한 낮추기 위해서는, 고체 전해질 입자 1의 제조 시보다 낮은 온도로 열처리해야 함을 알 수 있다.
- [0224] 한편, 0.3LiI-0.7LSS200 및 0.4LiI-0.6LSS200 (특히, 후자)의 경우, LiI에 의한 특징적인 피크도 나타난다. 이들은, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 LiI에 의해 상쇄할 수 있는 것이다.
- [0225] 3) 따라서, 동일한 원료 SS-LSS를 사용할 때, 수용액 공정에 의하면 LiI에 의해 LSS의 결정화 온도가 낮아지지만, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 LiI에 의해 적절히 상쇄할 수 있는 LiI: LSS의 몰비를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

[0227] 평가예 2 (리튬 이온 전도도)

[0228] (1) LSS 및 $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ (수용액 공정)

- [0229] 실시예 1 공정을 제어하여 LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, LSS450, 0.4LiI-0.6LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320을 각각 수득하고, 30 °C에서 이들의 리튬 이온 전도도를 측정하였다(도 3a).
- [0230] 도 3a에 따르면, LSS200, LSS240, LSS280, LSS320, LSS450, 0.4LiI-0.6LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320 모두, 30 °C에서 적어도 1.0×10^{-5} S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 확보됨을 알 수 있다.
- [0231] 나아가, 고체 전해질 입자 1의 경우, 열처리 온도가 280 내지 320 °C인 범위 내일 때(즉, LSS280, 및 LSS320), 1.0×10^{-4} S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이는, 상기 온도 범위에서 LSS가 거의 비정질화되고, 탈수(dehydration)된 것에 기인한다고 추론된다.
- [0232] 또한, 고체 전해질 입자 2의 경우, 열처리 온도가 200 °C일 때(즉, 0.4LiI-0.6LSS200), 1.0×10^{-4} S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이로부터, LSS의 결정화 온도가 낮아진 것은 LiI에 기인한 것이지만, LSS의 결정화에 따른 이온 전도도 감소를 상쇄하는 것도 LiI에 의한 것임을 알 수 있다.

[0233] (2) $x\text{LiI}-(1-x)\text{LSS}$ (수용액 공정)

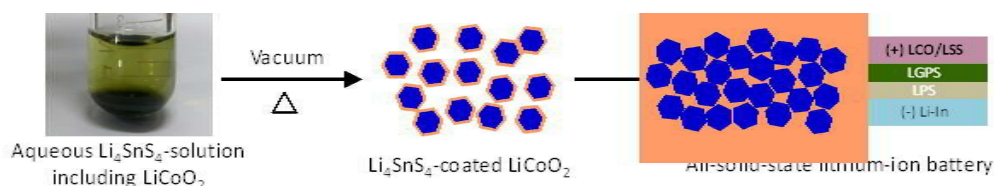
- [0234] 한편, 실시예 1 공정을 제어하여 LSS200, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320, 및 0.5LiI-0.5LSS200을 각각 수득하고, 30 °C에서 이들의 리튬 이온 전도도를 측정하였다(도 3b).
- [0235] 도 3b에서, LSS200, 0.2LiI-0.8LSS200, 0.3LiI-0.7LSS200, 및 0.4LiI-0.6LSS320, 및 0.5LiI-0.5LSS200 모두, 30 °C에서 적어도 1.0×10^{-5} S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 확보됨을 알 수 있다.
- [0236] 나아가, 열처리 온도가 200 °C인 고체 전해질 입자 2의 경우, LiI: LSS의 몰비가 2:8 내지 3:7일 때(즉, 0.2LiI-0.8LSS200, 및 0.3LiI-0.7LSS200) 거의 1.0×10^{-4} S/cm 수준의 리튬 이온 전도도가 나타나고, 특히 LiI: LSS의 몰비가 4:6일 때(즉, 0.4LiI-0.6LSS200) 1.0×10^{-4} S/cm 초과인 리튬 이온 전도도가 나타난다. 이는, 최적의 열처리 온도 및 LiI: LSS의 최적 몰비에 기인한 것이다.

[0238] 평가예 3 (FESEM, HRTEM, 및 EDXS; LSS 수용액 공정)

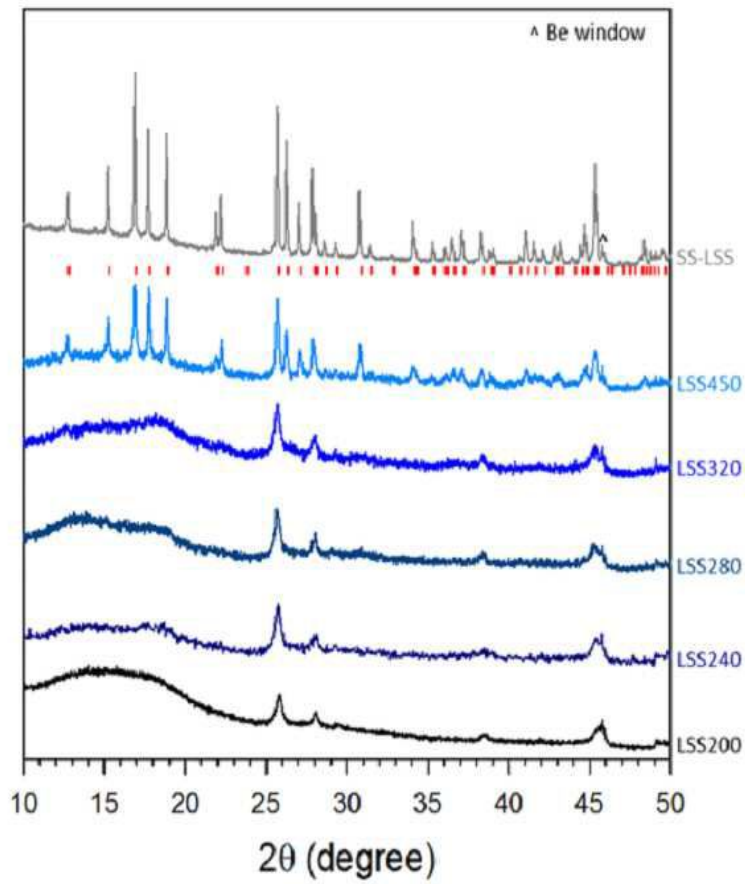
- [0239] 도 4는, 실시예 1에서 LSS320으로 표면 코팅된 활물질 입자에 관한 것이다.
- [0240] 구체적으로, 상기 표면 코팅된 활물질 입자의 FESEM 및 EDXS를 살펴보면(도 4a), 활물질 입자 내부에 위치하는 Co의 분포와, 그 표면에 위치하는 Sn 및 S의 분포가 거의 일치하는 것으로 나타난다. 이로부터, 수용액 공정에 의해 활물질 입자 표면에 고체 전해질이 고르게 코팅된 것을 알 수 있다.
- [0241] 또한, 상기 표면 코팅된 활물질 입자를 FIB로 절단한 단면에 대한 FESEM 을 살펴보면(도 4b), LCO 표면이 LiNbO_2 로 얇게 코팅되고, 그러한 LiNbO_2 코팅층 상에 LSS 코팅층이 존재함을 확인할 수 있다. 이는, 상기 단면에 대한 EDXS에서 나타나는 원소 분포와도 일치한다.
- [0243] **평가예 4 (전지의 율별 특성, C-rate 별 방전 특성, 및 수명 특성; 수용액 공정 vs. 건식 혼합)**
- [0244] 실시예 1에 따라 수용액 공정으로 LSS320으로 표면 코팅된 LCO 입자에 대해, 전지 적용 시 특성을 평가하였다. 단, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)에 대해, 각각 평가하였다.
- [0245] 한편, LCO(bare) 및 LSS320의 혼합물을 양극층에 적용한 전지(p-LCO로 표시)와, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320의 혼합물을 양극층에 적용한 전지(w-LCO로 표시)와 비교 하였다.
- [0246] 구체적으로, 각 전지에 대해, 상온에서 3.0 내지 4.3 V (V vs. Li/Li^+)인 조건을 부과하면서, 방전 속도를 변화 시키며 율별 특성을 평가하고(도 5a), C-rate 별 방전 특성을 평가하였다(도 5b).
- [0247] 도 5a 및 도 5b를 살펴보면, 단순히 LCO(bare) 및 LSS320을 혼합한 경우, 물로 표면처리된 LCO 및 LSS320을 혼합한 경우, 전해질, 활물질, 및 물 동시 혼합하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 1), 전해질 및 물 혼합 후 활물질을 첨가하는 공정으로 표면 코팅된 활물질의 경우(Coated 2)의 순서로, 율별 특성과 C-rate 별 방전 특성이 우수하게 나타났다.
- [0248] 이로써, 물을 매개로 활물질과 고체 전해질의 접촉 특성이 향상되며, 특히 활물질 표면에 고체 전해질을 코팅할 때 그 특성이 더욱 탁월해짐을 알 수 있다.
- [0249] 율별 특성 및 C-rate 별 방전 특성이 가장 우수한 Coated 2에 대해 충방전 사이클을 80회 수행한 결과(도 5c), 초기 대비 용량 감소가 거의 없음을 확인할 수 있다.
- [0251] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

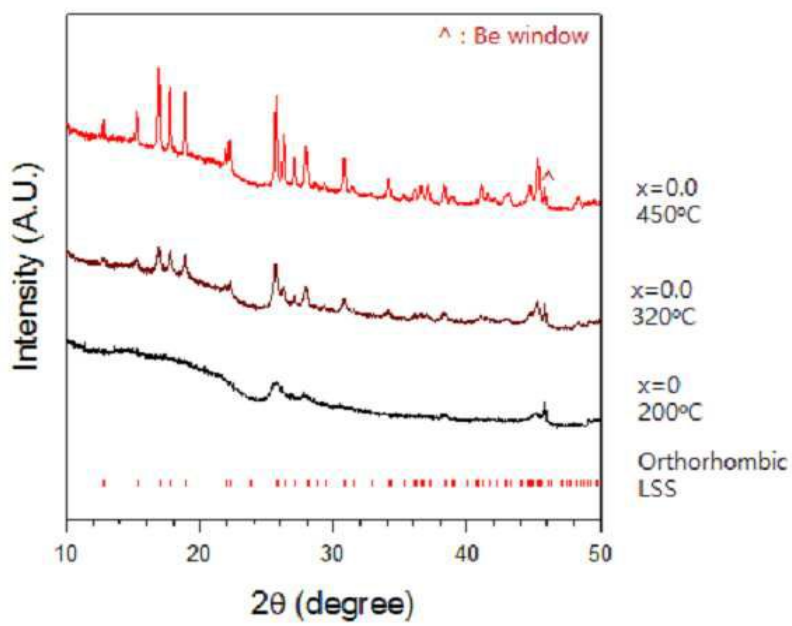
도면1



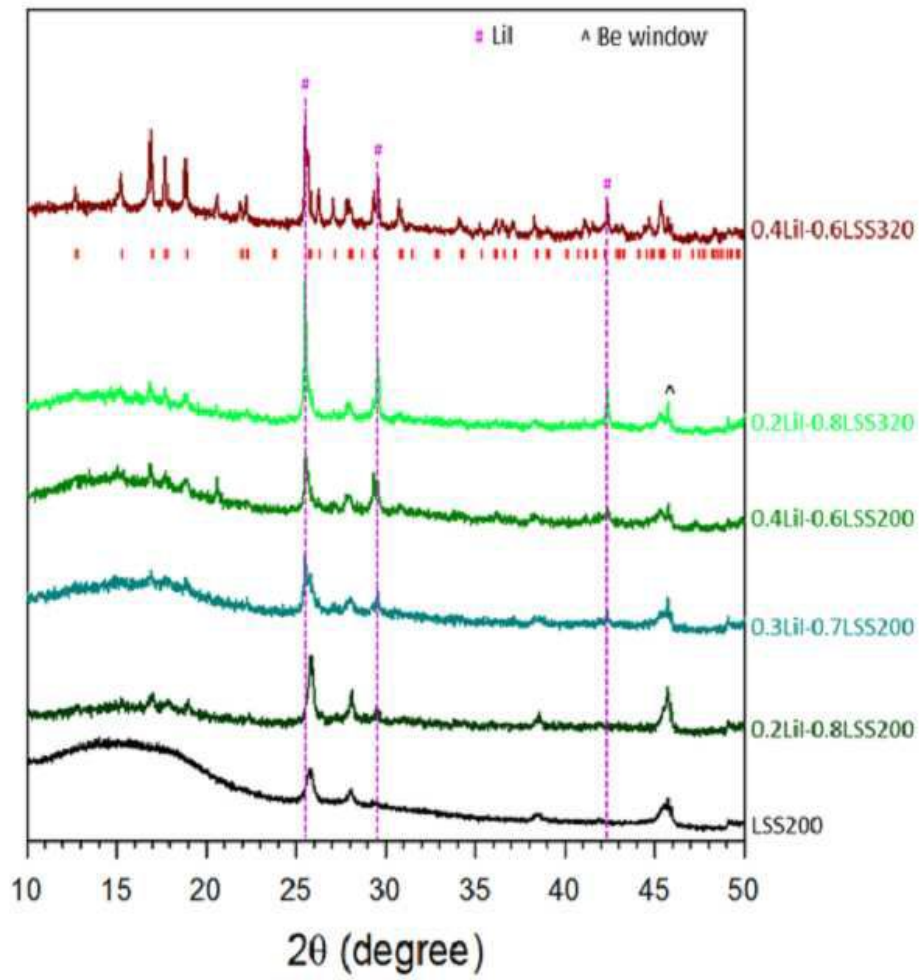
도면2a



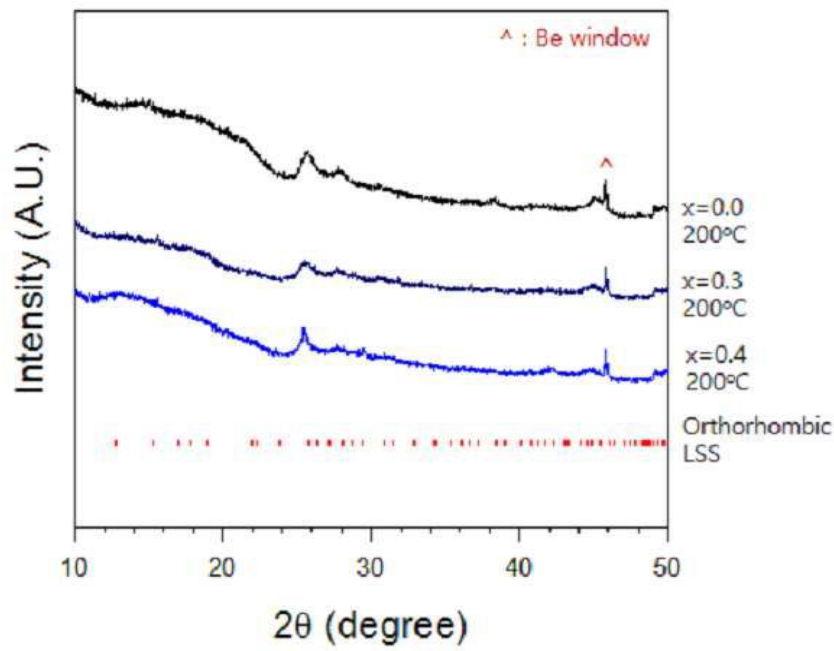
도면2b



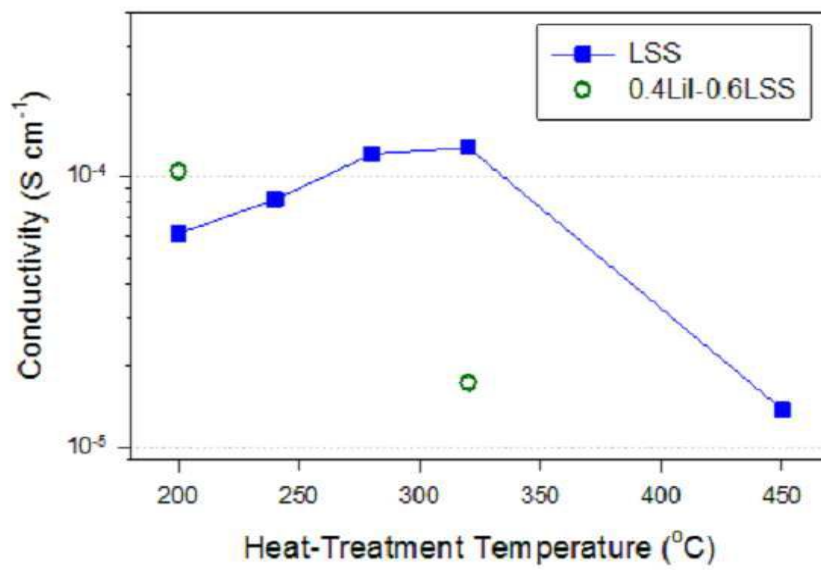
도면2c



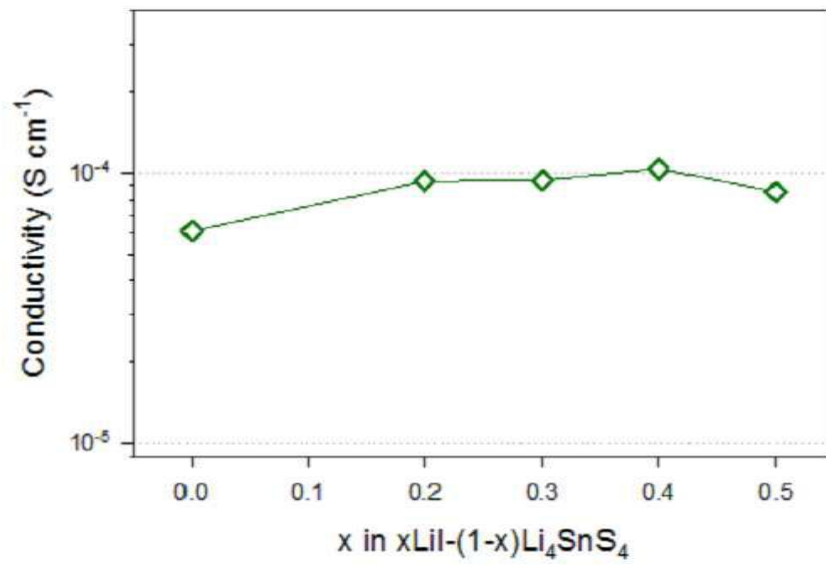
도면2d



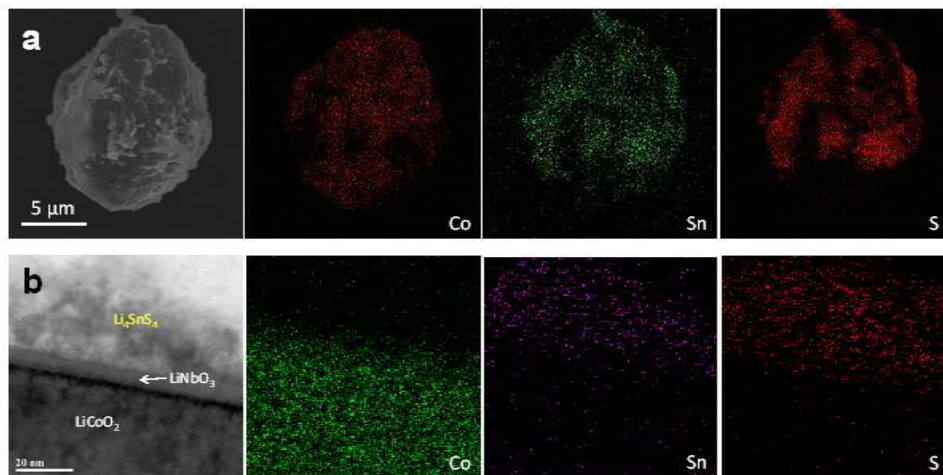
도면3a



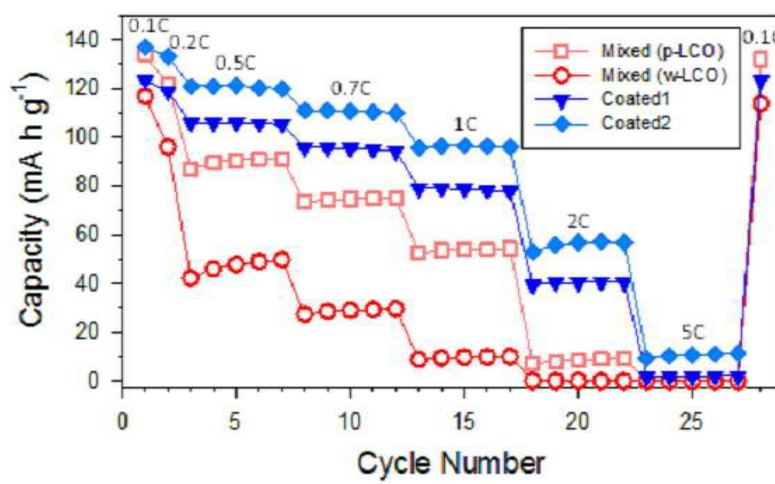
도면3b



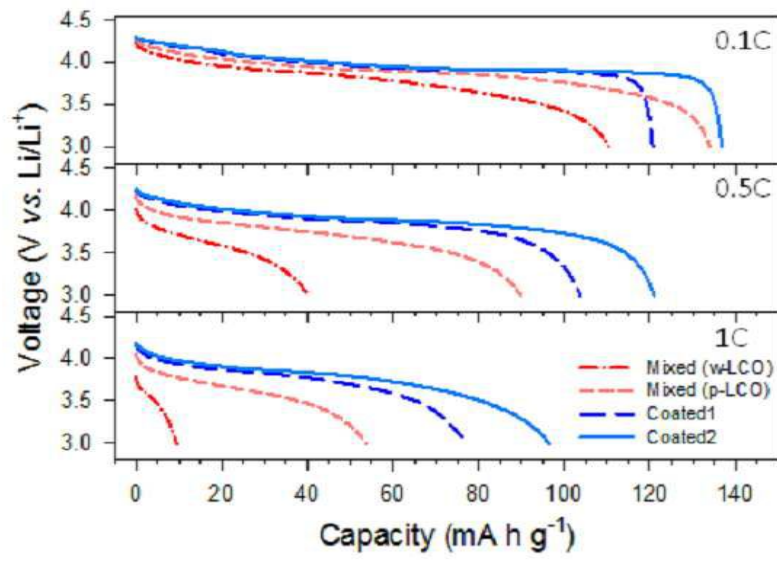
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

