



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0120104
(43) 공개일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 25/14 (2006.01) C01B 17/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 25/14 (2013.01)
C01B 17/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0023789
(22) 출원일자 2021년02월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
최선호
인천광역시 부평구 부평북로 431, 103동 603호(삼산동, 삼산주공미래타운아파트)
장용준
경기도 성남시 분당구 정자일로 121, 104동 1803호(정자동, 더샵스타파크)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 불순물의 생성 없이 황화물계 고체전해질을 제조하는 방법 및 이를 통해 제조된 황화물계 고체전해질

(57) 요약

본 발명은 불순물의 생성 없이 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체전해질을 제조하는 방법 및 이 제조방법에 의해 제조된 황화물계 고체전해질에 관한 것이다. 구체적으로, 유기 용매에 원료 물질이 함유된 혼합 용액을 특정 온도로 승온 및 냉각시킴으로써 황화물계 고체전해질을 효과적으로 합성하는 방법을 제공하는 것이 특징이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/06 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

송인우

경기도 과천시 별양로 180, 807동 405호(부림동, 주공아파트)

이상수

경기도 고양시 일산동구 강석로 110, 509동 1203호(마두동, 강촌마을5단지아파트)

김소영

전라북도 정읍시 충정로 531-3, 106동 506호(공평동, 목련아파트)

최성현

경상남도 창원시 마산합포구 오동동14길 67, 102동 1302호(오동동, 중앙마린파이버아파트)

김사흠

경기도 수원시 팔달구 수성로101번길 20, 121동 1504호(화서동, 꽃피양지마을(대우아파트))

이상현

경기도 용인시 수지구 진산로66번길 10, 521동 102호(풍덕천동, 진산마을삼성래미안5차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

원료 물질을 유기 용매와 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
상기 혼합 용액을 승온하여 교반하는 승온 단계;
상기 승온된 혼합 용액을 냉각하여 교반하는 냉각 단계;
상기 냉각된 혼합 용액을 승온하여 교반하는 재승온 단계; 및
열처리하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 원료 물질은 리튬 황화물, 인 황화물 및 할로겐 화합물을 포함하고,
상기 유기 용매는 에탄올(Ethanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Butanol), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 포로필렌 글리콜 디메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
승온 단계에서 상기 혼합 용액이 1℃/min 내지 3℃/min 으로 승온되고,
냉각 단계에서 상기 혼합 용액이 -1℃/min 내지 -3℃/min 으로 냉각되고,
재승온 단계에서 상기 혼합 용액이 1℃/min 내지 3℃/min 으로 승온되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 혼합 용액을 승온하여 원료 물질을 합성하고,
상기 혼합 용액을 냉각하여 고체 입자를 석출하는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 혼합 용액은 40℃ 이상으로 승온되고,
상기 혼합 용액은 30℃ 이하로 냉각되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
승온 단계에서 상기 교반은 30분 내지 3시간 동안 진행되고,
냉각 단계에서 상기 교반은 30분 내지 3시간 동안 진행되고,
재승온 단계에서 상기 교반은 12 내지 14시간 동안 진행되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

승온 단계에서 상기 교반은 150rpm 이하의 속도에서 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm 에서 나머지 시간 동안 진행되고,

냉각 단계에서 상기 교반은 150rpm 이하의 속도에서 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm 에서 나머지 시간 동안 진행되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 승온 단계, 냉각 단계 및 재승온 단계가 2 내지 3번 반복 수행되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

열처리 단계 이전에 상기 혼합 용액을 건조하여 유기 용매를 제거하는 건조 단계; 가 더 포함되는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

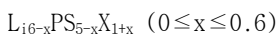
열처리 단계에서 상기 고체 입자를 500℃ 이상의 온도에서 4 내지 10시간 동안 열처리하는 것인 황화물계 고체전해질 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법에 의해서 제조되고,

하기 화학식1로 표현되는 아지로드ایت(Argyrodite)형 결정구조를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체전해질.

[화학식1]



(상기 화학식1의 X는 Cl, Br 또는 I 이다)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질의 이온전도도는 2.8mS/cm 이상인 것인 황화물계 고체전해질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불순물의 생성 없이 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체전해질을 제조하는 방법 및 이 제조방법에 의해 제조된 황화물계 고체전해질에 관한 것이다. 구체적으로, 유기 용매에 원료 물질이 함유된 혼합 용액을 특정 온도로 승온 및 냉각시킴으로써 황화물계 고체전해질을 효과적으로 합성하는 방법을 제공하는 것이 특징이다.

배경 기술

[0002] 이차 전지는 전기 자동차나 전지 전력 저장 시스템 등의 대용량 전력 저장 전지와 휴대전화, 캠코더, 노트북 등의 소형 휴대 전자 기기의 고성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대 전자 기기의 소형화와 장시간 연속 사용을

목표로 부품의 경량화와 저소비 전력화에 대한 연구가 진행 중이다.

- [0003] 이차 전지로서의 리튬 이온 전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 크고 자기 방전율이 낮으며 수명이 길다. 게다가 메모리 효과가 없어서 사용하기 편리하고, 수명이 길다. 그러나 리튬 이온 전지는 과열에 의한 폭발 위험성, 낮은 에너지 밀도 및 출력 등 차세대 전기 자동차용 배터리로써 사용하기에는 무리가 있다.
- [0004] 특히 액체 전해질을 사용하기 때문에 과열 등에 의한 안전성 문제는 화제로 이어질 위험이 있다. 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지의 문제점을 극복하고자 최근에는 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지의 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [0005] 전고체 리튬 이온 전지는 고체 전해질을 사용하기 때문에 발화의 문제가 없으며, 바이폴라(Bipolar) 구조일 수 있으므로 부피 에너지 밀도가 기존 리튬 이온 전지 대비 5배 이상 높다는 장점이 있다.
- [0006] 하지만 전고체 리튬 이온 전지에 사용되는 고체 전해질은 매우 비싸고, 대량화 및 입도 제어가 어렵다는 한계가 있다. 이는 전고체 리튬 이온 전지의 상용화에 가장 큰 걸림돌이다. 따라서 이들의 한계를 극복할 수 있는 새로운 고체 전해질 제조 방법에 관한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [0007] 일반적으로 황화물계 고체 전해질을 제조함에 있어서, 주로 고체 전해질의 전구체를 불밀링 등의 방법으로 혼합하는 건식법을 사용하였으나 이는 밀링 시간을 굉장히 길게 설정해야 하고, 밀링된 분말을 볼과 분리해야 하며, 상기 분말을 외부 환경에 오염되지 않도록 수거해야 하는 등 굉장히 번잡하다는 문제가 있었다.
- [0008] 상기와 같은 공정 상의 비효율성을 피하기 위해 Li₂S, LiCl 및 P₂S₅ 등의 원료 물질을 극성 유기용매 중에 반응시켜 황화물계 고체전해질을 합성하는 방법이 새롭게 대두되고 있었다. 하지만 상기 원료 물질들이 결합력이 강한 화합물로 이루어져 있어 극성 유기용매에 온전히 용해시키기 어렵다는 문제가 있었다. 즉, 용매 내에서 원료 물질들의 화학 반응이 활발히 이루어지지 않아 결정구조를 형성하지 못한 채 그대로 석출되는 경우가 많아지게 되었다.
- [0009] 종래에는 원료 물질 등이 반응에 참여하지 못하고 결과물에 포함될 경우, 불순물로 작용할 수 있으며, 이들 불순물로 인해 이온전도도가 저하되는 문제가 있기 때문에 이와 같은 불순물을 저감시키거나 제거하는 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2015-0011300호
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 10-2019-0066792호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명에 의하면, 불순물의 함량이 거의 없는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 목적이 있다.
- [0012] 본 발명에 의하면, 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 목적이 있다.
- [0013] 본 발명에 의하면, 복잡하지 않은 공정을 통해 황화물계 고체 전해질을 효과적으로 제조하는 방법을 제공할 목적이 있다.
- [0014] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명에 따르면, 원료 물질을 유기 용매와 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 승온하여 교반하는 승온 단계; 상기 승온된 혼합 용액을 냉각하여 교반하는 냉각 단계; 상기 냉각된 혼합 용액을 승온하여 교반하는 재승온 단계; 및 열처리하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체전해질 제조방법

을 제공한다.

- [0016] 상기 원료 물질은 리튬 황화물, 인 황화물 및 할로젠 화합물을 포함하고,
- [0017] 상기 유기 용매는 에탄올(Ethanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Butanol), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 포로필렌 글리콜 디메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 승온 단계에서 상기 혼합 용액이 1℃/min 내지 3℃/min 으로 승온되고, 냉각 단계에서 상기 혼합 용액이 -1℃/min 내지 -3℃/min 으로 냉각되고, 재승온 단계에서 상기 혼합 용액이 1℃/min 내지 3℃/min 으로 승온되는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 혼합 용액을 승온하여 원료 물질을 합성하고, 상기 혼합 용액을 냉각하여 고체 입자를 석출하는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 혼합 용액은 40℃ 이상으로 승온되고, 상기 혼합 용액은 30℃ 이하로 냉각되는 것일 수 있다.
- [0021] 승온 단계에서 상기 교반은 30분 내지 3시간 동안 진행되고, 냉각 단계에서 상기 교반은 30분 내지 3시간 동안 진행되고, 재승온 단계에서 상기 교반은 12 내지 14시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0022] 승온 단계에서 상기 교반은 150rpm 이하의 속도에서 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm 에서 나머지 시간 동안 진행되고, 냉각 단계에서 상기 교반은 150rpm 이하의 속도에서 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm 에서 나머지 시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 승온 단계, 냉각 단계 및 재승온 단계가 2 내지 3번 반복 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 열처리 단계 이전에 상기 혼합 용액을 건조하여 유기 용매를 제거하는 건조 단계; 가 더 포함되는 것일 수 있다.
- [0025] 열처리 단계에서 상기 고체 입자를 500℃ 이상의 온도에서 4 내지 10시간 동안 열처리하는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따르면, 하기 화학식1로 표현되는 아지로드ایت(Argyrodite)형 결정구조를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체전해질을 제공한다.
- [0027] [화학식1]
- [0028] $L_{i6-x}PS_{5-x}X_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$)
- [0029] (상기 화학식1의 X는 Cl, Br 또는 I 이다)
- [0030] 상기 황화물계 고체전해질의 이온전도도는 2.8mS/cm 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따르면, 불순물의 함량이 거의 없는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따르면, 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따르면, 복잡하지 않은 공정을 통해 황화물계 고체 전해질을 효과적으로 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 황화물계 고체 전해질 제조방법에 대한 공정 순서도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예에서 제조된 황화물계 고체전해질에 대한 XRD분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에서 제조된 황화물계 고체전해질에 대한 Raman분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0037] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0038] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0039] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0041] 본 발명은 불순물의 생성 없이 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체전해질을 제조하는 방법 및 이 제조방법에 의해 제조된 황화물계 고체전해질에 관한 것이다. 구체적으로, 유기 용매에 원료 물질이 함유된 혼합 용액을 특정 온도로 승온 및 냉각시킴으로써 황화물계 고체전해질을 효과적으로 합성하는 방법을 제공하는 것이 특징이다.
- [0043] **황화물계 고체 전해질 제조방법**
- [0044] 본 발명의 황화물계 고체전해질 제조방법은 원료 물질을 유기 용매와 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 혼합 용액을 승온하여 교반하는 승온 단계, 상기 승온된 혼합 용액을 냉각하여 교반하는 냉각 단계, 상기 냉각된 혼합 용액을 승온하여 교반하는 재승온 단계 및 열처리하는 단계를 포함하는 것이 특징이다.
- [0046] 이하 도 1을 참고하여 본 발명의 황화물계 고체전해질 제조 공정을 각 단계별로 설명하겠다.
- [0048] **혼합 용액 제조 단계(S1)**
- [0049] 원료 물질을 유기 용매와 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계이다.
- [0050] 상기 원료 물질은 리튬 황화물, 인 황화물 및 할로젠 화합물을 포함한다. 이때 상기 리튬 황화물은 바람직하게 황화리튬(Li₂S)를 포함하고, 인 황화물은 오황화인(P₂S₅)를 포함하고, 할로젠 화합물은 브롬화리튬(LiBr), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.

- [0051] 상기 유기 용매는 에탄올(Ethanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Butanol), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 포로필렌 글리콜 디메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토나이트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [0053] 승온 단계(S2)
- [0054] 혼합 용액을 승온하여 교반하는 단계이다. 보다 구체적으로 혼합 용액을 승온하여 원료 물질을 용매에 용해시킴으로써 원료 물질의 합성을 유도하는 단계이다.
- [0055] 상기 혼합 용액은 40℃ 이상으로 승온된 후 30분 내지 3시간 동안 교반 되며, 바람직하게 1℃/min 의 속도로 상온에서 45 내지 55℃까지 온도가 상승한 후 교반 된다. 더욱 바람직하게 상기 혼합 용액은 1 내지 3℃/min로 승온될 수 있다.
- [0056] 상기 교반은 150rpm 이하의 속도로 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm의 속도로 나머지 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0058] 냉각 단계(S3)
- [0059] 승온된 혼합 용액을 냉각하여 교반하는 단계이다. 보다 구체적으로 혼합 용액을 냉각시킴으로써 승온 단계(S2)에서 합성된 원료 물질을 고체 입자로 석출하는 단계이다.
- [0060] 상기 혼합 용액은 30℃ 이하로 냉각시킨 후 30분 내지 3시간 동안 교반 되며, 바람직하게 -1℃/min의 속도로 승온시 온도로부터 15 내지 30℃까지 온도를 하락시킨 후 교반 된다. 더욱 바람직하게 상기 혼합 용액은 -1 내지 -3℃/min으로 냉각될 수 있다.
- [0061] 상기 교반은 150rpm 이하의 속도로 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm의 속도로 나머지 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0063] 재승온 단계(S4)
- [0064] 냉각된 혼합 용액을 다시 승온하여 교반하는 단계이다. 보다 구체적으로 냉각되었던 혼합 용액을 다시 승온시켜 용매에 용해되지 않았던 원료 물질을 추가 용해시킴으로써 원료 물질의 합성을 재유도하는 단계이다.
- [0065] 상기 혼합 용액은 40℃ 이상으로 승온된 후 12 내지 14시간 동안 교반 되며, 바람직하게 1℃/min 의 속도로 상온에서 45 내지 55℃까지 온도가 상승한 후 교반 된다. 더욱 바람직하게 상기 혼합 용액은 1 내지 3℃/min로 승온될 수 있다.
- [0066] 상기 교반은 150rpm 이하의 속도로 5 내지 10분 동안 진행된 후, 250 내지 300rpm의 속도로 나머지 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0068] 본 발명에서는 바람직하게 승온 단계(S2), 냉각 단계(S3) 및 재승온 단계(S4)가 2 내지 3번 반복 수행될 수 있다.
- [0069] 본 발명은 중간 생성물을 빠르게 만들고, 또한 용매에 녹아있는 착화합물 형태의 원료 물질까지도 최종 반응할 수 있도록 재승온 단계 이전에 반응을 비교적 짧은 시간 동안 빠르게 진행하는 것이 특징이다.
- [0071] 건조 단계
- [0072] 본 발명의 황화물계 고체 전해질 제조방법은 혼합 용액을 건조하여 유기 용매를 제거하는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0073] 상기 건조 단계는 승온 단계(S2), 냉각 단계(S3) 및 재승온 단계(S4) 등 이후에 진행될 수 있으나, 바람직하게

열처리 단계(S5) 이전에 진행될 수 있다.

[0075] 열처리 단계(S5)

[0076] 열처리를 진행하는 단계이다. 바람직하게 석출된 고체 입자를 고온의 온도에서 열처리를 진행하게 된다. 구체적으로 상기 승온 단계(S2), 냉각 단계(S3) 및 재승온 단계(S4) 등을 통해 합성되고 석출된 고체 입자를 고온에서 열처리하게 된다.

[0077] 상기 열처리는 500℃ 이상의 온도에서 4 내지 10시간 동안 진행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게 550℃ 이상의 온도에서 5 내지 10시간 동안 진행될 수 있다.

[0079] 황화물계 고체 전해질

[0080] 본 발명은 상기의 제조방법을 통해 종래의 제조방법을 통해 발생할 수 있는 불순물을 최대한 억제하는 것이 특징이며, 실질적으로 최종 열처리되는 고체 입자는 하기 화학식1로 표현되는 아지로드ایت(Argyrodite)형 결정구조를 갖는 화합물만을 포함하는 것이 특징이다.

[0081] [화학식1]

[0082] $Li_{6-x}PS_{5-x}X_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

[0083] (상기 화학식1의 X는 Cl, Br 또는 I 이다)

[0084] 상기 고체 입자는 보다 바람직하게 하기 화학식2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0085] [화학식2]

[0086] Li_6PS_5Cl

[0087] 본 발명의 황화물계 고체전해질은 특히 Li_2S 외에 다른 불순물은 포함하지 않는 것이 특징이다.

[0088] 상기 황화물계 고체 전해질의 이온전도도는 바람직하게 2.8mS/cm 이상이다.

[0090] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0093] 실시예1

[0094] 아세토나이트릴(Acetonitrile) 용매에 Li_2S , P_2S_5 및 LiCl을 혼합시켜 혼합 용액을 제조한 후, 상기 혼합 용액을 1℃/min 조건으로 승온시켜 50℃에서 2시간 동안 교반하고, 1℃/min 조건으로 냉각시켜 20℃에서 2시간 동안 교반하며, 다시 50℃에서 18시간 동안 용액 중에서 황화물계 고체 입자를 얻었다. (교반시 150rpm, 5~10분 동안 일차적으로 교반한 후, 280rpm으로 나머지 시간 동안 교반하였다.) 반응을 마친 후, 상온 진공 건조를 통해 24시간 동안 유기용매를 휘발시키고, 황화물계 고체전해질을 550℃에서 5시간 동안 열처리하여 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0096] 실시예2

[0097] 승온 및 냉각 과정을 한번 더 반복한 것과 14시간 동안 합성한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일한 과정으로 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0099] **비교예1**

[0100] 아세토나이트릴 용매에 실시예1과 동일하게 Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 을 혼합시켜 혼합 용액을 제조한 후, 별도의 승온 및 냉각 과정 없이 상온에서 24시간 동안 교반하여 반응을 유도하였고, 이후 24시간 동안 유기용매를 휘발시키고, 황화물계 고체전해질을 550°C 에서 5시간 동안 열처리하여 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0102] **비교예2**

[0103] 혼합 용액을 승온 할 시에 40°C 까지만 고정한 것을 제외하고 상기 실시예2와 동일한 과정으로 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0105] **비교예3**

[0106] 승온 및 냉각 과정을 4번 반복한 것과 합성 시간을 14시간 이하로 한 것을 제외하고 상기 실시예1과 동일한 과정으로 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0108] **실험예**

[0109] 상기 실시예1 내지 실시예2, 비교예1 내지 비교예3에서 제조된 황화물계 고체전해질에 대해 XRD분석, Raman분석 및 이온전도도 측정을 실시하고, 그 결과를 도2 내지 도3 및 표 1에 나타내었다.

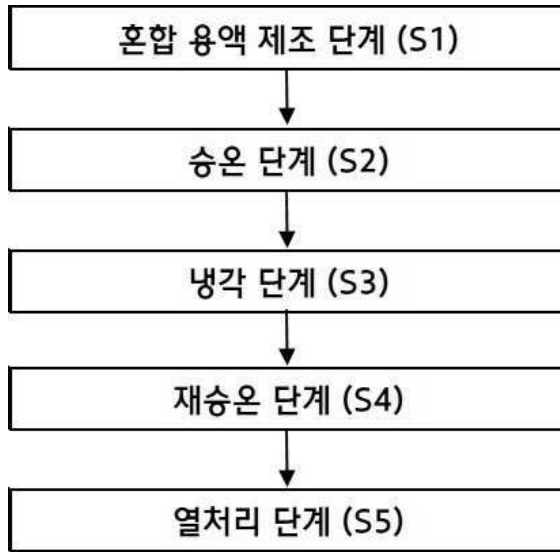
표 1

	XRD	Raman	Conductivity(mS/cm)
실시예1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S}$	PS_4^{3-}	3.2
실시예2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S}$	PS_4^{3-}	3.5
비교예1	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S} + \text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{PS}_4^{3-} + \text{Li}_2\text{S}$	1.5
비교예2	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S}$	PS_4^{3-}	2.7
비교예3	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S} + \text{LiCl} + \text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{P}_2\text{S}_6^{4-} + \text{PS}_4^{3-}$	0.76

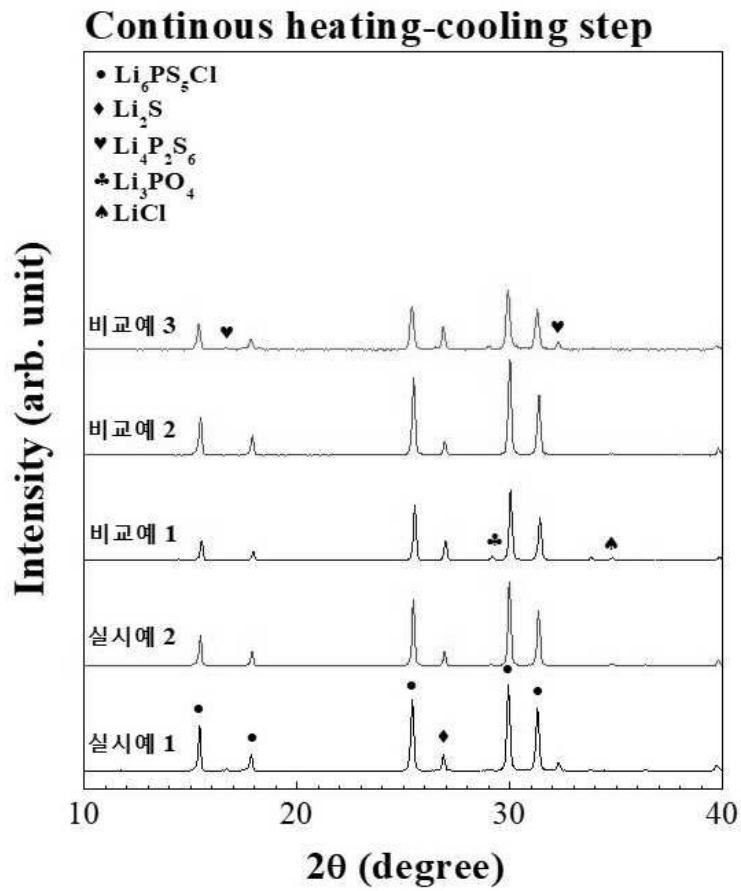
[0111] 도 2, 도 3 및 표 1을 참고하면, XRD(X-ray diffraction) 분석 결과 비교예1 및 비교예3에서 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 및 Li_2S 을 제외한 불순물이 검출된 것을 발견할 수 있으며, 라만(Raman) 분석 결과 비교예1 및 비교예3에서 PS_4^{3-} 외에 Li_2S 및 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ 등이 검출된 것을 확인할 수 있다. 또한 이온전도도 결과를 참고하면, 실시예1 및 실시예2는 모두 3.0mS/cm 인 반면 비교예들은 낮은 이온전도도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

