



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월28일
(11) 등록번호 10-1236059
(24) 등록일자 2013년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7013729
(22) 출원일자(국제) 2006년11월28일
심사청구일자 2011년09월02일
(85) 번역문제출일자 2008년06월05일
(65) 공개번호 10-2008-0069236
(43) 공개일자 2008년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/323702
(87) 국제공개번호 WO 2007/066539
국제공개일자 2007년06월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00356889 2005년12월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005228570 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고
(72) 발명자
세이노 요시카츠
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
나카가와 마사루
일본 지바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280반치
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

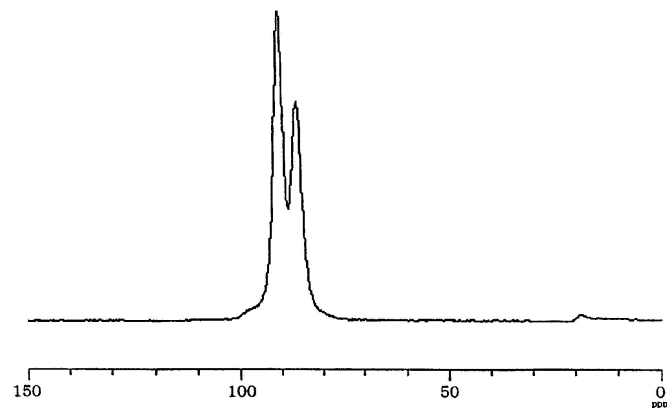
심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전도성 황화물계 고체 전해질 및 그것을 이용한전고체 리튬 전지

(57) 요약

리튬(Li) 원소, 인(P) 원소 및 황(S) 원소를 함유하는 고체 전해질로서, 이 고체 전해질의 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼이, $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 의 위치에서, 결정에 기인하는 피크를 갖고, 고체 전해질에 차지하는 상기 결정의 비율 x_c 가 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 인 고체 전해질.

대표도 - 도1



(72) 발명자

센가 미노루

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280만치

시바타 마사토시

일본 지바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280만치

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 (Li) 원소, 인 (P) 원소 및 황 (S) 원소를 함유하는 고체 전해질로서,

상기 고체 전해질의 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼이, $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 의 위치에서, 결정에 기인하는 피크를 갖고,

상기 고체 전해질에 차지하는 상기 결정의 비율 (x_c) 가 $60\text{mol}\%$ ~ $100\text{mol}\%$ 인, 고체 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

고체 ^7Li NMR 법에 의해 측정되는 실온 (25°C) 에서의 스핀-격자 완화 시간 ($T_{1\text{Li}}$) 이 500ms 이하인, 고체 전해질.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 고체 전해질을 제조하는 방법으로서,

리튬 (Li), 인 (P) 및 황 (S) 원소를 함유하는 황화물 유리를, 190°C 이상 220°C 이하의 온도에서 3 시간 ~ 240 시간 열처리, 또는 220°C 보다 높고 340°C 이하의 온도에서 12 분 ~ 230 시간 열처리하는, 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 고체 전해질로 이루어지는, 리튬 2 차 전지용 고체 전해질.

청구항 5

제 4 항에 기재된 리튬 2 차 전지용 고체 전해질을 사용한, 전고체 (all-solid) 리튬 전지.

명세서

[0001]

기술분야

[0002]

본 발명은, 리튬 이온 전도성을 나타내는 황화물계 고체 전해질 및 그것을 이용한 전고체 (all-solid) 리튬 전지에 관한 것이다.

[0003]

배경기술

[0004]

최근, 휴대 정보 단말, 휴대 전자 기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 모터를 동력원으로 하는 자동 이륜차, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등에 이용되는, 고성능 리튬 2 차 전지의 수요가 증가하고 있다. 그리고, 리튬 2 차 전지의 용도가 확산됨에 따라, 2 차 전지의 안전성의 향상 및 고성능화가 더욱 요망되고 있다.

[0005]

종래, 실온에서 고 (高) 리튬 이온 전도성을 나타내는 전해질은, 거의 액체에 한정되어 있었다. 예를 들어, 실온에서 고 리튬 이온 전도성을 나타내는 재료로서 유기계 전해액이 있다.

[0006]

그러나, 종래의 유기계 전해액은 유기 용매를 함유하기 때문에 가연성이다. 따라서, 유기 용매를 함유하는 이온 전도성 재료를 전지의 전해질로서 실제로 사용할 때에는, 액 누출의 우려나 발화의 위험성이 있다.

[0007]

또, 이러한 전해액은 액체이기 때문에, 리튬 이온이 전도할 뿐만 아니라, 반대 아니온이 전도하기 때문에, 리튬 이온 수율이 1 이 아니다. 또, 상기 전지를 고온 하 ($\sim 300^\circ\text{C}$) 에 노출시키면 전해액의 분해 및 기화, 또한 이것에 기인하는 과열 등의 문제가 발생하기 때문에 사용 범위가 제한된다.

[0008]

따라서, 안전성을 확보하기 위해, 2 차 전지에서 사용되고 있는 전해질에, 유기 용매 전해질이 아니라 무기 고체 전해질을 이용하는 것이 검토되고 있다. 무기 고체 전해질은 그 성질상 불연 (不燃) 또는 난연성 (難燃性) 으로서, 통상적으로 사용되는 전해액과 비교하여 안전성이 높은 재료이다. 그 때문에, 높은 안전성을

구비한 전고체 리튬 전지의 개발이 요망되고 있다.

- [0009] 이 과제에 대하여, 황화물계 고체 전해질의 다양한 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어, 고 이온 전도성을 갖는 리튬 이온 전도성 고체 전해질로서, 1980년대에 10^{-3} S/cm 의 이온 전도성을 갖는 황화물 유리, 즉, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이 발견되었다 (예를 들어, 비특허 문헌 1, 2 참조). 이들 전해질은 발화나 파열 등의 문제는 해결할 수 있다. 그러나, 이들 전해질은 유리 전이 온도나 상전이 온도가 낮기 때문에, 280℃ 정도의 온도 하에 노출시키면 성능이 열화되는 문제가 있었다.
- [0010] 고체 전해질을 이용한 전고체 리튬 전지의 특징으로서, 유기계 전해액에 이용한 리튬 전지보다 매우 고온에서 작동할 수 있는 점이나, 땀납 리플로우를 할 수 있는 가능성이 있는 점을 들 수 있다. 특히, 환경 문제의 영향에 의해, 납 땀납 (lead soldering) 에서 무연 땀납 (lead-free soldering) 으로의 전환이 진행되고 있는데, 땀납 리플로우 온도는 납 땀납에서 230℃ ~ 240℃ 인데 반해, 무연 땀납에서는 260℃ ~ 290℃ 로서, 땀납 리플로우 온도는 높아지는 경향이 있다. 이 때문에, 보다 내열성이 우수한 고체 전해질이 요구되고 있다.
- [0011] 비특허 문헌 1 : H.Wada, Mater.Res, Bul 18 (1983) 189
- [0012] 비특허 문헌 2 : Ren't Mercier, solid state Ionics 5 (1981) 663-666
- [0013] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 고 리튬 이온 전도성을 갖고, 내열성이 향상된 고체 전해질을 제공하는 것, 및 내열성이 우수한 리튬 전고체 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] **발명의 개시**
- [0015] 본 발명자들은, 예의 연구한 결과, 고체 전해질을 구성하는 인 원소 및 황 원소가 특정한 결정 구조를 형성하고, 이 결정 구조를 소정량 함유하는 고체 전해질이, 리튬 이온 전도성 및 내열성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.
- [0016] 본 발명에 의하면, 이하의 고체 전해질 및 전고체 리튬 전지가 제공된다.
- [0017] 1. 리튬 (Li) 원소, 인 (P) 원소 및 황 (S) 원소를 함유하는 고체 전해질로서, 상기 고체 전해질의 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼이, $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 의 위치에서, 결정에 기인하는 피크를 갖고, 상기 고체 전해질에 차지하는 상기 결정의 비율 x_c 가 60mol% ~ 100mol% 인 고체 전해질.
- [0018] 2. 고체 ^7Li NMR 법에 의해 측정되는 실온 (25℃) 에서의 스핀-격자 완화 시간 $T_{1\text{Li}}$ 가 500ms (밀리 세컨드) 이하인 1 에 기재된 고체 전해질.
- [0019] 3. 리튬 (Li), 인 (P) 및 황 (S) 원소를 함유하는 황화물 유리를, 190℃ 이상 220℃ 이하의 온도에서 3 시간 ~ 240 시간 열처리, 또는 220℃ 보다 높고 340℃ 이하의 온도에서 12 분 ~ 230 시간 열처리하는 1 또는 2 에 기재된 고체 전해질의 제조 방법.
- [0020] 4. 상기 1 또는 2 에 기재된 고체 전해질로 이루어지는 리튬 2 차 전지용 고체 전해질.
- [0021] 5. 상기 4 에 기재된 리튬 2 차 전지용 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 전지.
- [0022] 본 발명에 의하면, 고 리튬 이온 전도성을 나타내는 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0023] **도면의 간단한 설명**
- [0024] 도 1 은, $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 의 위치에만 피크를 갖는, 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼의 예이다.
- [0025] 도 2 는, 도 1 의 스펙트럼을 가우스 곡선으로 분리시킨 스펙트럼의 예이다.
- [0026] 도 3 은, Li_3PS_4 의 결정에 의한 피크가 관찰된 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼의 예이다.
- [0027] 도 4 는, 도 3 의 스펙트럼을 가우스 곡선으로 분리시킨 스펙트럼의 예이다.
- [0028] 도 5 는, $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 의 피크와 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크가 관찰된 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼의 예이다.

- [0029] 도 6 은, 도 5 의 스펙트럼을 가우스 곡선으로 분리시킨 스펙트럼의 예이다.
- [0030] 도 7 은, 완화 시간 측정시의 펄스 계열을 나타내는 도면이다.
- [0031] 도 8 은, $^7\text{LiNMR}$ 스펙트럼의 예이다.
- [0032] 도 9 는, 실시예 1 및 비교예 5 의 고체 전해질의 고체 $^{31}\text{PNMR}$ 스펙트럼이다.
- [0033] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0034] 본 발명의 고체 전해질은, 리튬 (Li) 원소, 인 (P) 원소 및 황 (S) 원소를 함유하는 고체 전해질로서, 하기 (1) 및 (2) 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] (1) 고체 전해질의 고체 $^{31}\text{PNMR}$ 스펙트럼이 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 에서, 결정에 기인하는 피크를 갖는다.
- [0036] (2) 고체 전해질에 차지하는 (1) 의 피크를 발생하는 결정의 비율 x_c 가 $60\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 이다.
- [0037] 조건 (1) 의 2 개의 피크는, 고이온 전도성 결정 성분이 고체 전해질에 존재하는 경우에 관측되는 것이다. 구체적으로는, 결정 중의 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 와 PS_4^{3-} 에 기인하는 피크이다.
- [0038] 조건 (2) 는, 고체 전해질 중에 차지하는 상기 결정의 비율 x_c 를 규정하는 것이다.
- [0039] 고체 전해질 중에서 고 이온 전도성의 결정 성분이 소정량 이상, 구체적으로는 $60\text{mol}\%$ 이상 존재하면, 리튬 이온이 고 이온 전도성의 결정을 주로 이동하게 된다. 따라서, 고체 전해질 중의 비결정 부분 (유리 부분) 이나, 고 이온 전도성을 나타내지 않는 결정 격자 (예를 들어, $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$) 를 이동하는 경우에 비해, 리튬 이온 전도도가 향상된다. 비율 x_c 는 $65\text{mol}\% \sim 100\text{mol}\%$ 인 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 결정의 비율 x_c 는, 원료인 황화물 유리의 열처리 시간 및 온도를 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0041] 또한, 고체 $^{31}\text{PNMR}$ 스펙트럼의 측정 조건 및 비율 x_c 의 측정 방법은, 후술 하는 실시예에서 상세히 설명한다.
- [0042] 본 발명의 고체 전해질에서는, 고체 $^7\text{LiNMR}$ 법에 의해 측정되는 실온 (25°C)에서의 스핀-격자 완화 시간 $T_{1\text{Li}}$ 가 500ms 이하인 것이 바람직하다. 완화 시간 $T_{1\text{Li}}$ 는, 유리 상태 또는 결정 상태와 유리 상태를 포함하는 고체 전해질 내에 있어서의 분자 운동성의 지표가 되어, $T_{1\text{Li}}$ 가 짧으면 분자 운동성이 높아진다. 따라서, 방전시에 있어서의 리튬 이온이 확산되기 쉽기 때문에, 이온 전도도가 높아진다. 본 발명에서는, 상기 서술한 바와 같이, 고 이온 전도성의 결정 성분을 소정량 이상 함유하기 때문에, $T_{1\text{Li}}$ 를 500ms 이하로 할 수 있다. $T_{1\text{Li}}$ 는 바람직하게는 350ms 이하이다. 또, 하한값은 유리 상태에서의 이론값인 50ms 이다.
- [0043] 본 발명의 고체 전해질은, 예를 들어, 리튬 (Li), 인 (P) 및 황 (S) 의 각 원소를 함유하는 황화물 유리를, 190°C 이상 220°C 이하의 온도에서 3 시간 \sim 240 시간 열처리, 또는 220°C 보다 높고 340°C 이하의 온도에서, 12 분 \sim 230 시간 열처리함으로써 제작할 수 있다.
- [0044] 황화물 유리의 원료로는, 예를 들어, Li_2S 및 P_2S_5 를 사용할 수 있다.
- [0045] Li_2S 는 특별히 제한되지 않고 공업적으로 입수 가능한 것을 사용할 수 있는데, 고순도의 것이 바람직하다. 예를 들어, 비프로톤성 유기 용매 중에서 수산화리튬과 황화수소를 반응시켜 얻은 Li_2S 를, 유기 용매를 이용하여 100°C 이상의 온도에서 세정하여 정제한 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0046] 구체적으로는, 일본 공개특허공보 평7-330312호에 개시된 제조 방법으로 Li_2S 를 제조하는 것이 바람직하고, 이 Li_2S 를 국제 공개 WO2005/40039호에 기재된 방법으로 정제한 것이 바람직하다.
- [0047] 이 Li_2S 의 제조 방법은, 간단한 수단에 의해 고순도의 황화리튬을 얻을 수 있기 때문에, 황화물 유리의 원료

비용을 삭감할 수 있다. 또, 상기 정제 방법은 간편한 처리에 의해, Li_2S 에 함유되는 불순물인 황산화물이거나 N-메틸아미노부틸산리튬 (이하, LMAB 라고 한다) 등을 제거할 수 있기 때문에, 경제적으로 유리하다.

[0048] 또한, Li_2S 에 함유되는 황산화물의 총량은 0.15 질량% 이하인 것이 바람직하고, LMAB 는 0.1 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0049] P_2S_5 는 공업적으로 제조되어 판매되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다. 또한, P_2S_5 대신에, 상당하는 몰비의 단체 (單體) 인 (P) 및 단체 황 (S) 을 이용할 수도 있다. 단체 인 (P) 및 단체 황 (S) 은, 공업적으로 생산되어 판매되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다.

[0050] 상기 원료의 혼합비는 특별히 한정하지 않고 적절히 조정하면 되는데, 바람직하게는 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 7 : 3$ (몰비) 정도이다.

[0051] 황화물 유리의 제작 방법으로는 예를 들어, 용융 급랭법이나 메카니컬 밀링 (milling) 법 (이하, MM 법이라고 나타내는 경우가 있다) 이 있다.

[0052] 구체적으로는, 용융 급랭법에 의한 경우, P_2S_5 와 Li_2S 를 소정량 유발로 혼합하여 펠릿 형상으로 한 것을, 카본 코트한 석영관 내에 넣고 진공 봉입한다. 소정의 반응 온도에서 반응시킨 후, 열음 내에 투입하여 급냉시킴으로써, 황화물 유리가 얻어진다.

[0053] 이때의 반응 온도는 바람직하게는 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 이다.

[0054] 또, 반응 시간은 바람직하게는 0.1 시간 \sim 12 시간, 보다 바람직하게는 1 \sim 12 시간이다.

[0055] 또, MM 법에 의한 경우, P_2S_5 와 Li_2S 를 소정량 유발로 혼합하여, 메카니컬 밀링법으로 소정 시간 반응시킴으로써 황화물 유리가 얻어진다.

[0056] 또한, MM 법에서는 볼밀을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유성형 볼밀기를 사용하는 것이 바람직하다. 유성형 볼밀에서는, 포트가 자전 회전하면서, 대반(臺盤)이 공전 회전하기 때문에, 매우 높은 충격 에너지를 효율적으로 발생시킬 수 있다.

[0057] MM 법의 조건으로는, 예를 들어, 유성형 볼밀기를 사용한 경우, 회전 속도를 수십 \sim 수백 회전/분으로 하여, 0.5 시간 \sim 100 시간 처리하면 된다.

[0058] 이상, 용융 급랭법 및 MM 법에 의한 황화물 유리의 구체예를 설명했는데, 온도 조건이나 처리 시간 등의 제조 조건은 사용 설비 등에 맞추어 적절히 조정할 수 있다.

[0059] 그 후, 얻어진 황화물 유리를 소정 온도로 열처리하여, 본 발명의 고체 전해질을 생성시킨다.

[0060] 고체 전해질을 생성시키는 열처리 온도는 바람직하게는 $190^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $195^\circ\text{C} \sim 335^\circ\text{C}$, 특히 바람직하게는 $200^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 이다.

[0061] 190°C 보다 낮으면 고 이온 전도성의 결정이 잘 얻어지지 않는 경우가 있고, 340°C 보다 높으면 이온 전도성이 낮은 결정이 발생할 우려가 있다.

[0062] 열처리 시간은 190°C 이상 220°C 이하의 온도인 경우에는, 3 시간 \sim 240 시간이 바람직하고, 특히 4 시간 \sim 230 시간이 바람직하다. 또, 220°C 보다 높고 340°C 이하의 온도인 경우에는, 12 분 \sim 230 시간이 바람직하고, 18 분 \sim 230 시간이 더욱 바람직하다.

[0063] 열처리 시간이 12 분보다 짧으면 고 이온 전도성의 결정이 잘 얻어지지 않는 경우가 있고, 230 시간보다 길면 이온 전도성이 낮은 결정이 발생할 우려가 있다.

[0064] 본 발명의 고체 전해질은 불연성 또는 난연성의 무기 고체이다. 또, 적어도 10V 이상의 분해 전압을 갖고, 또한 리튬 이온 수율이 1 이라는 특성을 유지 하면서, 실온에서 10^{-3}S/cm 대라는 매우 높은 리튬 이온 전도성을 나타낼 수 있다. 따라서, 리튬 전지의 고체 전해질용의 재료로서 매우 적합하다. 또, 내열성이 우수한 고체 전해질이다.

[0065] 본 발명의 고체 전해질은 정극(正極) 활물질 및 부극(負極) 활물질과 조합하여 리튬 2 차 전지로서, 특히 전고체 리튬 전지로서 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0066] 전고체 리튬 전지의 정극 활물질로서, 황화물계에서는, 황화티탄 (TiS_2), 황화몰리브덴 (MoS_2), 유화철 (FeS , FeS_2), 유화구리 (CuS) 및 황화니켈 (Ni_3S_2) 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, TiS_2 를 사용할 수 있다.
- [0067] 또, 산화물계에서는, 산화비스무트 (Bi_2O_3), 납산비스무트 ($\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$), 산화구리 (CuO), 산화바나듐 (V_6O_{13}), 코발트산리튬 (LiCoO_2), 니켈산리튬 (LiNiO_2), 망간산리튬 (LiMnO_2) 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 코발트산리튬을 사용할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 이외에는 셀렌화니오브 (NbSe_3) 를 사용할 수 있다.
- [0069] 전고체 리튬 전지의 부극 활물질로는, 탄소 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 인조 흑연, 흑연 탄소 섬유, 수지 소성 탄소, 열분해 기상 성장 탄소, 코크스, 메소카본마이크로비즈 (MCMC), 푸르푸릴알코올 수지 소성 탄소, 폴리아센, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 천연 흑연 및 난(難)흑연화성 탄소를 들 수 있다. 바람직하게는, 인조 흑연이다.
- [0070] 본 발명의 전고체 리튬 전지는 상기 전해질과 전극제를 접촉 또는 혼합시켜 고온 하에 노출시켜도 부반응 (side reaction) 을 일으키지 않고, 전지로서 작동한다. 또, 에너지 밀도가 높아, 안전성 및 충방전 사이클 특성, 장기 안정성이 우수하다.
- [0071] **실시예**
- [0072] 실시예 및 비교예에서 제작한 고체 전해질의 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼, 결정화도 x_c 및 스핀-격자 완화 시간 $T_{1\rho}$ 는, 이하의 방법으로 측정하였다.
- [0073] (1) 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼
- [0074] 장치 : 닛폰 전자 주식회사 제조 JNM-CMXP302NMR 장치
- [0075] 관측핵 : ^{31}P
- [0076] 관측 주파수 : 121.339MHz
- [0077] 측정 온도 : 실온
- [0078] 측정법 : MAS 법
- [0079] 펄스 계열 : 싱글 펄스
- [0080] 90° 펄스 폭 : $4\mu\text{s}$
- [0081] 매직 각 회전의 회전수 : 8600Hz
- [0082] FID 측정 후, 다음의 펄스 인가까지의 대기 시간 : 100 ~ 2000s
- [0083] (최대의 스핀-격자 완화 시간의 5 배 이상이 되도록 설정)
- [0084] 적산 횟수 : 64 회
- [0085] 화학 시프트는 외부 기준으로서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (화학 시프트 : 1.33ppm) 를 이용하여 결정하였다.
- [0086] 시료 충전시의 공기 중의 수분에 의한 변질을 방지하기 위해, 건조 질소를 연속적으로 흘려보내는 드라이 박스 내에서 밀폐성 시료관에 시료를 충전하였다.
- [0087] (2) 결정화도 x_c
- [0088] (1) 의 조건으로 시료를 측정하여 얻어지는 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼에 대하여, 70 ~ 120ppm 으로 관측되는 공명선을, 비선형 최소 이승법을 이용하여 가우스 곡선으로 분리시켜, 각 곡선의 면적비로부터 산출하였다. 이하에, 얻어지는 스펙트럼의 예를 들어, 결정화도 x_c 의 산출 방법을 구체적으로 설명한다.

[0089] (A) 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼이 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 의 위치에만 피크를 갖는 경우 (도 1 참조)

[0090] 이 스펙트럼의 70 내지 120ppm 에 관측되는 공명선을 비선형 최소 이승법을 이용하여, 표 1 에 나타내는 3 개의 가우스 곡선으로 분리시킨다 (도 2 참조).

표 1

번호	피크 위치 (p p m)	선폭 (H z)	귀속
1	86.5 ± 0.4	200~500	결정
2	90.9 ± 0.4	200~500	결정
3	91.0 ± 0.4	1200~1800	유리

[0091]

[0092] 피크 1, 2, 3 의 면적 비율을 각각 $I_{86.5}$, $I_{90.9}$, $I_{91.0}$ 으로 하고, $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크를 부여하는 결정의 비율 x_c (mol%) 를 이하의 식으로 계산한다.

[0093]
$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0})$$

[0094] (B) 고체 ^{31}P NMR 스펙트럼이 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 이외에 피크를 갖는 경우

[0095] $0 < x_c < 30$ 의 경우, 상기 3 개의 가우스 곡선으로는 제대로 분리시킬 수 없는 경우가 있다. 이것은 유리 영역의 구조가 상이하기 때문으로, 그것에 따른 분리가 필요하다.

[0096] 또, $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크를 부여하는 결정 이외에, $88.6 \pm 0.3\text{ppm}$ 에 Li_3PS_4 의 결정에 의한 피크가 관찰되는 경우가 있다 (도 3 참조).

[0097] 이상의 경우에는, 표 2 에 나타내는 6 내지 7 개 (Li_3PS_4 의 결정에 의한 피크가 관찰되는 경우 7 개, 그 이외에는 6 개) 의 가우스 곡선을 이용하여 70 내지 120ppm 에서 관측되는 공명선을 비선형 최소 이승법에 의해 분리시킨다 (도 4).

표 2

번호	피크 위치 (p p m)	선폭 (H z)	귀속
1	86.5 ± 0.4	200~500	결정
2	90.9 ± 0.4	200~500	결정
3	83.5 ± 0.4	1000~1300	유리
4	91.0 ± 0.4	1200~1800	유리
5	92.2 ± 0.4	1800~2200	유리
6	106.6 ± 0.4	1000~1700	유리
7	88.6 ± 0.3	100~300	결정 (Li_3PS_4)

[0098]

[0099] 피크 1 ~ 7 의 면적 비율을 각각 $I_{86.5}$, $I_{90.9}$, $I_{83.5}$, $I_{91.0}$, $I_{92.2}$, $I_{106.6}$, $I_{88.6}$ 으로 하고, $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크를 부여하는 결정의 비율 x_c (mol%) 를 이하의 식으로 계산한다.

[0100]
$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{83.5} + I_{91.0} + I_{92.2} + I_{106.6} + I_{88.6})$$

[0101] (C) $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 또는 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크가 관찰되는 경우 (도 5 참조)

[0102] $x_c > 30$ 인 경우에서, $108.5 \pm 0.6\text{ppm}$ 에 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 의 결정에 의한 피크가, 또 $104.4 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 다른 피크 (귀속

불명) 가 관찰되는 경우가 있다. 이 경우, 70 내지 120ppm 의 공명선을 비선형 최소 이승법을 이용하여, 표 3 에 나타내는 5 개의 가우스 곡선으로 분리시킨다 (도 6).

표 3

번호	피크 위치 (p p m)	선폭 (H z)	귀속
1	86. 5 ± 0. 4	200 ~ 500	결정
2	90. 9 ± 0. 4	200 ~ 500	결정
3	91. 0 ± 0. 4	1200 ~ 1800	유리
4	104. 4 ± 0. 4	200 ~ 500	불명
5	108. 5 ± 0. 6	200 ~ 500	결정 (L i ₄ P ₂ S ₆)

피크 1 ~ 5 의 면적 비율을 각각 $I_{86.5}$, $I_{90.9}$, $I_{91.0}$, $I_{104.4}$, $I_{108.5}$ 로 하고, $86.5 \pm 0.4\text{ppm}$ 및 $90.9 \pm 0.4\text{ppm}$ 에 피크를 부여하는 결정의 비율 x_c (mol%) 를 이하의 식으로 계산한다.

$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0} + I_{104.4} + I_{108.5})$$

(3) ^7Li 의 스핀-격자 완화 시간 $T_{1\text{Li}}$

장치 : 닛폰 전자 주식회사 제조 JNM-CMXP302NMR 장치

관측핵 : ^7Li

관측 주파수 : 116.489MHz

측정 온도 : 실온 (25℃)

측정법 : 포화 회복법 (펄스 계열 도 7)

90° 펄스 폭 : 4μs

매직 각 회전의 회전수 : 6000Hz

FID 측정 후, 다음의 펄스 인가까지의 대기 시간 : 5s

적산 횟수 : 64 회

화학 시프트는 외부 기준으로서 LiBr (화학 시프트 : 2.04ppm) 을 이용하여 결정하였다.

시료 충전시의 공기 중의 수분에 의한 변질을 방지하기 위해, 건조 질소를 연속적으로 흘려보내는 드라이 박스 내에서 밀폐성 시료관에 시료를 충전하였다.

상기 측정 조건으로 ^7Li NMR 스펙트럼을 측정하면, 0 내지 1ppm 의 범위에 피크가 있는 스펙트럼이 얻어진다 (도 8 참조). 도 7 의 펄스 계열에서 τ 을 변화시켜 측정했을 때에 얻어지는 이 피크의 강도 변화를 비선형 최소 이승법을 이용하여, 이하의 식에 최적화함으로써 $T_{1\text{Li}}$ 를 결정한다.

수학식 1

$$M(\tau) = M(\infty)(1 - e^{-\tau/T_{1\text{Li}}})$$

$M(\tau)$: τ 인 경우의 피크 강도

실시예 1

고순도 황화리튬 (이데미츠 코산사 제조, 순도 : 99.9%) 을 0.6508g (0.01417mol) 과 5황화2인 (알도리치사 제

조) 을 1.3492g (0.00607mol) 을 잘 혼합하고, 이들 분말을 알루미늄제 포트에 투입하여 완전 밀폐하였다.

[0123] 이 포트를 유성형 볼밀기에 장착하여, 메카니컬 밀링을 실시하였다. 이 때, 처음 몇 분간은 출발 원료를 충분히 혼합할 목적으로, 저속 회전 (85rpm) 으로 밀링을 실시하였다. 그 후, 서서히 회전수를 높여 370rpm 으로 20 시간 메카니컬 밀링을 실시하였다.

[0124] 얻어진 분말을 X 선 측정에 의해 평가한 결과, 유리화 (황화물 유리) 되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0125] 얻어진 황화물 유리를, 300℃ 에서 2 시간 열처리하여, 유리 세라믹화함으로써 고체 전해질을 제작하였다.

[0126] 이 고체 전해질의 이온 전도도를 교류 임피던스법 (측정 주파수 100Hz ~ 15MHz) 에 의해 측정한 결과, 실온에서 4.0×10^{-3} S/cm 를 나타내었다.

[0127] 실시예 1 및 이하에 나타내는 실시예, 비교예에서 제작한 고체 전해질의 이온 전도도, 결정 비율 x_c , 완화 시간 T_{LLi} 및 90.9 ± 0.4 ppm 및 86.5 ± 0.4 ppm 위치의 피크 유무를 표 4 에 나타낸다.

표 4

실시예	열처리 온도 (℃)	열처리 시간 (h)	이온 전도율 (S/cm)	x_c (mol%)	T_{LLi} (ms)	피크의 유무	
						90.9 ± 0.4 ppm	86.5 ± 0.4 ppm
실시예 1	300	2	4.0×10^{-3}	78	270	○	○
실시예 2	220	240	2.6×10^{-3}	66	340	○	○
실시예 3	330	1	5.0×10^{-3}	85	240	○	○
실시예 4	300	1	2.3×10^{-3}	75	400	○	○
실시예 5	320	30 분	3.2×10^{-3}	79	280	○	○
실시예 6	320	1	2.4×10^{-3}	81	440	○	○
실시예 7	340	18 분	2.7×10^{-3}	72	260	○	○
비교예 1	—	—	1.0×10^{-4}	0	1400	×	×
비교예 2	200	2	2.0×10^{-4}	10	730	○	○
비교예 3	200	10 분	2.2×10^{-4}	0	1350	×	×
비교예 4	220	10 분	2.1×10^{-4}	0	1380	×	×
비교예 5	300	250	8.7×10^{-7}	0	2000	×	○
비교예 6	25→250	10℃/분	2.1×10^{-3}	55	340	○	○

x_c : 결정 비율

T_{LLi} : 완화 시간

[0128]

[0129] 실시예 2

[0130] 황화물 유리의 열처리 온도를 220℃ 에서 240 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 2.6×10^{-3} S/cm 이었다.

[0131] 실시예 3

[0132] 황화물 유리의 열처리 온도를 330℃ 에서 1 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 5.0×10^{-3} S/cm 이었다.

[0133] 실시예 4

[0134] 황화물 유리의 열처리 온도를 300℃ 에서 1 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 2.3×10^{-3} S/cm 이었다.

[0135] 실시예 5

[0136] 황화물 유리의 열처리 온도를 320℃ 에서 30 분간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질

을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0137] 실시예 6

[0138] 황화물 유리의 열처리 온도를 320°C 에서 1 시간으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0139] 실시예 7

[0140] 황화물 유리의 열처리 온도를 340°C 에서 18 분간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0141] 비교예 1

[0142] 실시예 1 에서, 황화물 유리의 열처리를 하지 않은 것에 대하여 평가하였다. 이 황화물 유리의 이온 전도도는 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0143] 비교예 2

[0144] 황화물 유리의 열처리 온도를, 200°C 에서 2 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0145] 비교예 3

[0146] 황화물 유리의 열처리 온도를, 200°C 에서 10 분간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0147] 비교예 4

[0148] 황화물 유리의 열처리 온도를, 220°C 에서 10 분간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0149] 비교예 5

[0150] 황화물 유리의 열처리 온도를, 300°C 에서 250 시간으로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $8.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 이었다.

[0151] 비교예 6

[0152] 황화물 유리의 열처리를, 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 하고 $25^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ 에서 실시한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고체 전해질을 제작, 평가하였다. 이 고체 전해질의 이온 전도도는 $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

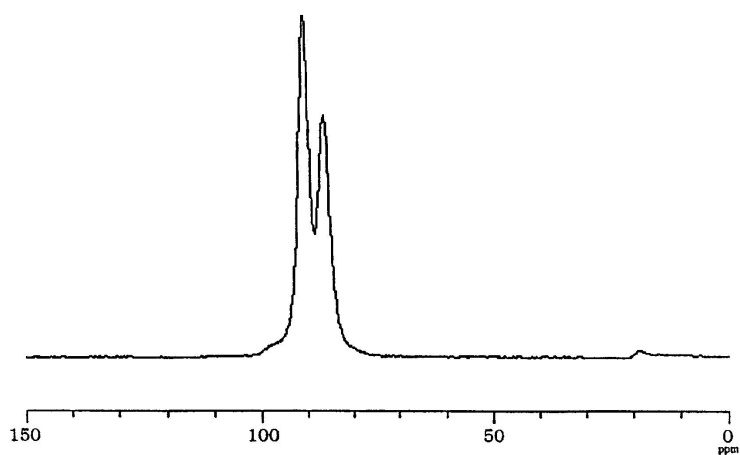
[0153] 산업상이용가능성

[0154] 본 발명의 고체 전해질은, 리튬 2 차 전지용 고체 전해질에 적합하다.

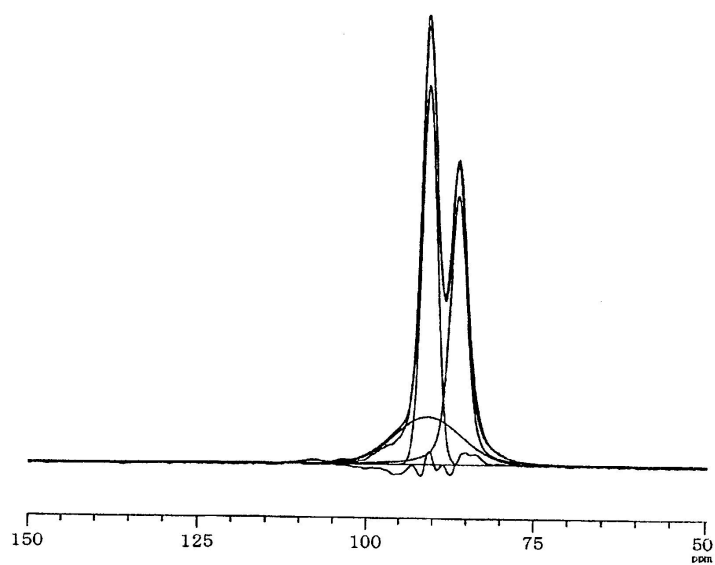
[0155] 또, 전고체 리튬 전지는 휴대 정보 단말, 휴대 전자 기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 모터를 동력원으로 하는 자동 이륜차, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등에서 사용하는 리튬 2 차 전지로서 사용할 수 있다.

도면

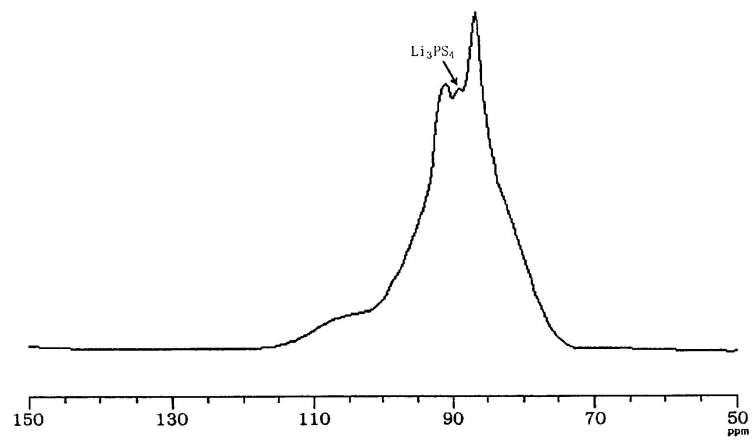
도면1



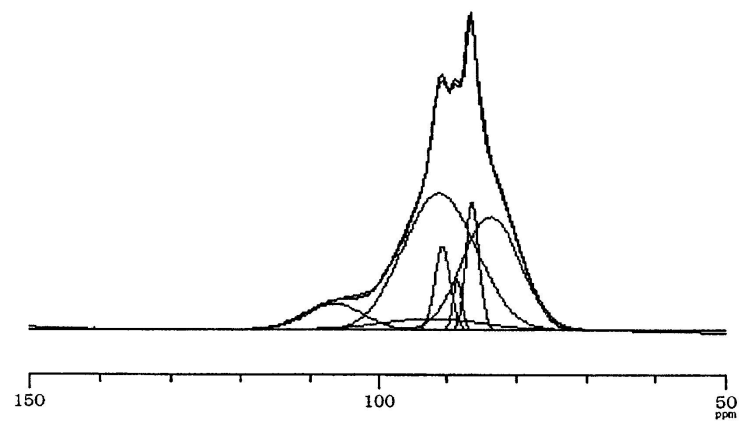
도면2



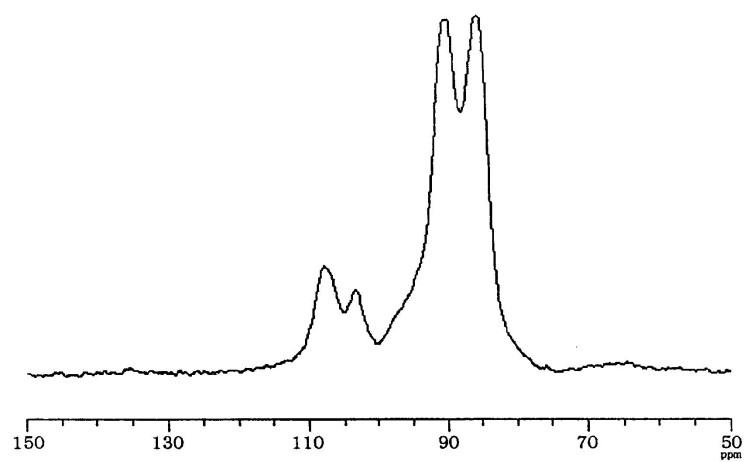
도면3



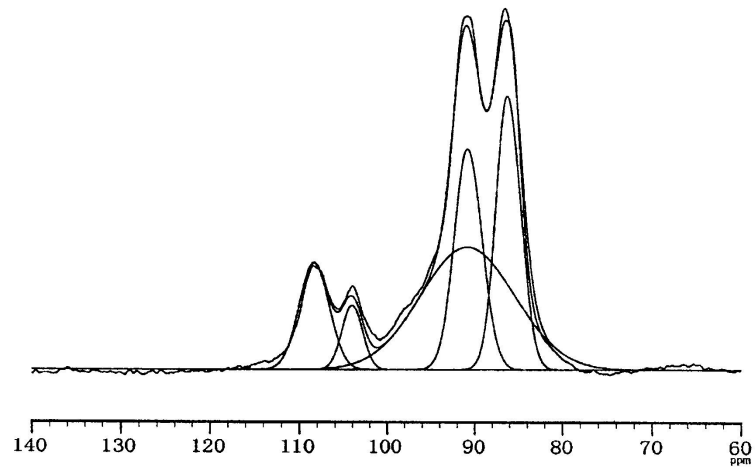
도면4



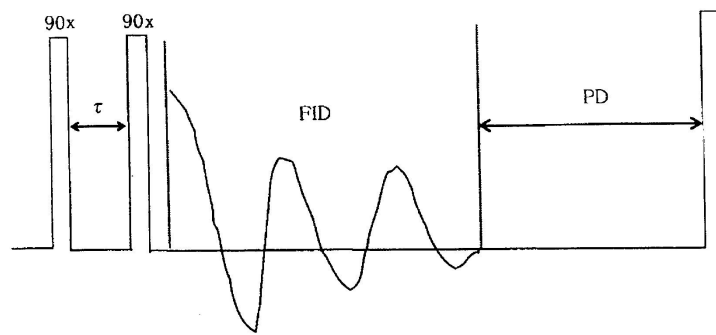
도면5



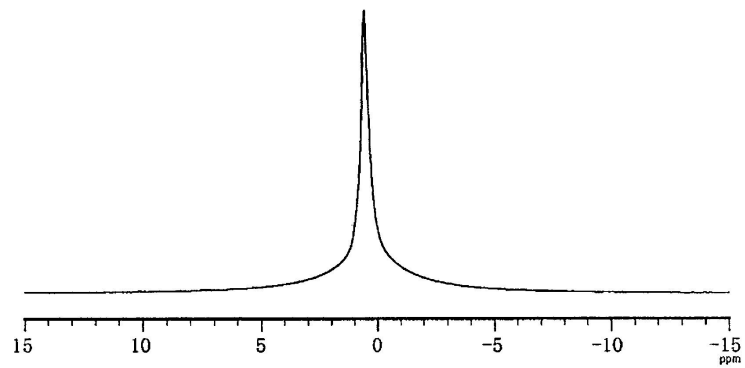
도면6



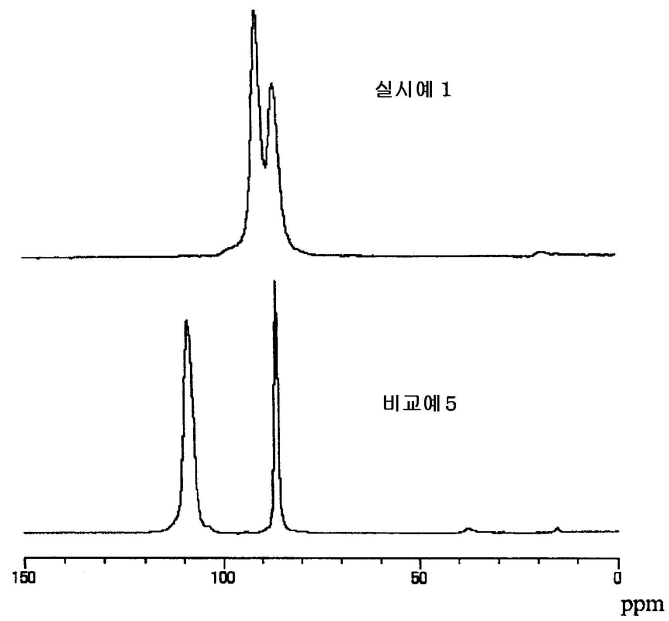
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제3항

【변경전】

제1항 또는 제2에

【변경후】

제1항 또는 제2항에