(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0070721
(43) 공개일자 2020년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C01B 25/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0158185
(22) 출원일자 2018년12월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
장용준
경기도 성남시 분당구 구미로 100 무지개마을건영아파트 1002동 201호
송인우
경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12 초원성원아파트 104동 201호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

전체 청구항 수 : 총 13 항

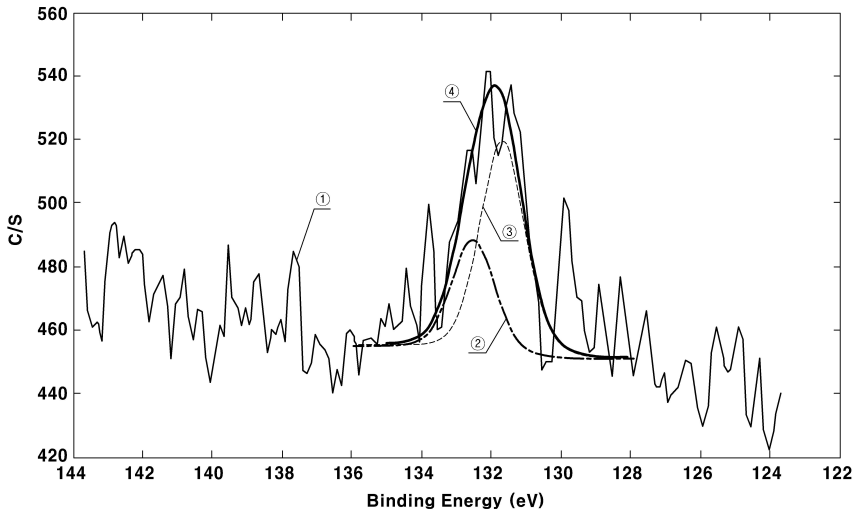
(54) 발명의 명칭 **전고체 전지 음극용 황화물계 고체전해질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전고체 전지의 음극에 사용하기 적합한 황화물계 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

구체적으로 상기 황화물계 고체전해질은 리튬 원소(Li), 황 원소(S), 인 원소(P) 및 할로겐 원소(X)를 포함하고, 상기 할로겐 원소(X)는 염소 원소(Cl), 브롬 원소(Br), 요오드 원소(I) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7인 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
(72) 발명자
김윤성
서울특별시 송파구 송이로 100 제일빌딩 502호
성주영
경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38 현대아파트 101동 801호

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 원소(Li), 황 원소(S), 인 원소(P) 및 할로겐 원소(X)를 포함하고,

상기 할로겐 원소(X)는 염소 원소(Cl), 브롬 원소(Br), 요오드 원소(I) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,

인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7인 황화물계 고체전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 6 내지 7인 황화물계 고체전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

인 원소(P)에 대한 리튬 원소(Li)의 몰비(Li/P)가 3 내지 4인 황화물계 고체전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화학식1로 표현되는 황화물계 고체전해질.

[화학식1]

$Li_aPS_bX_c$

여기서, 상기 a, b 및 c는 $3 \leq a \leq 4$, $5 \leq b \leq 7$ 및 $1 \leq c \leq 2$를 만족한다.

청구항 5

제1항에 있어서,

$P_2S_7^{4-}$의 음이온 클러스터를 포함하는 것인 황화물계 고체전해질.

청구항 6

양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 마련되는 고체전해질층을 포함하고,

상기 음극이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 7

단체 리튬, 단체 황, P_2S_5 및 할로겐화 리튬(LiX)을 포함하는 원료물질을 준비하는 단계;

상기 원료물질을 용매에 투입하고 교반하는 단계;

상기 교반에 의해 얻어진 결과물을 건조하는 단계; 및

상기 건조에 의해 얻어진 결과물을 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 단체 황 및 P_2S_5 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것에 기인한 황 원소(S)를 포함하며,

인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 원료물질은 Li_2S, 단체 인, 단체 할로겐 분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 더 포함하는 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 원료물질을 준비하는 단계는 각 성분을 하기 화학식1로 표현되는 황화물계 고체전해질의 조성에 맞게 칭량하여 준비하는 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

[화학식1]

$Li_aPS_bX_c$

여기서, 상기 a, b 및 c는 $3 \leq a \leq 4$, $5 \leq b \leq 7$ 및 $1 \leq c \leq 2$를 만족한다.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토니트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 건조하는 단계는 25℃ 내지 200℃의 온도 및 2시간 내지 20시간의 조건으로 진공 건조하는 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 건조하는 단계는

25℃ 내지 45℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 1차 건조;

50℃ 내지 70℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 2차 건조;

100℃ 내지 120℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 3차 건조;

150℃ 내지 170℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 4차 건조; 및

200℃ 내지 220℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 5차 건조를 포함하는 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 400℃ 내지 600℃의 온도 및 1시간 내지 10시간의 조건으로 수행하는 것인 황화물계 고체전해질의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 전지의 음극에 사용하기 적합한 황화물계 고체전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 오늘날 이차전지는 자동차, 전력저장시스템 등의 대형기기에서부터 휴대폰, 캠코더, 노트북 등의 소형기기까지 널리 사용되고 있다.

[0003] 이차전지의 적용 분야가 넓어짐에 따라 전지의 안전성 향상 및 고성능화에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0004] 이차전지 중 하나인 리튬 이차 전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비해 에너지 밀도가 높고 단위면적당 용량이 크다는 장점이 있다.

[0005] 그러나 종래의 리튬 이차 전지에 사용되는 전해질은 대부분 유기 용매 등의 액체전해질이었다. 따라서 전해질의 누액 및 이에 따른 화재의 위험성 등의 안전성 문제가 끊임없이 제기되었다.

[0006] 이에 따라 최근에는 리튬 이차 전지의 안전성을 높이기 위해 액체전해질이 아니라 고체전해질을 이용하는 전고체 전지에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0007] 고체전해질은 불연(不燃) 또는 난연(難燃)의 성질을 가지므로 액체전해질에 비하여 안전성이 높다. 또한 바이폴라(Bipolar) 구조로 제조할 수 있어 부피 에너지 밀도를 기존의 리튬 이온 전지에 비해 약 5배 정도 높일 수 있는 장점이 있다.

[0008] 고체전해질은 산화물계와 황화물계로 나뉜다. 황화물계 고체전해질이 산화물계 고체전해질과 비교하여 높은 리튬이온 전도도를 가지고, 넓은 전압 범위에서 안정하기 때문에 황화물계 고체전해질을 주로 사용한다.

[0009] 최근에는 국제공개특허 WO 2016-009768 및 국제공개특허 WO2009-047254와 같이 합성이 쉽고 이온 전도도가 우수한 아지로다이트계 결정 구조를 갖는 황화물계 고체전해질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0010] 다만 현재 황화물계 고체전해질에 대한 연구는 소재 자체의 물성을 향상시키는 것에 집중되어 있다. 그러나 상기 황화물계 고체전해질은 전고체 전지의 일 구성 요소로 사용되는 것이므로 좀 더 거시적인 관점에서 연구를 진행할 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 국제공개특허 WO 2016-009768

(특허문헌 0002) 국제공개특허 WO2009-047254

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 전고체 전지의 음극에 사용할 때, 우수한 효과를 나타내는 신규한 조성의 황화물계 고체전해질을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 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

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 황화물계 고체전해질은 리튬 원소(Li), 황 원소(S), 인 원소(P) 및 할로겐 원소(X)를 포함하고, 상기 할로겐 원소(X)는 염소 원소(Cl), 브롬 원소(Br), 요오드 원소(I) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7인 것일 수 있다.

[0015] 상기 황화물계 고체전해질은 인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 6 내지 7인 것일 수 있다.

[0016] 상기 황화물계 고체전해질은 인 원소(P)에 대한 리튬 원소(Li)의 몰비(Li/P)가 3 내지 4인 것일 수 있다.

[0017] 상기 황화물계 고체전해질은 하기 화학식1로 표현되는 것일 수 있다.

[0018] [화학식1]

[0019] $Li_aPS_bX_c$

[0020] 여기서, 상기 a, b 및 c는 $3 \leq a \leq 4$, $5 \leq b \leq 7$ 및 $1 \leq c \leq 2$를 만족한다.

[0021] 상기 황화물계 고체전해질은 $P_2S_7^{4-}$의 음이온 클러스터를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지는 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 마련되는 고체전해질층을 포함하고, 상기 음극이 상기 황화물계 고체전해질을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 황화물계 고체전해질의 제조방법은 단체 리튬, 단체 황, P_2S_5 및 할로겐화 리튬(LiX)을 포함하는 원료물질을 준비하는 단계, 상기 원료물질을 용매에 투입하고 교반하는 단계, 상기 교반에 의해 얻어진 결과물을 건조하는 단계 및 상기 건조에 의해 얻어진 결과물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 황화물계 고체전해질은 상기 단체 황 및 P_2S_5 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것에 기인한 황 원소(S)를 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 원료물질은 Li_2S, 단체 인, 단체 할로겐 분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 원료물질을 준비하는 단계는 각 성분을 하기 화학식1로 표현되는 황화물계 고체전해질의 조성에 맞게 칭량하여 준비하는 것일 수 있다.

[0027] [화학식1]

[0028] $Li_aPS_bX_c$

[0029] 여기서, 상기 a, b 및 c는 $3 \leq a \leq 4$, $5 \leq b \leq 7$ 및 $1 \leq c \leq 2$를 만족한다.

[0030] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토니트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0031] 상기 건조하는 단계는 25℃ 내지 200℃의 온도 및 2시간 내지 20시간의 조건으로 진공 건조하는 것일 수 있다.

[0032] 상기 건조하는 단계는 25℃ 내지 45℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 1차 건조, 50℃ 내지 70℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 2차 건조, 100℃ 내지 120℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 3차 건조, 150℃ 내지 170℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 4차 건조 및 200℃ 내지 220℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 5차 건조를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 열처리하는 단계는 400℃ 내지 600℃의 온도 및 1시간 내지 10시간의 조건으로 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질을 전고체 전지의 음극에 사용하면 전지의 방전 용량을 크게 향상시킬 수 있다.

[0035] 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

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질의 제조방법을 개략적으로 도시한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 실험예2에 따른 전고체 전지의 방전 용량을 측정한 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 황화물계 고체전해질을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 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.

[0038] 본 명세서에서, "포함하다" 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, 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.

[0039] 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 범 위의 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.

[0040] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 전지(1)를 개략적으로 도시한 단면도이다. 이를 참조하면, 상기 전고체 전지(1)는 양극(10), 음극(20) 및 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 마련되는 고체전해질층(30)을 포함한다.

[0041] 액체전해질을 사용하는 리튬 이온 전지는 1종의 전해질을 사용할 수 밖에 없다. 그러나 상기 전고체 전지(1)는 고체전해질을 사용하기 때문에 양극(10), 음극(20) 및 고체전해질층(30) 각각에 서로 다른 전해질을 사용할 수 있다. 따라서 각 구성에서 필요로 하는 조건 또는 물성에 최적화된 특정한 고체전해질을 사용한다면 전고체 전지(1)의 성능을 더욱 향상시킬 수 있을 것이다.

[0042] 본 발명은 음극(20)에 사용하였을 때, 전지의 방전 용량 및 충전 효율을 향상시킬 수 있는 황화물계 고체전해질을 제공한다. 다만 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질을 음극(20)에만 사용할 수 있는 것은 아니고, 양극(10) 및 고체전해질층(30)에도 제한 없이 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 리튬 원소(Li), 황 원소(S), 인 원소(P) 및 할로겐 원소(X)를 포함한다. 상기 할로겐 원소(X)는 염소 원소(Cl), 브롬 원소(Br), 요오드 원소(I) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0044] 상기 황화물계 고체전해질은 하기 화학식1로 표현되는 것일 수 있다.

[0045] [화학식1]

[0046] $Li_aPS_bX_c$

[0047] 여기서, 상기 a, b 및 c는 $3 \leq a \leq 4$, $5 \leq b \leq 7$ 및 $1 \leq c \leq 2$를 만족한다.

[0048] 구체적으로 상기 황화물계 고체전해질은 인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7, 바람직하게는 6 내지 7인 것을 특징으로 한다.

[0049] 또한 상기 황화물계 고체전해질은 인 원소(P)에 대한 리튬 원소(Li)의 몰비(Li/P)가 3 내지 4인 것을 특징으로 한다.

[0050] 상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5Cl과 같은 종래의 황화물계 고체전해질에 비해 인 원소에 대한 황 원소의 몰

비(S/P)가 높고, 인 원소에 대한 리튬 원소의 몰비(Li/P)가 낮은 신규한 조성을 갖는다.

[0051] 상기 황화물계 고체전해질의 각 원소의 몰비가 위의 범위를 만족해야 이를 전고체 전지의 음극에 사용하였을 때, 전지의 방전 용량 및 충전 효율이 향상될 수 있다.

[0052] 도 2는 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질의 제조방법을 개략적으로 도시한 흐름도이다. 이를 참조하면, 상기 황화물계 고체전해질의 제조방법은 단체 리튬, 단체 황, P_2S_5 및 할로겐화 리튬(LiX)을 포함하는 원료물질을 준비하는 단계(S10), 상기 원료물질을 용매에 투입하고 교반하는 단계(S20), 상기 교반에 의해 얻어진 결과물을 건조하는 단계(S30) 및 상기 건조에 의해 얻어진 결과물을 열처리하는 단계(S40)를 포함한다.

[0053] 상기 원료물질은 단체(單體, simple substance) 리튬, 단체 황을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 명세서에서 '단체(單體)'는 단일한 원소로 구성되어 고유한 화학적 성질을 보이는 홑원소물질을 의미한다. 따라서 상기 단체 리튬은 리튬 원소로만 구성되어 고유한 화학적 성질을 보이는 물질을 의미하고, 상기 단체 황은 황 원소로만 구성되어 고유한 화학적 성질을 보이는 물질을 의미한다.

[0054] 상기 황화물계 고체전해질은 인 원소(P)에 대한 황 원소(S)의 몰비(S/P)가 5 내지 7, 바람직하게는 6 내지 7로 종래의 것에 비해 높음은 전술하였다. 위와 같은 황화물계 고체전해질을 제조하기 위해서 본 발명은 원료물질로 P_2S_5 외에 단체 황을 더 사용한 것을 특징으로 한다.

[0055] 따라서 상기 황화물계 고체전해질에 포함된 황 원소는 단체 황 및 P_2S_5 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 황 소스로부터 기인한다.

[0056] 상기 원료물질은 Li_2S, 단체 인, 단체 할로겐 분자 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 더 포함할 수 있다. 특정한 조성의 황화물계 고체전해질을 손쉽게 합성하기 위하여 화합물 형태가 아니라 단체 형태의 원소를 사용할 수 있다.

[0057] 상기 원료물질을 준비하는 단계는 원료물질의 각 성분을 상기 화학식1로 표현되는 황화물계 고체전해질의 조성에 맞게 칭량하여 준비하는 것일 수 있다.

[0058] 이후 위와 같이 준비한 원료물질을 용매에 투입 및 교반한다(S20).

[0059] 상기 용매는 상기 원료물질을 용해시킬 수 있다면 어떠한 것이든 제한 없이 사용할 수 있으나, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(Propylene glycol dimethyl ether), 아세토니트릴(Acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0060] 상기 원료물질을 상기 용매에 투입한 뒤, 교반하면 상기 원료물질이 상기 용매에 용해되고, 상기 원료물질 간의 반응이 일어나 황화물계 고체전해질이 합성된다. 상기 교반의 조건은 특별히 한정되지 않고, 상기 원료물질이 상기 용매에 충분히 용해되고 서로 반응할 수 있는 교반속도 및 시간으로 수행할 수 있다.

[0061] 상기 교반에 의해 얻어진 결과물을 건조하는 단계(S30)는 상기 용매를 제거하기 위한 단계이다.

[0062] 상기 건조(S30)는 상기 교반하는 단계(S20)에서 합성된 황화물계 고체전해질이 열화되지 않는 조건에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 25℃ 내지 200℃의 온도 및 2시간 내지 20시간의 조건으로 진공 건조할 수 있다. 상기 황화물계 고체전해질이 외부의 수분 등과 반응하는 것을 방지하기 위해 진공 건조하는 것이 좋다.

[0063] 구체적으로 상기 건조하는 단계(S30)는 25℃ 내지 45℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 1차 건조, 50℃ 내지 70℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 2차 건조, 100℃ 내지 120℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 3차 건조, 150℃ 내지 170℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 4차 건조 및 200℃ 내지 220℃의 온도 및 1 내지 3시간의 조건으로 수행하는 5차 건조를 포함할 수 있다. 상기 1차 건조 내지 5차 건조는 연속적으로 수행할 수 있다. 위와 같이 낮은 온도에서 시작하여 점진적으로 높은 온도로 건조함으로써, 보다 빠르고 확실하게 상기 용매를 제거할 수 있다.

[0064] 상기 건조에 의해 얻어진 결과물을 열처리하는 단계(S40)는 상기 황화물계 고체전해질의 결정상을 성장시키는 단계이다. 상기 교반하는 단계(S20) 및 건조하는 단계(S30)에서의 황화물계 고체전해질은 비정질의 성질을 갖는

다. 이를 열처리하여 아지로다이트형의 결정 구조를 갖는 결정질의 황화물계 고체전해질을 얻을 수 있다.

[0065] 상기 열처리하는 단계(S40)는 400℃ 내지 600℃의 온도 및 1시간 내지 10시간의 조건으로 수행할 수 있다. 열처리의 조건이 위와 같을 때, 비정질의 황화물계 고체전해질이 열화되지 않으면서 그 결정상이 충분히 성장할 수 있다.

[0066] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 실시예 - $Li_{3.5}PS_7Br$의 합성

[0068] (S10) 최종적으로 얻어지는 황화물계 고체전해질이 이하 표 1에 기재된 실시예의 조성을 갖도록 단체 리튬(분말), 단체 황(분말), P_2S_5 및 LiBr (이상, 시그마 알드리치社)을 칭량하여 원료물질을 준비하였다.

[0069] (S20) 상기 원료물질을 용매인 아세토니트릴에 투입 및 교반하였다.

[0070] (S30) 교반의 결과물을 약 200℃에서 약 2시간 동안 진공 건조하여 상기 용매를 제거하였다.

[0071] (S40) 건조의 결과물을 약 550℃에서 약 5시간 동안 열처리하여 결정화된 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0072] 비교예 - Li_6PS_5Br의 합성

[0073] 최종적으로 얻어지는 황화물계 고체전해질이 이하 표 1에 기재된 비교예1의 조성을 갖도록 Li_2S, P_2S_5 및 LiBr (이상, 시그마 알드리치社)을 칭량하여 원료물질을 준비한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 황화물계 고체전해질을 제조하였다.

[0074] 실험예1 - 이온 전도도 및 전자 전도도의 평가

[0075] 상기 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 이온 전도도 및 전자 전도도를 측정하였다. 구체적으로 상기 황화물계 고체전해질을 압축 성형하여 측정용 성형체(직경 13㎜, 두께 0.6 ㎜)를 만들었다. 상기 성형체에 10 mV의 교류 전위를 준 뒤 1×10^6 내지 100 Hz의 주파수 스윕을 실시하여 임피던스 값을 측정하여 이온 전도도 및 전자 전도도를 알 수 있었다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0076] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 종래의 고체전해질과 비교해 이온 전도도는 동등한 수준이고, 전자 전도도는 현저히 향상되었음을 알 수 있다.

[0077] 실험예2 - 방전 용량 및 충전 효율의 평가

[0078] 상기 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질로 하기와 같은 평가셀을 제조하였다.

[0079] (음극의 형성) 음극 활물질, 고체전해질, 도전재 및 바인더를 50:40:5:5의 중량비로 포함하는 음극 슬러리를 준비하였다. 음극 활물질로 그라파이트(히타치社, 23 ㎛), 고체전해질로 상기 황화물계 고체전해질, 도전재로 Super C(Timcal社, 40 ㎚), 바인더로 아크릴계 바인더(Zeon社, 모델명: SX-9334)를 사용하였다.

[0080] 상기 음극 슬러리 7.2g을 닥터블레이드 코팅법으로 기재상에 도포한 뒤, 글러브 박스 내의 오븐으로 건조하여 음극을 완성하였다.

[0081] (고체전해질층의 형성) 고체전해질 및 바인더를 97:3의 중량비로 포함하는 고체전해질층 슬러리를 준비하였다. 고체전해질로 상기 황화물계 고체전해질, 바인더로 아크릴계 바인더(Zeon社, 모델명: SX-9334)를 사용하였다. 상기 고체전해질층 슬러리 6.8g을 닥터블레이드 코팅법으로 상기 음극 상에 약 500㎛의 두께로 도포하고 건조하여 음극-고체전해질층 복합체를 완성하였다. 위 공정은 모두 글로브 박스에서 진행하였다.

[0082] (전고체 전지의 형성) 먼저 상기 음극-고체전해질층 복합체를 15Ø로 타발하여 복합음극을 준비하였다. 22Ø몰

드에 상기 음극의 상대극인 14Ø의 Li-In 전극을 올려놓고, 상기 복합음극을 집전체가 위로 향하도록 올려놓았다. 이후 몰드를 체결한 뒤, 펠렛타이저(Pelletizer)로 가압하여 셀을 얻었다.

[0083] 위 셀에 대한 충방전 실험을 진행하였다. 구체적으로 충전시 CC-CV, 방전시 CC조건으로 실시하였으며 전압 범위 -0.62~1.38V 에서 평가하였다. 정전류시 전류량은 40㎂/cell이었으며 정전압은 기존 전류량의 20% 수준으로 (40㎂/cell) 감소할 때까지 실시하였다. 그 결과는 도 3 및 표 1과 같다.

표 1

[0084]

구분	조성	이온 전도도 [S/cm]	전자 전도도 [S/cm]	방전 용량 [mAh/g]	충전 효율
실시예	$Li_{3.5}PS_7Br$	1.1 X 10^{-3}	6.0 X 10^{-8}	241	89%
비교예	Li_6PS_5Br	1.6 X 10^{-3}	1.5 X 10^{-8}	170	82%

[0085] 상기 충전 효율은 충전 및 방전의 1 사이클 동안의 충전 전기량과 방전 전기량의 비율을 의미하고, 하기의 식을 통해 구할 수 있다.

[0086] 충전 효율[%] = 방전 전기량 / 충전 전기량 X 100

[0087] 위 결과를 보면, 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질을 음극에 사용하는 경우 종래의 고체전해질에 비해 방전 용량이 약 40% 이상 증가하고, 충전 효율은 약 8% 향상됨을 알 수 있다.

[0088] 실험예3 - X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 평가

[0089] 상기 실시예에 따른 황화물계 고체전해질을 X선 광전자 분광법으로 분석하였다. 그 결과는 도 4와 같다.

[0090] 이를 참조하면, 결합 에너지가 약 131.72eV(③), 132.9eV(②)일 때 피크가 발견된다. 이를 통해 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 $P_2S_7^{4-}$의 음이온 클러스터를 포함함을 알 수 있다.

[0091] 이상으로 본 발명의 실험예 및 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실험예 및 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량된 형태 또한 본 발명의 권리범위에 포함된다.

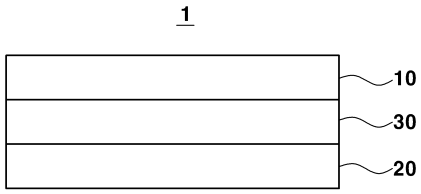
부호의 설명

[0092] 1: 전고체 전지

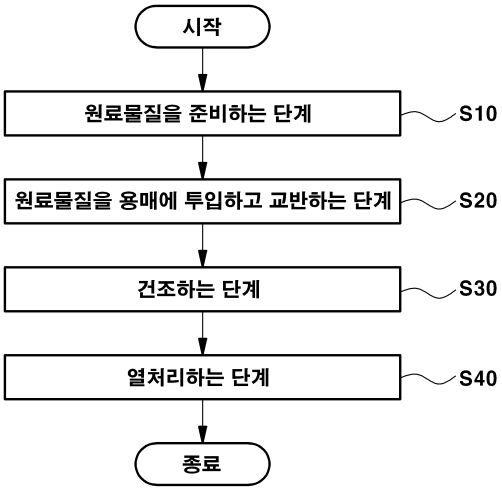
10: 양극 20: 음극 30: 고체전해질층

도면

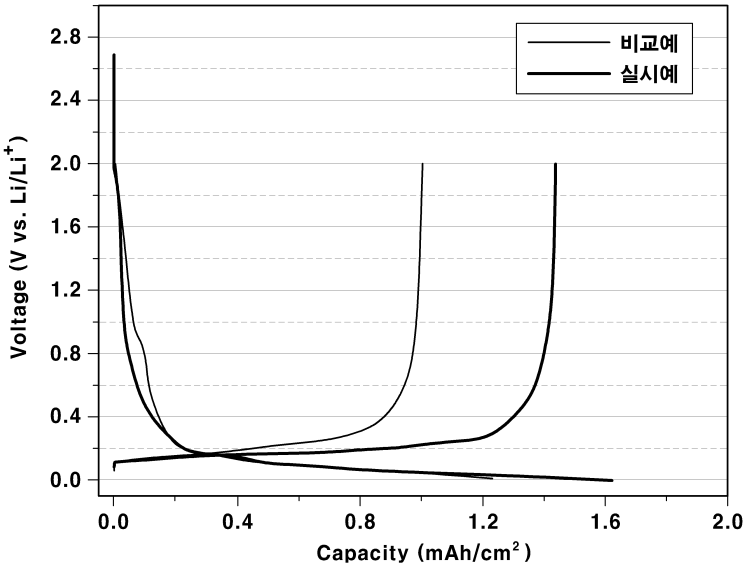
도면1



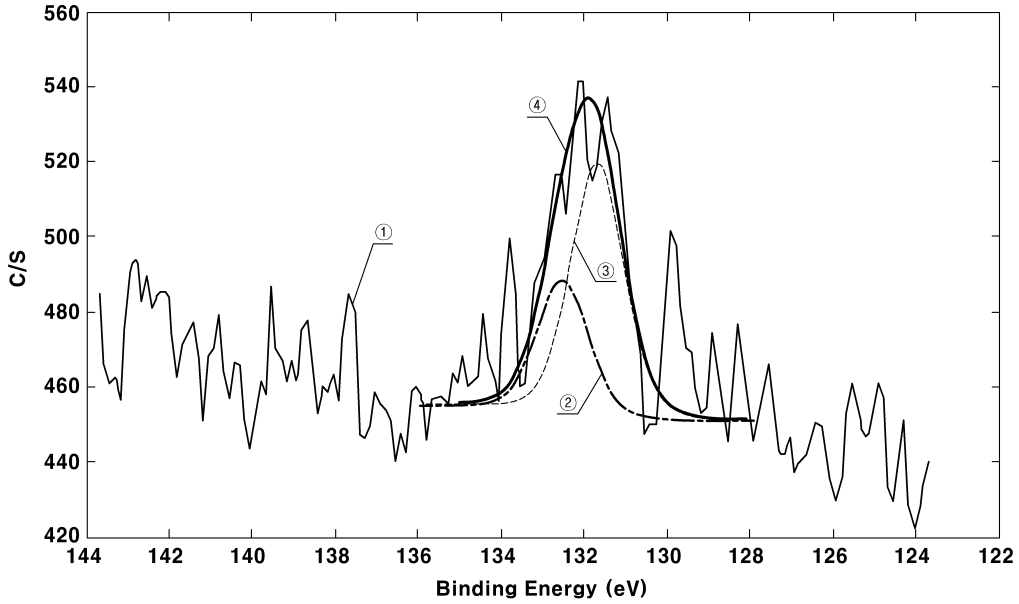
도면2


시작
원료물질을 준비하는 단계
S10
원료물질을 용매에 투입하고 교반하는 단계
S20
건조하는 단계
S30
열처리하는 단계
S40
종료

도면3


비교예
실시예
Voltage (V vs. Li/Li+)
Capacity (mAh/cm2)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
2.4
2.8

도면4


560
540
520
500
480
460
440
420
C/S
144
142
140
138
136
134
132
130
128
126
124
122
Binding Energy (eV)
①
②
③
④