



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0036931
(43) 공개일자 2025년03월14일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>H01M 10/0562</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>H01M 10/0562</i> (2013.01)
<i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7005905</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년11월14일
심사청구일자 2025년02월24일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년02월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042226</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/105730
국제공개일자 2024년05월23일</p> | <p>(71) 출원인
엔지케이 인슐레이터 엘티디
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 (467-8530)</p> <p>(72) 발명자
야기 엔
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
다카하시 하루토
일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56 엔지케이 인슐레이터 엘티디 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김태홍, 김진희</p> |
|---|--|

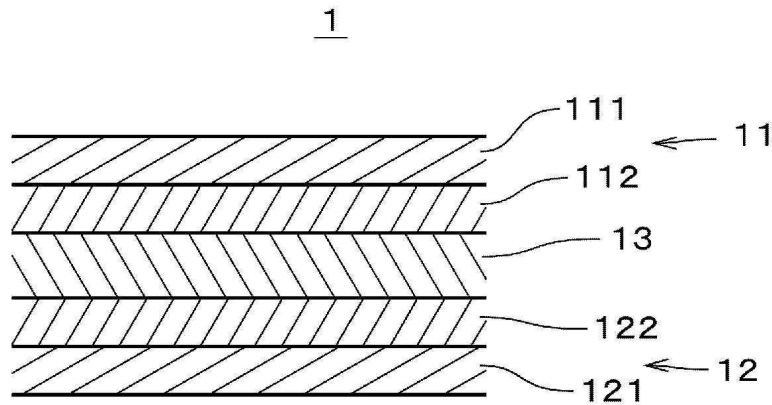
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질 및 리튬 이온 전지

(57) 요약

고체 전해질은 Li, M(단, M은, Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소이다.) 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic상을 주상으로서 포함하고, X선 회절 측정에 의해 얻어지는 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상이다. 이에 의해, 안전성이 높고, 또한, 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

요시다 도시히로

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이

무코가와 아카네

일본 4678530 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸
2-56 엔지케이 인솔레이터 엘티디 나이

명세서

청구범위

청구항 1

고체 전해질로서,

Li, M(단, M은, Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소이다.) 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic상을 주상으로서 포함하고,

X선 회절 측정에 의해 얻어지는 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상인, 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물이, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 X를 더 포함하는, 고체 전해질.

청구항 3

제2항에 있어서,

M이 Ga를 포함하는, 고체 전해질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화합물의 조성식이 $Li_3MF_{6-a}X_a$ 로 표시되고,

$0 < a < 6$ 이 만족되는, 고체 전해질.

청구항 5

제2항에 있어서,

M이 3가의 양이온이 되는 $M\alpha$ 및 4가의 양이온이 되는 $M\beta$ 를 포함하고,

상기 화합물의 조성식이 $Li_{3-b}M\alpha_{1-b}M\beta_bF_{6-a}X_a$ 로 표시되고,

$0 < a < 6$ 및 $0 < b < 1$ 이 만족되는, 고체 전해질.

청구항 6

제5항에 있어서,

M이 Zr을 포함하는, 고체 전해질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 고체 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 고체 전해질 및 리튬 이온 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 전고체 전지 등에 이용되는 고체 전해질의 개발이 진행되고 있다. 예컨대, 일본 특허 공개 제2011-129312호 공보(문헌 1)에서는, 황화물을 포함하는 고체 전해질 및 당해 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지가 개시되어 있다. 한편, 황화물을 포함하는 고체 전해질은 대기 중의 수분과 반응하여, 유독한 황화수소 가스를 발생시키는 경우가 있다. 그래서, 국제 공개 제2021/161604호(문헌 2) 및 국제 공개 제2021/186833호(문헌 3)에서는, 불소 화합물을 포함하는 고체 전해질이 제안되어 있다. 구체적으로, 문헌 2의 고체 전해질은 Li, Zr, Al 및 F를 포함한다. 문헌 3의 고체 전해질은, Li, Ti, Al, M 및 F를 포함하고, M은 Zr 또는 Mg이다.
- [0003] 또한, Dongsu Park, 외 7명에 의한 「Theoretical Design of Lithium Chloride Superionic Conductors for All-Solid-State High-Voltage Lithium-Ion Batteries」(ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020년, 12권, 34806-34814 페이지)(문헌 4)에서는, Li_3MCl_6 의 monoclinic(단사정) 구조에서는, 리튬 이온의 이동 에너지 장벽이 낮은 것이 기재되어 있다.
- [0004] 그런데, 불소 화합물을 포함하는 문헌 2 및 3의 고체 전해질에서는, 안전성이 향상되지만, 리튬 이온 전도도가 10^{-6} S/cm대이며, 충분하지 않다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명은 고체 전해질에 관한 것으로, 안전성이 높고, 또한 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0006] 양태 1의 발명은, 고체 전해질로서, Li, M(단, M은 Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소이다.) 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic상을 주상으로서 포함하고, X선 회절 측정에 의해 얻어지는 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상이다.
- [0007] 본 발명에 따르면, 안전성이 높고, 또한 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0008] 양태 2의 발명은, 양태 1의 고체 전해질로서, 상기 화합물이 Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 X를 더 포함한다.
- [0009] 양태 3의 발명은, 양태 2의 고체 전해질로서, M이 Ga를 포함한다.
- [0010] 양태 4의 발명은, 양태 2 또는 3의 고체 전해질로서, 상기 화합물의 조성식이 $Li_3MF_{6-a}X_a$ 로 표시되고, $0 < a < 6$ 이 만족된다.
- [0011] 양태 5의 발명은, 양태 2 또는 3의 고체 전해질로서, M이, 3가의 양이온이 되는 $M\alpha$ 및 4가의 양이온이 되는 $M\beta$ 를 포함하고, 상기 화합물의 조성식이 $Li_{3-b}M\alpha_{1-b}M\beta_bF_{6-a}X_a$ 로 표시되고, $0 < a < 6$ 및 $0 < b < 1$ 이 만족된다.
- [0012] 양태 6의 발명은, 양태 1 내지 5 중 어느 하나의 고체 전해질로서, M이 Zr을 포함한다.
- [0013] 양태 7의 발명은, 양태 1 내지 6 중 어느 하나의 고체 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지이다.
- [0014] 전술한 목적 및 다른 목적, 특징, 양태 및 이점은, 첨부한 도면을 참조하여 이하에 행하는 본 발명의 상세한 설명에 의해 명확해진다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 전고체 리튬 이온 이차 전지를 나타내는 종단면도이다.
- 도 2는 고체 전해질 분말의 X선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 도 1은 전고체 리튬 이온 이차 전지(1)(이하, 단순히 「전고체 이차 전지(1)」라고 한다.)를 나타내는 종단면도이다. 전고체 이차 전지(1)는, 도 1의 위에서부터 차례로, 정극(11)과, 전해질층(13)과, 부극(12)을 갖는다. 즉, 전해질층(13)은, 정극(11)과 부극(12) 사이에 마련된다. 전해질층(13)은, 고체 전해질층이고, 세퍼레이터층을 겸한다. 정극(11)은, 집전체(111)와, 정극층(112)을 포함한다. 정극층(112)은, 정극 활물질을 포함한다. 부극(12)은, 집전체(121)와, 부극층(122)을 포함한다. 부극층(122)은, 부극 활물질을 포함한다.

- [0017] 정극층(112)의 정극 활물질은, 바람직하게는 리튬 복합 산화물을 포함한다. 바람직한 정극 활물질은, 층상 압연 구조를 갖는 리튬 복합 산화물이며, 예컨대, $\text{NCM}(\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2)$ 이다. 정극 활물질은, 다른 리튬 복합 산화물 이어도 좋고, 예컨대, 층상 압연 구조를 갖는 $\text{NCA}(\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2)$, $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$, 스피넬형 구조를 갖는 $\text{LNMO}(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4)$, 올리빈형 구조를 갖는 $\text{LFP}(\text{LiFePO}_4)$ 등이어도 좋다. 정극층(112)은, 정극 활물질에 더하여, 후술하는 고체 전해질 및 전자 전도 조제(카본 블랙 등)를 더 포함한다. 본 실시형태에 있어서의 정극층(112)은, 이들 물질을 가압이나 가열에 의해 일체화한 것이다.
- [0018] 부극층(122)의 부극 활물질로서는, 예컨대 $\text{LTO}(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})$, $\text{NTO}(\text{Nb}_2\text{TiO}_7)$, TiO_2 (산화티탄), 흑연, SiO (일산화규소) 등의 화합물을 들 수 있다. 부극층(122)은, 부극 활물질에 더하여, 후술하는 고체 전해질을 포함한다. 부극층(122)은, 전자 전도 조제(카본 블랙 등)를 더 포함하여도 좋다. 본 실시형태에 있어서의 부극층(122)은, 이들 물질을 가압이나 가열에 의해 일체화한 것이다.
- [0019] 전고체 이차 전지(1)의 정극(11) 및 부극(12)의 구성 및 재료는, 전술한 것으로는 한정되지 않고, 다른 다양한 구성 및 재료를 채용할 수 있다.
- [0020] 전해질층(13)은, 본 발명에 따른 고체 전해질(이하, 「본 고체 전해질」이라고도 한다.)을 포함하거나, 또는 당해 고체 전해질을 포함한다. 당해 고체 전해질은, 리튬(Li) 이온 전도성 재료이다. 당해 고체 전해질은, 리튬 원소(Li), Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소인 원소(M) 및 불소 원소(F)를 포함한다. M은, 1종류의 원소만 이어도 좋고, 2종류 이상의 원소를 포함하여도 좋다. M의 일례는, 3가의 양이온이 되는 원소이다. M은 갈륨(Ga)을 포함하는 것이 바람직하고, Ga만이어도 좋다. M은, 3가의 양이온이 되는 다른 원소를, Ga와 함께 포함하여도 좋고, 당해 원소의 일례는, 알루미늄(Al)이다. 전형적으로는, 당해 고체 전해질은, 황화물을 포함하지 않아, 황화수소 가스를 발생시키는 일이 없다. 따라서, 안전성이 높은 전고체 이차 전지(1)가 제공된다.
- [0021] 본 명세서에 있어서, 반금속 원소는, 붕소(B), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 비소(As), 안티몬(Sb), 텔루르(Te)이다. 금속 원소는, 수소를 제외한 주기표 1족부터 12족 중에 포함되는 원소, 및, 상기 반금속과 C, N, P, O, S, Se를 제외한 13족부터 16족 중에 포함되는 원소이다. 즉, 금속 원소는, 할로젠 화합물과 무기 화합물을 형성하였을 때에 양이온이 될 수 있는 원소군이다.
- [0022] 본 고체 전해질은, Li, M 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic(단사정)상을 주상으로서 포함한다. 또한, 당해 고체 전해질에서는, X선 회절(XRD) 측정에 의해 얻어지는 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상이다. 후술하는 바와 같이, 이러한 고체 전해질에서는, 1×10^{-5} S/cm 이상의 높은 리튬 이온 전도도가 실현된다. X선 회절 패턴의 상세에 대해서는 후술한다.
- [0023] 상기 화합물은, 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 X를 더 포함하는 것이 바람직하다. X는 Cl을 포함하는 것이 보다 바람직하고, Cl만이어도 좋다. 전형적으로는, X는, 상기 화합물에 있어서의 일부의 F에 치환되는 것이다. 예컨대, 상기 화합물에 있어서의 X의 물질량은, F의 물질량 이하이지만, F의 물질량보다 커도 좋다.
- [0024] 바람직한 고체 전해질에서는, 상기 화합물의 조성식이,
- [0025] $\text{Li}_3\text{MF}_{6-a}\text{X}_a \cdots (1)$
- [0026] 로 표시되며, $0 < a < 6$ 이 만족된다. 조성식 (1)에서는, $0.05 < a < 2$ 가 만족되는 것이 보다 바람직하고, $0.05 < a < 1.5$ 가 만족되는 것이 더욱 바람직하다. a는 1 이하여도 좋다. 여기서는, M은 3가의 양이온이 되는 원소이며, 2종류 이상의 원소(예컨대, Ga 및 Al)를 포함하여도 좋다.
- [0027] 바람직한 다른 고체 전해질에서는, 상기 M이, 3가의 양이온이 되는 Ma 및 4가의 양이온이 되는 Mb 를 포함한다. 이 경우, 상기 화합물의 조성식이,
- [0028] $\text{Li}_{3-b}\text{Ma}_{1-b}\text{MbF}_{6-a}\text{X}_a \cdots (2)$
- [0029] 로 표시되며, $0 < a < 6$ 및 $0 < b < 1$ 이 만족된다. 조성식 (2)에 있어서도, $0.05 < a < 2$ 가 만족되는 것이 보다 바람직하고, $0.05 < a < 1.5$ 가 만족되는 것이 더욱 바람직하다. a는 1 이하여도 좋다. 당해 고체 전해질의 일례에서는, Ma 가 Ga이고, Mb 가 지르코늄(Zr)이다. 예컨대, 당해 화합물에 있어서의 Ma 의 물질량은 Mb 의 물질량 이상이지만, Mb 의 물질량 미만이어도 좋다.

- [0030] 미지의 고체 전해질이, 조성식 (1) 또는 (2)가 되는지의 여부의 확인에서는, 예컨대, Li, Ga, Al, Zr에 대해서는, ICP-발광 분광 분석법 등에 의해 정량 가능하다. F, Cl에 대해서는, 예컨대, 이온 크로마토그래프법에 의해 정량 가능하다. 본 고체 전해질이, 상기 이외의 원소를 포함하는 경우, 그 원소를 정량 가능한 측정 방법이 적절하게 선택된다.
- [0031] 상기 조성식 (1)에 있어서의 Li, M, F 및 X의 몰비는 $Li:M:F:X=3:1:6-a:a$ 가 된다. 미지의 고체 전해질에 대한 분석에 의해 구해지는 몰비에 있어서, Li의 값이 0.90×3 이상, 또한 1.10×3 이하이면, Li에 대해서, 상기 조성식 (1)을 만족시킨다고 생각된다. Li의 값은, 0.95×3 이상, 또한 1.05×3 이하인 것이 보다 바람직하다. M, F 및 X에 대해서 동일하다. 또한, 상기 조성식 (2)에 대해서도, 상기 조성식 (1)과 마찬가지로, 분석에 의해 구해지는 Li, $M\alpha$, $M\beta$, F 및 X의 몰비의 각 값이, 상기 조성식 (2)의 값의 $\pm 10\%$ (바람직하게는 $\pm 5\%$)의 범위 내이면, 상기 조성식 (2)를 만족시킨다고 생각된다.
- [0032] 본 고체 전해질은, 예컨대 이하의 방법에 의해 제조된다. 먼저, Li를 포함하는 불화물의 분말과, M을 포함하는 불화물의 분말이 준비된다. Li를 포함하는 불화물은, 예컨대 LiF(불화리튬)이다. M이 Ga인 경우, Ga를 포함하는 불화물은, 예컨대 GaF_3 (불화갈륨)이다. M이 Ga 및 Al인 경우, Al을 포함하는 불화물은, 예컨대 AlF_3 (불화알루미늄)이다. M이 Ga 및 Zr인 경우, Zr을 포함하는 불화물은, 예컨대 ZrF_4 (불화지르코늄)이다. 이들 분말이, 소정의 몰비가 되도록 칭량되고, 혼합된다. 고체 전해질이 X를 더 포함하는 경우, 예컨대 Li를 포함하는 할로겐화물(LiX)의 분말이 준비되고, 상기 분말과 혼합된다. Li를 포함하는 할로겐화물(LiX)은, 예컨대 LiCl(염화리튬), LiBr(브롬화리튬), LiI(요오드화리튬)이다. 원료로서, M을 포함하는 할로겐화물이 이용되어도 좋고, 당해 할로겐화물은, 예컨대 $GaCl_3$ (염화갈륨), $ZrCl_4$ (염화지르코늄)이고, M을 포함하는 브롬화물, 또는 M을 포함하는 요오드화물이어도 좋다.
- [0033] 이어서, 혼합물이 메카니컬 밀링 처리(메카노케미컬 밀링)된다. 여기서, 메카니컬 밀링 처리의 일례에서는, 유성 볼밀이 이용된다. 유성 볼밀에서는, 포트가 자전 운동하면서, 포트를 실은 스테이지가 공전 운동하기 때문에, 매우 높은 충격 에너지를 발생시키는 것이 가능하다. 메카니컬 밀링 처리는, 다른 종류의 분쇄기를 이용하여 행해져도 좋다. 상기 메카니컬 밀링 처리에 의해, 정극층(112), 부극층(122) 또는 전해질층(13)에 이용되는 본 고체 전해질의 분말이 얻어진다. 본 처리예에서는, 메카니컬 밀링 처리는, 상온에서 행해지지만, 온도 등의 조건은 적절하게 변경되어도 좋다. 본 고체 전해질은, 소성 등, 메카니컬 밀링 처리 이외에 의해 제조되어도 좋다.
- [0034] 다음으로, 고체 전해질의 실험예에 대해서 설명한다. 이하의 실험은, 이슬점 -60°C 이하의 아르곤(Ar) 분위기의 글로브 박스 내에서 행하였다. 실험예 1 내지 9의 조건 및 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 실험예 2 내지 9는, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상이 되는 본 발명의 실시예이고, 실험예 1은, monoclinic상의 함유율이 65%보다 작아지는 비교예이다. 표 1의 조성식의 란에서는, 고체 전해질의 조성식을 $Li_{3-x}Ga_{1-y}Zr_bF_{6-a}Cl_z$ (실험예 7 내지 9에서는 Al을 더 포함한다.)로 표시한 경우에 있어서의, a 및 b의 값도 나타낸다.

표 1

No.	원료 혼합 비율 [mol]				조성식	a	b	전도도 [S/cm]	X선 회절 Monoclinic 상 [질량 %]
	LiF	LiCl	GaF ₃	ZrF ₄ AlF ₃					
실험예 1	3	0	1	0	0	0	0	2.8E-07	63
실험예 2	2.9	0.1	1	0	0	0.1	0	1.1E-05	71
실험예 3	2.7	0.3	1	0	0	0.3	0	2.8E-04	78
실험예 4	2.4	0.6	1	0	0	0.6	0	1.5E-03	82
실험예 5	2	1	1	0	0	1	0	6.3E-04	87
실험예 6	2.2	0.6	0.8	0.2	0	0.6	0.2	5.8E-04	80
실험예 7	2.4	0.6	0.8	0	0.2	0.6	0	1.4E-03	76
실험예 8	2.4	0.6	0.5	0	0.5	0.6	0	2.2E-04	80
실험예 9	2.4	0.6	0.3	0	0.7	0.6	0	5.1E-05	73

[0035]

[0036] (실험예 1)

[0037] 원료로서, 시판의 LiF 분말 및 시판의 GaF₃ 분말을 준비하였다. 이들 분말을 LiF:GaF₃이 3:1의 몰비가 되도록 칭량하고, 유성 볼밀을 이용하여 메카니컬 밀링 처리함으로써, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0038] (실험예 2)

[0039] LiF 분말 및 GaF₃ 분말에 더하여, 시판의 LiCl 분말을 준비하여, LiF:LiCl:GaF₃이 2.9:0.1:1의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0040] (실험예 3)

[0041] LiF 분말, LiCl 분말 및 GaF₃ 분말을 이용하여, LiF:LiCl:GaF₃이 2.7:0.3:1의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외

하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0042] (실험예 4)

[0043] LiF 분말, LiCl 분말 및 GaF₃ 분말을 이용하여, LiF:LiCl:GaF₃이 2.4:0.6:1의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0044] (실험예 5)

[0045] LiF 분말, LiCl 분말 및 GaF₃ 분말을 이용하여, LiF:LiCl:GaF₃이 2:1:1의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0046] (실험예 6)

[0047] LiF 분말, LiCl 분말 및 GaF₃ 분말에 더하여, 시판의 ZrF₄ 분말을 준비하여, LiF:LiCl:GaF₃:ZrF₄가 2.2:0.6:0.8:0.2의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0048] (실험예 7)

[0049] LiF 분말, LiCl 분말 및 GaF₃ 분말에 더하여, 시판의 AlF₃ 분말을 준비하여, LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃이 2.4:0.6:0.8:0.2의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0050] (실험예 8)

[0051] LiF 분말, LiCl 분말, GaF₃ 분말 및 AlF₃ 분말을 이용하여, LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃이 2.4:0.6:0.5:0.5의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0052] (실험예 9)

[0053] LiF 분말, LiCl 분말, GaF₃ 분말 및 AlF₃ 분말을 이용하여, LiF:LiCl:GaF₃:AlF₃이 2.4:0.6:0.3:0.7의 몰비가 되도록 칭량한 점을 제외하고, 실험예 1과 동일한 처리를 행하여, 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0054] <리튬 이온 전도도의 측정>

[0055] 수지체의 슬리브와, 금속체의 상하 펀치를 포함하는 몰드에, 고체 전해질 분말을 투입하고, 150 MPa로 가압하여 일축 프레스 성형하였다. 상하 펀치에 도선을 접속하고, 실온에서 임피던스 측정을 행하여, 리튬 이온 전도도를 산출하였다. 표 1에서는, 전도도의 란에 리튬 이온 전도도를 나타낸다.

[0056] <X선 회절 측정>

[0057] 고체 전해질 분말과 내부 표준 시료인 Si 분말을 첨가 혼합한 분말에 대하여, X선 회절(XRD: X-ray diffraction) 장치에 의해 X선 회절 패턴을 취득하고, 결정상을 동정하였다. 측정 조건은 CuK α , 40 kV, 40 mA로 하고, 봉입관식 X선 회절 장치(부르커·에이엑스에스 가부시킴가이샤 제조 D8-ADVANCE)를 사용하였다. 측정의 스텝 폭은 0.02°로 하였다. 이하의 설명에 있어서, X선 회절 패턴에 있어서의 각 피크의 면적 강도는, XRD 해석 소프트웨어 「JADE」(MDI사)를 이용하여 프로파일 피팅을 행하여 산출하였다. 또한, X선 회절 패턴에 있어서의 monoclinic상의 함유율은, XRD 해석 소프트웨어 「EVA」(부르커·에이엑스에스 가부시킴가이샤 제조)를 이용하여, RIR법(참조 강도비법)으로 산출하였다.

[0058] 도 2는 실험예 1, 3 및 4의 고체 전해질 분말의 X선 회절 패턴을 나타내는 도면이다. 도 2의 최상단, 2단계 및 3단계가, 각각 실험예 1, 3 및 4의 고체 전해질 분말의 X선 회절 패턴을 나타낸다. 4단계는, 분말 회절 데이터베이스 ICDD(International Centre for Diffraction Data)의 카드 번호: 087-0588(Li₃GaF₆의 monoclinic상)이 나타내는 피크이고, 최하단은, 카드 번호: 020-0421(Li₃GaF₆의 unknown상)이 나타내는 피크이다. unknown상은, 구조가 특정되지 않은 상이다. 또한, 최상단, 2단계 및 3단계에 있어서, 「Si」로 기재하는 피크는, 내부 표준 시료인 Si 분말에 기인하는 피크이다.

[0059] 실험예 1 내지 9의 고체 전해질 분말의 X선 회절 패턴은, 카드 번호: 087-0588이 나타내는 피크와 거의 같은 위치(회절각(2 θ))에 검출되는 피크를 포함하고 있었다. 이에 의해, 실험예 1의 고체 전해질 분말은, 불소 화합물

인 Li_3GaF_6 의 monoclinic상을 포함하고, 실험예 2 내지 5의 고체 전해질 분말은, Li_3GaF_6 에 있어서의 일부의 F를 Cl로 치환한 화합물의 monoclinic상을 포함하는 것을 확인하였다. 또한, 실험예 6의 고체 전해질 분말은, Li_3GaF_6 에 있어서의 일부의 Ga를 Zr로 치환하고, 일부의 F를 Cl로 치환한 화합물의 monoclinic상을 포함하는 것을 확인하였다. 또한, 실험예 7 내지 9의 고체 전해질 분말은, Li_3GaF_6 에 있어서의 일부의 Ga를 Al로 치환하고, 일부의 F를 Cl로 치환한 화합물의 monoclinic상을 포함하는 것을 확인하였다. 또한, M이 Ga 이외의 원소인 경우, 상기 원소, Li 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic상의 카드 정보가 적절하게 이용된다.

[0060] 또한, 각 고체 전해질 분말은, 상기 화합물의 monoclinic상을 주상으로서 포함하고 있었다. 여기서, X선 회절 패턴에 있어서의 $10\sim 50^\circ$ 의 회절각(2θ)의 범위에 있어서, 상기 화합물(Li, M 및 F를 포함하는 화합물)의 monoclinic상에 귀속되는 전체 피크의 면적 강도의 총합이, 당해 monoclinic상에 귀속되지 않는 나머지 모든 피크의 면적 강도의 총합보다 큰 경우, 당해 화합물의 monoclinic상이 주상인 것으로 한다. 실험예 1~9의 고체 전해질에서는, 당해 화합물의 monoclinic상에 귀속되는 피크는, 카드 번호: 087-0588(Li_3GaF_6 의 monoclinic상)이 나타내는 피크와 거의 같은 위치가 되는 것이다. 바꾸어 말하면, 당해 monoclinic상에 귀속되지 않는 피크는, 카드 번호: 087-0588이 나타내는 피크와 상이한 위치가 되는 것이다.

[0061] 계속해서, 각 고체 전해질 분말의 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법을 이용하여 monoclinic상의 함유율(질량%)을 산출하였다. 실험예 1~9에 있어서, monoclinic상은 카드 번호: 087-0588이 나타내는 것이다. 또한, monoclinic상에 귀속되지 않는 결정상은, 카드 번호: 020-0421이 나타내는 unknown상이다. RIR법에서는, 카드 번호: 087-0588이 나타내는 monoclinic상의 각 피크의 강도를 당해 monoclinic상의 RIR값으로 나누어 얻은 패턴과, 카드 번호: 020-0421이 나타내는 unknown상의 각 피크의 강도를 당해 unknown상의 RIR값으로 나누어 얻은 패턴을 $V_m:V_u$ 로 합성한 것이, 측정에 의해 얻은 X선 회절 패턴과 적합(피팅)하는 경우에, monoclinic상의 함유율은, $(V_m/(V_m+V_u))$ 에 의해 구해진다. 고체 전해질 분말이 다른 결정상을 더 포함하는 경우도 동일하다. RIR값은, 참조 강도비(I/I_c 로 표기되는 경우도 있음)이고, 함유율의 산출에서는, ICDD 카드 정보에 기재된 값을 이용하였다. 예컨대 카드 번호: 087-0588의 경우, RIR값은 1.77이다. 표 1에서는, X선 회절의 란에 RIR법을 이용하여 산출한 monoclinic상의 함유율의 값을 나타낸다.

[0062] <실험예의 평가>

[0063] 도 2의 예에서는, 회절각(2θ)이 26° 부근의 피크 및 34° 부근의 피크(도 2 중에 화살표(A1, A2)로 나타내는 피크)는, unknown상에서만 검출되는 피크이고(도 2의 4단계 및 최하단 참조), 이들 피크의 강도가 실험예 1, 3, 4의 순서로 작아지고 있다. 한편, 표 1과 같이, 리튬 이온 전도도는, 실험예 1, 3, 4의 순서로 커지고 있다. 이와 같이, 26° 부근의 피크 및 34° 부근의 피크의 감소와, 리튬 이온 전도도의 향상에 상관 관계가 보인다. 또한, 실험예 1 내지 9에서는, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 리튬 이온 전도도와와의 사이에 상관 관계가 있다. 상기 실험예에서는, monoclinic상의 함유율이 실험예 1의 값보다 큰 실험예 2~9에 있어서, 리튬 이온 전도도가 실험예 1보다 크게 되어 있다.

[0064] 앞서 서술한 바와 같이, 26° 부근의 피크 및 34° 부근의 피크는, 카드 번호: 020-0421의 Li_3GaF_6 의 unknown상에 있어서, 특징적으로 검출되는 피크에 포함되지만, 카드 번호: 087-0588(Li_3GaF_6 의 monoclinic상)이 나타내는 피크에는 포함되지 않는다. 따라서, 26° 부근의 피크 및 34° 부근의 피크의 감소에 의해, 결정 구조로서는, unknown상이 감소하고, monoclinic상의 함유율이 향상되고 있다고 생각된다.

[0065] Dongsu Park, 외 7명에 의한 「Theoretical Design of Lithium Chloride Superionic Conductors for All-Solid-State High-Voltage Lithium-Ion Batteries」(ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020년, 12권, 34806-34814 페이지)(상기 문헌 4)에는, Li_3MCl_6 의 monoclinic 구조에서는, 리튬 이온의 이동 에너지 장벽이 낮은 것이 기재되어 있다. 따라서, Li_3MX_6 화합물(M은, Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소이고, X는 할로젠 원소이다.)의 monoclinic상에 대해서도, 결정 구조로부터 감안하여 보아 Li 패스가 연결되기 쉽다고 생각된다. 따라서, 일반적으로 이온 전도도의 향상이 과제가 되는 불소 화합물을 베이스로 한 고체 전해질에 있어서도, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상인, 즉, monoclinic상의 함유율이 높음으로써, 높은 이온 전도도가 얻어진다고 추찰된다.

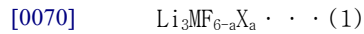
[0066] 이상에 설명한 바와 같이, 본 고체 전해질은, Li, M(단, M은, Li 이외의 금속 원소 또는 반금속 원소이다.) 및 F를 포함하는 화합물의 monoclinic상을 주상으로서 포함한다. 또한, X선 회절 측정에 의해 얻어지는 X선 회절 패턴에 있어서, RIR법으로 정량한 monoclinic상의 함유율이 65% 이상이다. 이에 의해, 당해 고체 전해질에 있어

서, unknown상을 감소시켜, monoclinic상의 함유율이 높고, 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 제공할 수 있다. monoclinic상의 함유율은, 바람직하게는 68% 이상이고, 보다 바람직하게는 70% 이상이다. 또한, 당해 고체 전해질은, 황화물을 포함하지 않아, 황화수소 가스를 발생시키는 일이 없기 때문에, 안전성이 높아진다.

[0067] 바람직한 고체 전해질에서는, 실험예 2~9와 같이, M은 Ga를 포함한다. 이에 의해, 리튬 이온 전도도를 보다 확실하게 향상시킬 수 있다.

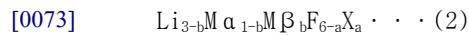
[0068] 바람직하게는, 상기 화합물이, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 X를 더 포함한다. 이에 의해, 실험예 2~9와 같이, monoclinic상의 함유율을 보다 확실하게 크게 하여, 높은 리튬 이온 전도도를 확보할 수 있다.

[0069] 바람직한 고체 전해질에서는, 화합물의 조성식이,



[0071] 로 표시되며, $0 < a < 6$ 이 만족된다. 이에 의해, 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 적절하게 실현할 수 있다. 보다 바람직하게는, 실험예 2~5, 7~9와 같이, $0.05 < a < 2$ 가 만족된다. 이에 의해, monoclinic상을 주상으로서 포함하는 고체 전해질에 있어서, 리튬 이온 전도도를 보다 확실하게 향상시킬 수 있다. a의 하한은 0.1인 것이 더욱 바람직하다. 또한, a의 상한은 1인 것이 더욱 바람직하다.

[0072] 바람직한 다른 고체 전해질은, M이, 3가의 양이온이 되는 Ma 및 4가의 양이온이 되는 $M\beta$ 를 포함한다. 또한, 화합물의 조성식이,



[0074] 로 표시되며, $0 < a < 6$ 및 $0 < b < 1$ 이 만족된다. 이에 의해, 실험예 6과 같이, 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 고체 전해질을 적절하게 실현할 수 있다.

[0075] 본 고체 전해질 및 전고체 이차 전지(1)에서는 다양한 변형이 가능하다.

[0076] 본 고체 전해질은, monoclinic상의 함유율이 65% 이상이 되는 것이면, X를 포함하지 않아도 좋다. 고체 전해질에 포함되는 화합물은, 상기 조성식 (1) 및 (2) 이외에 의해 표시되는 것이어도 좋다.

[0077] 본 고체 전해질은, 다른 물질(Li를 포함하여도 좋다.)과 혼합되어 전해질 재료로서 이용되어도 좋다. 이 경우, 본 고체 전해질은, 당해 전해질 재료에 포함되는 성분 중, 질량 비율이 가장 큰 성분, 즉 주성분인 것이 바람직하다. 전해질 재료에 있어서의 주성분의 질량 비율은, 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이다.

[0078] 전고체 이차 전지(1)에 이용되는 본 고체 전해질은, 반드시 정극(11), 부극(12) 및 전해질층(13) 전부에 포함될 필요는 없고, 정극(11), 부극(12) 및 전해질층(13) 중 적어도 하나에 포함되어 있으면 좋다. 또한, 본 고체 전해질은, 전고체 이차전지 이외의 전지에 이용되어도 좋고, 전지 이외의 용도로 이용되어도 좋다.

[0079] 상기 실시형태 및 각 변형예에 있어서의 구성은, 서로 모순되지 않는 한 적절하게 조합되어도 좋다.

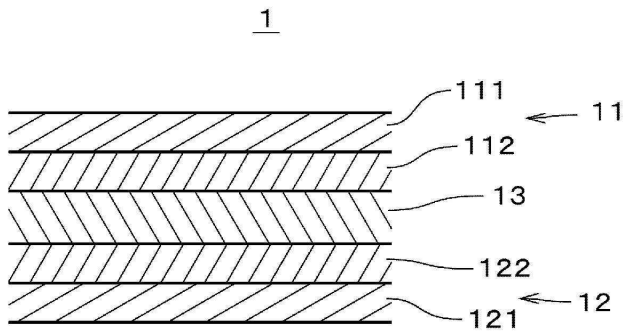
[0080] 발명을 상세하게 묘사하여 설명하였지만, 앞서 서술한 설명은 예시적인 것으로서, 한정적인 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 범위를 일탈하지 않는 한, 다수의 변형이나 양태가 가능하다고 할 수 있다.

부호의 설명

- [0081] 1: 전고체 리튬 이온 이차 전지
- 11: 정극
- 12: 부극
- 13: 전해질층

도면

도면1



도면2

