

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107429

(43) 공개일자 2022년08월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0010057
- (22) 출원일자 2021년01월25일
심사청구일자 2021년01월25일
- (71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
- (72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호
- (73) 발명자
박영선
인천광역시 미추홀구 경인남길118번길 24-12 (용현동) 포인트 205호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이익배

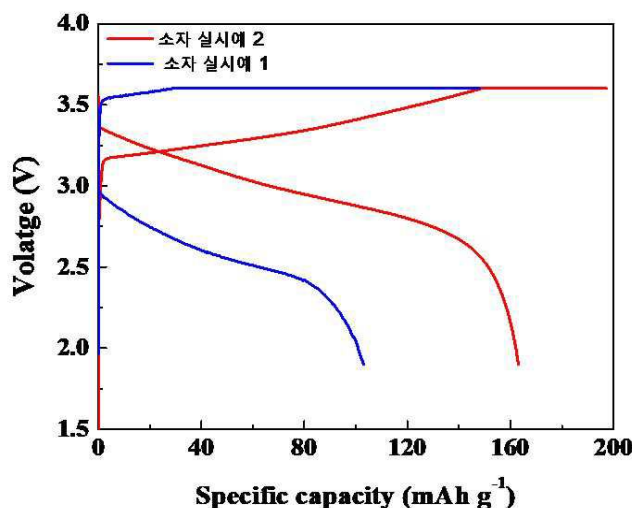
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전도성 복합고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 고체전해질을 포함하는 복합고체전해질로서, 상기 산화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_2\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$, z는 $0 \leq z < 2$ 이며, 상기 황화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 나타나는 아지르다이트계 세라믹이며, 여기서 X는 Cl, Br, I로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a는 $0 \leq a \leq 2$ 이며, 상기 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 5.1:4.9 ~ 8:2의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전도성 복합고체전해질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0071 (2013.01)
H01M 2300/0091 (2013.01)

이재민

인천광역시 계양구 주부토로532번길 42 (계산동,
 태평아파트) 5동 602호

(72) 발명자

이은정

인천광역시 연수구 원인재로 88 (동춘동, 대우삼환
 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113914
과제번호	2016R1A2B2011517
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	전산모사를 통한 고 리튬이온전도성 비정질/결정질 복합산화물 고체전해질 설계 및
전극/전해질 일체형 셀 제조	
기 여 율	5/10
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415168154
과제번호	20172420108680
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	ESS기술개발사업(R&D)
연구과제명	ESS용 차세대이차전지(Li-공기/S/전고체등)에 적용 가능한 고체전해질 개발
기 여 율	5/10
과제수행기관명	인하대학교산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 고체전해질을 포함하는 복합고체전해질로서,
 상기 산화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$, z는 $0 \leq z < 2$ 이며,
 상기 황화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 나타나는 아지로드ایت계 세라믹이며, 여기서 X는 Cl, Br, I로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a는 $0 \leq a \leq 2$ 이며,
 상기 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 5.1:4.9 ~ 8:2의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는
 리튬이온전도성 복합고체전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 산화물계 고체전해질은 5 ~ 20 μm 범위의 분말로, 상기 황화물계 고체전해질은 0.1 ~ 10 μm 범위의 분말로 몰드에 혼합하여 충전시킨 후, 100 ~ 300 MPa의 압력으로 일축가압하여 복합화하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전도성 복합고체전해질.

청구항 3

양극합제, 복합고체전해질 및 음극 적층체로 구성되는 리튬이차전지로서,
 상기 복합고체전해질은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 고체전해질을 포함하고,
 상기 산화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$, z는 $0 \leq z < 2$ 이며,
 상기 황화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 나타나는 아지로드ایت계 세라믹이며, 여기서 X는 Cl, Br, I로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, a는 $0 \leq a \leq 2$ 이며,
 상기 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 5.1:4.9 ~ 8:2의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는
 전고체 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전고체전지용 리튬이온전도성 복합고체전해질에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질로 구성된 복합고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 리튬이차전지와 그 제조방법을 제안한다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 최근 노트북 컴퓨터, 모바일 폰과 같은 휴대용 정보/통신기기 뿐만 아니라 전기자동차(electric vehicles), 개인용 교통수단(Personal mobilities) 등의 급속한 보급이 예측됨에 따라서 상기 장치의 구동용 전원에 사용되는 리튬이차전지의 중요성이 나날이 높아지고 있다. 또한 전자기기가 소형화, 경량화, 박형화 됨에 따라서 리튬이차전지의 고에너지밀도와 안전성이 확보된 이차전지의 개발 필요성이 확대되고 있는 상황이다.
- [0004] 현재 시판되고 있는 리튬이차전지는 가연성 유기용매(flammable organic solvent)를 사용하는 유기 전해액을 사용하고 있다. 따라서 단락회로의 경우에 있어서 온도의 증가를 억제하거나 또는 단락회로를 방지하기 위한 구조나 재료를 개선하는 안전장치를 설치할 필요가 있다. 이와는 대조적으로 유기 전해액을 고체전해질(solid electrolyte)로 대체하여 전지 소재를 전고체화한 전고체 리튬이차전지는 유기용매를 사용하지 않기 때문에 안전장치의 생략 또는 간략화가 가능하고, 제조 비용 절감 및 생산성이 우수할 것으로 예상된다. 현재 전고체전지용 고체전해질 소재로는 황화물계 세라믹과 산화물계 세라믹 또는 고분자계 소재의 적용이 검토되고 있다.
- [0005] 황화물계 고체전해질은 리튬이온전도성이 산화물계 또는 고분자계 고체전해질에 비하여 월등하게 높기 때문에 전지의 고출력화에 매우 유리한 반면 공기중에 포함된 미량의 수분과 접촉했을 때 유독성의 황화수소 가스가 발생하는 문제점이 있다. 따라서 황화물계 고체전해질의 경우 분말 합성 또는 전지 제조 공정에 있어서 대기 중에 노출이 불가하며 작업장의 수분 농도를 수 ppm 이하로 철저히 관리할 필요가 있기 때문에 대량생산을 위한 설비 투자에 막대한 비용이 소요되며 이를 개선하고자 하는 연구가 진행중이다.
- [0006] 산화물계 고체전해질 소재로는 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/(3-x)}\text{TiO}_3$ (LLTO), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LATP) 등을 들 수 있으며, 이 중에서 가넷(garnet) 결정구조를 갖는 LLZO는 높은 리튬이온전도도, 넓은 전위창, 낮은 임계저항, 우수한 대기 안정성과 같은 우수한 특성 때문에 전고체전지용 고체전해질 소재로 널리 활용되고 있다. 그러나 LLZO는 난소결성으로 비교적 높은 소결온도가 필요하며 이로 인하여 Li의 일부가 소결중에 휘발하기 때문에 소결조건을 확립하기 어려울 뿐만 아니라 세라믹 특유의 취성을 가지고 있어 박형의 고체전해질 분리막을 제조하는 것이 난제로 거론되고 있는 상황이다.
- [0007] 대한민국 공개특허 제10-1902359호에서는 산화물계 고체전해질 소재인 $\text{LLTO}(\text{Li}_3\text{aLa}(2/3-\text{a})\square(1/3-2\text{a})\text{TiO}_3)$ 에 황화물계 고체전해질로서 비정질 구조의 $\text{y}[\text{Li}_4\text{SnS}_4](1-\text{y})[\text{x}(\text{LiI})(1-\text{x})(\text{LiBH}_4)](0<\text{x}, \text{y}<1)$ 를 복합화한 리튬이온 전도성 복합 고체전해질을 제조하는 공정을 제시한 바 있으며, 이중 물질의 복합화를 통하여 고온 열처리 공정을 없애고, 고체전해질의 밀도 증가 및 임계 저항을 감소시켜 높은 리튬이온 전도성을 달성할 수 있다는 것을 보고한 바 있다.
- [0008] 또한, 대한민국 공개 특허 10-1876861에서는 산화물계 고체전해질의 단점인 고온열처리 공정을 생략하고 낮은 기계적 물성을 개선함으로써 대면적의 박형 고체전해질을 제조하기 위하여 LLZO에 젤 형태의 고분자 전해질이 포함된 전고체 리튬이차전지용 복합 고체전해질의 제조방법을 제시하고 있다. 복합 고체전해질은 실온에서 높은 이온전도도를 나타내는 것으로 보고한 바 있다.
- [0009] 고에너지밀도와 고안전성을 확보한 전고체형 리튬이차전지의 중요성을 고려할 때 상온에서 리튬이온전도성이 우수하고 박형의 고체전해질 멤브레인의 제조가 가능할 정도의 유연성을 갖는 물성을 확보하면서도 제조 공정 중에 수분에 민감하지 않으며 황화수소를 발생하지 않는 등 유해성이 없고 작업성이 뛰어나 공정 시간이 단축되고 제조 단가가 저렴한 새로운 소재를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질이 균일하게 혼합된 복합고체전해질 소재를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 유해성이 적고 작업성이 뛰어난 전고체전지용 리튬이온전도성 고체전해질을 제공하는 것이다.

[0013] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 고체전해질을 포함하는 리튬 이온전도성 복합고체전해질을 제공한다.

[0016] 상기 산화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수이며, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수이다. 또한 상기 황화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 로 나타나는 아지로드ایت(argyrodite)계 세라믹이며, 여기서 X는 Cl, Br, I로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, a는 $0 \leq a \leq 2$ 의 범위의 임의의 수이다.

[0017] 본 발명의 복합고체전해질은, 상기 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 5.1:4.9 ~ 8:2의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 제안하는 산화물계 고체전해질 분말의 크기는 5 ~ 20 μm 범위 일 수 있다. 또한, 본 발명에서 제안하는 황화물계 고체전해질 분말의 크기는 0.1 ~ 10 μm 범위 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 복합고체전해질 소재는, 지르코니아 또는 금속 몰드에 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말이 균일하게 혼합된 혼합물을 충전시킨 후, 100 ~ 300 MPa의 압력으로 일축가압함으로써 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 리튬이온전도성이 우수한 복합고체전해질 소재를 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 황화수소와 같은 유독가스를 발생하지 않아 유해성이 없고 작업성이 우수하며 제조 단가 및 제조 시간 등의 공정성이 향상된 새로운 복합고체전해질 소재를 제공한다.

[0022] 본 발명의 복합 고체전해질은 산화물 고체전해질과 황화물 고체전해질간의 비율을 제어하고 황화물 고체전해질의 평균입경을 제어함으로써 리튬이온전도성 고체전해질의 이온전도도를 향상시키고 이를 이용한 전고체 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 산화물과 황화물로 구성된 복합고체전해질을 포함하는 전고체 리튬이차전지의 전압과 용량과의 관계를 나타낸 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질을 포함하는 복합전해질로서, 상기 산화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이고, 상기 황화물계 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 로 표현되는 아지로드ایت(argyrodite)계 세라믹인 리튬이온전도성 복합고체전해질을 제안한다.

[0026] 산화물계 고체전해질은 대기중에 안정성이 우수하고 비교적 높은 리튬이온전도성을 가지고 있으나 1000℃ 이상의 고온에서 소성하지 않으면 원하는 물성을 얻을 수 없는 단점이 있다. 한편, 황화물계 고체전해질은 액체전해액과 동등한 수준의 매우 높은(> 수 mS/cm) 리튬이온전도성을 나타냄과 동시에 상온에서도 성형이 가능하지만, 대기중의 수분과 반응하여 유독가스인 황화수소를 발생하는 위험성이 있다.

[0027] 본 발명자들은 산화물계 고체전해질의 입자와 입자 사이의 기공에 황화물계 고체전해질을 복합화함으로써 높은 리튬이온전도성과 상온에서도 우수한 성형성을 나타내는 리튬이온전도성 복합고체전해질을 제안하게 되었다.

- [0028] 본 발명에서 제안하는 복합고체전해질은 성형성이 우수하기 때문에 고온소성없이도 상온에서 전지를 제조할 수 있다. 또한 본 발명에서 제안하는 복합고체전해질은 황화물계 고체전해질이 산화물계 고체전해질로 둘러싸여 있기 때문에 화학적으로 안정하고 황화수소 가스의 발생을 최소화할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 제안하는 산화물계 고체전해질은 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수이며, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수인 것이 바람직하다.
- [0030] 구체적으로는 $\text{Li}_{6.65}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.65}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.65}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{Ta}_{0.35}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Al}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_{12}$ 등을 들 수 있으며, 상기 산화물계 고체전해질 중에서 특히 $\text{Li}_{6.65}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ 가 바람직하다.
- [0031] 본 발명에서 제안하는 산화물계 고체전해질 분말의 크기는 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 범위 일 수 있다. 입자 크기가 $20 \mu\text{m}$ 이상일 경우 황화물계 고체전해질과 혼합하기 어려울 수 있고, 입자 크기가 $5 \mu\text{m}$ 이하일 경우 균일한 크기의 분말을 제조하기 위하여 많은 시간이 소요되어 공정시간이 길어지는 문제가 있다.
- [0032] 본 발명에서 제안하는 황화물계 고체전해질은 $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 로 나타나는 아지로드ایت계 세라믹이다. 여기서 X는 Cl, Br, I로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, a는 $0 \leq a \leq 2$ 의 범위의 임의의 수인 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에서 제안하는 황화물계 고체전해질 분말의 크기는 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 범위 일 수 있다. 입자 크기가 $10 \mu\text{m}$ 이상일 경우 산화물계 고체전해질 분말로부터 형성되는 기공(틈새)에 들어가기 어려울 수 있고, 입자 크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 이하일 경우, 고체전해질 입자 간의 계면이 증가하여 리튬이온전도도가 감소할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 복합고체전해질 소재는, 상기 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 $5.1:4.9 \sim 8:2$ 의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 복합고체전해질의 대기 안정성을 확보하기 위해서 산화물이 황화물보다 더 많이 포함된 복합체 조성을 제안하며, 황화물을 최소화하더라도 이온전도도와 전 고체전지의 특성을 개선할 수 있도록 후술하는 바와 같이 황화물의 평균 입경을 제어한다. 혼합방법은 유발과 유봉, 불밀, 유성밀 등 혼합과정에서 기계적에너지를 부여할 수 있는 혼합방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 복합고체전해질 소재는, 지르코니아 또는 금속 몰드에 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말이 균일하게 혼합된 혼합물을 충전시킨 후, $100 \sim 300 \text{ MPa}$ 의 압력으로 일축가압함으로써 제조할 수 있다.
- [0036] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다.
- [0038] 산화물계 고체전해질 제조
- [0039] $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 는 고상반응법을 이용하여 제조하였다. $y=0.2$, $z=0.2$, M은 Ta 일 때 Li:Al:La:Zr:Ta의 몰비가 $6.2:0.2:3:1.6:0.2$ 의 비율이 되도록 화학정량적으로 계산하여 준비한 시작물질을 무수알코올과 함께 지르코니아 혼합용기에 넣었다. 이때 시작물질과 직경 5mm의 지르코니아 볼과 무수알코올은 부피비로 1:1:1이다. 분말 혼합은 300rpm으로 6시간 동안 진행하였다. 시작물질로는 Li_2CO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 를 사용하였다. 이때 사용된 La_2O_3 는 1000°C 에서 1시간 동안 열처리한 후 전식 분쇄하였다. 리튬은 고온에서 소결시 휘발하므로 Li_2CO_3 는 추가로 10wt% 첨가하였다. 혼합이 끝난 시료는 무수알코올을 건조하는 과정을 거친다. 건조된 시료는 직경이 50mm인 원형 디스크 형태로 일축 가압성형하여 900°C 에서 6시간 하소를 진행하였다. 하소 후 분말을 불 밀로 120rpm, 24시간 분쇄하였다.
- [0041] 황화물계 고체전해질 제조
- [0042] $\text{Li}_{7-a}\text{PS}_{6-a}\text{X}_a$ 황화물계 고체전해질을 얻기 위해, Li_2S , P_2S_5 , LiCl 을 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 $a=1$ 의 조건으로 몰탈유발에서 혼합하였다. 상기 혼합분말을 완벽히 밀봉이 가능한 80ml 지르코니아 혼합용기에 2mm 지르코니아 구형볼을 60g과 10mm 지르코니아 구형 볼을 10개를 넣어 밀봉하였다. 밀봉된 지르코니아 혼합용기를 글로

브박스에서 꺼내어 유성밀 장비에 설치하였다. 500RPM의 속도로 20분간 볼밀링 후 10분간 휴지하는 과정을 총 48회 실시하였다. 볼밀링이 끝난 지르코니아 혼합용기를 글로브 박스내에서 밀봉채결을 해제하였고, 지르코니아 볼을 제외하고 Li_2S , P_2S_5 , LiCl 이 균일하게 혼합된 분말을 수득하였다. 이후 얻어진 혼합 분말을 100MPa로 가압하여 펠렛으로 성형한 후 500℃에서 8시간 동안 진공 열처리를 수행하여 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 분말을 얻었다.

[0043] 상기 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 황화물계 고체전해질 분말은 분쇄과정을 거쳐서 다양한 입경을 가진 분말을 제조하였다. 분쇄는 고순도 지르코니아 용기에 황화물계 고체전해질 분말, 유기용매, 지르코니아 볼을 1:1.5:2의 부피비로 넣고, 지르코니아 용기의 1/3 ~ 1/4 수준으로 채운 상태에서 250 ~ 400rpm으로 1 ~ 10시간 유성밀을 이용하여 실시하였다. 여기서 유기용매는 헵탄, 헥산, 옥탄, 노난, 데칸, 톨루엔, 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 사용될 수 있다. 분쇄 후, 상기 유기용매는 120℃ 진공오븐에서 건조할 수 있다.

[0045] 복합고체전해질 제조

[0046] $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ ($y=0.2$, $z=0.2$, M은 Ta) 와 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 분말을 글로브박스내에서 6:4 ~ 8:2의 중량비로 몰탈 유발을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 분말 100mg을 절연이 가능한 내경 10mm의 지르코니아 몰드에 장입하였다. 300MPa로 일축가압성형 후 압력이 유지된 상태로 금속제 펀치에 임피던스 측정기를 연결하여 이온전도도를 측정하였다.

[0047] a) 실시예 1

[0048] 제조된 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말 중에서 평균입경이 5 μm 인 황화물계 고체전해질 분말을 글로브박스 내에서 6:4의 중량비로 몰탈 유발을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 복합고체전해질 분말 100mg을 절연이 가능한 내경 10mm의 지르코니아 몰드에 장입 후, 금속 펀치를 이용하여 300MPa로 일축가압성형하여 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0049] b) 실시예 2

[0050] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 7:3의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0051] c) 실시예 3

[0052] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 8:2의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0053] d) 실시예 4

[0054] 제조된 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말 중에서 평균입경이 1 μm 인 황화물계 고체전해질 분말을 글로브박스 내에서 6:4의 중량비로 몰탈 유발을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 복합고체전해질 분말 100mg을 절연이 가능한 내경 10mm의 지르코니아 몰드에 장입 후, 금속 펀치를 이용하여 300MPa로 일축가압성형하여 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0055] e) 실시예 5

[0056] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 7:3의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0057] f) 실시예 6

[0058] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 8:2의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.

[0059] g) 실시예 7

[0060] 제조된 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말 중에서 평균입경이 0.7 μm 인 황화물계 고체전해질 분말을 글로브박스 내에서 6:4의 중량비로 몰탈 유발을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 복합고체전해질 분말 100mg을 절연이 가능한 내경 10mm의 지르코니아 몰드에 장입 후, 금속 펀치를 이용하여 300MPa로 일축가압성형하여 복합 고체전해질을 제조하였다.

- [0061] h) 실시예 8
- [0062] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 7:3의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 7과 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.
- [0063] i) 실시예 9
- [0064] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 8:2의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 7과 동일한 방법으로 복합 고체전해질을 제조하였다.
- [0065] 비교예 1: 산화물계 고체전해질 제조
- [0066] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 10:0의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 제조하였다.
- [0067] 비교예 2: 황화물계 고체전해질 제조
- [0068] 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말의 비율을 0:10의 중량비로 수행하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 제조하였다.
- [0070] 전고체 리튬이차전지 제조
- [0071] 양극활물질(NCM911)과 황화물계 고체전해질(Li6PS5Cl), 도전재(Super P) 분말을 몰탈유발에서 70:29:1 (질량비)의 비율로 혼합하였다. 혼합된 양극합제 분말 30mg을 절연이 가능한 내경 10mm의 지르코니아 몰드에 장입하여 300MPa로 일축가압성형하여 양극합제를 제조하였다.
- [0072] 전술한 실시예에 따라서 제조된 10mm 직경의 복합고체전해질의 일면 상에 제조예 4에 따라서 제조된 10mm 직경의 양극합제를 적층하고, 타면 상에 10mm 직경, 127 μ m의 인듐-리튬합금 호일 음극을 적층하여 적층체를 제조하였다. 상기 적층체를 30℃로 가열하면서 10MPa의 압력을 가하여 접합함으로써 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0073] a) 소자 실시예 1
- [0074] 제조된 양극합제, 실시예 2에 따라 제조된 복합 고체전해질을 사용하여 양극합제/복합고체전해질/음극 적층체를 제조하였다. 상기 적층체를 30℃로 가열하면서 10MPa의 압력을 가하여 접합함으로써 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0075] b) 소자 실시예 2
- [0076] 제조된 양극합제, 실시예 5에 따라 제조된 복합 고체전해질을 사용하여 양극합제/복합고체전해질/음극 적층체를 제조하였다. 상기 적층체를 30℃로 가열하면서 10MPa의 압력을 가하여 접합함으로써 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0077] c) 소자 실시예 3
- [0078] 제조된 양극합제, 실시예 8에 따라 제조된 복합 고체전해질을 양극합제/복합고체전해질/음극 적층체를 제조하였다. 상기 적층체를 30℃로 가열하면서 10MPa의 압력을 가하여 접합함으로써 전고체 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0080] 복합고체전해질의 이온전도도
- [0081] 본 발명에서 제조된 복합 고체전해질의 이온전도도는 임피던스 측정기를 이용하여 벌크저항을 측정하였으며, 이온전도도는 측정된 복합고체전해질 벌크저항으로부터 복합고체전해질의 면적과 두께에 대해 하기 식에 따라 계산하였다. 실시예 1에서 실시예 9에 따라 제조된 복합 고체전해질의 이온전도도를 표 1에 나타내었다.
- [0082] 이온전도도 = 두께 / (벌크저항 * 면적)

표 1

구분	산화물:황화물 (중량비)	황화물 평균입경 (μm)	이온전도도 S/cm ($\times 10^{-4}$)
실시예1	6:4	5	2.8
실시예2	7:3	5	0.95
실시예3	8:2	5	0.57
실시예4	6:4	1	5.14
실시예5	7:3	1	2.81
실시예6	8:2	1	0.8
실시예7	6:4	0.7	3.5
실시예8	7:3	0.7	1.90
실시예 9	8:2	0.7	0.54
비교예 1	10:0	-	0.0014
비교예 2	0:10	1	19

[0084] 비교예 1은 산화물계 고체전해질 분말만을 일축가압성형하여 제조한 샘플이며, 이온전도도값은 0.0014×10^{-4} S/cm로 매우 낮은 것을 알 수 있다. 한편 비교예 2는 황화물계 고체전해질 분말만을 일축가압성형하여 제조한 샘플이며, 이온전도도값은 20×10^{-4} S/cm 매우 높은 것을 알 수 있다. 따라서 이온전도도 측면에서는 산화물계 고체전해질에 비해서 황화물계 고체전해질이 아주 우수한 리튬이온전도체라고 판단할 수 있다.

[0085] 한편 실시예1에서 실시예9에 따른 복합 고체전해질의 경우 산화물계 고체전해질(비교예 1)에 비해서 이온전도도가 적게는 100배, 많게는 1000배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 황화물계 고체전해질이 산화물계 고체전해질 사이에 균일하게 혼합되어 펠렛의 밀도가 증가하고 산화물계 고체전해질의 입자간 결합력을 증가시킴으로써 입계 저항을 낮추어 리튬이온의 전도를 향상시켰기 때문인 것으로 생각된다.

[0086] 실시예 1, 2, 3 내지 실시예 4, 5, 6 내지 실시예 7, 8, 9를 비교해보면 복합 고체전해질에서 황화물계 고체전해질의 분율이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 복합 고체전해질의 이온전도도를 높이기 위해서는 황화물계 고체전해질의 분율을 증가시키는 것이 유리하다. 그러나 황화물계 고체전해질의 분율이 증가하면 복합 고체전해질의 대기 안정성이 감소하는 문제점이 있다.

[0087] 실시예 2 및 실시예 5는 산화물계 고체전해질:황화물계 고체전해질의 비율이 7:3으로 같지만, 실시예 5, 즉 $1 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 황화물계 고체전해질을 복합화한 복합 고체전해질의 이온전도도가 실시예 2, 즉 $5 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 황화물계 고체전해질을 복합화한 경우에 비해서 3배 가깝게 높다는 것을 알 수 있다. 황화물계 고체전해질의 평균입경이 작을수록 복합 고체전해질 펠렛의 밀도가 증가할 뿐 아니라 황화물계 고체전해질간의 접촉면적이 증가하기 때문에 리튬이온전도 패스(path)가 많아짐으로써 이온전도도가 높아지는 것으로 생각된다.

[0088] 한편, 실시예 5에 비해서 실시예 8은 이온전도도가 약간 감소하였는데, 이는 황화물계 고체전해질간의 접촉면적 증가에 따른 이온전도도 상승 효과와 산화물계 고체전해질과 황화물계 고체전해질의 계면 증가에 따른 이온전도도 감소 효과가 서로 상쇄되었기 때문인 것을 판단된다.

[0090] b) 전고체 리튬이차전지의 전기화학적 특성

[0091] 본 발명의 복합고체전해질을 이용하여 제조한 전고체 리튬이차전지에 0.1C의 전류를 인가하여 CC-CV 모드로 3.6V까지 충전한 뒤, 충전과 동일한 0.1C 전류, CC 모드로 2.9V까지 방전함으로써 평가하였다. 도 1에 소자 실시예 1 및 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 전압-용량 곡선이며, 표 2에는 실시예 2, 5, 8에 따른 복합 고체전해질을 이용하여 제조된 소자 실시예 1, 2, 3의 전고체 리튬이차전지의 용량을 나타내었다.

표 2

구분	산화물:황화물 (중량비)	황화물 평균입경 (μm)	방전용량 (mAh/g)
소자 실시예1	70:30	5	102.9
소자 실시예2	70:30	1	163.1
소자 실시예3	70:30	0.7	134.5

[0093] 도 1의 전기화학적 특성(충방전 거동)으로부터 계산된 표 2의 전고체 리튬이차전지의 방전용량을 살펴보면, 소자 실시예 2에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 방전용량은 163.1mAh/g으로 소자 실시예 1과 소자 실시예 3에 따라 제조된 전고체 리튬이차전지의 방전용량인 102.9 및 134.5 mAh/g에 비하여 우수한 것을 알 수 있다. 이는 복합 고체 전해질의 조성, 즉 산화물계 고체 전해질: 황화물계 고체 전해질의 비율이 7:3으로 같더라도 황화물계 고체 전해질의 평균 입경이 1 μm 인 경우가 리튬이온 전도도가 높고, 이를 포함하는 전고체 리튬이차전지의 방전용량도 가장 높다는 것을 의미한다.

[0094] 이러한 결과로부터, 복합 고체 전해질에서 산화물 고체 전해질과 황화물 고체 전해질간의 비율을 제어하고, 황화물 고체 전해질의 평균 입경을 제어함으로써 리튬이온 전도성 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시키고 이를 이용한 전고체 리튬이차전지의 전기화학적 특성도 개선 가능하다.

[0095] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

도면1

