

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060892

(43) 공개일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0525

(2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0146029

(22) 출원일자 2018년11월23일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

한양대학교 산학협력단

서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)

(72) 발명자

정윤석

서울특별시 성동구 왕십리로 222, 퓨전테크센터 803호 (사근동)

안우현

서울특별시 성동구 왕십리로 222, 퓨전테크센터 803호 (사근동)

(74) 대리인

특허법인도담

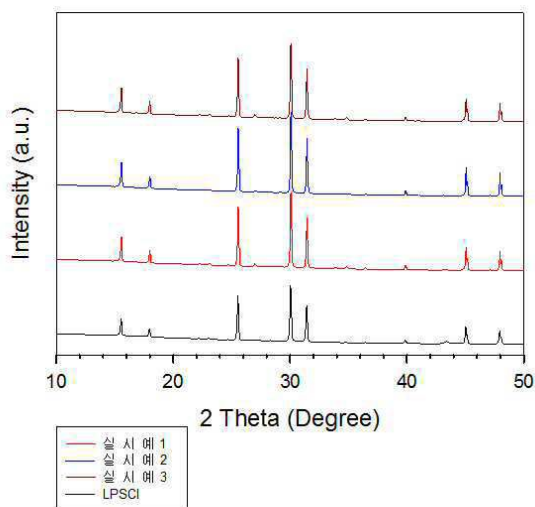
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 황화물계 고체 전해질 및 이를 함유하는 전고체형 리튬이온 2차 전지

(57) 요약

본 개시 내용에서는 기존의 황화물계 고체전해질의 결정 구조에 특정 원소를 도입함으로써 양호한 리튬 이온전도성을 나타낼 뿐만 아니라, 초기 충방전 특성이 개선된 신규 황화물계 고체전해질 및 이를 함유하는 전고체형 리튬이온 2차전지가 기재된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10077709

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술혁신사업 / 소재부품기술개발사업 / 전략적핵심소재기술개발사업(RCMS)

연구과제명 고체 전해질 소재 기술 개발
고체 전해질 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국산업기술평가관리원

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

청구범위유예 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 고체전해질의 제조방법으로서,

a) 리튬-함유 화합물, M 원소-함유 화합물, 인-함유 화합물, 및 X 원소-함유 화합물을 포함하는 원료를 분쇄하면서 혼합하는 단계; 및

b) 상기 단계 a)에서 얻어진 분쇄물을 진공 분위기 또는 비활성 분위기 하에서 열처리하는 단계;

를 포함하는 황화물계 고체전해질의 제조방법:

[화학식1]

$\text{Li}_{a-2b}\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_{d-e}\text{O}_e\text{X}_f$ (a, b, c, d, e 및 f는 각각 정수비로서, $4 \leq a \leq 7$, $0 < b \leq 0.5$, $0.9 \leq c \leq 1.1$, $3 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 1$ 그리고 $0 \leq f \leq 3$ 임)

상기 식에서, M은 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba이고,

X는 F, Cl, Br, 또는 I임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 황화물계 고체 전해질 및 이를 함유하는 전고체형 리튬이온 2차전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 기존의 리튬 황화물계 고체전해질의 결정 구조에 특정 원소를 치환 도입함으로써 리튬이온전도성 및 초기 충·방전 효율과 같은 전기 성능이 개선된 신규 황화물계 고체전해질 및 이를 함유하는 전고체형 리튬이온 2차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 소형 전자기기 및 전기 자동차가 널리 보급됨에 따라 높은 에너지 밀도를 갖는 2차 전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 2차 전지로서 리튬 이온을 이용한 리튬이온 2차 전지는 소형의 모바일 기기 전원으로서 중대형의 전기 자동차(예를 들면, EV, HEV, 등) 및 에너지 저장 장치(ESS)의 전원으로 적용 분야가 확대되는 추세에 있다. 특히, 친환경 자동차인 전기자동차에 대한 관심은 매우 높아지고 있으며, 전 세계 주요 자동차 업체들은 친환경을 모토로 전지자동차를 차세대 성장 기술로 인지하여 관련기술의 개발에 박차를 가하고 있다.

[0003] 이러한 중대형 리튬이온 2차전지의 경우, 소형과는 달리 작동 환경(예를 들면, 온도 및 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 다수의 전지를 포함하고 있기 때문에 안전성 확보가 필수적이다. 리튬이온 2차전지를 요구하는 산업 분야가 대형전지로 응용 범위가 확대됨에 따라, 리튬이온 2차전지의 안전성과 관련한 문제에 대한 관심 또한 크게 증가하고 있다.

[0004] 일반적으로, 리튬이온 2차전지는 캐소드, 애노드, 전해액 및 세퍼레이터의 기본 구성 요소를 포함하며, 이때 양극 및 음극은 그 사이에 전해질을 유지할 수 있는 세퍼레이터를 개재시킨 상태에서 전해액(유기 용매에 리튬염을 용해시킴)에 침지되고 용기(패키지)로 덮여 있다. 또한, 캐소드 및 애노드는 각각 활물질(양극 활물질, 음극 활물질)의 결정성 입자, 도전재, 결합재 등을 집전체(금속막, 금속 메시 등)로 지지한다. 이와 관련하여, 양극 활물질은 리튬 및 전이금속을 포함하는 복합 산화물이 이용되고 있는 바, 코발트산리튬(LiCoO₂), 니켈산리튬(LiNiO₂), 리튬-니켈-망간-코발트 산화물 등의 층상형 재료, 리튬 망간산화물(LiMn₂O₄)과 같은 스피넬계 재료, 인산철 리튬(LiFePO₄)과 같은 올리빈계 재료가 사용되고 있다. 또한, 음극 활물질로서, 흑연(흑연), 티탄산리튬(Li₄Ti₅O₁₂) 등이 사용되고 있다.

[0005] 상술한 종래의 리튬이온 2차전지의 경우, 유기 용매에 리튬염을 용해시킨 비수 전해액, 즉 유기계 액체 전해질을 사용하기 때문에 낮은 열적 안정성, 발화 현상, 액체 전해질의 누액 등과 같은 현상이 일어나는 관계로 엄격

한 패키징이 요구되고 있으며, 이에 따라 일정 수준 이상으로 에너지 밀도를 높이기 어려운 기술적 한계를 갖고 있다. 실제, 리튬이온 2차전지를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 보고되고 있는 바, 이러한 안전성과 관련한 문제점을 해소하는 것이 시급한 상황이다.

[0006] 상술한 액체 전해질에 의한 문제점을 해결하기 위하여, 불연 재료인 무기 재료로 이루어지는 고체 전해질을 이용하는 전고체형 리튬 이온 2차전지(all-solid-state lithium ion secondary batteries)가 그 대안으로 떠오르고 있다. 전고체형 리튬 이온 2차전지의 고체 전해질로서 황화물, 산화물 등을 사용할 수 있지만, 리튬 이온의 전도성 면에서 황화물계 고체 전해질이 가장 유력한 재료로 고려되고 있다.

[0007] 이러한 전고체형 리튬 이온 전지의 성능을 발현하기 위하여는 그 기반이 되는 고체 전해질과 양극 활물질 입자 간의 접촉 특성이 양호할 필요성이 있다. 이는 충전 시 고체 전해질과 양극 활물질 입자 간의 계면에서 반응이 일어나는데, 접촉이 불충분하면 계면 저항(즉, 양극 활물질 입자와 고체 전해질 입자 간의 계면을 리튬 이온이 이동할 때의 저항)이 증가하기 때문이다. 따라서, 계면 저항이 증가할 경우에는 리튬 이온의 전도성이 저하되기 때문에, 전고체형 리튬 이온 2차 전지의 출력이 감소하게 된다. 황화물계 고체전해질(예를 들면, Li_xPS_y , $\text{Li}_x\text{M}_y\text{S}_z$ 등)은 산화물계 고체전해질(예를 들면, $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 보다 나은 연성(ductile) 특성을 나타내는 바, 입자 특성에 의하여 저온 압착(cold pressing)만으로도 고체 전해질과 양극 활물질 입자 간의 긴밀한 접촉을 유도할 수 있어, 리튬 이온 전도도가 우수한 전고체형 전지를 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다.

[0008] 이와 관련하여, 다양한 조성의 황화물계 고체전해질이 개발되었는 바, 예를 들면 국내특허번호 제1392689호에서는 리튬(Li), M(예를 들면, Ge 및 P), 그리고 황(S)을 함유하는 황화물계 고체전해질을 개시하고 있고, 국내특허번호 제1506109호는 Li, A(A는, P, Si, Ge, Al 및 B의 적어도 일종임), X(X는 할로젠임) 및 S를 포함하는 황화물계 고체전해질을 개시하고 있다.

[0009] 그러나, 기보고된 황화물계 고체전해질은 여전히 액체 전해질에 비하여 이온전도도가 낮은 문제점을 갖고 있으며, 초기 충방전 특성 등의 전지 성능에 있어서 개선 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 개시 내용의 일 구체예에서는 기존의 황화물계 고체전해질에 비하여 이온전도도가 우수하고, 또한 초기 충방전 특성과 같은 전지 성능이 개선된 황화물계 고체전해질 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0011] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 전술한 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체형 리튬 이온 2차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 고체전해질이 제공된다:

[0013] [화학식 1]

[0014] $\text{Li}_{a-2b}\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_{d-e}\text{O}_e\text{X}_f$ (a, b, c, d, e 및 f는 각각 정수비로서, $4 \leq a \leq 7$, $0 < b \leq 0.5$, $0.9 \leq c \leq 1.1$, $3 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 1$ 그리고 $0 \leq f \leq 3$ 임)

[0015] 상기 식에서, M은 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba이고,

[0016] X는 F, Cl, Br, I임.

[0018] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 황화물계 고체전해질의 제조방법으로서,

[0019] a) 리튬-함유 화합물, M 원소-함유 화합물, 인-함유 화합물, 및 X 원소-함유 화합물을 포함하는 원료를 분쇄하면서 혼합하는 단계; 및

[0020] b) 상기 단계 a)에서 얻어진 분쇄물을 진공 분위기 또는 비활성 분위기 하에서 열처리하는 단계;

[0021] 를 포함하는 황화물계 고체전해질의 제조방법:

- [0022] [화학식1]
- [0023] $\text{Li}_{a-2b}\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_{d-e}\text{O}_e\text{X}_f$ (a, b, c, d, e 및 f는 각각 정수비로서, $4 \leq a \leq 7$, $0 < b \leq 0.5$, $0.9 \leq c \leq 1.1$, $3 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 1$ 그리고 $0 \leq f \leq 3$ 임)
- [0024] 상기 식에서, M은 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba이고,
- [0025] X는 F, Cl, Br, I임.
- [0026] 본 개시 내용의 제3 면에 따르면, 상술한 황화물계 고체전해질을 포함하는 리튬 이온 2차 전지가 제공된다.
- [0027] 일 구체예에 따르면, 상기 황화물계 고체전해질의 30℃에서의 리튬 이온 전도도가 적어도 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 일 수 있다.
- [0028] 일 구체예에 따르면, 상기 황화물계 고체전해질은 2θ가 15 내지 16° 범위, 17 내지 19° 인 범위, 25 내지 26° 인 범위, 그리고 29 내지 32° 인 범위 각각에서 XRD 피크(peak)가 나타날 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 개시 내용의 구체예에 따른 황화물계 고체전해질은 종래의 황화물계 고체 전해질에 비하여 우수한 이온전도도를 나타내며, 또한 초기 충방전 특성 등의 전지 성능을 개선할 수 있다. 또한, 상기 황화물계 고체전해질을 포함함으로써, 유기 액체 전해질을 적용한 경우에 비하여 안전성이 높고, 전지 성능이 양호하게 발현되는 전고체형 리튬 이온 2차 전지를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 황화물계 고체전해질인 $\text{Li}_{6-2x}\text{M}_x\text{PS}_5\text{Cl}$ 에 있어서 x의 변화에 따른 X-ray 회절 피크(peak)를 나타내는 그래프이고;
- 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 황화물계 고체전해질의 이온전도도를 측정하기 위한 셀을 개략적으로 도시하는 도면이고;
- 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 황화물계 고체전해질인 $\text{Li}_{6-2x}\text{M}_x\text{PS}_5\text{Cl}$ (M은 Zn임)에 있어서 x의 변화에 따른 이온 전도도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이고;
- 도 4는 실시예 1에 따라 제조된 황화물계 고체전해질을 이용하여 제작된 전고체 전지를 개략적으로 도시하는 도면이고; 그리고
- 도 5는 실시예 1($\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{PS}_5\text{Cl}$ (x: 0.01)) 및 비교예 1 각각에 따른 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 성능 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.
- [0032] "고체전해질"은 내부에 이온을 이동시킬 수 있는 고체상의 전해질을 의미하며, 정상 상태에서는 고체이기 때문에, 통상 양이온 및 음이온으로 해리 또는 유리되어 있지 않다. 따라서, 전해액이나 고분자 내에서 양이온 및 음이온이 해리 또는 유리되어 있는 전해질 염(LiPF_6 , LiBF_4 , LiFSI , LiCl 등)과도 구별된다.
- [0033] "황화물계 고체전해질"은 무기계 고체전해질의 일종으로서, 황(S)을 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것을 의미할 수 있다.
- [0034] 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

- [0036] 황화물계 고체전해질
- [0037] 본 개시 내용의 일 구체예에 따른 황화물계 고체전해질은 하기 화학식 1로 표시된다.
- [0038] [화학식1]
- [0039] $\text{Li}_{a-2b}\text{M}_b\text{P}_c\text{S}_{d-e}\text{O}_e\text{X}_f$ (a, b, c, d, e 및 f는 각각 정수비로서, $4 \leq a \leq 7$, $0 < b \leq 0.5$, $0.9 \leq c \leq 1.1$, $3 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 1$ 그리고 $0 \leq f \leq 3$ 임)
- [0040] 상기 식에서, M은 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba이고,
- [0041] X는 F, Cl, Br, I임.
- [0043] 예시적 구체예에 따르면, M은 Mg 또는 Zn일 수 있다. 이와 관련하여, Mg 또는 Zn이 바람직하게 사용되는 이유는 리튬 이온의 크기(76 pm)와 유사하기 때문에 리튬 자리에 적절히 치환되어 결함(Defect)을 형성함으로써 고체전해질 구조 내에서 리튬 이온의 농도를 조절할 수 있기 때문이다.
- [0044] 이와 관련하여, 전술한 황화물계 고체전해질은 결정 구조, 예를 들면 아지로드ایت(argyrodite) 결정 구조를 가질 수 있는 바, 본 명세서에서 "아지로드ایت 결정"은 화학식 Ag_8GeS_6 으로 표시되는 은 게르마늄 황화물 광물의 결정 구조를 기반으로 한 것으로 이해될 수 있다.
- [0045] 예시적 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 2θ 가 15 내지 16° 인 범위, 17 내지 19° 인 범위, 25 내지 26° 인 범위, 그리고 29 내지 32° 인 범위 각각에서 XRD 피크(peak)가 나타날 수 있다.
- [0046] 상술한 화합물은 최근 양호한 특성을 갖는 것으로 알려진 황화물계 화합물, 구체적으로 리튬 원소, 인(P) 원소, 황(S) 원소 및 할로젠 원소로 이루어지는 화합물에 비하여 이온 전도도, 특히 리튬 이온의 이온 전도도를 증가시킬 수 있는 장점을 제공한다. 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 이와 같이 개선된 특성을 나타내는 이유는 하기와 같이 설명될 수 있다.
- [0047] 전고체형 전지에 있어서 고체전해질에서의 이온 전달은 일반적으로 결함(defects)의 농도 및 분포에 의존한다. 쇼트키(Schottky) 및 프렌켈(Frenkel) 포인트 결함을 기반으로 하는 이온 확산 메커니즘은 간단한 공공(Vacancy; 원자가 비어있는 격자 자리) 메커니즘 및 상대적으로 복잡한 확산 메커니즘(예를 들면, 복공공(divacancy) 메커니즘, 침입형(interstitial) 메커니즘, 침입형 치환(interstitial-substitutional) 교환 메커니즘 및 집단화(collective) 메커니즘)를 포함한다. 빠른 이온 전도성을 달성하기 위하여는 3개의 초기 기준을 충족해야 한다: (i) 모바일 이온이 차지할 수 있는 등가 사이트(equivalent site)의 개수가 모바일 종의 개수보다 훨씬 많아야 하고, (ii) 인접하는 사이트 간의 이동 장벽 에너지(migration barrier energy)는 이온이 어느 하나의 사이트로부터 또 다른 사이트로 뛰어넘을 수 있도록 충분히 낮아야 하며, 그리고 (iii) 이러한 사이트가 연속적인 확산 경로를 형성하도록 연결되어 있어야 한다.
- [0048] 이와 관련하여, M 원소는 황화물계 고체전해질의 결정 구조에 있어서 격자 사이즈에 영향을 미치고, 결정 격자 간 거리를 변화시킴으로써 리튬 이온이 용이하게 이동할 수 있도록 하는 바, 특히 금속 리튬에 대하여 안정할 뿐만 아니라, 리튬의 일부를 M으로 치환함으로써 이온 전도도를 높일 수 있다. 본 발명이 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 리튬 원소의 일부가 M 원소로 치환됨으로써 황화물계 고체 전해질의 결정 격자가 리튬만을 함유하는 경우에 비하여 확산이 촉진되고, 그 결과 리튬 이온 전도도가 증가하는 것으로 판단된다.
- [0049] 다만, 황화물계 고체 전해질 내에서 리튬 대신에 M 원소가 미량으로 치환되기는 하지만, 치환되는 양이 일정 수준을 초과할 경우에는 불순물로 작용하기 때문에 오히려 이온전도도를 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 따라서, 화학식 1에서 제시된 바와 같은 M 원소의 비율에 관한 정수비로 조절하는 것이 유리할 수 있다.
- [0050] 예시적 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 다양한 형상을 가질 수 있는 바, 예를 들면 구상, 타원 구상 등의 입자 형상을 예시할 수 있다. 또한, 황화물계 고체전해질의 평균 입경은, 예를 들면 약 0.1 내지 50 μm , 구체적으로 약 1 내지 30 μm , 보다 구체적으로 약 5 내지 20 μm 의 범위일 수 있다.
- [0051] 예시적 구체예에 있어서, 전술한 황화물계 고체전해질의 리튬 이온 전도도(30°C)는, 예를 들면 적어도 약 1.0×10^{-4} S/cm, 구체적으로 적어도 약 1.0×10^{-3} S/cm, 보다 구체적으로 적어도 약 3×10^{-3} S/cm일 수 있다. 이러한 이온전도도는 종래에 보고된 황화물계 고체전해질의 이온전도도에 비하여 유의미한 수준으로 높다는 점에서 주

목할 만하다.

[0052] 예시적 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0053] [화학식 2]

[0054] $\text{Li}_{6-2x}\text{M}_x\text{PS}_5\text{Cl}$

[0055] 상기 식에서, x는 0보다 크고 0.5 이하(구체적으로 0.005 내지 0.1, 보다 구체적으로 0.01 내지 0.03)일 수 있다.

[0056] 특정 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0057] [화학식 3]

[0058] $\text{Li}_{5.96}\text{Zn}_{0.02}\text{PS}_5\text{Cl}$

[0060] 황화물계 고체전해질의 제조방법

[0061] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 전술한 화학식 1에 따른 황화물계 고체전해질은 용매의 사용없이 제조될 수 있는 바, 이하에서 구체적으로 설명하기로 한다.

[0062] 포괄적으로, 황화물계 고체전해질은 리튬 화합물, M 원소-함유 화합물, 인-함유 화합물, 및 X 원소-함유 화합물을 포함하는 원료를 각각 준비하는 바, 이때 각각의 원료는 화학식 1로 표시된 황화물계 화합물의 화학양론 비에 대응하는 량으로 준비한다. 그 다음, 준비된 원료를 분쇄하면서 혼합한 후에 이를 열처리(구체적으로, 유리전이온도 이상의 온도에서 열처리)함으로써 결정성을 갖는 화학식 1의 황화물계 화합물로 전환시키는 과정을 수행할 수 있다.

[0064] - 리튬 원소

[0065] 리튬 원소는 당업계에서 공지된 리튬 화합물 또는 소스로부터 제공될 수 있는 바, 전형적으로는 리튬 황화물일 수 있으며, 보다 전형적으로는 Li_2S , Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 , Li_2S_2 , Li_2S 또는 이의 조합일 수 있다. 특정 구체예에서는 Li_2S , 보다 구체적으로는 가급적 불순물을 함유하지 않는 고순도의 Li_2S 을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 전술한 리튬 황화물계 소스 이외에도, Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 등을 사용하는 것을 배제하는 것은 아니지만, 리튬과 황이 결합되어 있는 소스(구체적으로 Li_2S)가 산소를 함유하고 있지 않은 만큼, 리튬 원소의 소스로 바람직할 수 있다.

[0067] - M 원소-함유 황화물

[0068] 일 구체예에 있어서, M 원소는 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba으로서 당업계에서 알려진 상기 원소-함유 화합물 중 1종 또는 2종을 전구체로 사용할 수 있다.

[0069] 이와 관련하여, 예시적으로 Zn-함유 화합물(소스)로서 아연 황화물(ZnS)을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며 아연 산화물, 아연 수산화물, ZnCl_2 등도 사용가능하다. 또한, 예시적 구체예에 따르면, 알칼리 토금속(Mg, Ca, Sr, Ba 등)을 함유하는 화합물로서 황화마그네슘(MgS), 황화칼슘(CaS), 황화스트론튬(SrS), 황화바륨(BaS) 등의 황화물 형태를 사용할 수 있으나, 이에 한정됨이 없이 산화물, 수산화물, 할로젠 화합물(MCl_2) 등도 사용 가능하다.

[0071] - 인 원소

[0072] 일 구체예에 따르면, 인 원소의 소스로서 당업계에서 알려진 인-함유 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 인-함유 화합물로서, 예를 들면 황화 인(P_2S_5) 등과 같은 황화물 형태를 사용할 수 있고, 이외에도 할로젠-인 화합물

(PCl₅) 등을 사용할 수 있다.

[0074] - 황 원소

[0075] 예시적 구체예에 따르면, 황 원소는 고체전해질 화합물 내 다른 원소(리튬, M 및/또는 인)와 결합된 형태로 제공될 수 있는 바, 이 경우 별도의 황 소스를 첨가하지 않을 수 있다. 이러한 황 소스의 구체적인 예는 앞서 기술한 만큼, 생략하기로 한다.

[0076] 다만, 황 원소 단독으로(즉, 원소 황(S₈) 형태)으로 이루어지는 황 소스를 선택적으로 첨가하여 원하는 황 원소 함량을 달성할 수도 있다.

[0078] - X 원소

[0079] 본 구체예에 있어서, X 원소는 할로젠으로서 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있는 바, 이러한 할로젠 원소의 소스는 황 화물계 고체 전해질 내 다른 원소(리튬 및/또는 M)와 결합된 형태로 제공될 수 있다. 이러한 형태의 할로젠 소스의 예는 LiCl, LiF, LiBr, LiI, MgI₂, MgCl₂, Mg(ClO₄)₂, BaCl₂, SrI₂, SrCl₂, 금속 할로젠화물(MX₂; M은 Mg, Cu, Zn, Mn, Ca, Sr 또는 Ba이고, X는 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있음) 등일 수 있으며, 이중 1 또는 2 이상 사용할 수 있다.

[0080] 상술한 바와 같이 화학식 1에 대응하는 원소의 소스를 원하는 비율(즉, 화학식 1에서 특정된 화학양론적 비)을 고려하여 적절한 량으로 투입하고, 이를 분쇄하여 원료 분쇄물을 형성한다. 이때, 분쇄 과정은 진공 또는 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있는 바, 이때 비활성 분위기를 형성하기 위하여, 예를 들면 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 또는 이의 혼합 가스를 이용할 수 있다. 만약, 대기 중에서 분쇄할 경우에는 분쇄 과정에서 산소가 혼입되어 최종 생성물 내에서 산화물이 부분적으로 생성될 수 있는 만큼, 진공 또는 비활성 분위기를 유지하면서 분쇄하는 것이 유리할 수 있다.

[0081] 일 구체예에 따르면, 분쇄 과정에서는 기계적 밀링(구체적으로 고에너지 기계적 밀링) 방식을 이용하여 원료를 분쇄할 수 있는 바, 전술한 원소의 소스 전부를 일거에 분쇄 장치에 투입하여 밀링할 수도 있고, 이중 단일 또는 복수의 원료 소스를 먼저 첨가하여 분쇄한 후에 나머지 원료 소스를 순차적으로 또는 추가적으로 투입하여 밀링하는 방식으로 분쇄할 수 있다. 이때, 밀링 과정에서 온도는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 약 10 내지 40℃, 구체적으로 약 15 내지 30℃, 보다 구체적으로 약 20 내지 25℃ 범위일 수 있다. 상술한 기계적 밀링법의 경우, 실온과 같은 비교적 온화한 온도 조건 하에서 수행될 수 있기 때문에, 원료의 열분해가 일어나지 않는 장점을 갖는다.

[0082] 이후, 원료 분쇄물을 열처리하여 원료 간 반응을 유도한다. 예시적 구체예에 따르면, 상기 열처리는 진공 또는 비활성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이와 관련하여, 진공 분위기 하에서 열처리하는 구체예에 있어서, 앞선 분쇄 과정에서 비활성 가스를 사용한 경우에는 흡입 과정을 통하여 비활성 가스를 제거한 후에 밀봉하는 방식으로 비활성 분위기를 진공 분위기로 대체할 수 있다.

[0083] 상술한 바와 같이, 분쇄 혼합물을 승온시켜 열처리함으로써 화학식 1에 따른 황화물계 고체전해질로 전환시킬 수 있다. 이때, 열처리 온도는, 예를 들면 약 250℃를 초과하고 800℃까지, 구체적으로 약 450 내지 700℃, 보다 구체적으로 약 50 내지 600℃ 범위일 수 있다. 또한, 열처리 시간은, 예를 들면 약 3 내지 20 시간, 구체적으로 약 4 내지 15 시간, 보다 구체적으로 약 5 내지 10 시간 범위 내에서 선정될 수 있다.

[0084] 전술한 열처리 조건은 가급적 형성된 황화물계 화합물이 단일 결정을 갖도록 적절히 조절될 수 있는 바, 예를 들면 먼저 약 5 내지 30℃/h(구체적으로 약 10 내지 25℃/h, 보다 구체적으로 약 15 내지 20℃/h)의 승온 속도로 열처리 온도까지 승온시킨 후에 온도를 유지하고, 그 다음 일정한 냉각 속도(예를 들면, 약 2 내지 10℃/h, 구체적으로 약 3 내지 7℃/h, 보다 구체적으로 약 4 내지 6℃/h)로 상온까지 냉각시키는 방식으로 수행할 수 있다.

[0086] 전고체형 리튬 이온 2차전지의 제작

[0087] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 전술한 바에 따라 제조된 화학식 1의 황화물계 화합물을 고체전해질로

적용하여 전고체형 리튬 이온 2차전지를 제작할 수 있다. 이러한 전고체형 리튬 이온 2차전지의 구성은 당업계에서 공지되어 있는 바, 고체전해질 이외의 구성요소는 하기와 같이 간략하게 설명할 수 있다.

[0088] 먼저, 전고체형 리튬 이온 2차전지의 경우, 양극(cathode)에 부착된 양극 활물질 층, 음극(anode)에 부착된 음극 활물질 층, 및 상기 양극 활물질 층과 상기 음극 활물질 층 사이에 전술한 황화물계 고체전해질 층이 개재되어 있다.

[0089] 양극 활물질은, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 양극 활물질의 재질로서, 특별히 한정되는 것은 아니며, 전이 금속 산화물이나, 황 등의 Li와 복합화할 수 있는 원소 등이어도 무방하다. 그 중에서도, 전이금속 산화물을 이용할 수 있고, 이러한 전이금속 원소로서 Co, Ni, Fe, Mn, Cu, V로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 예시할 수 있다.

[0090] 전이금속 산화물의 예로서, 층상 암염형 구조를 갖는 전이금속 산화물, 스피넬형 전이금속 산화물, 리튬-함유 전이금속 인산 화합물, 리튬-함유 전이금속 할로젠화 인산 화합물, 리튬-함유 전이금속 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.

[0091] 이와 관련하여, 층상 암염형 구조를 갖는 전이금속 산화물로서, $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$, LiNi_2O_2 , $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{NCA})$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2(\text{NMC})$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ 를 예시할 수 있다. 스피넬형 전이금속 산화물로서, LiCoMnO_4 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 을 예시할 수 있다. 또한, 리튬-함유 전이금속 인산 화합물의 예는 LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 , LiCoPO_4 , 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 을 포함할 수 있고, 리튬-함유 전이금속 할로젠화 인산 화합물로서, 예를 들면 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 등을 예시할 수 있다. 이외에도, 리튬-함유 전이금속 실리콘 화합물로서, 예를 들면 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 등을 예시할 수 있다.

[0092] 음극 활물질의 경우, 가역적으로 리튬 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 음극 활물질의 재료는 특별히 제한되지 않고, 탄소질 재료, 산화주석이나 산화규소 등의 금속 산화물, 금속 복합 산화물, 리튬 또는 리튬 합금 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소질 재료 또는 리튬 복합 산화물을 사용할 수 있다.

[0093] 이와 관련하여, 탄소질 재료는 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료로서, 예를 들면 석유 피치, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 천연 흑연, 기상 성장 흑연 등의 인조 흑연, 및 PAN(폴리아크릴로나이트릴)계의 수지나 폴피릴알코올 수지 등의 각종 합성수지를 소성한 탄소질 재료를 예시할 수 있다. 또한, PAN계 탄소섬유, 셀룰로스로스계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 기상 성장 탄소섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소섬유, 활성 탄소섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 평판의 흑연 등을 예시할 수 있다.

[0094] 또한, 금속 산화물 및 금속 복합 산화물로서, 특히 비정질 산화물을 사용할 수 있고, 금속 원소와 주기율표 제 16족의 원소의 반응 생성물인 칼코게나이드도 사용할 수 있다. 이러한 비정질 산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물에 있어서, 반금속원소의 비정질 산화물, 또는 칼코게나이드를 사용할 수 있고, 보다 구체적으로 Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Bi의 1종 단독 또는 이의 조합으로 이루어지는 산화물, 및 칼코게나이드를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 Ga_2O_3 , SiO , GeO , SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_2O_4 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , SnSiO_3 , GeS , SnS , SnS_2 , PbS , PbS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnSiS_3 등을 사용할 수 있다.

[0095] 한편, 전고체형 리튬 이온 2차전지는 집전체를 포함할 수 있는 바, 이러한 집전체의 재질로서 전자 전도체를 사용할 수 있다. 양극의 집전체의 경우, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 등을 사용할 수 있고, 이외에도 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은을 처리한 것을 사용할 수 있다. 한편, 음극의 집전체로서, 알루미늄, 구리, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 등을 사용할 수 있다. 이러한 집전체의 형상은, 전형적으로 필름 형상일 수 있으나, 망 구조물, 편칭 구조물, 다공질체, 발포체 등을 적용할 수도 있다. 예시적으로, 집전체의 두께는, 예를 들면 약 1 내지 300 μm , 구체적으로 약 10 내지 250 μm , 보다 구체적으로 약 50 내지 200 μm 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

[0096] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098] 실시예 1 내지 3

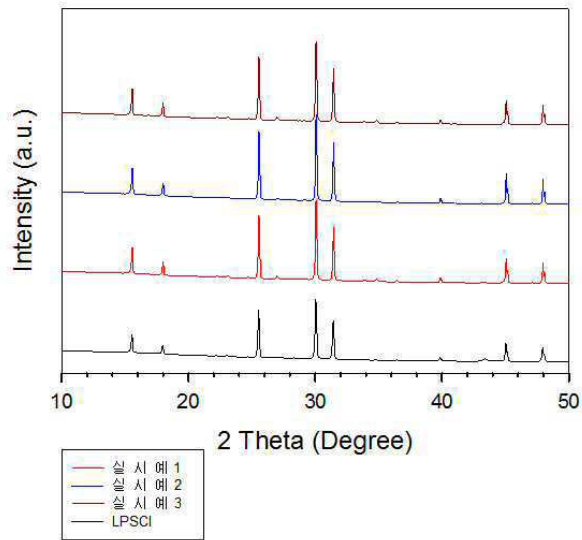
- [0099] Li_2S , P_2S_5 , LiCl 및 ZnS 를 각각 볼 밀링 장치에 투입하고 글로브박스 내에 아르곤 분위기를 형성한 후에 분쇄시켰다. 이후, 가스 버너를 이용하여 원료 분쇄물을 열처리하였는 바, 이때 열처리 온도는 550°C , 그리고 열처리 시간은 6 시간이었다. 상술한 열처리 과정을 통하여 $\text{Li}_{6-2x}\text{M}_x\text{PS}_5\text{Cl}$ 로 표시되는 3종의 황화물계 고체전해질을 제조하였는 바, 이때 x 는 각각 0.01(실시예 1), 0.02(실시예 2), 및 0.1(실시예 3)이었다.
- [0101] **비교예 1**
- [0102] 추가 원소(M)로 치환하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 로 표시되는 황화물계 고체전해질을 제조하였다.
- [0104] XRD 분석
- [0105] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 각각에 따라 제조된 황화물계 고체전해질에 대하여 Rigaku사의 제품명 Miniflex를 사용하여 XRD 분석을 수행하여 Zn의 치환량에 따른 전해질 화합물의 결정 구조를 분석하였는 바, 그 결과로도 1에 나타내었다. XED 분석 결과, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 모두 유사한 패턴의 피크를 나타내었는 바, 이는 미량의 M 원소를 도입하더라도 다른 원소 자리의 치환이 아닌 리튬 자리에 치환되어 고체전해질 화합물의 결정 구조가 유지됨을 알 수 있다.
- [0107] 이온전도도 평가
- [0108] 실시예 1 내지 3(x : 0.01, 0.02, 및 0.1), 그리고 비교예 1($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)에서 제조된 각각의 고체전해질 화합물에 대한 이온전도도를 측정하였다. 이때, 이온전도도는 각각의 고체전해질로 제조된 펠렛(지름: 6 mm)의 전기화학 임피던스 분광법을 이용하여 측정하였는 바, 이온전도도 측정을 위한 셀의 개략적인 구조를 도 2에 나타내었다. 또한, 이온전도도의 측정 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0109] 상기 도면에 따르면, Zn의 치환량이 0.02(실시예 2)에 도달할 때까지 이온전도도는 지속적으로 증가하였다. 그러나, x 가 0.02에 도달한 이후부터는 이온전도도는 증가하지 않았으며, 실시예 3에서와 같이 x 가 0.1에 도달하는 경우에는 오히려 이온전도도가 유의미한 수준으로 감소함을 확인할 수 있다.
- [0111] 전고체전지의 성능 평가
- [0112] 실시예 1에 따라 제조된 황화물계 고체전해질을 사용하여, 도 4에 도시된 바와 같은 구조의 전고체 전지를 제작하였다.
- [0113] 도시된 바에 따르면, 전고체 전지는 실시예 1에서 제조된 고체전해질이 함유된 전극 층, 고체전해질 층, 및 Li-In계 합금 층이 순차적으로 적층된 구조이다. 구체적으로, 13 mm의 원통형의 틀에, $\text{Li}_{0.5}\text{In}$, 고체전해질 150 mg, 그리고 전극물질 15 mg을 순서대로 적층한 뒤, 370 MPa의 압력을 가하여 펠렛(pellet) 형태로 성형한 것이다.
- [0114] 이와 관련하여, 전극 물질로는, 실시예 1에서 제조된 고체전해질($x=0.01$)과 NCM622(활물질) 및 카본으로 이루어지는 혼합물을 사용하였는 바, 이때 활물질: 고체전해질: 카본의 중량비가 70 : 30 : 3이 되도록 핸드믹싱(hand-mixing)하여 전극물질용 혼합물을 제조하였다. 상기와 같이 제작된 전고체 전지에 대하여, 3.0 내지 4.3 V의 구동 전압(vs. Li/Li^+)에서, $177.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 정전류를 인가하여 성능 테스트를 수행하였으며, 그 결과로도 5에 나타내었다.
- [0115] 이와 함께, 고체 전해질 층으로서 비교예 1에 따른 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체전해질을 사용하여 성능을 테스트하였으며, 그 결과로도 5에 나타내었다.
- [0116] 상기 도면에 따르면, 실시예 1에 따른 고체전해질을 사용할 경우, 비교예 1에 따른 고체전해질과 대비하면, 고체전해질의 향상된 전도도만으로도 높은 충방전 용량과 높은 효율의 장점을 제공할 수 있는 것으로 판단된다.

특히, 실시예 1의 초기 충방전 효율을 77%인 한편, 비교예 1의 초기 충방전 효율은 75.3%이었다.

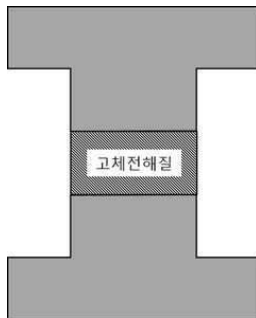
[0117] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

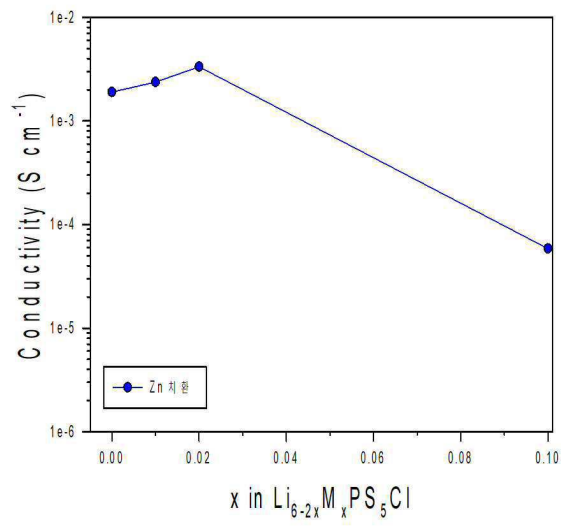
도면1



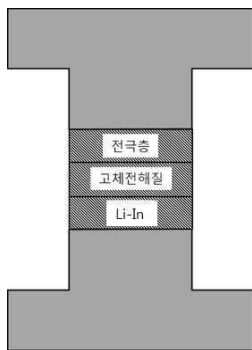
도면2



도면3



도면4



도면5

