



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0038019
(43) 공개일자 2011년04월13일

(51) Int. Cl.

H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 6/18* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7000299

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월06일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년01월06일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2009/006164

(87) 국제공개번호 WO 2010/004401
국제공개일자 2010년01월14일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-176985 2008년07월07일 일본(JP)

JP-P-2009-148705 2009년06월23일 일본(JP)

(71) 출원인

도요타지도사가부시키가이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

(72) 발명자

하마 시게노리

일본 471-8571 아이찌肯 도요따시 도요따초 1반지
도요타지도사가부시키가이샤 내

하야시 미쓰히코

일본 470-0201 아이찌Ken 미요시시 구로자사조 마
루네 1099-20 가부시키가이샤 어드메텍스 내

(74) 대리인

양영준, 김명곤

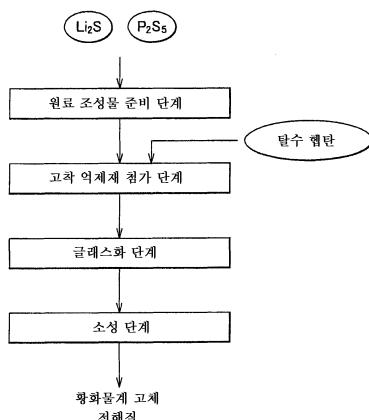
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 황화물계 고체 전해질의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은, 적어도 유황(S)을 함유하는 원료 조성물을 준비하는 원료 조성물 준비 단계와, 원료 조성물에, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에, 미반응의 원료 조성물을 포함하는 고착물의 형성을 억제하는 고착 억제재를 첨가하는 고착 억제재 첨가 단계와, 고착 억제재가 첨가된 원료 조성물에 대해 메커니컬 밀링을 행함으로써 황화물계 글래스를 합성하는 글래스화 단계를 구비한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

황화물계 고체 전해질의 제조 방법이며,

적어도 유황을 함유하는 원료 조성물을 준비하는 단계와,

상기 원료 조성물에, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 미반응의 원료 조성물을 포함하는 고착물의 형성을 억제하는 고착 억제재를 첨가하는 단계와,

상기 고착 억제재가 첨가된 원료 조성물에 대해 메커니컬 밀링을 행함으로써 황화물계 클래스를 합성하는 단계를 포함하는, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고착 억제재는 상기 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 액체인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 액체는 비양자성 액체인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비양자성 액체는 무극성 비양자성 액체인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무극성 비양자성 액체는 상온에서 액체로 있는 알칸인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 무극성 액체는 25°C에서 액체로 있는 알칸인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 알칸의 탄소 원자수는 5 이상인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 알칸의 탄소 원자수는 6 이상인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상온에서 액체로 있는 상기 알칸은 n-헵탄인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칸의 비등점은 60 내지 300°C인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알칸의 비등점은 80 내지 200°C인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 12

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체의 수분 농도는 100ppm 이하인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 13

제2항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 액체의 양은, 상기 원료 조성물의 100중량부에 대해 50 내지 1000중량부인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 고착 억제재는 상기 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 젤인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 원료 조성물은 Li를 더 함유하는, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 원료 조성물은 적어도 Li_2S 및 P_2S_5 를 함유하는, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, Li_2S 대 P_2S_5 의 몰비는 68:32 내지 74:26인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, Li_2S 대 P_2S_5 의 몰비는 70:30인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메커니컬 밀링은 유성형 볼밀을 사용하는 밀링인, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 예를 들어 전고체형 리튬 전지용의 고체 전해질로서 유용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이며, 보다 상세하게는, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 형성되는 고착물을 제거할 필요 없이, 우수한 제조 효율을 갖는 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근에 있어서 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라 및 휴대 전화와 같은 정보 관련 기기 및 통신 기기의 급속한 보급에 수반하여, 이들 기기의 전원으로서 이용하기 위한 전지의 개발이 중요시되어 왔다. 또한, 자동차 산업계에 있어서도, 전기 자동차 및 하이브리드 자동차에서 사용하기 위한 고출력, 고용량 전지에 대한 개발이 진행되고 있다. 현재, 입수 가능한 각종 전지 중에서, 리튬 전지가 고에너지 밀도의 관점에서 주목을 받고 있다.

[0003] 현재 시판되고 있는 리튬 전지가 가연성의 유기 용매를 용매로서 사용하는 유기 전해액을 사용하고 있기 때문에, 단락시의 온도 상승을 억제하는 안전 장치의 설치나 단락 방지를 위한 구조 및 재료의 면에서 개선이 필요해진다.

[0004] 이에 대해, 액체 전해질을 고체 전해질로 변경하여 전지를 전고체화한 전고체형 리튬 전지가 전지 내에서 가연성의 유기 용매를 사용하지 않으므로, 안전 장치가 간소화될 수 있고, 이로써 저감된 제조 비용과 우수한 생산성을 이끌어낸다. 또한, 전고체형 리튬 전지에 사용되는 고체 전해질용으로, 황화물계 고체 전해질이 일반적으로 사용된다. 또한, 황화물계 고체 전해질의 제조 방법의 예로서는, 메커니컬 밀링 및 용융 급냉법을 포함한다.

[0005] 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 평11-134937호 공보(JP-A-11-134937)에서는, 이온 전도성 황화물 클래스의 원

료를 메커니컬 밀링에 의해 글래스화함으로써 이온 전도성 황화물 글래스의 제조 방법을 개시하고 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 제2004-265685호 공보(JP-A-2004-265685) 및 일본 특허 출원 공개 제2003-208919호 공보(JP-A-2003-208919)에서는, 메커니컬 밀링을 사용한 리튬 이온 전도성 황화물 글래스의 제조 방법을 개시하고 있다. 한편, 일본 특허 출원 공개 평9-283156호 공보(JP-A-9-283156)에서는, 용융 급냉법을 사용한 리튬 이온 전도성 고체 전해질의 제조 방법이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

일반적으로, 메커니컬 밀링은 상온에서 처리가 가능하기 때문에, 용융 급냉법에 비해 보다 용이하게 원하는 황화물계 글래스를 얻을 수 있다는 이점을 제공한다. 그러나, 황화물계 글래스의 원료 조성물은, 함유된 유황(S)의 존재로 인해 비교적 연하고, 또한 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 미반응의 원료 조성물을 포함하는 고착물이 형성되는 문제가 있었다. 그로 인해, 정기적으로 포트의 내측 표면에 형성된 고착물을 제거할 필요가 있어, 제조 효율이 나쁘다는 문제가 있었다.

[0007]

본 발명은, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 형성되는 고착물을 제거할 필요 없이, 우수한 제조 효율을 갖는 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008]

그 일 형태에 있어서, 본 발명은 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것으로, 적어도 유황(S)을 함유하는 원료 조성물을 준비하는 단계와, 상기 원료 조성물에, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 미반응의 원료 조성물을 포함하는 고착물의 형성을 억제하는 고착 억제재를 첨가하는 단계와, 상기 고착 억제재가 첨가된 원료 조성물에 대해 메커니컬 밀링을 행하여 황화물계 글래스를 합성하는 단계를 포함한다.

[0009]

본 발명에 따르면, 원료 조성물에 고착 억제재를 첨가하고 메커니컬 밀링을 행함으로써, 밀링 포트의 내측 표면에 고착물의 형성을 억제할 수 있다. 결과적으로, 종래 행해진 고착물의 제거는 더 이상 필요하지 않고, 이로써 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 원료 조성물에 대하여 균일하게 메커니컬 밀링이 행해지기 때문에, 황화물계 글래스의 합성 시간을 상당히 단축할 수 있다. 또한, 메커니컬 밀링이 균일하게 행해지기 때문에, 균일한 조성을 갖는 황화물계 글래스를 합성할 수 있다.

[0010]

고착 억제재는 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 액체인 것이 바람직하다. 이러한 액체의 사용은 밀링 포트 내의 원료 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 그럼으로써 고착물의 형성을 억제할 수 있다.

[0011]

액체는 비양자성 액체(aprotic liquid)인 것이 바람직하다. 이는 비양자성 액체가 황화수소의 형성을 방지할 수 있기 때문이다.

[0012]

비양자성 액체는 무극성 비양자성 액체(non-polar aprotic liquid)인 것이 바람직하고, 무극성 비양자성 액체는 상온(25°C)에서 액체인 알칸이 더욱 바람직하다. 이는 알칸이 황화수소의 형성을 효과적으로 방지할 수 있기 때문이다.

[0013]

상온(25°C)에서 액체인 알칸은 n-헵탄인 것이 바람직하다. n-헵탄의 SP값이 작기 때문에(n-헵탄의 극성이 작기 때문에), n-헵탄과 황화물계 고체 전해질(미반응 원료 조성물을 포함) 사이의 반응을 효과적으로 억제할 수 있고, 그럼으로써 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, Li 이온 전도성을 향상시킬 수 있다.

[0014]

고착 억제재는 또한 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 젤이라도 된다. 이러한 젤의 사용은 밀링 포트 내의 원료 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 그럼으로써 고착물의 형성을 억제할 수 있다.

[0015]

원료 조성물은 Li를 더 함유하는 것이 바람직하다. 이는 리튬으로 인해, 예를 들어 전고체형 리튬 전지용의 고체 전해질로서 유용한 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있기 때문이다.

[0016]

원료 조성물은 적어도 Li₂S 및 P₂S₅를 함유하는 것이 바람직하다. 이는 이들 화합물로 인해 우수한 Li 이온 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있기 때문이다.

[0017]

Li₂S 및 P₂S₅는 Li₂S:P₂S₅ = 70:30(몰비)의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이로 인해 더욱 우수한 Li 이온

전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있다.

[0018] 메커니컬 밀링은 유성형 볼밀을 사용하는 밀링인 것이 바람직하다. 이는 유성형 볼밀의 사용이 원료 조성물을 효과적으로 클래스화할 수 있기 때문이다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 고착물을 제거할 필요가 없고, 황화물계 클래스의 합성 시간을 상당히 단축할 수 있고, 균일한 조성을 갖는 황화물계 클래스를 얻을 수 있다는 효과를 발휘한다.

[0020] 본 발명의 특징, 장점과 기술적 및 산업적인 중요성이 첨부한 도면을 참조하여 다음의 본 발명의 실시예의 상세한 설명에서 기재될 것이며, 동일한 도면 부호는 동일한 요소를 지시한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 황화물계 고체 전해질의 제조 방법의 일례를 도시하는 흐름도이다.

도 2는 메커니컬 밀링 시에 형성되는 고착물을 설명하는 개략 단면도이다.

도 3은 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말의 X선 회절의 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 4는 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말의 X선 회절의 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 5는 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말과 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말에 대한 DSC의 측정 결과를 도시하는 도면이다.

도 6은 제3 실시예 내지 제6 실시예에서 얻어진 클래스 분말의 Li 이온 전도성의 측정 결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 도 1은 본 발명의 황화물계 고체 전해질의 제조 방법의 일례(실시예)를 도시하는 흐름도이다. 도 1에 도시된 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 있어서, 우선 황화리튬(Li₂S) 및 5황화인(P₂S₅)을 원료로서 준비한 후에 원료 조성물을 준비하기 위해 소정의 비율로 혼합한다(원료 조성을 준비 단계). 다음에, 원료 조성물 및 분쇄용 볼을 메커니컬 밀링 포트에 투입한 후에 탈수 헵탄(고착 억제제)을 포트에 더 첨가하고 밀폐한다(고착 억제제 첨가 단계). 다음에, 밀링 포트를 유성형 볼밀에 설치하고 메커니컬 밀링을 행함으로써, 원료 조성물은 분말의 황화물계 클래스를 합성하기 위해 비정질 형태로 전환된다(클래스화 단계). 다음에, 분말의 황화물계 클래스 세라믹을 합성하기 위해 분말의 황화물계 클래스를 소성한다(소성 단계). 이러한 황화물계 클래스 세라믹이 도 1에 있어서 목적으로 하는 황화물계 고체 전해질이다.

[0023] 여기서, 본 실시예에 따라 얻어진 황화물계 고체 전해질은, 상술한 소성 단계에서 얻어진 황화물계 클래스 세라믹뿐만 아니라, 클래스화 단계에서 얻어진 황화물계 클래스 양쪽을 포함하는 개념을 참조한다. 즉, 본 실시예에 따라 얻어진 황화물계 고체 전해질은 클래스화 단계에서 얻어진 황화물계 클래스 또는 황화물계 클래스를 소성함으로써 얻어진 황화물계 클래스 세라믹이 될 수 있다.

[0024] 본 실시예에 따르면, 원료 조성물에 고착 억제제를 첨가한 후 메커니컬 밀링을 행함으로써 밀링 포트의 내측 표면에 고착물이 형성되는 것을 억제할 수 있다. 결과적으로, 종래 행해진 고착물의 제거는 더 이상 필요하지 않고, 이로써 작업 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 메커니컬 밀링이 원료 조성물에 대해 균일하게 행해지므로, 황화물계 클래스를 합성하는데 필요한 시간을 상당히 단축시킬 수 있다. 또한, 균일한 메커니컬 밀링이 행해지므로, 균일한 조성을 갖는 황화물계 클래스를 합성할 수 있다.

[0025] 도 2는 종래의 메커니컬 밀링 시에 형성된 고착물을 설명하는 개략 단면도이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 원료 조성물이 유황(S)을 포함하고 비교적 연하기 때문에, 종래의 메커니컬 밀링의 경우에 있어서, 미반응의 원료 조성물을 함유하는 고착물(2)이 밀링 포트(1)의 내측 표면에 형성해 버린다. 그로 인해, 균일한 조성을 갖는 황화물계 클래스를 얻기 위하여, 밀링 포트(1)의 내측 표면에 형성된 고착물(2)을 긁어낼 필요가 있어 제조 효율이 나쁘다는 문제가 있었다. 고착물에 의해 발생된 이러한 문제는 유황(S)을 함유하는 연질의 원료 조성물을 사용하는 경우에 특별하다. 이에 대해, 본 실시예에서, 고착 억제제를 첨가함으로써 고착물의 형성을 억제할 수 있다. 결과적으로, 더 이상 고착물을 제거할 필요가 없어, 황화물계 클래스를 합성하는데 필요한 시간을 상당히 단축할 수 있으며, 전술한 바와 같이 균일한 조성을 갖는 황화물계 클래스를 얻을 수 있다. 다음에는 본

실시예의 황화물계 고체 전해질의 제조 방법의 각 단계를 상세하게 설명한다. 또한, 후술하는 각 단계는 불활성 가스 분위기(가령, Ar 가스 분위기)에서 통상 행해진다.

[0026] 1. 원료 조성물 준비 단계

우선, 본 실시예에 있어서의 원료 조성물 준비 단계에 대해 설명한다. 본 실시예에 있어서 원료 조성물 준비 단계는 적어도 유황(S)을 함유하는 원료 조성물을 준비하는 단계이다.

적어도 유황(S)을 함유하면, 원료 조성물의 조성에 대해 특별히 한정하지 않고, 그 조성은 목표로 하는 황화물계 고체 전해질의 용도에 따라 적절하게 선택되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 전고체형 리튬 전지에 사용되는 황화물계 고체 전해질을 제조하는 경우에 있어서, 원료 조성물은 S 이외에 Li를 더 함유하는 것이 바람직하다. 이로 인해 우수한 Li 이온 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있다. 또한, 원료 조성물은 S 및 Li 이외에 제3 성분(A)을 더 함유하는 것이 바람직하다. 제3 성분(A)의 예로서는, P, Ge, B, Si, I, Al, Ga 및 As로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종을 포함하며, 특히 P가 바람직하다.

상술한 바와 같은 조성을 갖는 원료 조성물을 얻을 수 있으면, 원료 조성물에 사용되는 원료 화합물에 대해 특별히 한정하지 않으며, 이러한 화합물의 예로서는 Li_2S , P_2S_5 , P_2S_3 , SiS_2 , AlS_2 , B_2S_2 , GeS_2 , Li, S, P, Ga_2S , As_2S_3 및 Sb_2S_3 를 포함한다. 특히 원료 조성물은 적어도 Li_2S 및 P_2S_5 를 함유하는 것이 바람직하다. 이는 우수한 Li 이온 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있기 때문이다. 이러한 경우에 있어서, 원료 조성물은 Li_2S 및 P_2S_5 만 함유하거나, Li_2S 및 P_2S_5 이외에 다른 화합물을 함유할 수도 있다.

원료 조성물에 있어서의 화합물의 함유량에 대해 특별히 한정하지 않으며, 함유량은 목표로 하는 원료 조성물의 조성에 따라서 선택되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 원료 조성물이 Li_2S 및 P_2S_5 를 함유하는 경우에 있어서, Li_2S 대 P_2S_5 의 몰비는 68:32 내지 74:26(몰비)이 바람직하고, $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ 의 비는 70:30(몰비)이 특히 바람직하다. 이는 더욱 우수한 Li 이온 전도성을 갖는 황화물계 고체 전해질을 얻을 수 있기 때문이다.

또한, 목적으로 하는 황화물계 고체 전해질의 조성의 예로서는, $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$, $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$, $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 및 $\text{LiGe}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 를 포함한다.

[0032] 2. 고착 억제재 첨가 단계

다음에, 본 실시예에 있어서 고착 억제재 첨가 단계에 대해 설명한다. 고착 억제재 첨가 단계는, 메커니컬 밀링 시에 밀링 포트의 내측 표면에 미반응 원료 조성물을 함유하는 고착물의 형성을 억제하기 위해, 상술한 원료 조성물에 고착 억제재를 첨가하는 단계이다.

원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 것이면 본 실시예에 사용되는 고착 억제재에 대해 특별히 한정하지 않는다. 고착 억제재는 통상적으로 원료 조성물과의 반응뿐만 아니라 황화물계 글래스 및 그 전구체와의 반응에서도 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는다. 고착 억제재의 형태의 예로서는, 액체, 겔 및 고체를 포함한다.

[0035] (1) 액체 고착 억제재인 경우

본 실시예에서는, 고착 억제재가 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 액체인 것이 바람직하다. 이러한 액체의 사용은, 밀링 포트 내의 원료 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 그럼으로써 고착물의 형성을 억제할 수 있다. 또한, 이러한 액체를 사용하는 경우에, 소위 습식 메커니컬 밀링을 사용하는 것이 적당하다. 습식 메커니컬 밀링은, 전형적으로 건식 메커니컬 밀링보다 낮은 전단력을 갖기 때문에, 충분한 글래스화를 필요로 하는 고체 전해질의 제조에는 종래 사용되지 않았다. 또한, 액체의 비등점(boiling point)을 고려하여 액체의 종류를 적절하게 선택하는 것은, 건조만으로 고착 억제재를 용이하게 제거할 수 있다는 이점을 제공한다.

원하는 유동성을 갖고 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 가지면, 상술한 액체에 대해 특별히 한정하지 않는다. 일반적으로, 황화수소는 액체의 분자로부터 해리하는 양자가 원료 조성물 및 황화물계 글래스와 반응함으로써 발생한다. 그로 인해, 액체는 황화수소가 형성되지 않을 정도의 비양자성을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 액체는 비양자성 액체인 것이 바람직하다. 이는 비양자성 액체가 황화수소의 형성을 방지 할 수 있기 때문이다. 또한, 본 실시예에서 사용되는 비양자성 액체는 통상 극성 비양자성 액체와 무극성 비양자성 액체로 구분될 수 있다.

- [0038] 극성 비양자성 액체에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 예로서는 아세톤과 같은 케톤류, 아세토니트릴과 같은 니트릴류, N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 같은 아미드류, 디메틸су폭시드(DMSO)와 같은 술폴시드류를 포함한다.
- [0039] 무극성 비양자성 액체의 일례로서는, 상온(25°C)에서 액체인 알칸이다. 알칸은 사슬형 알칸(chain alkane) 또는 환상 알칸(cyclic alkane)이 될 수 있다. 알칸의 탄소 원자수는, 예를 들어 5 이상인 것이 바람직하다. 한편, 상온에서 액체이면, 알칸의 탄소 원자수의 상한은 특별히 한정하지 않는다. 알칸의 구체적인 예로서는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸 및 파라핀을 포함한다. 또한, 사슬형 알칸은 분기를 가질 수 있다. 사슬형 알칸은 직쇄상 알칸(straight-chain alkane)이 바람직하다. 직쇄상 알칸의 구체적인 예로서는, n-헵탄 및 n-데칸을 포함하고, n-헵탄이 더욱 바람직하다. n-헵탄의 SP값이 작기 때문에, n-헵탄과 황화물계 고체 전해질(미반응 원료 조성물을 포함) 사이의 반응을 효과적으로 억제할 수 있고, 그럼으로써 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, Li 이온 전도성을 향상시킬 수 있다. 또한, 환상 알칸의 탄소 원자수는, 예를 들어 5 이상인 것이 바람직하고, 6 이상이 특히 바람직하다. 한편, 상온에서 액체이면, 환상 알칸의 탄소 원자수의 상한에 대해 특별히 한정하지 않는다. 환상 알칸의 구체적인 예로서는, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로옥탄 및 시클로파라핀을 포함한다.
- [0040] 또한, 무극성 비양자성 액체의 다른 예로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소류, 디에틸 에테르 또는 디메틸 에테르와 같은 사슬형 에테르류, 테트라하이드로푸란과 같은 환상 에테르류, 클로로포름, 염화메틸 또는 염화메틸렌과 같은 할로겐화 알킬류, 아세트산 에틸과 같은 에스테르류, 불화벤젠, 불화헵탄, 2,3-디히드로페플루오로펜탄 또는 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄과 같은 불소 화합물을 포함한다.
- [0041] 비양자성 액체의 극성을 용해 파라미터(SP값)를 사용하여 평가될 수 있다. 보다 낮은 극성을 갖는 비양자성 액체가 더욱 바람직하다. 환연하면, 보다 작은 SP값(MJ/cm³)을 갖는 비양자성 액체가 더욱 바람직하다. 더욱 구체적으로는, 비양자성 액체의 SP값은 18.5 이하인 것이 바람직하고, 16 이하인 것이 더욱 바람직하다. 낮은 SP값을 갖는 비양자성 액체를 사용함으로써, 비양자성 액체와 황화물계 고체 전해질(미반응의 원료 조성물을 포함) 사이의 반응을 효과적으로 억제할 수 있고, 그럼으로써 황화물계 고체 전해질의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, Li 이온 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상술한 액체는 통상 상온(25°C)에서 액체이다. 액체의 비등점은, 예를 들어 60 내지 300°C의 범위 내인 것이 바람직하고, 80 내지 200°C의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 액체의 비등점이 지나치게 낮으면, 밀링 포트 내에서 기화해버리고 고착물 형성을 억제할 수 없는 한편, 비등점이 지나치게 높으면, 액체를 제거하는 것이 곤란해질 수 있다.
- [0043] 또한, 본 실시예에서 사용된 상술한 액체는 낮은 수분 함유량을 갖는 것이 바람직하다. 이는 낮은 수분 함유량이 황화수소의 형성을 억제할 수 있기 때문이다. 액체에 함유되는 수분량은, 예를 들어 100ppm 이하가 바람직하고, 50ppm 이하가 더욱 바람직하다. 수분 함유량을 저감하는 방법의 일례는 증류 처리이다. 즉, 증류 처리를 받은 액체가 바람직하다.
- [0044] 본 실시예에서, 고착물의 형성이 억제될 수 있으면, 원료 조성물에 첨가되는 액체의 양에 대해 특별히 한정하지 않는다. 액체의 양은, 원료 조성물의 100중량부에 대해, 예를 들어 50중량부 이상이 바람직하고, 100질량부 이상이 더욱 바람직하며, 200중량부 이상이 한층 더 바람직하다. 액체의 첨가량이 지나치게 적으면, 고착물의 형성을 억제하지 못할 가능성이 있다. 한편, 액체의 양은, 원료 조성물의 100중량부에 대해, 예를 들어 1000중량부 이하가 바람직하고, 500중량부 이하가 더욱 바람직하다. 액체 첨가량이 지나치게 많으면, 황화물계 글래스의 합성에 지나치게 긴 시간이 필요할 가능성이 있다.
- [0045] (2) 겔상 고착 억제재인 경우
- [0046] 본 실시예에서, 고착 억제재는 또한 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 겔이 될 수 있다. 이러한 겔의 사용은, 밀링 포트 내의 원료 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 그럼으로써 고착물의 형성을 억제할 수 있다.
- [0047] 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 가지면, 겔에 대해 특별히 한정하지 않는다. 또한, 원료 조성물에 첨가된 겔의 양은 원료 조성물의 양과 종류에 따라 적절히 선택되는 것이 바람직하다.
- [0048] (3) 고체 고착 억제재인 경우
- [0049] 본 실시예에서, 고착 억제재는 또한 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 갖는 고체가 될 수 있다. 이러한 고체의 사용은, 밀링 포트 내의 원료 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 그럼으로써 고

착물의 형성을 억제할 수 있다.

[0050] 원료 조성물과의 반응에서 황화수소를 발생하지 않는 성질을 가지면, 고체에 대해 특별히 한정하지 않는다. 고체의 예는 메커니컬 밀링에 사용되는 파쇄용 볼보다 작은 볼(고착 억제 볼)이다. 고착 억제 볼의 첨가는, 밀링 포트의 내측 표면과 고착물 사이의 밀착성을 저감시킬 수 있다. 이러한 고착 억제 볼의 재료의 예로서는, 후술하는 메커니컬 밀링에 사용되는 파쇄용 볼과 같은 재료이다. 또한, 고착 억제 볼의 직경은, 파쇄용 볼보다도 작으면 특별히 한정하지 않지만, 예를 들어 3mm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 원료 조성물에 첨가되는 고체의 양은 원료 조성물의 양이나 종류에 따라 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

3. 글래스화 단계

[0052] 다음에, 본 실시예의 글래스화 단계를 설명한다. 글래스화 단계는 전술한 바와 같이 고착 억제재가 첨가된 원료 조성물에 대해 메커니컬 밀링을 행함으로써 황화물계 글래스를 합성하는 단계이다. 전술한 바와 같이, 글래스화 단계에서 얻어진 황화물계 글래스는 황화물계 고체 전해질로서 사용될 수 있다.

[0053] 본 실시예에서 사용되는 메커니컬 밀링 장치의 종류는, 원료 조성물의 글래스화를 일으키게 하는 것이면 특별히 한정하지 않으며, 예로서는 유성형 볼밀, 회전식 볼밀, 교반식 볼밀 또는 진동식 볼밀과 같은 볼밀 장치와, 링을 사용한 분쇄기를 포함한다. 유성형 볼밀이 특히 바람직하다. 이는 유성형 볼밀이 원료 조성물을 효과적으로 글래스화할 수 있기 때문이다.

[0054] 상술한 메커니컬 밀링에 대한 각종 조건은, 원하는 황화물계 글래스를 얻을 수 있는 정도로 설정하는 것이 바람직하고, 메커니컬 밀링의 종류에 따라서 적절하게 선택되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 유성형 볼밀로 황화물계 글래스를 합성하는 경우에, 통상 원료 조성물과 분쇄용 볼을 밀링 포트에 첨가한 후 소정의 회전 속도 및 시간으로 처리를 행한다. 일반적으로, 황화물계 글래스의 형성 속도는 회전 속도가 높을수록 증대하지만, 원료의 황화물계 글래스로의 전환율(conversion rate)은 처리 기간이 길어짐에 따라 증대한다. 유성형 볼밀의 회전 속도는, 예를 들어 100 내지 500rpm 범위 내이고, 200 내지 400rpm의 범위 내가 바람직하다. 또한, 유성형 볼밀을 사용하는 경우의 처리 시간은, 원료 조성물의 글래스화가 충분히 진행할 수 있는 정도의 시간이 바람직하다.

4. 소성 단계

[0056] 다음에, 본 실시예의 소성 단계를 설명할 것이다. 소성 단계는 황화물계 글래스의 결정성을 향상시키기 위해 소성 처리를 행함으로써 황화물계 글래스 세라믹을 얻는 단계이다. 전술한 바와 같이, 소성 단계에서 얻어진 황화물계 글래스 세라믹은 황화물계 고체 전해질로서 사용될 수 있다.

[0057] 소성 처리 온도에 대해서는, 원하는 황화물계 글래스 세라믹을 얻을 수 있는 온도이면 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어 150 내지 360°C의 범위 내이고, 200 내지 350°C의 범위 내인 것이 바람직하다. 소성 처리 온도가 너무 낮으면, 황화물계 글래스의 글래스 천이 온도에 도달하지 않음으로써 결정화가 진행되지 않은 반면에, 소성 처리 온도가 너무 높으면, 원하는 결정 구조를 형성할 수 없다. 또한, 소성 처리의 지속 시간은, 예를 들어 1분 내지 10시간 범위 내이고, 0.5 내지 3시간의 범위 내인 것이 바람직하다.

5. 기타

[0059] 본 실시예에 따라 얻어진 황화물계 고체 전해질은, 예를 들어, 전고체형 전지(특히, 전고체형 리튬 전지)용의 고체 전해질로서 유용하다. 예를 들어, 황화물계 고체 전해질의 분말은 고체 전해질막으로서 사용하기 위해 압축 성형될 수 있다. 또한, 상술한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 따라 얻어지는 황화물계 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지의 제조 방법도 제공될 수 있다.

[0060] 본 발명은 이와 같이 설명된 실시예에 한정되지 않는다. 이들 실시예는 예시하는 것으로 의도된다. 본 발명의 청구범위에 기재된 기술적 사상에 실질적으로 등가인 구성을 구현하고, 본 발명과 동일한 작용 효과를 발휘하는 어떤 것도 본 발명의 청구범위의 기술적 범위 내에 있다.

[0061] 이하에 구체적인 실시예를 설명한다.

[제1 실시예]

[0063] 황화리튬(Li₂S) 결정과 5황화인(P₂S₅)이 출발 재료(starting materials)로서 사용되었다. 2g의 이들 분말이 다른 분위기에 있는 드라이 박스 내에서 70/30(Li₂S/P₂S₅)의 몰비로 청량되고(weighed), 그 후 45ml의 지르코니

아 밀링 포트에 투입되었다. 다음에, 4g의 탈수 헵탄을 청량하여 밀링 포트에 투입한 후 밀링 포트 내에 지르코니아 분쇄용 볼(직경: 10mm, 29개의 볼)을 추가로 투입하고 포트를 완전히 밀폐했다.

[0064] 다음에 밀링 포트를 유성형 볼밀에 설치한 후, 초기에 재료를 충분히 혼합하기 위해 저속(회전 속도: 60rpm)으로 몇 분 동안 밀링을 행하였다. 계속해서, 회전 속도는 서서히 증대되어 각각 370rpm에서 5시간, 9시간 및 15시간 동안 메커니컬 밀링을 행하였다. 건조한 후에, 클래스 분말을 얻었다.

[0065] [제2 실시예]

[0066] 원료 조성물의 양을 20g으로 변경하고, 탈수 헵탄의 양을 40g으로 변경하고, 500ml 지르코니아 밀링 포트를 사용하고, 지르코니아 분쇄용 볼(직경: 5mm, 600g)을 사용하는 것을 제외하고, 제1 실시예와 동일한 방식으로 클래스 분말을 얻었다.

[0067] [제1 비교예]

[0068] 탈수 헵탄을 첨가하지 않고, 370rpm에서의 메커니컬 밀링의 시간을 각각 20시간, 25시간, 30시간으로 변경하고, 밀링 포트의 표면에 고착된 미반응의 원료 조성물을 5시간마다 굽어내는 것 외에는, 제1 실시예와 동일한 방식으로 클래스 분말을 얻었다.

[0069] [평가 1]

[0070] (1) X선 회절 측정

[0071] 도 3은, 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말의 X선 회절의 측정 결과를 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 5시간 동안 메커니컬 밀링이 행해진 클래스 분말에서, 원료의 황화리튬(Li_2S)에 대한 피크가 관찰되었지만, 원료의 (Li_2S)에 대응하는 이 피크는 9시간 및 15시간 동안 메커니컬 밀링이 행해진 클래스 분말에서는 더 이상 관찰되지 않았고, 이로써 적절한 클래스화의 진행을 확인하였다. 유사하게, 제2 실시예에서 얻어진 클래스 분말에 대해서도 9시간에서 클래스화가 적절히 진행하고 있다는 것이 확인되었다.

[0072] 한편, 도 4는 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말의 X선 회절의 측정 결과를 도시한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 20시간 및 25시간 동안 메커니컬 밀링을 행한 클래스 분말에서, 원료의 (Li_2S)에 대응하는 피크가 관찰되었다. 이에 반해, 30시간 동안 메커니컬 밀링이 행해진 클래스 분말에서, 원료의 (Li_2S)에 대응하는 피크가 더 이상 관찰되지 않았고, 이로써 적절한 클래스화의 진행을 확인하였다.

[0073] 즉, 제1 비교예에서, 황화물계 클래스를 합성하기 위해 약 30시간 동안 메커니컬 밀링을 행할 필요가 있었지만, 제1 및 제2 실시예에서는 황화물계 클래스가 약 9시간 내에 합성될 수 있었다. 이러한 합성 시간의 단축은 고착 억제재(탈수 헵탄)의 첨가에 의해 밀링 포트의 표면에 미반응 원료의 고착을 억제한 결과라고 생각된다. 또한, 제1 비교예에서와 같이 5시간마다 미반응 원료를 제거하는 작업을 행하지 않아도 제1 및 제2 실시예에서는 원하는 황화물계 클래스를 합성할 수 있다. 또한, 메커니컬 밀링은 제1 실시예보다 10배의 스케일로 제2 실시예에서 행해졌지만, 이러한 경우에서도 원하는 황화물계 클래스를 단시간에 합성할 수 있다는 것이 확인되었다.

[0074] (2) DSC 측정

[0075] 도 5는 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말(15시간 동안 메커니컬 밀링을 행함)과, 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말(30시간 동안 메커니컬 밀링을 행함)에 대한 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)의 측정 결과를 도시한다. 도 5에 도시된 바와 같이, 제1 실시예에서는 제1 비교예보다 협폭의 피크를 나타냄으로써, 제1 실시예에서 더욱 균일한 조성을 갖는 황화물계 클래스가 합성된다는 것을 확인했다.

[0076] (3) 전기 전도성

[0077] 황화물계 클래스 세라믹 분말을 얻기 위해, 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말(15시간 동안 메커니컬 밀링을 행함)과 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말(30시간 동안 메커니컬 밀링을 행함)을 각각 Ar 분위기에서 2시간 동안 290°C의 조건에서 가열했다. 다음에, 얻어진 황화물계 클래스 세라믹 분말을 $5.1\text{t}/\text{cm}^2$ 의 압력에서 펠릿 형상으로 성형했다. 다음에, 얻어진 펠릿의 전기 전도성(Li 이온 전도성)을 교류 2단자법에 따라 측정했다. 그 결과, 제1 실시예에서 얻어진 클래스 분말을 사용한 펠릿의 전기 전도성[실온(25°C)]은 $1.7 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 이고, 제1 비교예에서 얻어진 클래스 분말을 사용한 펠릿의 전기 전도성[실온(25°C)]은 $1.5 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 이며, 이로써 2종

류의 펠릿은 동일한 정도의 전기 전도성을 갖고 있다는 것을 확인했다.

[0078] [제3 실시예]

황화리튬(Li₂S) 결정과 5황화인(P₂S₅)이 출발 재료로서 사용되었다. 2g의 이들 분말이 아르곤 분위기에 있는 드라이 박스 내에서 75/25(Li₂S/P₂S₅)의 몰비로 침량되고, 그 후 45ml의 지르코니아 밀링 포트에 투입되었다. 다음에, 4g의 탈수 헵탄(탈수 n-헵탄)을 침량하여 밀링 포트에 투입한 후 밀링 포트 내에 지르코니아 분쇄용 볼(직경: 10mm, 29개의 볼)을 추가로 투입하고 포트를 완전히 밀폐했다.

[0080] 다음에 밀링 포트를 유성형 볼밀에 설치한 후, 초기에 재료를 충분히 혼합하기 위해 저속(회전 속도: 60rpm)으로 몇 분 동안 밀링을 행하였다. 계속해서, 회전 속도는 서서히 증대되어 370rpm에서 9시간 동안 메커니컬 밀링을 행하였다. 건조한 후에, 글래스 분말을 얻었다.

[0081] [제4 실시예]

탈수 n-헵탄 대신에 탈수 n-데칸을 사용한 것 이외는, 제3 실시예와 동일한 방식으로 글래스 분말을 얻었다.

[0083] [제5 실시예]

탈수 헵탄 대신에 탈수 툴루엔을 사용한 것 이외는, 제3 실시예와 동일한 방식으로 글래스 분말을 얻었다.

[0085] [제6 실시예]

탈수 헵탄 대신에 탈수 크실렌을 사용한 것 이외는, 제3 실시예와 동일한 방식으로 글래스 분말을 얻었다.

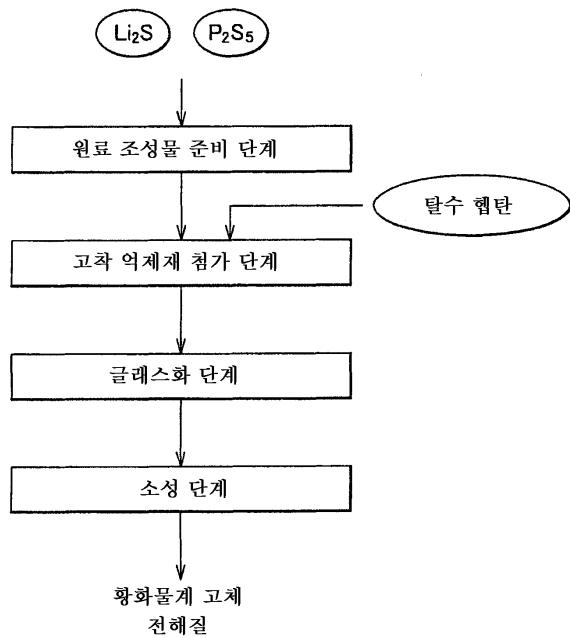
[0087] [평가 2]

[0088] 제3 내지 제6 실시예에서 얻어진 글래스 분말에 대해 상술한 방법과 동일한 방법으로 X선 회절 측정을 행하였다. 그 결과, 제3 내지 제6 실시예 각각에 황화물계 글래스가 합성되었다는 것을 확인했다. 다음에, 제3 내지 제6 실시예 각각에서 얻어진 글래스 분말을 5.1t/cm²의 압력에서 펠릿 형상으로 성형했다. 다음에, 얻어진 펠[실온(25°C)]릿의 전기 전도성(Li 이온 전도성)을 교류 2단자법에 따라 측정했다. 표 1 및 도 6은 측정 결과를 나타낸다. 또한, 표 1은, 제3 내지 제6 실시예 각각에서의 비양자성 액체의 SP값과 비양자성 액체에 함유된 수분량도 나타낸다.

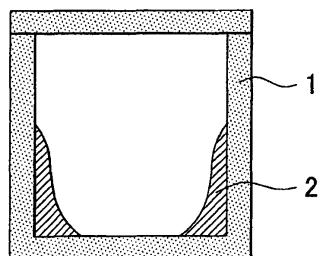
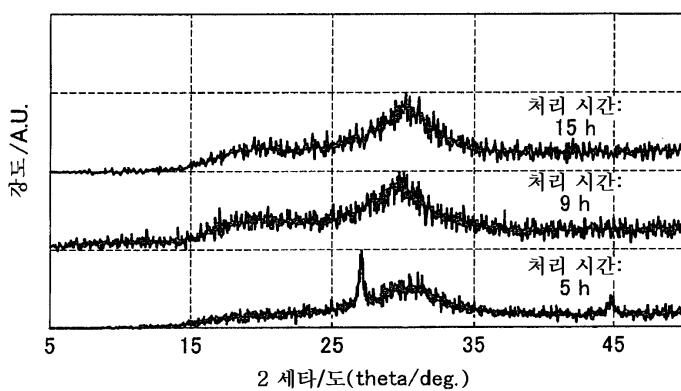
표 1

	비양자성 액체	사슬형/환상	SP값(MJ/cm ³)	수분량(ppm)	Li 이온 전도성(S/cm)
제3 실시예	n-헵탄	사슬형(직쇄상)	14.4	34	6.4×10^{-4}
제4 실시예	n-데칸	사슬형(직쇄상)	15.6	28	5.8×10^{-4}
제5 실시예	툴루엔	환상	18.2	30	4.0×10^{-4}
제6 실시예	크실렌	환상	18.0	35	4.3×10^{-4}

[0090] 표 1 및 도 6에 도시된 바와 같이, 제3 내지 제6 실시예 각각에서 얻어진 글래스 분말이 10⁻⁴S/cm 이상의 Li 이온 전도성을 갖는다는 것을 확인했다. 제3 및 제4 실시예 각각에서 얻어진 글래스 분말은 제5 및 제6 실시예 각각에서 얻어진 글래스 분말보다 높은 Li 이온 전도성을 갖는다. 이는 보다 작은 SP값을 갖는 비양자성 액체, 즉 낮은 극성을 갖는 비양자성 액체가 제3 및 제4 실시예의 각각에 사용되어, 비양자성 액체와 황화물계 고체 전해질(미반응 원료 조성물을 포함) 사이의 반응이 더욱 효과적으로 억제되었고, 황화물계 고체 전해질의 열화가 더욱 효과적으로 억제됨으로써, Li 이온 전도성이 제3 및 제4 실시예 각각에서 항상되었기 때문이라고 생각된다.

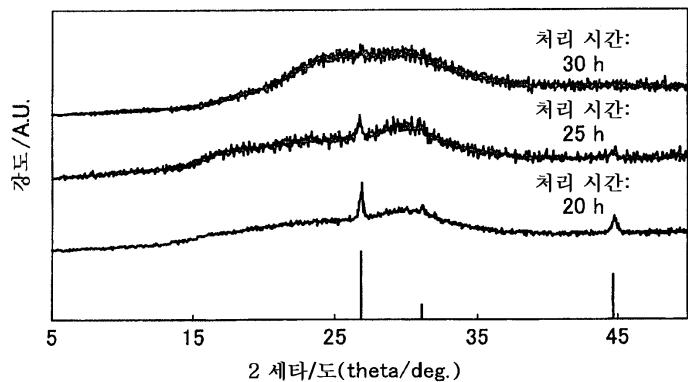
도면**도면1****도면2**

관련 기술

**도면3**

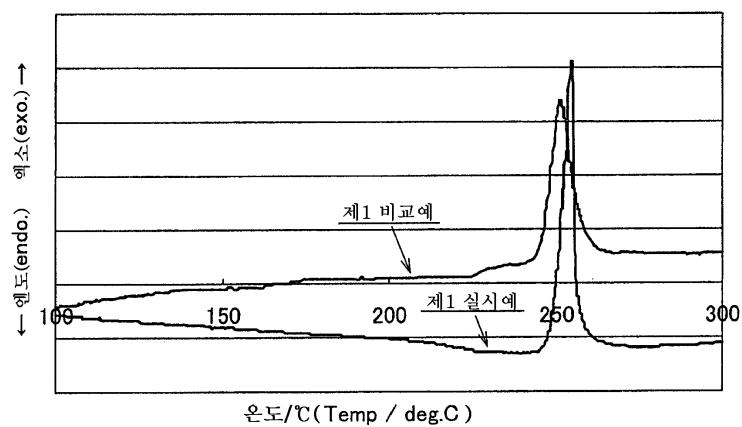
도면4

비교예



도면5

제1 실시예 : 습식 MM, 15 h
제1 비교예 : 건식 MM, 30 h



도면6

