(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0174193
(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C01G 25/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01G 25/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0079265
(22) 출원일자 2023년06월20일
심사청구일자 2023년06월20일
(30) 우선권주장
1020220074829 2022년06월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
정윤석
서울특별시 강남구 삼성로 150, 208동 109호(대치동, 한보미도맨션)
곽히람
서울특별시 마포구 성암로5안길 5, 201호(성산동, 성산동다세대주택)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

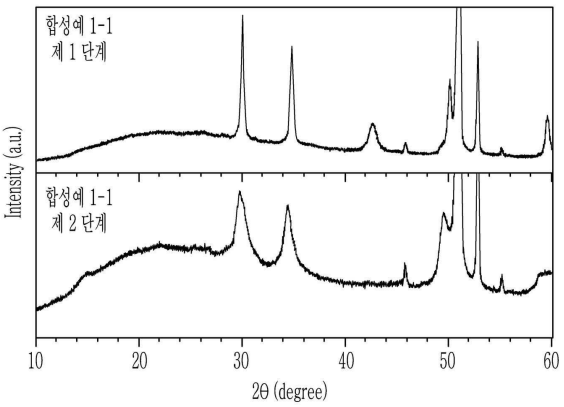
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 할라이드계 나노 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 고체 전해질, 및 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 할라이드계 나노 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 고체 전해질, 및 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공하며, 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2300/008 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
서동화
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김재승
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체:

[화학식 1A]

M^1O_c-$Li_aM^2X_b$

(상기 화학식 1A에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[화학식 1B]

LiX-$Li_aM^2X_b$

(상기 화학식 1B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[화학식 1C]

M^1O_c-LiX-$Li_aM^2X_b$

(상기 화학식 1C에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 3

제1항에서,

상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Cl_{b-d}I_d$이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 4

제1항에서,

상기 화학식 1A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X_b$를 포함하고, 상기 화학식 1B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 94 부피%를 포함하고, 상기 화학식 1C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 65 내지 94 부피%를 포함하는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 5

제1항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장(in situ growth)된 화합물이며, 100 nm이하의 결정 크기를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 6

제1항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2X_b$) 내에 그물 형태로 형성된, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 7

제1항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 8

제1항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 9

제1항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^6Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 10

하기 화학식 2A 내지 2C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체:

[화학식 2A]

M^1O_c-$Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

(상기 화학식 2A에서, M^1 및 M^2는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에

있을 수 있다.)

[화학식 2B]

$LiX\text{-}Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

(상기 화학식 2B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[화학식 2C]

$M^1O_c\text{-}LiX\text{-}Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

(상기 화학식 2C에서, M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

청구항 11

제10항에서,

상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$는 $Li_aM^2Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Li_aM^2Cl_{b-d}I_d$이고, 이고 a 및 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 12

제10항에서,

상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$에서, M^2의 일부는 M^3으로 치환되어 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX^1_{b-d}X^2_d$로 표현되고, M^2, X^1, X^2, a, b 및 d는 화학식 2A 내지 2C와 동일하고, M^3는 M^1과 동일하거나 상이할 수 있으며, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고 e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 13

제10항에서,

상기 화학식 2A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$를 포함하고, 상기 화학식 2B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 94 부피%를 포함하고, 상기 화학식 2C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 65 내지 94 부피%를 포함하는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 14

제10항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장된 화합물이며, 100 nm 이하

의 결정 크기를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 15

제10항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$) 내에 그물 형태로 형성하는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 16

제10항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 17

제10항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 18

제10항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^{6}Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 19

하기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체:

[화학식 3A]

M^1O_c-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

(상기 화학식 3A에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[화학식 3B]

LiX-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

(상기 화학식 3B에서, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[화학식 3C]

M^1O_c-LiX-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

(상기 화학식 3C에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

청구항 20

제19항에서,

상기 화학식 3A 내지 3C의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.1 내지 4의 범위에 있는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 21

제19항에서,

상기 화학식 3A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$를 포함하고, 상기 화학식 3B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 94 부피%를 포함하고, 상기 화학식 3C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 65 내지 94 부피%를 포함하는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 22

제19항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장된 화합물이며, 100 nm 이하의 결정 크기를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 23

제19항에서,

상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$) 내에 그물 형태로 형성하는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 24

제19항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 25

제19항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가지는, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 26

제19항에서,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^{6}Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity)

비율은 0.7 내지 0.8인, 리튬 할라이드계 나노 복합체.

청구항 27

리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고,

상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시키는 공정

을 포함하는 제1항 내지 제9항중 어느 하나의 항에 따른 상기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법.

청구항 28

리튬-함유 산화제; 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제2 할로겐화물; 및 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하거나;

리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1)-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물, 리튬-함유 제2 할로겐화물, 제2 금속(M^2)-함유 제1 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 제2 할로겐화물을 고상 반응시켜 제10항 내지 제18항중 어느 하나의 항에 따른 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법.

청구항 29

리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물 및 리튬 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하거나; 또는

리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하고,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체와 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 제19항 내지 제26항중 어느 하나의 항에 따른 상기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법.

청구항 30

리튬의 가역적인 삽입/탈리가 가능한 복합 금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 쉘;을 포함하고,

상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 제1항 내지 제25항중 어느 하나의 항에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 31

제1항 내지 제26항중 어느 하나의 항에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고체 전해질.

청구항 32

제1항 내지 제26항중 어느 하나의 항에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 양극용 고체 전해질; 및

상기 양극용 고체 전해질 상에 형성되고, 황화물계 고체 전해질을 포함하는 음극용 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지용 이중층 고체 전해질.

청구항 33

양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 제31항에 따른 고체 전해질;을 포함하는 전고체 전지.

청구항 34

양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 제32항에 따른 이중층 고체 전해질;을 포함하고, 상기 이중층 고체 전해질의 양극용 고체 전해질 상에는 양극이 위치하고, 음극용 고체 전해질 상에는 음극이 위치하는 것인 전고체 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 리튬 할라이드계 나노 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고체 전해질, 및 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 리튬 이온 전지는 소형의 모바일 기기 전원에서 중대형의 순수 전기 자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)와 같은 전기자동차와 에너지 저장 장치(ESS)의 전원으로 확대되고 있다. 특히 친환경 자동차인 전기자동차에 대한 관심은 매우 높아지고 있으며, 전 세계 주요 자동차 업체들은 친환경을 모토로 전기자동차를 차세대 성장 기술로 인지하여 기술 개발에 박차를 가하고 있다. 중대형 리튬 이온 전지의 경우 소형과는 달리 온도 또는 충격과 같은 작동환경이 가혹할 뿐만 아니라 많은 전지를 포함하기 때문에 안전성 확보가 필수적이다. 이에 따라 리튬 이온 전지를 요구하는 산업 분야가 대형전지로 그 응용범위가 확대되면서 리튬 이온 전지의 안전성 문제에 대한 관심 또한 크게 증가하고 있다.

[0003] 기존 리튬 이온 전지의 경우 유기계 액체전해질을 사용하기 때문에 낮은 열적 안정성, 발화성, 누액 등의 문제를 보유하고 있다. 실제로도 이를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 보고되고 있어 이러한 문제점을 해소하는 것이 시급한 상황이다. 이에 따라 해결책으로서 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지가 그 대안으로 떠오르고 있다.

[0004] 이러한 전고체 전지의 성능 발현을 위해서는 그 기반이 되는 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 접촉 특성이 우수해야 한다. 이에 따라 황화물계 고체 전해질은 전기화학적으로 우수하지만 딱딱한 기계적 물성을 갖는 산화물계 고체 전해질 보다 나은 연성(ductile) 특성을 가져 입자 특성에 의하여 저온 압착(cold pressing)만으로도 고체 전해질 및 활물질의 입자 간 긴밀한 접촉을 유도할 수 있어 리튬 이온전도도가 우수한 전고체 전지를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0005] 하지만 황화물계 고체 전해질들은 높은 이온전도도와 무른 기계적 특성으로 인해 단순 냉각 압착만으로 제작할 수 있으나, 낮은 전기화학적 안정성과 산화물계 고체 전해질에 비해 대기 안정성이 떨어지는 문제점을 가지고 있어 전고체 전지의 제조공정에서 큰 어려움이 있다. 또한 제조 공정에서 H_2S 가스 발생으로 인한 위험요소가 내재하고 있다. 상기한 바와 같은 문제를 해결하기 위해서 할라이드계 고체 전해질에 대하여 다양한 연구가 진행되었다.

[0006] 일 예로 황화물계 고체 전해질의 문제점인 대기 안정성을 향상시킨 Li_3YCl_6 및 Li_3YBr_6를 이용한 연구들이 진행되었으나, 중심원소 물질이 희토류 계열의 물질로서 독성 또는 가격면에서 여전히 전고체 전지의 제조공정 과정에서 문제점이 있었다. 또한 황화물 고체 전해질과 동시에 전고체 전지에 적용되었을 때 고전압에서 황화물과 할라이드계 고체 전해질 사이의 부반응이 발생하는 문제점도 있다.

[0007] 이 밖에도 할라이드계 고체 전해질의 경쟁력을 위해서는 이온전도도를 황화물계 소재 수준까지 향상시키기 위해 중심금속 또는 음이온 치환 등의 방법을 연구하고 있으나, 이온전도도를 개선하는데 여전히 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1586536호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 일 구현예는 이온 전도성 및 전기화학적 산화 안정성이 우수한 리튬 이차 전지의 고체 전해질을 제공할 수 있는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제공한다.

[0010] 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0011] 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0012] 또 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다.

[0013] 또 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지용 이중층 고체 전해질을 제공한다.

[0014] 또 다른 구현예는 상기 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0015] 또 다른 구현예는 상기 이중층 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0016] 일 구현예는 하기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노 사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제공한다.

[0017] [화학식 1A]

[0018] M^1O_c-$Li_aM^2X_b$

[0019] (상기 화학식 1A에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0020] [화학식 1B]

[0021] LiX-$Li_aM^2X_b$

[0022] (상기 화학식 1B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0023] [화학식 1C]

[0024] M^1O_c-LiX-$Li_aM^2X_b$

[0025] (상기 화학식 1C에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적

으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0026] 상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0027] 상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Cl_{b-d}I_d$이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0028] 상기 화학식 1A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X_b$를 포함할 수 있고, 상기 화학식 1B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 상기 화학식 1C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장(in situ growth)된 화합물이며, 100 nm이하의 결정 크기를 가질 수 있다.

[0030] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2X_b$) 내에 그물 형태로 형성될 수 있다.

[0031] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm일 수 있다.

[0032] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가질 수 있다.

[0033] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^6Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8일 수 있다.

[0034] 다른 구현예는 하기 화학식 2A 내지 2C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제공한다.

[0035] [화학식 2A]

[0036] M^1O_c-$Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0037] (상기 화학식 2A에서, M^1 및 M^2는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0038] [화학식 2B]

[0039] LiX-$Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0040] (상기 화학식 2B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0041] [화학식 2C]

[0042] M^1O_c-LiX-$Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0043] (상기 화학식 2C에서, M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0044] 상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$는 $Li_aM^2Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Li_aM^2Cl_{b-d}I_d$ 이고 a 및 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0045] 상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$에서, M^2의 일부는 M^3으로 치환되어 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX^1_{b-d}X^2_d$로 표현될 수 있고, M^2, X^1, X^2, a, b 및 d는 화학식 2A 내지 2C와 동일하고, M^3는 M^1과 동일하거나 상이할 수 있으며, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고 e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.

[0046] 상기 화학식 2A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$를 포함할 수 있고, 상기 화학식 2B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 상기 화학식 2C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장된 화합물이며, 100 nm 이하의 결정 크기를 가질 수 있다.

[0048] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$) 내에 그물 형태로 형성될 수 있다.

[0049] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm일 수 있다.

[0050] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가질 수 있다.

[0051] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^{6}Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8일 수 있다.

[0052] 다른 구현예는 하기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제공한다.

[0053] [화학식 3A]

[0054] M^1O_c-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0055] (상기 화학식 3A에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, a, b 및 c

는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0056] [화학식 3B]

[0057] $LiX\text{-}Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0058] (상기 화학식 3B에서, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0059] [화학식 3C]

[0060] $M^1O_c\text{-}LiX\text{-}Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0061] (상기 화학식 3C에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0062] 상기 화학식 3A 내지 3C의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0063] 상기 화학식 3A 내지 3C의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$에서, X_b는 $Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Cl_{b-d}I_d$이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0064] 상기 화학식 3A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$를 포함할 수 있고, 상기 화학식 3B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 상기 화학식 3C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있다.

[0065] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 인시츄 성장된 화합물이며, 100 nm 이하의 결정 크기를 가질 수 있다.

[0066] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$) 내에 그물 형태로 형성될 수 있다.

[0067] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm일 수 있다.

[0068] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가질 수 있다.

[0069] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^{6}Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8일 수 있다.

[0070] 또 다른 구현예는 리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고,

[0071] 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시키는 공정

[0072] 을 포함하는 상기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0073] 또 다른 구현예는 리튬-함유 산화제; 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제2 할로겐화물; 및 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하거나;

[0074] 리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1)-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물, 리튬-함유 제2 할로겐화물, 제2 금속(M^2)-함유 제1 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 제2 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0075] 또 다른 구현예는 리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물 및 선택적으로 리튬 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하거나; 또는

[0076] 리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하고,

[0077] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체, 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물 및 선택적으로 리튬 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0078] 상기 리튬-함유 산화제는 전술한 바와 같다.

[0079] 다른 구현예는 리튬의 가역적인 삽입/탈리가 가능한 복합 금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 존재하고 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 쉘;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0080] 또 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다.

[0081] 또 다른 구현예는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 양극용 고체 전해질; 및 상기 양극용 고체 전해질 상에 형성되고, 황화물계 고체 전해질을 포함하는 음극용 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지용 이중층 고체 전해질을 제공한다.

[0082] 또 다른 구현예는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 상기 고체 전해질;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0083] 또 다른 구현예는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 상기 이중층 고체 전해질;을 포함하고, 상기 이중층 고체 전해질의 양극용 고체 전해질 상에는 양극이 위치하고, 음극용 고체 전해질 상에는 음극이 위치하는 것인 전고체 전지를 제공한다.

[0084] 또 다른 구현예는 상기 전고체 전지를 포함하는 장치를 제공하며, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 또는 에너지 저장 장치일 수 있다.

[0085] 또 다른 구현예는 상기 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스를 제공하며, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장장치일 수 있다.

발명의 효과

[0086] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재함으로써 대기 안정성이 우수하며, 계면 전도현상의 활성화로 이온전도도를 향상시킬

수 있으며 황화물계 고체 전해질과의 계면 안정성과 고전위 사이클 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있는 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 단면도이다.

도 2와 도 3은 각각 합성예 1-1 및 1-2에서 각 단계(제1단계 및 제2 단계)에서 제조된 생성물의 X-ray 회절(XRD, X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 비교합성예 1에서 제조된 리튬 할라이드계 복합체 및 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 합성예 3-1 및 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 비교합성예 1에서 제조된 리튬 할라이드계 복합체와 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스 측정결과를 보인 그래프이다.

도 7은 합성예 3-1 및 합성예 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스 측정결과를 보인 그래프이다.

도 8은 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체(ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$)와 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체(Li_2ZrCl_6)에 대한 순환 전압전류법(cyclic voltammetry) 평가 결과를 보인 그래프이다.

도 9는 비교예 1A 및 실시예 2-3A에 따른 전고체 전지의 30 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이다.

도 10은 비교예 1A 및 실시예 2-3A에 따른 전고체 전지의 60 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이다.

도 11은 실시예 2-3B에 따른 전고체 전지의 60 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0088] 이하, 구현예에 대하여 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 실제 적용되는 구조는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0089] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0090] 도면에서 본 구현예를 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성 요소에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하였다.

[0091] 이하에서 "하부" 및 "상부" 용어는 설명의 편의를 위한 것일 뿐 위치 관계를 한정하는 것은 아니다.

[0092] 이하에서, 별도의 정의가 없는 한, '금속'은 금속(metal)과 반금속(semimetal)을 포함한다.

[0093] 이하 일 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체를 설명한다.

[0094] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 리튬 이온 전지는 발화성이 있는 유기계 액전해질을 사용함으로 인해 잦은 화재 사건들로 인해 안정성 문제를 가진다. 이에 따라 발화성이 없는 무기계 고체 전해질인 할라이드계 고체 전해질로 대체하여 안정성 문제를 해결하고, 동시에 이온전도도를 높이기 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0095] 이에 기존 할라이드계 고체 전해질이 가진 낮은 이온전도도와 큰 계면 저항을 개선하기 위해 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 나노 복합체를 형성함으로써 대기 안정성이 우수하며, 계면 전도현상의 활성화로 이온 전도성을 향상시킨 동시에 황화물계 고체 전해질과의 계면 안정성과 고전위 사이클 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0096] 일 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 하기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 나노 복합체를 포함한다.

[0097] [화학식 1A]

[0098] M^1O_c-$Li_aM^2X_b$

[0099] (상기 화학식 1A에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0100] [화학식 1B]

[0101] LiX-$Li_aM^2X_b$

[0102] (상기 화학식 1B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0103] [화학식 1C]

[0104] M^1O_c-LiX-$Li_aM^2X_b$

[0105] (상기 화학식 1C에서, M^1 및 M^2는 서로 상이하고, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있다.)

[0106] 상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0107] 상기 화학식 1A 내지 1C의 $Li_aM^2X_b$에서, X_b는 $Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Cl_{b-d}I_d$이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1A 내지 1C에서, M^1은 Mg, Zr, Si, Sn, Al, 또는 Y이고, M^2은 Zr, Y 또는 Mg이고, X는 Cl이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수일 수 있다. 예를 들어 상기 화학식 1A로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 구체적인 예로는 Al_2O_3-Li_2ZrCl_6, Y_2O_3-Li_2ZrCl_6, ZrO_2-Li_3YCl_6, SiO_2-Li_2ZrCl_6, 및 SnO_2-Li_2ZrCl_6에서 선택된 1종 이상일 수 있고 예를 들어 상기 화학식 1B로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 구체적인 예로는 LiF-Li_2ZrCl_6 또는 LiCl-Li_2ZrCl_6일 수 있고, 예를 들어 상기 화학식 1C로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 구체적인 예로는 LiCl-Al_2O_3-Li_2ZrCl_6, LiCl-SiO_2-Li_2ZrCl_6 및 LiCl-SnO_2-Li_2ZrCl_6에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0109] 상기 화학식 1A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X_b$를 포함할 수 있고, 예를 들어 6 내지 9 부피%의 M^1O_c 및 91 내지 94 부피%의 $Li_aM^2X_b$를 포함할 수 있고, 예를 들어 7 내지 8 부피%의 M^1O_c 및 92 내지 93 부피%의 $Li_aM^2X_b$를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상 또는 7 부피% 이상 그리고 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하, 15 부피% 이하, 14 부피% 이하, 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 10 부피% 이하, 9 부피% 이하, 8 부피% 이하 또는 7 부피% 이하

로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X_b$는 80 부피% 이상, 81 부피% 이상, 82 부피% 이상, 83 부피% 이상, 84 부피% 이상, 85 부피% 이상, 86 부피% 이상, 87 부피% 이상, 88 부피% 이상, 89 부피% 이상, 90 부피% 이상 또는 91 부피% 이상 그리고 99 부피% 이하, 98 부피% 이하, 97 부피% 이하, 96 부피% 이하, 95 부피% 이하, 94 부피% 이하 또는 93 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0110] 상기 화학식 1B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 LiX 7 내지 9 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 91 내지 93 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 LiX는 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 또는 8 부피% 이상 그리고 34 부피% 이하, 33 부피% 이하, 32 부피% 이하, 31 부피% 이하, 30 부피% 이하, 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하, 25 부피% 이하, 24 부피% 이하, 23 부피% 이하, 22 부피% 이하, 21 부피% 이하, 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하 또는 15 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X_b$는 66 부피% 이상, 67 부피% 이상, 68 부피% 이상, 69 부피% 이상, 70 부피% 이상, 71 부피% 이상, 72 부피% 이상, 73 부피% 이상, 74 부피% 이상, 75 부피% 이상, 76 부피% 이상, 77 부피% 이상, 78 부피% 이상, 79 부피% 이상, 80 부피% 이상, 85 부피% 이상 또는 90 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 또는 92 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0111] 상기 화학식 1C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X_b$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 2 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 M^1O_c 5 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 8 내지 12 부피%, LiX 21 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X_b$ 66 내지 68 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상 또는 8 부피% 이상 그리고 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 또는 10 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 LiX는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 8 부피% 이상, 9 부피% 이상, 10 부피% 이상, 15 부피% 이상, 또는 20 부피% 이상 그리고 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하 또는 25 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X_b$는 65 부피% 이상 또는 66 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 92 부피% 이하, 91 부피% 이하, 90 부피% 이하, 85 부피% 이하, 80 부피% 이하, 75 부피% 이하, 또는 70 부피% 이하 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0112] 다른 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 하기 화학식 2A 내지 2C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 나노 복합체를 포함한다.

[0113] [화학식 2A]

[0114] M^1O_c-$Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0115] (상기 화학식 2A에서, M^1 및 M^2는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0116] [화학식 2B]

[0117] $LiX\text{-}Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0118] (상기 화학식 2B에서, M^2는 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0119] [화학식 2C]

[0120] $M^1O_c\text{-}LiX\text{-}Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$

[0121] (상기 화학식 2C에서, M^1 및 M^2는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.)

[0122] 상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$는 $Li_aM^2Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Li_aM^2Cl_{b-d}I_d$이고 a 및 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0123] 상기 화학식 2A 내지 2C의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$에서, M^2의 일부는 M^3으로 치환되어 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX^1_{b-d}X^2_d$로 표현될 수 있고, M^2, X^1, X^2, a, b 및 d는 화학식 2A 내지 2C와 동일하고, M^3는 M^1과 동일하거나 상이할 수 있으며, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고 e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.

[0124] 상기 화학식 2A 내지 2C에서, M^1은 Zr, Mg, Al, 또는 Y이고, M^2은 Zr, Mg, Y 또는 In이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있을 수 있다. 예를 들어 상기 화학식 2A 내지 2C로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 구체적인 예로는 $ZrO_2\text{-}Li_2ZrCl_5F$, $ZrO_2\text{-}Li_2ZrCl_{4.5}F_{1.5}$, $ZrO_2\text{-}Li_2ZrCl_4F_2$, $ZrO_2\text{-}LiF\text{-}Li_2ZrCl_5F$, $Al_2O_3\text{-}Li_2ZrCl_5F$ 등이 있다.

[0125] 상기 화학식 2A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$를 포함할 수 있고, 예를 들어 6 내지 9 부피%의 M^1O_c 및 91 내지 94 부피%의 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$를 포함할 수 있고, 예를 들어 7 내지 8 부피%의 M^1O_c 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 92 내지 93 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상 또는 7 부피% 이상 그리고 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하, 15 부피% 이하, 14 부피% 이하, 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 10 부피% 이하, 9 부피% 이하, 8 부피% 이하 또는 7 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$는 80 부피% 이상, 81 부피% 이상, 82 부피% 이상, 83 부피% 이상, 84 부피% 이상, 85 부피% 이상, 86 부피% 이상, 87 부피% 이상, 88 부피% 이상, 89 부피% 이상, 90 부피% 이상 또는 91 부피% 이상 그리고 99 부피% 이하, 98 부피% 이하, 97 부피% 이하, 96 부피% 이하, 95 부피% 이하, 94 부피% 이하 또는 93 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온 전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0126] 상기 화학식 2B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 LiX 7 내지 9 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 91 내지 93 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들

어, 상기 LiX는 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 또는 8 부피% 이상 그리고 34 부피% 이하, 33 부피% 이하, 32 부피% 이하, 31 부피% 이하, 30 부피% 이하, 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하, 25 부피% 이하, 24 부피% 이하, 23 부피% 이하, 22 부피% 이하, 21 부피% 이하, 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하 또는 15 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 는 66 부피% 이상, 67 부피% 이상, 68 부피% 이상, 69 부피% 이상, 70 부피% 이상, 71 부피% 이상, 72 부피% 이상, 73 부피% 이상, 74 부피% 이상, 75 부피% 이상, 76 부피% 이상, 77 부피% 이상, 78 부피% 이상, 79 부피% 이상, 80 부피% 이상, 85 부피% 이상 또는 90 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 또는 92 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0127] 상기 화학식 2C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 2 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 M^1O_c 5 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 8 내지 12 부피%, LiX 21 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 66 내지 68 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상 또는 8 부피% 이상 그리고 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 또는 10 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 LiX는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 8 부피% 이상, 9 부피% 이상, 10 부피% 이상, 15 부피% 이상, 또는 20 부피% 이상 그리고 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하 또는 25 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$는 65 부피% 이상 또는 66 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 92 부피% 이하, 91 부피% 이하, 90 부피% 이하, 85 부피% 이하, 80 부피% 이하, 75 부피% 이하, 또는 70 부피% 이하 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0128] 또 다른 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 하기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되고, M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물이 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$의 할라이드 화합물 내에 분산되어 존재하는 나노 복합체를 포함한다.

[0129] [화학식 3A]

[0130] M^1O_c-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0131] (상기 화학식 3A에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0132] [화학식 3B]

[0133] LiX-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0134] (상기 화학식 3B에서, M^2 및 M^3는 서로 상이하고, Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a 및 b는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0135] [화학식 3C]

[0136] M^1O_c-LiX-$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$

[0137] (상기 화학식 3C에서, M^1, M^2, 및 M^3는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Zn, Cd, Cu, Sc, Y, B, Al, Ga, In, Ln (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Si, Ge, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni에서 선택된 1종 이상이고, X는 Cl, Br, F 또는 I이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 범위에 있고, e는 0.01 내지 0.9의 범위에 있을 수 있다.)

[0138] 상기 화학식 3A 내지 3C의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$에서, X_b는 $X^1_{b-d}X^2_d$이고 X^1 및 X^2는 서로 상이하며, 각각 독립적으로 Cl, Br, F 또는 I이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.1 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0139] 상기 화학식 3A 내지 3C의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$에서, X_b는 $Cl_{b-d}F_d$ 또는 $Cl_{b-d}I_d$이고 b는 0.01 내지 10의 범위에 있고, d는 0.01 내지 4의 범위에 있을 수 있다.

[0140] 상기 화학식 3A 내지 3C에서, M^1은 Zr, Mg, Al, 또는 Y이고, M^2은 Zr 또는 Mg이고, M^3는 Fe 또는 Y이고, X는 Cl이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0.01 내지 10의 정수일 수 있다. 예를 들어 상기 화학식 3A 내지 3C로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 구체적인 예로는 ZrO_2-$Li_2Zr_{0.9}Fe_{0.1}Cl_6$, ZrO_2-$Li_2Zr_{0.75}Y_{0.25}Cl_6$ 등일 수 있다.

[0141] 상기 화학식 3A에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 1 내지 20 부피%의 M^1O_c 및 80 내지 99 부피%의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$를 포함할 수 있고, 예를 들어 6 내지 9 부피%의 M^1O_c 및 91 내지 94 부피%의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$를 포함할 수 있고, 예를 들어 7 내지 8 부피%의 M^1O_c 및 92 내지 93 부피%의 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상 또는 7 부피% 이상 그리고 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하, 15 부피% 이하, 14 부피% 이하, 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 10 부피% 이하, 9 부피% 이하, 8 부피% 이하 또는 7 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$는 80 부피% 이상, 81 부피% 이상, 82 부피% 이상, 83 부피% 이상, 84 부피% 이상, 85 부피% 이상, 86 부피% 이상, 87 부피% 이상, 88 부피% 이상, 89 부피% 이상, 90 부피% 이상 또는 91 부피% 이상 그리고 99 부피% 이하, 98 부피% 이하, 97 부피% 이하, 96 부피% 이하, 95 부피% 이하, 94 부피% 이하 또는 93 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0142] 상기 화학식 3B에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 LiX 6 내지 34 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 LiX 7 내지 9 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 91 내지 93 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 LiX는 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 또는 8 부피% 이상 그리고 34 부피% 이하, 33 부피% 이하, 32 부피% 이하, 31 부피% 이하, 30 부피% 이하, 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하, 25 부피% 이하, 24 부피% 이하, 23 부피% 이하, 22 부피% 이하, 21 부피% 이하, 20 부피% 이하, 19 부피% 이하, 18 부피% 이하, 17 부피% 이하, 16 부피% 이하 또는 15 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$는 66 부피% 이상, 67 부피% 이상, 68 부피% 이상, 69 부피% 이상, 70 부피% 이상, 71 부피% 이상, 72 부피% 이상, 73 부피% 이상, 74 부피% 이상, 75 부피% 이상, 76 부피% 이상, 77 부피% 이상, 78 부피% 이상, 79 부피% 이상, 80 부피% 이상, 85 부피% 이상 또는 90 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 또는 92 부피% 이하, 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0143] 상기 화학식 3C에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c 1 내지 13 부피%, LiX 1 내지 29 부피% 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 65 내지 94 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 2 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 M^1O_c 5 내지 12 부피%, LiX 2 내지 25 부피%, 및

$Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 93 부피%를 포함할 수 있고, 예를 들어 M^1O_c 8 내지 12 부피%, LiX 21 내지 25 부피%, 및 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$ 66 내지 68 부피%를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 M^1O_c는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상 또는 8 부피% 이상 그리고 13 부피% 이하, 12 부피% 이하, 11 부피% 이하, 또는 10 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 LiX는 1 부피% 이상, 2 부피% 이상, 3 부피% 이상, 4 부피% 이상, 5 부피% 이상, 6 부피% 이상, 7 부피% 이상, 8 부피% 이상, 9 부피% 이상, 10 부피% 이상, 15 부피% 이상, 또는 20 부피% 이상 그리고 29 부피% 이하, 28 부피% 이하, 27 부피% 이하, 26 부피% 이하 또는 25 부피% 이하로 포함될 수 있고, 상기 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$는 65 부피% 이상 또는 66 부피% 이상 그리고 94 부피% 이하, 93 부피% 이하, 92 부피% 이하, 91 부피% 이하, 90 부피% 이하, 85 부피% 이하, 80 부피% 이하, 75 부피% 이하, 또는 70 부피% 이하 또는 이들의 조합의 범위로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 충분한 계면 이온전도 상을 제공할 수 있고 개선된 이온전도성을 확보할 수 있다.

[0144] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물과 할라이드 화합물($Li_aM^2X_b$, $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 또는 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$)을 포함하는 복합체이다. 상기 나노사이즈는 수 나노미터 내지 수백 나노미터 크기를 의미하며 구체적으로 0.1 nm 이상 100 nm 이하, 예컨대 50 nm 이하, 40 nm 이하, 30 nm 이하, 20 nm 이하 또는 10 nm 이하의 크기를 가지는 것을 의미한다. 상기에서 크기는 입자 형태인 경우 지름을 의미하고 부정형인 경우 가장 긴 길이를 의미한다. 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물의 입자 크기는 투과전자현미경(TEM) 분석 결과로 얻을 수 있다.

[0145] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물의 결정의 경계면(grain boundary)에 위치할 수 있다.

[0146] 상기 M^1O_c, LiX 또는 이들의 조합에서 선택되는 나노사이즈의 화합물은 나노 복합체 형성시 결정성 입자로 인시츄 성장(in situ growth)될 수 있다. 이러한 나노사이즈의 화합물은 할라이드 화합물($Li_aM^2X_b$, $Li_aM^2X^1_{b-d}X^2_d$ 또는 $Li_aM^2_{1-e}M^3_eX_b$) 내에 그물 형태로 형성될 수 있다.

[0147] 상기 나노사이즈의 화합물을 일정 크기 이하로 입자 성장시켜 입자의 응집 현상이 발생하지 않도록 하고 할라이드 화합물내에서의 분산성을 우수하게 유지할 수 있다. 일 구현예에서 상기 나노사이즈 화합물은 ZrO_2일 수 있으며, 평균 결정 크기가 5 내지 10 nm일 수 있다.

[0148] 상기 나노사이즈의 화합물(예컨대, ZrO_2)은 나노 복합체의 원료 물질의 기계적 밀링에 의해 인시츄 성장될 수 있으며, 상기 활성 계면이온전도를 증가시켜 나노 복합체의 이온전도도를 개선시킬 수 있고, 응집현상이 발생하지 않아 분산성 및 균일성이 우수한 이점이 있다. 이로 인해 상기 황화물계 고체 전해질과 할라이드계 고체 전해질간의 계면 안정성 및 사이클 안정성을 증대시킬 수 있다.

[0149] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체의 나노사이즈의 화합물 및 할라이드 화합물은 고체 전해질 계면에 공간 전하층(space charge layer) 현상을 발생시켜 고이온 전도성을 제공할 수 있다. 또한 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 할라이드계 고체 전해질과 황화물계 고체 전해질의 직접적 접촉을 막아줄 수 있어 고온 고전압 환경의 계면에서 발생하는 부반응을 억제할 수 있고, 나아가 고전위에서 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0150] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 30 ℃에서 이온전도도가 0.1 내지 5 mS/cm, 바람직하게는 0.7 내지 3 mS/cm, 예를 들어 1.17 내지 2 mS/cm, 또는 1.28 내지 1.33 mS/cm일 수 있다.

[0151] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 X선 회절 분석(XRD)을 통해 결정상을 나타내며, 유리-세라믹(glass-ceramic) 결정구조를 가질 수 있다. 상기 유리-세라믹 결정구조는 X-선 회절 패턴이 육방조밀형(hcp) 삼방정계 Li_2ZrCl_6(공간군: $P\bar{3}m1$)의 X-선 회절 결과와 일치하며, 폭이 넓은 피크에 기인한 낮은 결정성 및 구조 왜곡의 가능성이 있음을 보여주고 있다. 특히 리튬 할라이드 및 금속 산화물의 부피비율이 증가할 때 육방조밀형(hcp) 삼방정계 Li_2ZrCl_6(공간군: $P\bar{3}m1$)의 X-선 회절 패턴이 감소하고 리튬 할라이드계 X-선 회절 패턴이 나타날 수 있다.

[0152] 또한 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체는 ^{6}Li MAS NMR 분석 결과에서 0.4 내지 0.6 ppm 범위 및 -0.2 내지 0.2 ppm 범위에서 각각 제1 유효피크 및 제2 유효피크를 나타내고, 상기 제1 유효피크/제2 유효피크의 세기(intensity) 비율은 0.7 내지 0.8일 수 있다. 특히 상기 제1 유효피크는 계면 리튬이온 전도 현상이 발생하였음을 의미한다.

[0153] 이하에서는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법을 설명한다.

[0154] 상기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체는 M^1 및 M^2는 서로 상이한 화합물로 하기 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0155] 먼저, 리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고,

[0156] 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조한다.

[0157] 상기 리튬-함유 산화제는 리튬-함유 염일 수 있으며, Li_2O, Li_2CO_3, Li_2SO_4 및 $LiNO_3$에서 선택될 수 있다.

[0158] 상기 리튬-함유 산화제는 산소를 포함하고 있어 산화제 역할을 수행할 수 있다. 즉 리튬-함유 산화제는 금속 할로겐화물과 반응하여 금속 산화물과 리튬 할로겐화물을 생성하고, 이러한 생성물들은 고체 전해질 계면의 공간 전하층(space charge layer)을 형성하여 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 더욱이 상기 금속 산화물과 리튬 할로겐화물은 할라이드계 고체 전해질과 황화물계 고체 전해질의 직접적인 접촉을 막아 고온 고전압에서 상기 할라이드계 고체 전해질과 황화물계 고체 전해질 계면 부반응을 억제할 수 있다.

[0159] 상기 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물은 지각에 풍부하고 저가의 원소를 포함함으로써 저가의 고체 전해질을 제조할 수 있다. 상기 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물은 제1 금속(M^1)의 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, $HfCl_4$ 및 $HfBr_4$에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0160] 상기 리튬 할로겐화물은 LiCl, LiBr, LiF 및 LiI에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0161] 리튬-함유 산화제가 Li_2O이고 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물이 $AlCl_3$이고 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물이 $ZrCl_4$인 경우 상기 제조방법은 하기 반응식 1A 및 반응식 1B로 표현될 수 있다:

[0162] [반응식 1A]

[0163] $3Li_2O + 2AlCl_3 \rightarrow 6LiCl + Al_2O_3$

[0164] [반응식 1B]

[0165] $6aLiCl + aAl_2O_3 + bZrCl_4 \rightarrow aAl_2O_3 + (6a-2b)LiCl + bLi_2ZrCl_6$

[0166] (상기 반응식 1B에서, a는 $0 \leq a \leq 6$, b는 $0 \leq b \leq 6$ 이다.)

[0167] 상기 반응식 1A에서 Li_2O는 $AlCl_3$를 산화시켜 LiCl과 인시츄 성장된 Al_2O_3를 형성하고 Al_2O_3, LiCl 및 $ZrCl_4$가 반응하여 Li_2ZrCl_6를 형성할 수 있다. 이렇게 생성된 LiCl, 인시츄 성장된 Al_2O_3 및 Li_2ZrCl_6이 결합되어 결과적으로 Al_2O_3-LiCl-Li_2ZrCl_6 구조의 리튬 할라이드계 나노 복합체를 형성할 수 있다.

[0168] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체 내 인시츄 성장된 금속 산화물(예컨대, Al_2O_3, SiO_2, SnO_2, 및 ZrO_2)는 할라이드계 고체 전해질과 반응 시 고체 전해질의 계면에서 이온 전도성을 증가시키고, 황화물계 고체 전해질과 반응 시 고전압에서 반응성을 감소시켜 고에너지 밀도를 가지는 전고체 전지를 제조할 수 있다. 상기 불활성 가스는 아르곤, 헬륨, 네온 및 질소에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0169] 상기 고상 혼합은 볼밀, 진동밀, 터보밀, 메카노퓨전 및 디스크밀에서 선택되는 어느 하나의 기계적 밀링에 의해 수행될 수 있고, 바람직하게는 볼밀 또는 진동밀일 수 있다. 이러한 기계적 밀링을 통해 수득된 리튬 할라이

드계 나노 복합체는 기존의 할라이드계 고체전해질 소재에 비해 이온전도도를 2 내지 10배까지 향상시킬 수 있다.

[0170] 상기 기계적 밀링은 300 내지 800 rpm의 회전속도에서 10 내지 50 시간, 바람직하게는 500 내지 700 rpm의 회전속도에서 7 내지 18 시간, 가장 바람직하게는 580 내지 620 rpm의 회전속도에서 9 내지 11 시간 동안 수행할 수 있다.

[0171] 상기 화학식 2A 내지 2C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법은 다음과 같다.

[0172] 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 경우에는 리튬-함유 산화제; 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제2 할로겐화물; 및 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제조될 수 있다.

[0173] 상기 화학식 2A 내지 2C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 경우에는 리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1)-함유 제2 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물 및 리튬-함유 제2 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬-함유 제1 할로겐화물, 리튬-함유 제2 할로겐화물, 제2 금속(M^2)-함유 제1 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 제2 할로겐화물을 고상 반응시켜 제조할 수 있다.

[0174] 상기 리튬-함유 산화제, 고상 혼합 및 기계적 밀링은 전술한 바와 같다.

[0175] 상기 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제1 할로겐화물 및 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 제2 할로겐화물은 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)을 포함하는 제1 할로겐화물 또는 제2 할로겐화물로 제1 금속(M^1) 또는 제2 금속(M^2)의 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0176] 상기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조방법은 다음과 같다.

[0177] 상기 화학식 3A 내지 3C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 경우에는 리튬-함유 산화제, 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물 및 리튬 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 동일한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하고,

[0178] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체와 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조할 수 있다.

[0179] 상기 화학식 3A 내지 3C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체의 경우에는 리튬-함유 산화제 및 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물을 그리고 선택적으로 리튬 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 반응시켜 제1 금속(M^1) 산화물과 리튬 할로겐화물을 얻고, 상기 제1 금속(M^1) 산화물, 리튬 할로겐화물 및 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 1A 내지 1C에서 M^1과 M^2가 서로 상이한 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하고,

[0180] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체와 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물을 고상 반응시켜 상기 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조할 수 있다.

[0181] 상기 리튬-함유 산화제, 고상 혼합 및 기계적 밀링은 전술한 바와 같다.

[0182] 상기 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물, 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물 및 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물은 지각에 풍부하고 저가의 원소를 포함함으로써 저가의 고체 전해질을 제조할 수 있다. 상기 제1 금속(M^1)-함유 할로겐화물, 제2 금속(M^2)-함유 할로겐화물 및 제3 금속(M^3)-함유 할로겐화물은 제1 금속(M^1), 제2 금속(M^2) 및 제3 금속(M^3)의 종류에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0183] 상기 리튬 할로겐화물은 LiCl, LiBr, LiF 및 LiI에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0184] 이하에서는 상기 나노 복합체를 포함하는 양극 활물질을 설명한다.

[0185] 일 구현예에 따른 양극 활물질은 리튬의 가역적인 삽입/탈리가 가능한 복합 금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 존재하고 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 쉘;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0186] 황화물계 고체 전해질은 높은 이온전도도와 무른 기계적 특성으로 인해 전고체 전지에 적합한 소재로 많은 관심을 받고 있는 반면에 전기화학적으로 불안정한 특성을 가지고 있다. 이로 인해 4V 양극 활물질과 직접 접촉 시 심각한 부반응을 발생시킬 수 있다. 최근 황화물계 고체 전해질과 4V급 양극 활물질의 직접 접촉을 막기 위해서 양극 활물질에 산화물계 고체 전해질을 쉘 형태로 만드는 연구가 개발되고 있다.

[0187] 그러나 산화물계 고체 전해질 쉘은 황화물계 고체 전해질의 부반응을 억제할 수 있지만, 낮은 이온전도성 때문에 전고체 전지 내부의 저항층으로 작용하여 전고체 전지 성능 저하의 원인이 되었다. 상기 구현예에서는 산화물계 고체 전해질 쉘을 일 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체 쉘로 대체하여 양극 활물질을 형성함으로써 양극 활물질과 황화물계 고체 전해질의 부반응을 억제함과 동시에 우수한 이온전도성으로 전고체 전지의 내부 저항을 최소화하여 우수한 성능의 전고체 전지를 제조할 수 있다.

[0188] 일 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지용 고체 전해질을 제공한다.

[0189] 상기 황화물계 고체 전해질은 $Li_{7+x-y}M_x^{4+}M_{1-x}^{5+}S_{6-y}X_y$ (M^{4+}: Si, Ge, S 또는 Sn; M^{5+}: P, Sb; X: Cl, Br, I, $0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 2$), $Li_{10+a}[Ge_bM^{4+}_{1-b}]_{1+a}P_{2a}S_{12-c}X_c$ (M^{4+}: Si, Sn; X: Cl, Br, I, $0 \le a \le 2$, $0 \le b \le 1$, $0 \le c \le 4$) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0190] 상기 $Li_{7+x-y}M_x^{4+}M_{1-x}^{5+}S_{6-y}X_y$의 구체적인 예로는 Li_6PS_5Cl일 수 있고, 상기 $Li_{10+a}[Ge_bM^{4+}_{1-b}]_{1+a}P_{2a}S_{12-c}X_c$의 구체적인 예로는 $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$일 수 있다.

[0191] 또한 일 구현예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 양극용 고체 전해질; 및 상기 양극용 고체 전해질 상에 형성되고, 황화물계 고체 전해질을 포함하는 음극용 고체 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지용 이중층 고체 전해질을 제공한다.

[0192] 상기한 고체 전해질들은 할라이드계 나노 복합체를 포함하고 있어 황화수소 발생 문제가 없으며, 산화물과 같이 산화안정성이 뛰어나면서 전고체 전지에 유용하게 적용할 수 있다. 특히 상기 이중층 고체 전해질은 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함함으로 인해 전고체 전지 내에서 상기 양극용 고체 전해질과 음극용 고체 전해질 간의 계면 부반응을 해결할 수 있으며, 우수한 사이클 안정성을 나타낼 수 있다.

[0193] 또한 일 구현예에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 전술한 고체 전해질;을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0194] 이하 도 1을 참고하여 전고체 전지를 설명한다.

[0195] 도 1은 일 구현예에 따른 전고체 전지의 단면도이다. 도 1을 참고하면, 전고체 전지(100)는 음극 집전체(401)와 음극 활물질 층(403)을 포함하는 음극(400), 고체 전해질층(300), 및 양극 활물질 층(203)과 양극 집전체(201)를 포함하는 양극(200)이 적층된 전극 조립체가 파우치 등의 케이스에 수납된 구조일 수 있다. 상기 전고체 전지(100)는 양극(200)과 음극(400) 중 적어도 하나의 외측에 탄성층(500)을 더 포함할 수 있다. 도 1에는 음극(400), 고체 전해질층(300) 및 양극(200)을 포함하는 하나의 전극 조립체가 도시되어 있으나 2개 이상의 전극 조립체를 적층하여 전고체 전지를 제작할 수도 있다.

[0196] 상기 고체 전해질층(300)은 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0197] 또한 일 구현예에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 게재되는 전술한 이중층 고체 전해질;을 포함하고, 상기 이중층 고체 전해질의 양극용 고체 전해질 상에는 양극이 위치하고, 음극용 고체 전해질 상에는 음극이 위치하는 것인 전고체 전지를 제공한다.

[0198] 상기 이중층 고체 전해질은 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 양극용 고체 전해질; 및 상기 양극용

고체 전해질 상에 형성되고, 황화물계 고체 전해질을 포함하는 음극용 고체 전해질;을 포함할 수 있다.

[0199] 또한, 일 구현예에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0200] 또한, 일 구현예에 따른 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0201] 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체 내 인시츄 성장된 금속산화물(예컨대 Al_2O_3)는 할라이드계 고체 전해질과 반응 시 고체 전해질의 계면에서 이온 전도성을 증가시키고, 황화물계 고체 전해질과 반응 시 고전압에서 반응성을 감소시켜 고에너지 밀도를 가지는 전고체 전지를 제조할 수 있다.

[0202] 상기 불활성 가스는 아르곤, 헬륨, 네온 및 질소에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아르곤 또는 헬륨일 수 있고, 가장 바람직하게는 아르곤일 수 있다.

[0203] 상기 고상 혼합은 볼밀, 진동밀, 터보밀, 메카노퓨전 및 디스크밀에서 선택되는 어느 하나의 기계적 밀링에 의해 수행될 수 있고, 바람직하게는 볼밀 또는 진동밀일 수 있고, 가장 바람직하게는 볼밀에 의해 수행될 수 있다. 이러한 기계적 밀링을 통해 수득된 할라이드계 나노 복합체는 기존의 할라이드계 고체 전해질 소재에 비해 이온전도도를 2 내지 10배까지 향상시킬 수 있다.

[0204] 상기 기계적 밀링은 300 내지 800 rpm의 회전속도에서 10 내지 50 시간, 바람직하게는 500 내지 700 rpm의 회전속도에서 7 내지 18 시간, 가장 바람직하게는 580 내지 620 rpm의 회전속도에서 9 내지 11 시간 동안 수행할 수 있다.

[0205] 이하 본 발명의 다양한 실시예들 및 실험예들에 대해 상술한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 일부 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0206] **합성예 1-1 내지 1-9: 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조 및 이온 전도도 측정**

[0207] 리튬-함유 산화제(A)와 제1 금속 할로겐화물 전구체(B)를 하기 표 1에 나타낸 몰비(A:B)로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15개 ZrO_2 볼(ϕ = 10mm)이 있는 50 ml ZrO_2 바이알 및 600 rpm에서 20 시간 동안 기계적으로 밀링하여 제1 금속 산화물(C1)과 리튬 할로겐화물(C2)을 제조하였다(제1 단계).

[0208] 상기 제1 금속 산화물(C1), 리튬 할로겐화물(C2) 및 제2의 금속 할로겐화물 전구체(D)을 표 1에 나타낸 몰비((C1+C2):D)로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15 개 ZrO_2 볼(ϕ = 10mm)이 있는 50 ml ZrO_2 바이알 및 600 rpm에서 20 시간 동안 기계적으로 밀링하여 화학식 1A 내지 1C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하였다(제2 단계). 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체는 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

[0209]

구분	제1 단계			제2 단계			리튬 할라이드계 나노 복합체
	리튬-함유 산화제(A)	제1 금속 할로겐화물 전구체(B)	A:B의 몰비	제1 금속 산화물(C1)과 리튬 할로겐화물(C2)	제2 금속 할로겐화물 전구체(D)	(C1+C2):D	
합성예 1-1	Li_2O	$MgCl_2$	1:1	2LiCl + MgO	$ZrCl_4$	1:1	$MgO-Li_2ZrCl_6$
합성예 1-1A	Li_2O	$MgCl_2$	3:1	2LiCl + MgO	$ZrCl_4$	1:1	$LiCl-ZrO_2-Li_2MgCl_4$
합성예 1-2	Li_2O	$AlCl_3$	3:2	6LiCl + Al_2O_3	$ZrCl_4$	1:3	$Al_2O_3-3Li_2ZrCl_6$
합성예 1-3	Li_2O	$AlCl_3$	3:2	6LiCl + Al_2O_3	$ZrCl_4$	1.5:3	$3LiCl-1.5Al_2O_3-3Li_2ZrCl_6$

합성예 1-4	Li_2O	$AlCl_3$	3:2	$6LiCl + Al_2O_3$	YCl_3	1:2	Al_2O_3-$2Li_3YCl_6$
합성예 1-5	Li_2O	$AlCl_3$	3:2	$6LiCl + Al_2O_3$	$ZrCl_4$	1:3	Al_2O_3-$3Li_2ZrCl_6$
합성예 1-6	Li_2O	$ZrCl_4$	2:1	$4LiCl + ZrO_2$	YCl_3	3:4	$3ZrO_2$-$4Li_3YCl_6$
합성예 1-7	Li_2O	$ZrCl_4$	2:1	$4LiCl + ZrO_2$	$ZrCl_4$	1:2	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_6$
합성예 1-8	Li_2O	$SiCl_4$	2:1	$4LiCl + SiO_2$	$ZrCl_4$	1:2	SiO_2-$2Li_2ZrCl_6$
합성예 1-9	Li_2O	$SnCl_4$	2:1	$4LiCl + SnO_2$	$ZrCl_4$	1:2	SnO_2-$2Li_2ZrCl_6$

[0210] 상기 합성예 1-1 내지 1-9에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도를 다음의 방법으로 측정한다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 시료를 적량 칭량하여, 폴리에테르에테르케톤 관(PEEK관, 내경 13 mm, 외경 32 mm, 높이 10 mm)에 넣고, 상기 폴리에테르에테르케톤 관의 상하부가 Ti을 포함하는 분말 성형 지그와 접촉하도록 끼웠다.. 다음으로, 일축 프레스기를 이용하여 성형 압력 약 370 MPa로 프레스하여, 직경 13 mm, 임의의 두께의 펠릿을 성형하였다. 그 후, 얻어진 펠릿을, 아르곤 분위기를 유지할 수 있는 밀폐식 전기 화학 셀에 넣었다.

[0211] 측정에는, 주파수 응답 해석 장치 FRA(Frequency Response Analyzer)로서 바이오로직스 제조의 임피던스게인 페이즈 분석기(SP-300)를 이용하고, 항온 장치로서 소형 환경 시험기를 이용하였다. 교류 전압 10 mV 내지 100 mV, 주파수 범위 10 Hz 내지 7 MHz, 온도 30℃의 조건으로, 고주파 영역으로부터 측정을 개시하였다.

[0212] 이중 합성예 1-2 내지 1-9의 측정결과를 표 2에 기재한다.

표 2

[0214]

구분	리튬 할라이드계 나노 복합체	이온전도도 (mS cm^{-1})
합성예 1-2	Al_2O_3-$3Li_2ZrCl_6$	0.88
합성예 1-3	$3LiCl$-$1.5Al_2O_3$-$3Li_2ZrCl_6$	0.72
합성예 1-4	Al_2O_3-$2Li_3YCl_6$	0.52
합성예 1-5	Al_2O_3-$3Li_2ZrCl_6$	0.90
합성예 1-6	$3ZrO_2$-$4Li_3YCl_6$	0.50
합성예 1-7	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_6$	0.56
합성예 1-8	SiO_2-$2Li_2ZrCl_6$	1.47
합성예 1-9	SnO_2-$2Li_2ZrCl_6$	1.54

[0215] 표 2를 참고하면 합성예 1-2 내지 1-9에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0217] **합성예 2-1 내지 2-5: 화학식 2A 내지 2C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조 및 이온 전도도 측정**

[0218] 리튬-함유 산화제에 금속 할로겐화물 전구체를 하기 표 3에 나타낸 몰비로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15 개 ZrO_2 볼(ϕ = 10mm)이 있는 50 ml ZrO_2 바이알 및 600 rpm에서 20 시간 동안 기계적으로 밀링하여 화학식 2A 내지 2C중 어느 하나로 표시되는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 제조하였다. 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체는 표 3에 기재된 바와 같다. 비교를 위하여 비교예 1 및 비교예 2-1 내지 2-4의 조성을 가지는 리튬 할라이드계 복합체도 기재한다.

표 3

[0220]

구분	전구체 (몰비)					리튬 할라이드계 복합체 또는 리튬 할라이드계 나노 복합체
	LiCl	LiF	Li_2O	$ZrCl_4$	ZrF_4	
비교합성예 1	2	-	-	1	-	Li_2ZrCl_6
비교합성예 2-1	1	1	-	1	-	Li_2ZrCl_5F
비교합성예 2-2	2	-	-	0.75	0.25	Li_2ZrCl_5F
비교합성예 2-3	0.50	1.50	-	1	-	$Li_2ZrCl_{4.5}F_{1.5}$
비교합성예 2-4	-	2	-	1	-	$Li_2ZrCl_4F_2$
합성예 2-1	-	1	0.50	1.25	-	$1/4ZrO_2$-Li_2ZrCl_5F
합성예 2-2	-	1	1	1.50		$LiCl$-$1/4ZrO_2$-Li_2ZrCl_5F
합성예 2-3	-	-	2	2.50	0.50	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$
합성예 2-4	-	0.50	2.06	2.50	0.50	$0.5LiF$-$1.03ZrO_2$-$1.97Li_2ZrCl_5F$
합성예 2-5	-	1.00	2.12	2.50	0.50	$1.00LiF$-$1.06ZrO_2$-$1.94Li_2ZrCl_5F$

[0222] 상기 리튬 할라이드계 복합체 또는 상기 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도를 다음과 같은 방법으로 측정한다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 시료를 적량 칭량하여, 폴리에테르에테르케톤 관(PEEK관, 내경 13 mm, 외경 32 mm, 높이 10 mm)에 넣고, 상기 폴리에테르에테르케톤 관의 상하부가 Ti을 포함하는 분말 성형 지그와 접촉하도록 끼웠다. 다음으로, 일축 프레스기를 이용하여 성형 압력 약 370 MPa로 프레스하여, 직경 13 mm, 임의의 두께의 펠릿을 성형하였다. 그 후, 얻어진 펠릿을, 아르곤 분위기를 유지할 수 있는 밀폐식 전기 화학 셀에 넣었다.

[0223] 측정에는, 주파수 응답 해석 장치 FRA(Frequency Response Analyzer)로서 바이오로직스 제조의 임피던스게인 페이즈 분석기(SP-300)를 이용하고, 항온 장치로서 소형 환경 시험기를 이용하였다. 교류 전압 10 mV 내지 100 mV, 주파수 범위 10 Hz 내지 7 MHz, 온도 30℃의 조건으로, 고주파 영역으로부터 측정을 개시하였다.

[0224] 이중 합성예 2-1 내지 2-3의 측정 결과를 표 4에 기재한다. 비교를 위하여 비교합성예 1, 및 비교합성예 2-1 내지 2-4의 측정 결과도 함께 기재한다.

표 4

[0226]

구분	리튬 할라이드계 복합체 또는 리튬 할라이드계 나노 복합체	이온전도도 (mS cm^{-1})
비교합성예 1	Li_2ZrCl_6	0.40
비교합성예 2-1	Li_2ZrCl_5F	0.35
비교합성예 2-2	Li_2ZrCl_5F	0.37
비교합성예 2-3	$Li_2ZrCl_{4.5}F_{1.5}$	0.29

비교합성예 2-4	$Li_2ZrCl_4F_2$	0.24
합성예 2-1	$1/4ZrO_2$-Li_2ZrCl_5F	0.68
합성예 2-2	LiCl-$1/4ZrO_2$-Li_2ZrCl_5F	0.63
합성예 2-3	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$	0.61

[0227] 표 4를 참고하면 합성예 2-1 내지 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도가 비교합성예 1, 및 비교합성예 2-1 내지 2-4의 리튬 할라이드계 복합체보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0229] **합성예 3-1 내지 3-7: 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표현되는 리튬 할라이드계 나노 복합체의 제조 및 이온 전도도 측정**

[0230] 리튬-함유 산화제(A), 제1 금속 할로겐화물(B) 및 리튬 할로겐화물(C1)을 하기 표 5에 나타낸 몰비(A:B:C1)로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15 개 ZrO_2 볼(ϕ = 10mm)이 있는 50 ml ZrO_2 바이알 및 600 rpm에서 20 시간 동안 기계적으로 밀링하여 화학식 1A 내지 1C중 어느 하나로 표시되는 리튬 할라이드계 나노 복합체(D)를 제조하였다(제1 단계).

[0231] 화학식 1A 내지 1C중 어느 하나로 표시되는 할라이드계 나노 복합체 분말(D), 제3 금속 할로겐화물(E1) 및 리튬 할로겐화물(C2)을 표 5에 나타낸 몰비로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15 개 ZrO_2 볼(ϕ = 10mm)이 있는 50 ml ZrO_2 바이알 및 600 rpm에서 20 시간 동안 기계적으로 밀링하여 화학식 3A 내지 3C 중 어느 하나로 표시되는 할라이드계 나노 복합체를 제조하였다(제2 단계).

표 5

[0233]

구분	제1 단계					제2 단계				리튬 할라이드계 나노 복합체
	리튬-함유 산화제(A)	제1금속 할로겐화물 (B1)	제1금속 할로겐화물 (B2)	리튬 할로겐화물 (C1)	몰비	리튬 할라이드계 나노 복합체(D)	리튬 할로겐화물 (C2)	제3 금속 할로겐화물 (E1)	몰비	
합성예 3-1	Li_2O	$ZrCl_4$	-	-	A:B1:C1= 2:3:0	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_6$	LiCl	$FeCl_3$	D:C2:E1=1: 8/9:2/9	$0.9ZrO_2$-$2Li_{2.1}Zr_{0.9}Fe_{0.1}Cl_6$
합성예 3-2	Li_2O	$ZrCl_4$	-	-	A:B1:C1= 2:3:0	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_6$	LiCl	$FeCl_3$	D:C2:E1=1:2: 2/3	$0.75ZrO_2$-$2Li_{2.25}Zr_{0.75}Fe_{0.25}Cl_6$
합성예 3-3	Li_2O	$ZrCl_4$	-	-	A:B1:C1=2:3: 0	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_6$	LiCl	$FeCl_3$	D:C2:E1=1: 13/3: 4/3	$0.6ZrO_2$-$2Li_{2.4}Zr_{0.6}Fe_{0.4}Cl_6$
합성예 3-4	Li_2O	$ZrCl_4$	-	-	A:B1:C1=1:1: 0	2LiCl - ZrO_2 - Li_2ZrCl_6	LiCl	$FeCl_3$	D:C2:E1=0.9: 0.3:0.3	1.8LiCl-$0.9ZrO_2$-$Li_{2.1}Zr_{0.9}Fe_{0.1}Cl_6$
합성예 3-5	Li_2O	$ZrCl_4$	-	-	A:B1:C1=1:1: 0	2LiCl-ZrO_2-Li_2ZrCl_6	LiCl	$FeCl_3$	D:C2:E1=0.75: 0.25:1	1.5LiCl-$0.75ZrO_2$-$Li_{2.25}Zr_{0.75}Fe_{0.25}Cl_6$
합성예 3-6	Li_2O	$ZrCl_4$	ZrF_4	-	A:B1:B2:C1= 2:2.5:0.5:0	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$	LiCl	$YbCl_3$	D:C2:E1=1: 8/9:2/9	$0.9ZrO_2$-$2Li_{2.1}Zr_{0.9}Yb_{0.1}Cl_6$

합성예 3-7	Li_2O	$ZrCl_4$	ZrF_4	-	A:B1:B2:C1=2:2.5:0.5:0	ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$	LiCl	$YbCl_3$	D:C2:E1=1:13/3:4/3	$0.6ZrO_2$-$2Li_{2.4}Zr_{0.6}Yb_{0.4}Cl_6$

[0235] 상기 합성예 3-1 내지 3-7에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도를 다음과 같은 방법으로 측정한다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 시료를 적량 칭량하여, 폴리에테르에테르케톤 관(PEEK관, 내경 13 mm, 외경 32 mm, 높이 10 mm)에 넣고, 상기 폴리에테르에테르케톤 관의 상하부가 Ti을 포함하는 분말 성형 지그와 접촉하도록 끼웠다. 다음으로, 일축 프레스기를 이용하여 성형 압력 약 370 MPa로 프레스하여, 직경 13 mm, 임의의 두께의 펠릿을 성형하였다. 그 후, 얻어진 펠릿을, 아르곤 분위기를 유지할 수 있는 밀폐식 전기 화학 셀에 넣었다.

[0236] 측정에는, 주파수 응답 해석 장치 FRA(Frequency Response Analyzer)로서 바이오로직스 제조의 임피던스게인 페이즈 분석기(SP-300)를 이용하고, 항온 장치로서 소형 환경 시험기를 이용하였다. 교류 전압 10 mV 내지 100 mV, 주파수 범위 10 Hz 내지 7 MHz, 온도 30℃의 조건으로, 고주파 영역으로부터 측정을 개시하였다.

[0237] 측정된 결과를 표 6에 기재한다.

표 6

[0239]

구분	리튬 할라이드계 나노 복합체	이온전도도 ($mS\ cm^{-1}$)
합성예 3-1	$0.9ZrO_2$-$2Li_{2.1}Zr_{0.9}Fe_{0.1}Cl_6$	1.31
합성예 3-2	$0.75ZrO_2$-$2Li_{2.25}Zr_{0.75}Fe_{0.25}Cl_6$	1.40
합성예 3-3	$0.6ZrO_2$-$2Li_{2.4}Zr_{0.6}Fe_{0.4}Cl_6$	1.06
합성예 3-4	$1.8LiCl$-$0.9ZrO_2$-$Li_{2.1}Zr_{0.9}Fe_{0.1}Cl_6$	1.34
합성예 3-5	$1.5LiCl$-$0.75ZrO_2$-$Li_{2.25}Zr_{0.75}Fe_{0.25}Cl_6$	0.87
합성예 3-6	$0.9ZrO_2$-$2Li_{2.1}Zr_{0.9}Yb_{0.1}Cl_6$	0.73
합성예 3-7	$0.6ZrO_2$-$2Li_{2.4}Zr_{0.6}Yb_{0.4}Cl_6$	0.61

[0240] 표 6을 참고하면 합성예 3-1 내지 3-7에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체의 이온전도도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0242] **평가예 1: XRD 분석**

[0243] 합성예에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 비교합성예에 따른 리튬 할라이드계 복합체의 X-ray 회절(XRD, X-ray diffraction) 결과를 도 2 내지 도 5에 도시한다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 시료를 Be 덮개를 이용하여 밀봉하였다. X-ray 회절 측정 장치로서 Rigaku 제조의 X-ray 회절 분석기 (Miniflex-600)을 이용하고, X-ray source로 Cu Kα, 측정범위 10° 에서 80° 을 step-size 0.02° , 2.0 deg/min 속도로 측정하였다.

[0244] 도 2와 도 3은 각각 합성예 1-1 및 1-2에서 각 단계(제1단계 및 제2 단계)에서 제조된 생성물의 X-ray 회절(XRD, X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 2를 참고하면, 제1단계에서 제조된 (2LiCl+MgO)에 의해 LiCl의 피크가 29도와 34도 근처에서 나타나고 40도 근처에서 MgO가 나타남을 알 수 있고 제2 단계에서 29도와 34도 근처에 cubic 구조를 가지는 Li_2MgCl_4 피크가 나타남을 알 수 있다. 도 3을 참고하

면 제1단계에서 제조된 ($6LiCl+Al_2O_3$)에 의해 LiCl의 피크가 29도와 34도 근처에서 나타나고, Al_2O_3는 비정질 형태로 피크가 확인되지 않았고, 제2단계에서, 15도, 31도, 및 41도 부근에서 Trigonal 구조를 가지는 Li_2ZrCl_6 피크가 나타남을 알 수 있다.

[0245] 도 4는 비교합성예 1에서 제조된 리튬 할라이드계 복합체 및 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 4를 참고하면 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체는 15도, 31도, 및 41도 부근에서 Trigonal 구조를 가지는 Li_2ZrCl_6 피크가 나타남을 알 수 있고, 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체는 15도, 31도, 및 41도 부근에서 Trigonal 구조를 가지는 Li_2ZrCl_6 피크가 F 치환으로 오른쪽으로 이동함을 알 수 있다. 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드 나노 복합체의 ZrO_2는 비정질 형태 또는 수 나노미터 크기의 결정질로 형성되어 피크가 나타나지 않는다.

[0246] 도 5는 합성예 3-1 및 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5를 참고하면 합성예 3-1 및 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체는 15도, 31도, 및 41도 부근에서 Trigonal 구조를 가지는 Li_2ZrCl_6 피크가 나타남을 알 수 있다. 합성예 3-1 또는 3-2에서 제조된 리튬 할라이드 나노 복합체의 ZrO_2는 비정질 형태 또는 수 나노미터 크기의 결정질로 형성되어 피크가 나타나지 않는다.

[0248] **평가예 2: 임피던스 분석**

[0249] 임피던스는 다음과 같은 방법으로 측정한다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 시료를 적량 칭량하여, 폴리에테르에테르케톤 관(PEEK관, 내경 13 ㎜, 외경 32 ㎜, 높이 10 ㎜)에 넣고, 상기 폴리에테르에테르케톤 관의 상하부가 Ti을 포함하는 분말 성형 지그와 접촉하도록 끼웠다. 다음으로, 일축 프레스기를 이용하여 성형 압력 약 370 MPa로 프레스하여, 직경 13 ㎜, 임의의 두께의 펠릿을 성형하였다. 그 후, 얻어진 펠릿을, 아르곤 분위기를 유지할 수 있는 밀폐식 전기 화학 셀에 넣었다.

[0250] 측정에는, 주파수 응답 해석 장치 FRA(Frequency Response Analyzer)로서 바이오로직스 제조의 임피던스게인 페이즈 분석기(SP-300)를 이용하고, 항온 장치로서 소형 환경 시험기를 이용하였다. 교류 전압 10 ㎷ 내지 100 ㎷, 주파수 범위 10 Hz 내지 7 MHz, 온도 30℃의 조건으로, 고주파 영역으로부터 측정을 개시하였다.

[0251] 비교합성예 1에서 제조된 리튬 할라이드계 복합체 및 합성예 2-3, 합성예 3-1 및 합성예 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스를 측정하여 그 결과를 도 6과 도 7에 도시한다. 도 6은 비교합성예 1에서 제조된 리튬 할라이드계 복합체와 합성예 2-3에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스 측정결과를 보인 그래프이고, 도 7은 합성예 3-1 및 합성예 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스 측정결과를 보인 그래프이다. 도 6과 도 7을 참고하면 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체, 합성예 3-1 및 합성예 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 임피던스가 현저히 감소되었음을 알 수 있다. 이로부터 합성예 2-3, 합성예 3-1 및 합성예 3-2에서 제조된 리튬 할라이드계 나노 복합체의 전기 전도도가 우수함을 알 수 있다.

[0253] **평가예 3: 순환전류법에 의한 전기화학특성 평가**

[0254] 3 V 내지 5 V 전압 범위에서 실시한 순환 전압전류법을 통해서 복합체의 전기화학적 안정성을 평가하였다. 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체(ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$)와 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체(Li_2ZrCl_6)에 대한 순환 전압전류법 평가 결과를 도 8에 도시한다. 도 8을 참고하면, 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체(ZrO_2-$2Li_2ZrCl_5F$)의 경우 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체(Li_2ZrCl_6)에 비하여 첫번째 사이클에서 낮은 전류 값을 보여주고 있다, 이는 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체가 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체보다 우수한 전기화학적 안정성을 가지고 있는 것을 보여주는 것이다. 또한 두번째 사이클에서는 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체는 전류값이 급격하게 감소됨을 보였으나 이와 달리 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체는 높은 전류 값을 유지하는 것으로부터 두번째 사이클에서도 합성예 2-3에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체가 비교합성예 1에 따른 리튬 할라이드계 복합체보다 우수한 전기화학적 안정성을 보임을 알 수 있다.

[0256] **실시예: 전고체 전지의 제조 I**

[0257] 상기 합성예 1-1 내지 합성예 3-7에 따른 리튬 할라이드계 나노 복합체 및 비교합성예 1 내지 비교합성예 2-4에 따른 리튬 할라이드계 복합체를 고체 전해질로 각각 이용하여 다음과 같은 통상의 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 양극 활물질로 $LiCoO_2$을 사용하였고, 도전재로 Super-C 사용하여 양극 활물질, 고체 전해질 및 도전제를 70:30:3 중량비로 혼합한 슬러리를 Al 포일에 도포한 후 건조 압연하여 양극 활물질층을 형성하였다. 상기 양극 활물질층 (40 ㎛), 리튬 할라이드계 복합체 또는 리튬 할라이드계 나노 복합체를 포함하는 고체 전해질층 (150 ㎛) 및 Li-In의 음극 (130 ㎛)을 적층한 후 가압하여 전고체 전지를 제조하였다. 이하에서 "전고체 전지의 제조 I"에서 제조된 전고체 전지는 실시예 1-1A 내지 실시예 3-7A 및 비교예 1A 내지 비교예 2-4A로 기재한다.

[0259] **실시예: 전고체 전지의 제조 II**

[0260] 양극 활물질로 $LiCoO_2$대신 $LiNi_{0.88}Co_{0.11}Al_{0.01}O_2$을 사용한 것을 제외하고 전고체 전지의 제조I에서와 동일한 방법으로 전고체 전지를 제조하였다. 이하에서 "전고체 전지의 제조 II"에서 제조된 전고체 전지는 실시예 1-1B 내지 실시예 3-7B 및 비교예 1B 내지 비교예 2-4B로 기재한다.

[0262] **평가예 4: 전지의 충방전 특성 및 수명 특성**

[0263] 제조된 전고체 전지에 대해 30 ℃와 60 ℃의 환경에서 4.3V까지 정전류 충전한 후, 4.3V에서 전류가 0.1 C에 도달할 때까지 정전한 후 충전을 종료하고, 3.0V까지 정전류로 방전을 수행하여 충방전 특성을 평가하였다. 이후 30 ℃와 60 ℃의 환경에서 4.3V까지 정전류 충전한 후, 4.3V에서 전류가 0.5 C에 도달할 때까지 정전한 후 충전을 종료하고, 3.0V까지 정전류로 방전하는 충방전을 100회 반복하였다.

[0264] 이중 실시예 2-3A에 따른 전고체 전지의 30 ℃와 60 ℃에서 충방전 특성을 하기 표 7에 기재하고 30 ℃에서의 수명 특성은 도 9에 도시하고 60 ℃에서의 수명 특성은 도 10에 도시한다. 도 9는 실시예 2-3A에 따른 전고체 전지의 30 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이고 도 10은 실시예 2-3A에 따른 전고체 전지의 60 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이다. 도 9와 도 10에는 비교를 위하여 비교예 1A에 따른 전고체 전지의 수명 특성을 함께 도시한다.

[0265] 실시예 2-3B에 따른 전고체 전지에 대하여 제조된 전고체 전지에 대해 30 ℃와 60 ℃의 환경에서 4.3V까지 정전류 충전한 후, 4.3V에서 전류가 0.5 C에 도달할 때까지 정전한 후 충전을 종료하고, 3.0V까지 정전류로 방전을 수행하여 충방전 특성을 평가하였다. 이후 30 ℃와 60 ℃의 환경에서 4.3V까지 정전류 충전한 후, 4.3V에서 전류가 2 C에 도달할 때까지 정전한 후 충전을 종료하고, 3.0V까지 정전류로 방전하는 충방전을 2000회 반복하였다.

[0266] 실시예 2-3B에 따른 전고체 전지의 30 ℃에서 충방전 특성을 하기 표 7에 기재하고 60 ℃에서의 수명 특성은 도 11에 도시한다. 도 11은 실시예 2-3B에 따른 전고체 전지의 60 ℃에서의 수명 특성을 도시한 그래프이다.

표 7

[0268]

번호	양극층 및 고체 전해질층에 사용된 리튬 할라이드계 복합체 또는 리튬 할라이드계 나노 복합체	충방전 온도(°C)	충전 용량 (mAh g^{-1})	방전 용량 (mAh g^{-1})	ICE (%)	수명특성(Capacity retention) (%)
비교예 1A	비교합성예 1 (Li_2ZrCl_6)	30	164	153	93.3	88.7

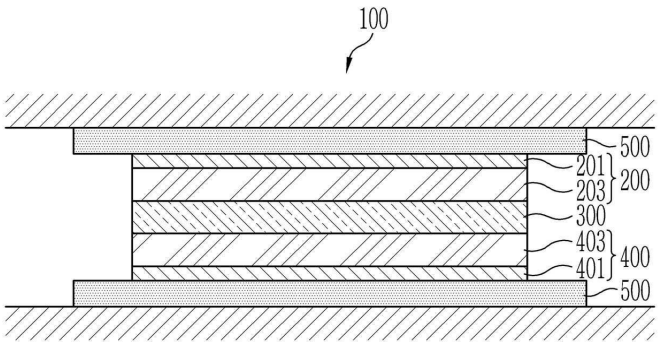
실시예2-3A	합성예 2-3(ZrO_2-2Li_2ZrCl_5F)	30	157	151	96.2	92.1
비교예1A	비교합성예 1 (Li_2ZrCl_6)	60	187	150	80.2	1.7
실시예2-3A	합성예 2-3 (ZrO_2-2Li_2ZrCl_5F)	60	165	157	95.2	93.7
실시예2-3B	합성예 2-3(ZrO_2-2Li_2ZrCl_5F)	30	225	188	83.4	90.8 (3^{rd}/1000^{th})

[0269] 표 7과 도 9 내지 도 11을 참고하면 실시예에 따른 전고체 전지의 30 ℃와 60 ℃에서 비교예에 따른 전고체 전지에 비하여 우수하게 나타났으며 특히 고온에서의 충방전 특성과 수명 특성이 현저히 개선됨을 알 수 있다.

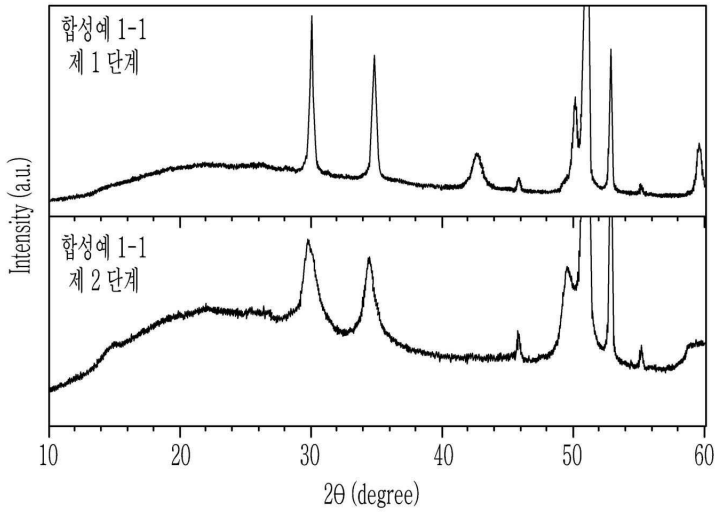
[0270] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 권리범위에 속하는 것이다.

도면

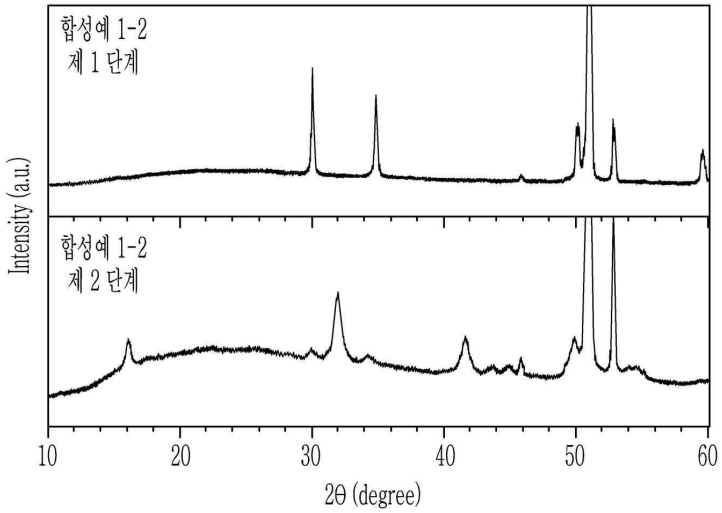
도면1



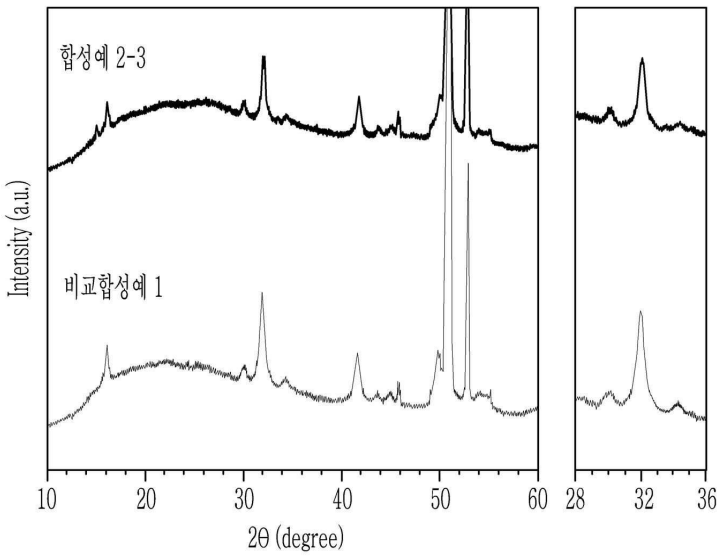
도면2


합성예 1-1
제 1 단계
합성예 1-1
제 2 단계
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

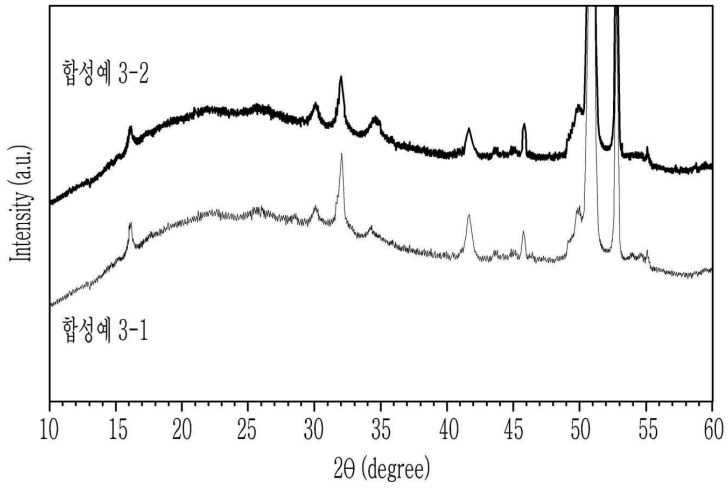
도면3


합성예 1-2
제 1 단계
합성예 1-2
제 2 단계
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

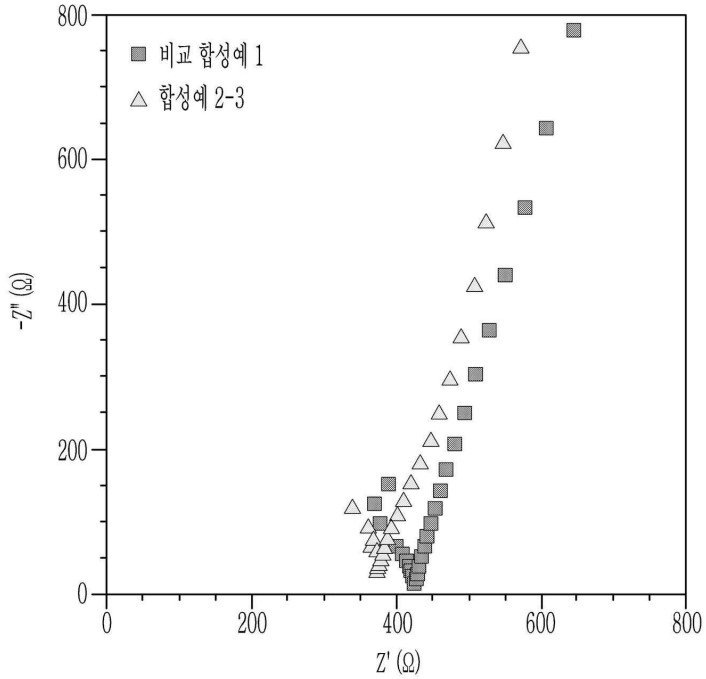
도면4


합성예 2-3
비교합성예 1
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
28
32
36
2θ (degree)

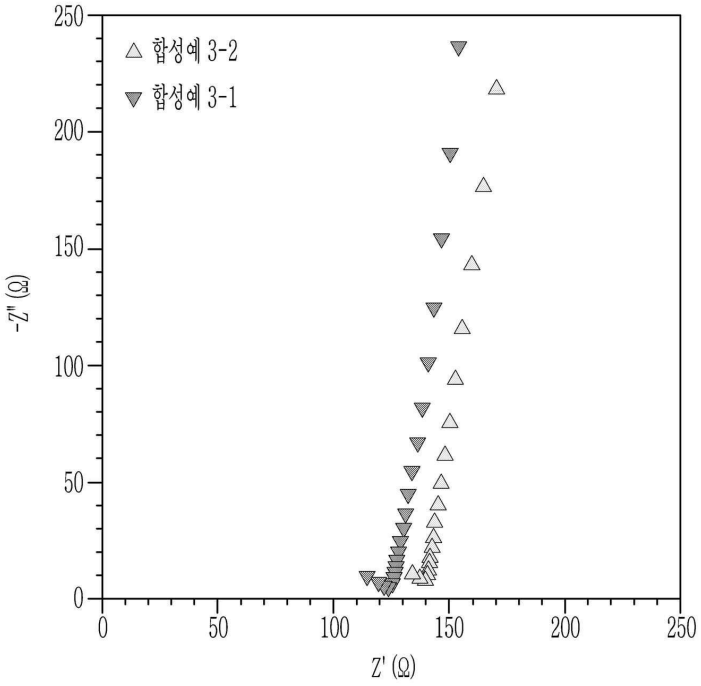
도면5


합성예 3-2
합성예 3-1
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

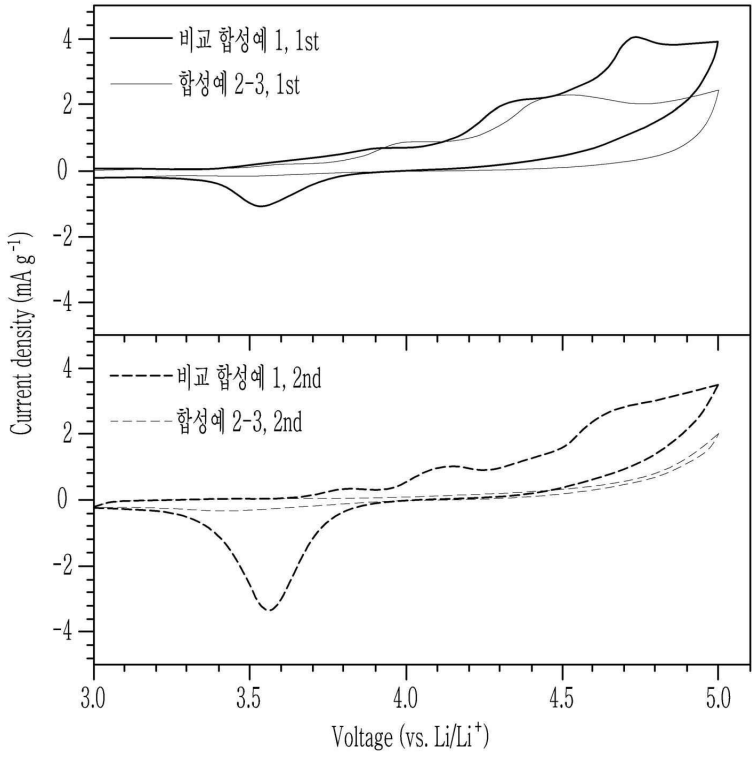
도면6


비교 합성예 1
합성예 2-3
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
0
200
400
600
800

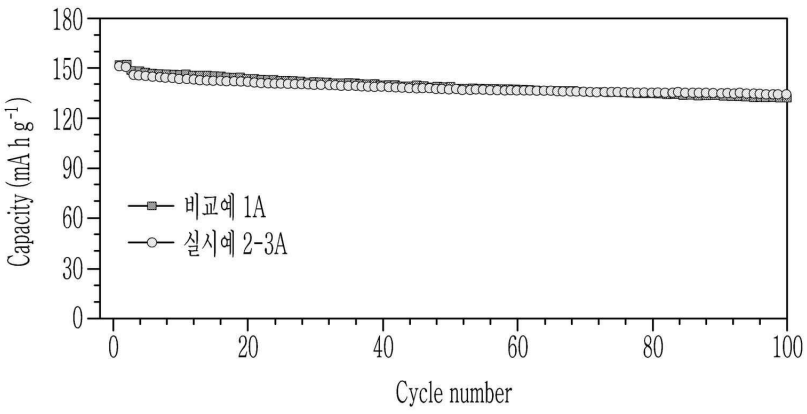
도면7


합성예 3-2
합성예 3-1
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
0
50
100
150
200
250

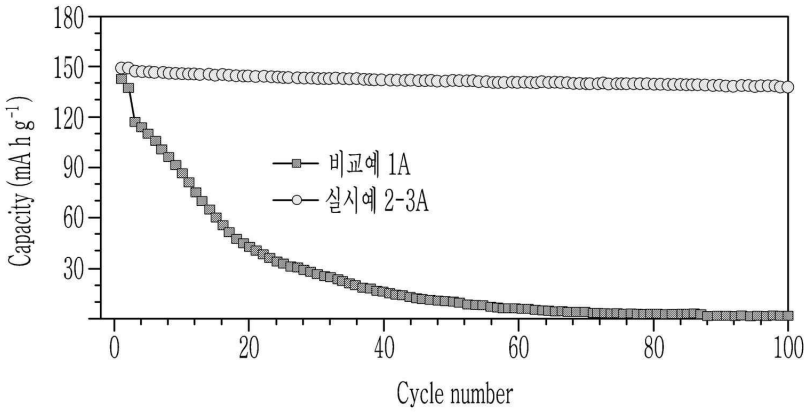
도면8


비교 합성예 1, 1st
합성예 2-3, 1st
비교 합성예 1, 2nd
합성예 2-3, 2nd
Current density (mA g-1)
Voltage (vs. Li/Li+)

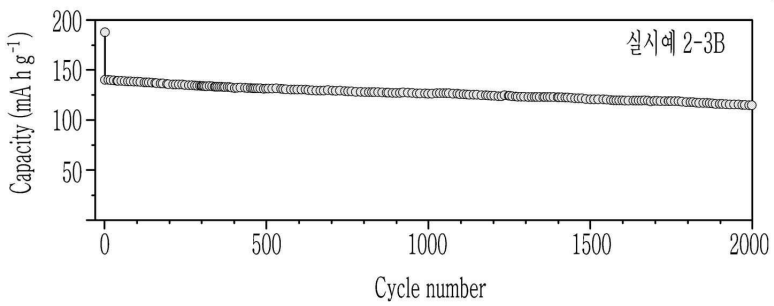
도면9


비교예 1A
실시예 2-3A
Capacity (mA h g-1)
Cycle number

도면10


비교예 1A
실시예 2-3A
Capacity (mA h g-1)
Cycle number

도면11


실시예 2-3B
Capacity (mA h g-1)
200
150
100
50
0
500
1000
1500
2000
Cycle number