황화물 고체전해질 습식 합성 공정

5대 분야 Intelligent energy • Function Rechargeable Battery • 기술분야명 전고체 전지

Rechargeable Battery

담당 센터 차세대전지 • 연구자 김경수

개 념

고에너지 이차전지의 안전성 향상을 위한 전기자동차 및 ESS용 1mS/cm급 황화물 고체전해질의 습식합성 원천기술

개발 내용

기술내용

이온 전도도 1mS/cm 이상의 습식합성용 황화물 고체전해질 소재 개발
농도분포형 기능성 고체전해질 소재 개발
황화물 고체전해질의 습식 합성 공정 기술 개발
개발된 고체전해질을 이용한 전지 제작 및 평가 기술 개발
구조분석 및 메카니즘 규명

차별성

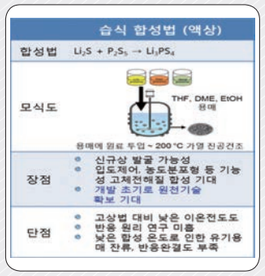
현 세계최고 기술 대비 대량 합성 스케일업이 용이하며 저가의 대입경 소재 적용이 가능하여 전고체전지에 적용이 가능

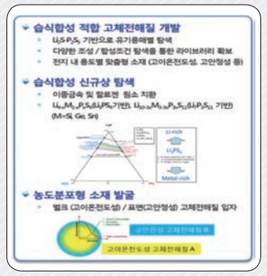
황화물 고체전해질의 습식 합성 기술개발이 완료되면, 종래 고상합성법의 고체전해질을 대체할 수 있으며, 습식 합성으로만 합성 가능한 신규 구조의 고체전해질 개발 가능

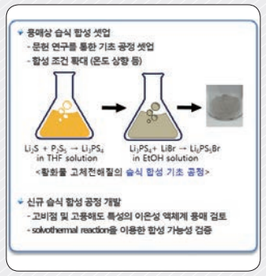
해외주요기관

이데미츠흥산(황화물 고체전해질), 동경공업대학교(황화물 고체전해질)

개발 내용







연구원 보유(개발) 핵심기술

연구원 보유(개발) 핵심기술

KETI 핵심기술

황화물 고체전해질을 합성하기 위한 습식 용매 기반의 합성 공정 기술을 확보하여 1.0mS/cm급 고이온전도도 소재 합성 기술을 확보('18.12)할 예정

* 용도별(전극복합체용, 고체전해질층용) 적합 이종 고체전해질 제조 기술

고체전해질을 이용한 전지 제작 및 평가 기술 확보 예정

* 개발 소재의 전지 특성 평가 및 전지 특성 향상을 위한 소재 개발 피드백

차별성

기존의 고상합성 제조 기술로 구현한 소재보다 전도도 및 입자 특성 우위 및 가격 경쟁력 확보
차세대전지 분야의 전고체전지 제품에 적용이 가능하며 리튬금속전지, 리튬공기전지 등에서 확대 적용을 기대할 수 있음

관련기술 보유 IP

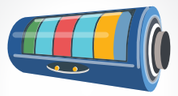
전고체전지를 위한 양극 코팅 물질 개발(국내/출원/2016)
전고체전지용 황화물계 결정화 유리의 제조방법(국내/출원/2015)
모듈 일체형 전고체전지 제조방법(국내/출원/2015)
전고체전지용 도전제의 고체전해질 코팅조건(국내/출원/2016)
전고체전지의 이종바인더 전극 복합체 구조(국내/출원/2016)

Business Model

- **전기자동차용 전고체 전지 시장 타겟**
  - 전고체전지용 황화물 고체전해질 소재 및 습식 합성 공정
- **수요 예상 기업**
  - 전지 생산업체, 전기자동차 생산업체

관련 연구 분야

Core Technology



황화물 고체전해질 습식 합성 공정

첨단소재부품/차세대전지 김경수

Related Technology

나트륨 전지
고내열성 분리막 및 고성능 전해액
첨단소재부품/차세대전지 유지상

레독스플로우 전지
고에너지밀도 전유기계 레독스 커플
첨단소재부품/차세대전지 유지상

리튬 이차전지
고내열성 및 고강도 LiB 복합분리막
첨단소재부품/차세대전지 유지상

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021731
(43) 공개일자 2020년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/50* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0097459
(22) 출원일자 2018년08월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
전자부품연구원
경기도 성남시 분당구 새나리로 25 (야탑동)
(72) 발명자
정구진
경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운 삼익아파트 124동 2701호
김경수
경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 엘지자이아파트 910동 704호
조우석
경기도 성남시 분당구 동판교로 155, 709동 802호
(74) 대리인
박종한

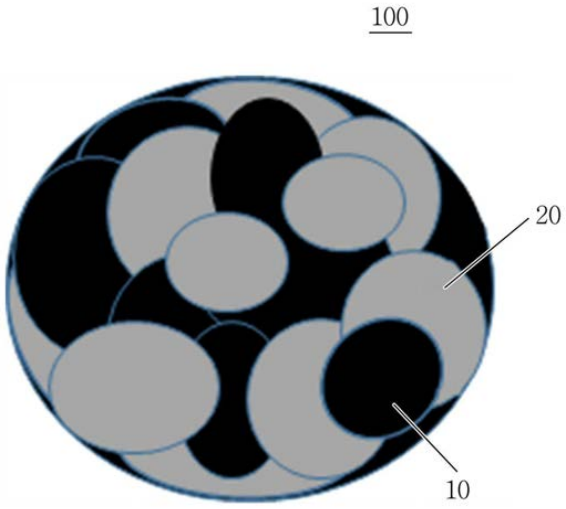
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재 간의 접촉면적을 극대화하고, 고체 양극 소재의 이용율을 극대화하기 위한 것이다. 본 발명은 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재가 나노스케일에서 하나로 복합화되되, 고체 양극 소재는 리튬을 포함하지 않는 금속산화물 및 금속할라이드 소재로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재이고, 고체 전해질 소재는 황화물계 고체 전해질 소재인 전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/483 (2013.01)
H01M 4/502 (2013.01)
H01M 4/582 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10077709
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발사업
연구과제명 0.8mS/cm급 고이온전도체막 및 대면적 셀 구현을 위한 고안전성 에너지저장 소자용 무기계 고체전해질 소재 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 씨아이에스(주)
연구기간 2017.04.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

고체 양극 소재와 고체 전해질 소재가 나노스케일에서 하나로 복합화되되,

상기 고체 양극 소재는 리튬을 포함하지 않는 금속산화물 및 금속할라이드 소재로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재이고,

상기 고체 전해질 소재는 황화물계 고체 전해질 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 양극 소재는 V_2O_5, MnO_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuI_2, AgCl, AgBr, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $MoCl_6$, $MoCl_5$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ 및 WCl_6으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고체 전해질 소재는 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, $Li_7P_3S_{11}$, Li_3PS_4 및 $Li_{10}GeP_2S_{12}$으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고체 양극 소재 및 상기 고체 전해질 소재의 입자 크기는 각각 1~500nm 인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체.

청구항 5

고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액을 제조하는 단계;

상기 고체 전해질 소재 용액과 상기 고체 양극 소재 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합액에서 용매를 제거하여 양극 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 고체 양극 소재는 리튬을 포함하지 않는 금속산화물 및 금속할라이드 소재로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재이고,

상기 고체 전해질 소재는 황화물계 고체 전해질 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고체 전해질 소재 용액과 상기 고체 양극 소재 용액의 용매는 알코올, 테트라하이드로퓨렌 또는 아세토나이트릴을 포함하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고체 양극 소재는 V_2O_5, MnO_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuI_2, AgCl, AgBr, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $MoCl_6$, $MoCl_5$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ 및 WCl_6으로 이루어진 그룹에서 선택어도 하나의 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고체 전해질 소재는 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, $Li_7P_3S_{11}$, Li_3PS_4 및 $Li_{10}GeP_2S_{12}$으로 이루어진 그룹에서 선택어도 하나의 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 이차전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재가 나노스케일에서 하나로 복합화된 전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 다양한 이차전지 중에서 에너지밀도 및 출력 특성이 가장 우수하여 널리 상용화되었다. 리튬 이차전지로는 유기용매를 포함하는 액체 타입의 전해질을 포함하는 리튬 이차전지(이하 '액체 타입 이차전지'라 함)가 주로 사용되고 있다.

[0003] 하지만 액체 타입 이차전지는 액체 전해질이 전극 반응에 의해 분해되어 전지의 팽창을 야기하고 액체 전해질의 누출에 의한 발화의 위험성이 지적되고 있다. 이러한 액체 타입 이차전지의 문제점을 해소하기 위해서, 안정성이 우수한 고체 전해질을 적용한 리튬 이차전지(이하 '전고체 이차전지'라 함)가 주목받고 있다.

[0004] 전고체 이차전지는 음극과 양극의 사이에 고체 전해질로 고분자 복합 소재, 황화물계, 페로브스카이트 산화물계 소재를 포함하는 고체 전해질을 개재하여 제조되고, 양극 또는 음극은 집전체의 일면에 전극 활물질층을 형성하여 제조되고 있다.

[0005] 이러한 전고체 이차전지는 고체 전해질을 사용하기 때문에 안정성은 액체 타입 이차전지와 비교하여 우수하나, 용량 및 출력 특성이 떨어져 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0006] 특히 전고체 리튬 이차전지용 양극 소재는 리튬을 포함하는 전이금속 산화물이 대부분으로 수~수십 ㎛ 크기 입경을 갖고, 그 위에 나노스케일의 산화물 또는 황화물 소재가 코팅되어 있다. 이러한 양극 소재는 고체 전해질과의 접촉 면적에 제한이 있으며, 또한 접촉 면적 향상을 위한 양극 소재의 입경 최소화에도 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1754788호 (2017.07.06. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재 간의 접촉면적을 극대화하고, 고체 양극 소재의 이용율을 극대화할 수 있는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 액체 타입 이차전지에서 적용하기 어려웠던 다양한 리튬 비포함 고용량 금속 산화물 또는 금속 할라이드를 적용한 전고체 이차전지용 양극 나노복합체 및 이의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재가 나노스케일에서 하나로 복합화되되, 상기 고체 양극 소재는 리튬을 포함하지 않는 금속산화물 및 금속할라이드 소재로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재이고, 상기 고체 전해질 소재는 황화물계 고체 전해질 소재인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체를 제공한다.

[0011] 상기 고체 양극 소재는 V_2O_5, MnO_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuI_2, AgCl, AgBr, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $MoCl_6$, $MoCl_5$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ 및 WCl_6으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재일 수 있다.

[0012] 상기 고체 전해질 소재는 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, $Li_7P_3S_{11}$, Li_3PS_4 및 $Li_{10}GeP_2S_{12}$으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재일 수 있다.

[0013] 상기 고체 양극 소재 및 상기 고체 전해질 소재의 입자 크기는 각각 1~500nm 일 수 있다.

[0014] 본 발명은 또한, 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액을 제조하는 단계; 상기 고체 전해질 소재 용액과 상기 고체 양극 소재 용액을 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합액에서 용매를 제거하여 양극 나노복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 양극 나노복합체는 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재가 나노스케일에서 하나로 복합화된 구조를 갖기 때문에, 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재 간의 접촉면적을 극대화하고, 양극 소재의 이용율을 극대화할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 양극 나노복합체를 전고체 이차전지의 양극 소재로 사용함으로써, 반응 면적의 극대화, 반응 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있기 때문에, 전고체 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 양극 나노복합체는 고체 양극 소재로 액체 타입 이차전지에서 적용하기 어려웠던 다양한 리튬 비포함 고용량 금속 산화물 또는 금속 할라이드를 적용할 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 양극 나노복합체는 습식 공정으로 제조가 가능하기 때문에, 대량 생산이 가능하고 제조 원가를 낮출 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법에 따른 흐름도이다.

도 2는 도 1의 제조 방법으로 제조된 양극 나노복합체를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흩트리지 않는 범위에서 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[0021] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 이차전지용 양극 나노복합체의 제조 방법에 따른 흐름도이다. 그리고 도 2는 도 1의 제조 방법으로 제조된 양극 나노복합체를 보여주는 도면이다.

[0024] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 전고체 이차전지용 양극 나노복합체(100)의 제조 방법은 알코올과 같은 유기용매 기반의 습식 제조 공정을 통해 고체 전해질 소재(20) 및 고체 양극 소재(10)가 복합화된 양극 나노복합체(100)를 제조한다. 즉 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)의 제조 방법은 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액을 제조하는 단계(S10), 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액을 혼합하여 혼합액을

제조하는 단계(S20), 및 혼합액에서 용매를 제거하여 양극 나노복합체(100)를 제조하는 단계(S30)를 포함한다.

[0025] 먼저 S10단계에서 고체 양극 소재(10)는 리튬을 포함하지 않는 금속산화물 및 금속할라이드 소재로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재이다. 예컨대 고체 양극 소재(10)는 V_2O_5, MnO_2, $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuI_2, AgCl, AgBr, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $MoCl_6$, $MoCl_5$, $NiCl_2$, $NiBr_2$ 및 WCl_6으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재가 사용될 수 있다.

[0026] 고체 전해질 소재(20)는 황화물계 고체 전해질 소재이다. 예컨대 고체 전해질 소재(20)는 Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, $Li_7P_3S_{11}$, Li_3PS_4 및 $Li_{10}GeP_2S_{12}$으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 소재가 사용될 수 있다.

[0027] 그리고 고체 양극 소재(10) 및 고체 전해질 소재(20)의 입자 크기는 각각 1~500㎚의 나노스케일이다.

[0028] 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액의 용매로는 알코올, 테트라하이드로퓨렌, 아세토나이트릴 등이 사용될 수 있으며, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 다음으로 S20단계에서 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액이 서로 잘 섞일 수 있도록, 고체 전해질 소재 용액과 고체 양극 소재 용액을 혼합 후 교반하여 혼합액을 제조한다.

[0030] 그리고 S30단계에서 혼합액에서 용매를 제거한 후 건조하여 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)를 제조한다.

[0031] 이와 같이 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)를 습식 공정으로 제조할 수 있기 때문에, 대량 생산이 가능하고 제조 원가를 낮출 수 있는 이점이 있다.

[0032] 한편 본 발명에서는 양극 나노복합체(100)를 습식 공정으로 제조하는 예를 개시하였지만 건식 공정으로도 제조가 가능하다. 예컨대 나노스케일의 고체 양극 소재(10)와 고체 전해질 소재(20)를 기계적 볼밀링 법으로 복합화하여 양극 나노복합체(100)를 제조할 수 있다.

[0033] 이와 같이 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)는 나노스케일의 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재를 복합화하여 제조되기 때문에, 고체 양극 소재와 고체 전해질 소재 간의 접촉 면적을 극대화할 수 있다. 이로 인해 기존의 고체 전해질의 사용으로 인한 용량 및 출력 특성이 떨어지는 문제를 최소화할 수 있다.

[0034] 이와 같은 본 발명에 따른 양극 나노복합체의 전기화학적 특성을 평가하기 위해서 아래와 같이 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 제조하였다. 이때 전기화학적 특성으로는 용량, 평균방전전압 및 수명 특성을 측정하였다.

[0035] 실시예에 따른 양극 나노복합체로는 Li_6PS_5Cl/V_2O_5 나노복합체(실시예1), $Li_6PS_5Cl/CuCl_2$ 나노복합체(실시예2)를 제조하였다.

[0036] 비교예에 따른 양극 소재로는 Li_6PS_5Cl/V_2O_5 단순혼합체(비교예1), $Li_6PS_5Cl/CuCl_2$ 단순혼합체(비교예2)를 제조하였다

[0037] 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 이용한 전고체 이차전지의 용량, 평균방전전압 및 수명 특성을 측정한 결과는 표 1과 같다.

표 1

[0038]

양극소재	초기 용량 (mAh/g)	평균 방전 전압 (V vs Li)	수명 용량 유지율 (50싸이클 후)
Li_6PS_5Cl/V_2O_5 나노복합체 (실시예1)	250	3.1	75
$Li_6PS_5Cl/CuCl_2$ 나노복합체 (실시예2)	150	3.4	75
Li_6PS_5Cl/V_2O_5 단순혼합체 (비교예1)	90	2.9	30
$Li_6PS_5Cl/CuCl_2$ 단순혼합체 (비교예2)	86	2.4	10

[0039] 표 1에 도시된 바와 같이, 비교예1 및 2에 따른 양극 단순혼합체 보다 실시예1 및 2에 따른 양극 나노복합체를 사용한 전고체 이차전지가 초기 용량, 평균방전전압 및 수명특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0040] 이와 같이 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)는 고체 양극 소재(10)와 고체 전해질 소재(20)가 나노스케일에서 하나로 복합화된 구조를 갖기 때문에, 고체 양극 소재(10)와 고체 전해질 소재(20) 간의 접촉면적을 극대화하고, 고체 양극 소재(10)의 이용율을 극대화할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)를 전고체 이차전지의 양극 소재로 사용함으로써, 반응 면적의 극대화, 반응 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있기 때문에, 전고체 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)는 고체 양극 소재로 액체 타입 이차전지에서 적용하기 어려웠던 다양한 리튬 비포함 고용량 금속 산화물 또는 금속 할라이드를 적용할 수 있다.

[0043] 그리고 본 발명에 따른 양극 나노복합체(100)는 습식 공정으로 제조가 가능하기 때문에, 대량 생산이 가능하고 제조 원가를 낮출 수 있는 이점이 있다.

[0044] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

부호의 설명

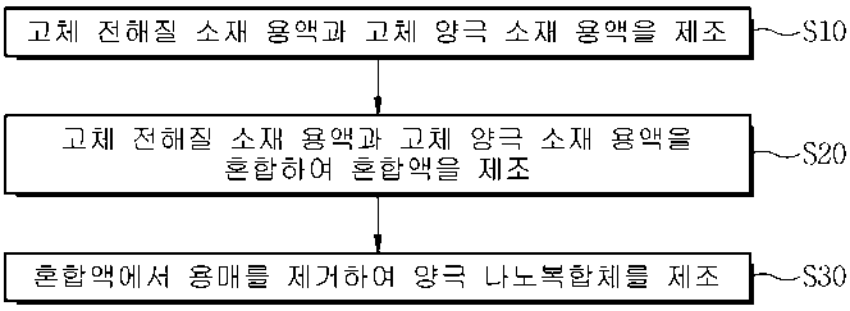
[0045] 10 : 고체 양극 소재

20 : 고체 전해질 소재

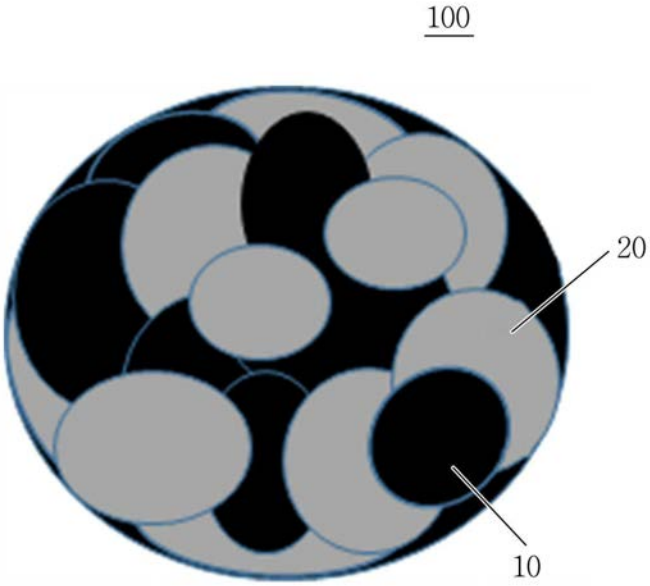
100 : 양극 나노복합체

도면

도면1



도면2



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월17일
(11) 등록번호 10-2228383
(24) 등록일자 2021년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01B 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0053231
(22) 출원일자 2020년05월04일
심사청구일자 2020년05월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190051962 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전자기술연구원
경기도 성남시 분당구 새나리로 25 (야탑동)
(72) 발명자
조우석
경기도 성남시 분당구 동판교로 155, 709동 802호(삼평동, 봇들마을7단지아파트)
김경수
경기도 용인시 수지구 만현로133번길 33,910동 704호(상현동, 만현마을9단지엘지자이아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박종한

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 박희정

(54) 발명의 명칭 **황화물계 고체전해질 및 그를 포함하는 전고체전지**

(57) 요 약

본 발명은 아래의 화학식으로 표현되는 전고체전지용 황화물계 고체전해질 및 그를 포함하는 전고체전지를 제공한다.

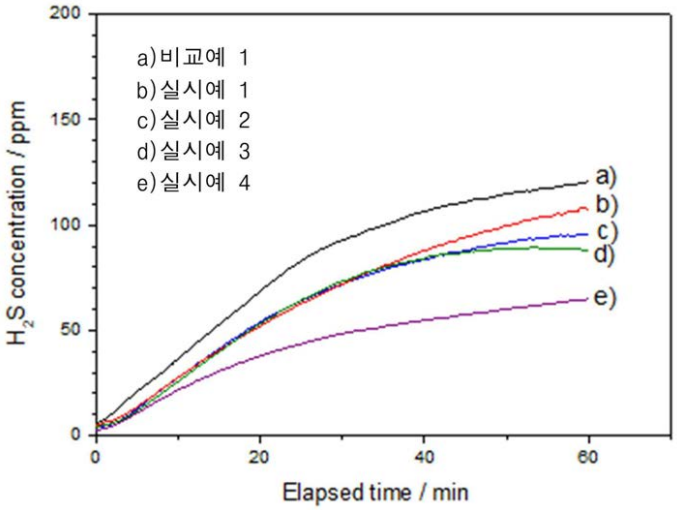
[화학식]

$Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

(0<x<0.4, 0≤y≤0.5, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

본 발명에 따르면, Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질에 있어서, P의 일부를 Si로 치환하고, 필요에 따라 S의 일부를 할로겐 원소(X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나)로 치환함으로써, 황화물계 고체전해질의 대기 중 수분 환경에 대해 우수한 안정성과 향상된 이온전도도를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0068 (2013.01)
(72) 발명자
정구진
경기도 성남시 분당구 내정로166번길 42 124동 2701호 (수내동,파크타운삼익아파트)

유지상
경기도 용인시 수지구 죽전로27번길 14-30 604동 803호 (죽전동,신영한라프로방스아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104153
과제번호	2018M3D1A1058727
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	(C)양자알케미 설계 신규 구조 inorganic superionic conductor 소재 엔지니어링
기 여 율	1/1
과제수행기관명	전자부품연구원
연구기간	2018.07.16 ~ 2021.01.15

명 세 서

청구범위

청구항 1

아래의 화학식으로 표현되는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

[화학식]

$Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

(0<x<0.4, 0<y≤0.5, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 X는 Cl인 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 아지로다이트 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 격자 상수(Å)가 증가하는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 이온전도도가 동등하거나 증가하는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 $Li_{5.8}Si_{0.1}P_{0.9}S_{4.7}Cl_{1.3}$ 인 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 X는 Cl 및 Br를 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체전지용 황화물계 고체전해질.

청구항 8

아래의 화학식으로 표현되는 황화물계 고체전해질를 포함하는 전고체전지.

[화학식]

$Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

($0<x<0.4$, $0<y\leq0.5$, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 X는 Cl인 것을 특징으로 하는 전고체전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 아지로다이트 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 전고체전지.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비, 격자 상수(Å)가 증가하고, 이온전도도가 동등하거나 증가하는 것을 특징으로 하는 전고체전지.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 황화물계 고체전해질은 $Li_{5.8}Si_{0.1}P_{0.9}S_{4.7}Cl_{1.3}$ 인 것을 특징으로 하는 전고체전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양호한 수분 안정성과 이온전도도를 갖는 황화물계 고체전해질 및 그를 포함하는 전고체전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기자동차 및 대용량 전력 저장장치의 요구가 높아지면서 이를 충족시키기 위한 다양한 전지의 개발이 이루어져 왔다.

[0003] 리튬 이차전지는 다양한 이차전지 중에서 에너지밀도 및 출력 특성이 가장 우수하여 널리 상용화되었다. 리튬 이차전지로는 유기용매를 포함하는 액체 타입의 전해질을 포함하는 리튬 이차전지(이하 '액체 타입 이차전지'라 함)가 주로 사용되고 있다.

[0004] 하지만 액체 타입 이차전지는 액체전해질이 전극 반응에 의해 분해되어 전지의 팽창을 야기하고 액체전해질의 누출에 의한 발화의 위험성이 지적되고 있다. 이러한 액체 타입 이차전지의 문제점을 해소하기 위해서, 안정성이 우수한 고체전해질을 적용한 리튬 이차전지(이하 '전고체전지'라 함)가 주목받고 있다.

[0005] 고체전해질은 산화물계와 황화물계로 나눌 수 있다. 황화물계 고체전해질은 산화물계 고체전해질과 대비하여 분말이 무르기 때문에, 소결 공정 없이 상온 가압만으로도 입자간 접촉 특성이 우수하다. 이로 인해 황화물계 고체전해질은 산화물계 고체전해질과 대비하여 접촉 저항이 낮아 높은 이온전도도를 발현하는 것이 가능하기 때문에 주목을 받고 있다.

[0006] 하지만 황화물계 고체전해질은 화학적 안정성이 산화물계 고체전해질보다 상대적으로 낮기 때문에, 전고체전지의 작동이 안정적이지 못한 단점을 가지고 있다. 즉 황화물계 고체전해질은 잔존 L_2S나 구조 내에 포함되어 있는 P_2S_7 가교황 등 여러 요인에 의해 대기 중 수분 또는 공정 상 유입되는 수분과 반응하기 쉽다. 이로 인해 황화물계 고체전해질은 수분과의 반응을 통해 황화수소(H_2S) 가스를 발생할 우려가 있기 때문에, 아르곤 가스 분위기의 글로브박스, 수분을 제거한 드라이룸 등의 환경에서 취급하고 있다. 그리고 황화물계 고체전해질은 수분과의 반응성이 높아 황화수소 가스의 발생으로 이온전도도가 저하되는 등의 제작 공정 상의 문제점을 갖고 있다.

[0007] 이와 같이 기존의 황화물계 고체전해질은 까다로운 취급 조건을 요구하기 때문에, 황화물계 고체전해질을 이용

하는 전고체전지의 대면적화 및 대량 양산 시의 제작 공정성 단점으로 작용하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제2019-0079135호(2019.07.05.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 대기 중 수분 환경에 대해 안정성이 우수한 황화물계 고체전해질, 그를 포함하는 전고체전지 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 대기 노출 후에도 이온전도도의 저하를 억제할 수 있는 황화물계 고체전해질, 그를 포함하는 전고체전지 및 그의 제조 방법

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아래의 화학식으로 표현되는 전고체전지용 황화물계 고체전해질을 제공한다.

[0012] [화학식]

[0013] $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

[0014] (0<x<0.4, 0≤y≤0.5, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

[0015] 상기 X는 Cl을 포함하고, Br을 더 포함할 수 있다.

[0016] 상기 황화물계 고체전해질은 아지로다이트 결정 구조를 갖는다.

[0017] 상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 격자 상수(Å)가 증가한다.

[0018] 상기 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 이온전도도가 동등하거나 증가한다.

[0019] 상기 황화물계 고체전해질은 $Li_{5.8}Si_{0.1}P_{0.9}S_{4.7}Cl_{1.3}$ 일 수 있다.

[0020] 본 발명은 또한 아래의 화학식으로 표현되는 전고체전지용 황화물계 고체전해질를 제공한다.

[0021] [화학식]

[0022] $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

[0023] (0<x<0.4, 0<y≤0.5, X=Cl 및 Br 중 적어도 하나를 포함)

[0024] 그리고 본 발명은 아래의 화학식으로 표현되는 황화물계 고체전해질를 포함하는 전고체전지를 제공한다.

[0025] [화학식]

[0026] $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

[0027] (0<x<0.4, 0≤y≤0.5, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질에 있어서, P의 일부를 Si로 치환하고, 필요에 따라서 S의 일부를 할로겐 원소(X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나)로 치환함으로써, 황화물계 고체전해질의 대기 중 수분 환경에 대해 우수한 안정성과 향상된 이온전도도를 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 수분 안정성의 향상으로 황화수소(H_2S) 가스의 발생량을 줄일 수 있기 때문에, 대기 노출 후에도 이온전도도의 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 내지 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 Si 치환 함량에 따른 격자 상수 변화를 보여주는 그래프이다.

도 6은 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질이 대기에 노출된 경우의 황화수소 발생량을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에서 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[0032] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0034] 본 발명에 따른 전고체전지용 황화물계 고체전해질은 아래의 화학식으로 표현될 수 있다. 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 아지로다이트 결정 구조를 갖는다.

[0035] [화학식]

[0036] $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$

[0037] (0<x<0.4, 0≤y≤0.5, X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나를 포함)

[0038] 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 P 위치에 Si가 일부 치환되고, 필요에 따라서 S 위치에 X 원소가 일부 치환된 형태를 갖는다.

[0039] 여기서 P 위치에 Si가 일부 치환됨으로써, 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 격자 상수(Å)가 증가한다. 이유는 이온반경이 P 대비 상대적으로 큰 Si가 P 위치에 치환되면서 격자가 팽창하기 때문이다.

[0040] Si가 안정적으로 치환되는 함량(x)은 0.4 미만이다. 즉 x가 0.4 이상에서는 불순물이 발생되어 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 이온전도도가 떨어진다. 따라서 Si가 안정적으로 치환되는 함량(x)은 0.4 미만이 바람직하다.

[0041] Si와 함께 추가적으로 S 위치에 할로겐 원소인 X로 일부 치환함으로써, 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질의 이온전도도를 더 증가시킬 수 있다. y가 값을 가지게 되면, 즉 0<y≤0.5 이면, y=0인 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질보다 이온전도도가 증가한다. 하지만 y가 0.5를 초과하게 되면, 합성된 황화물계 고체전해질의 이온전도도가 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질 대비 이온전도도가 떨어진다.

[0042] S에 치환되는 할로겐 원소는 Cl 및 Br 중에 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예컨대 S 위치에 Cl을 일부 치환하거나, Cl과 Br을 함께 치환할 수 있다.

[0043] 본 발명에 따르면, Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질에 있어서, P의 일부를 Si로 치환하고, 필요에 따라서 S의 일부를 할로겐 원소(X=F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나)로 치환함으로써, 황화물계 고체전해질의 대기 중 수분 환경에 대해 우수한 안정성과 향상된 이온전도도를 제공할 수 있다.

[0044] 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질은 수분 안정성의 향상으로 황화수소(H_2S) 가스의 발생량을 줄일 수 있기 때문에, 대기 노출 후에도 이온전도도의 저하를 억제할 수 있다.

[0045] [실시예 및 비교예]

[0046] 이와 같은 본 발명에 따른 황화물계 고체전해질의 수분 안정성을 확인하기 위해서, 아래와 같이 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 제조하였다. 제조된 황화물계 고체전해질의 리튬이온전도도 및 대기 노출 시의 황화수소 발생량을 측정하여 비교하였다.

[0047] 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질은 아래의 표1에 따른 출발물질을 사용하여 합성하였다. 출발물질은 황화물계 고체전해질 합성량 10g 기준으로 칭량하여 사용하였다.

표 1

[0048]

	조성	Li2S	P2S5	LiCl	Si	S
비교예 1	Li6PS5Cl	4.27973	4.14072	1.57955	0	0
실시예 1	Li6.1Si0.1P0.9S5Cl	4.35874	3.72102	1.57716	0.10450	0.23857
실시예 2	Li6.2Si0.2P0.8S5Cl	4.43750	3.30259	1.57479	0.20869	0.47643
실시예 3	Li6.3Si0.3P0.7S5Cl	4.51604	2.88542	1.57242	0.31256	0.71356
비교예 2	Li6.4Si0.4P0.6S5Cl	4.59433	2.46950	1.57006	0.41612	0.94999
실시예 4	Li5.8Si0.1P0.9S4.7Cl1.3	3.86125	3.73583	2.05847	0.10492	0.23952

[0049] Si 치환을 위해서 추가된 Si와 S로는 SiS_2를 사용하거나, Si 분말과 S 분말을 사용하였다.

[0050] 표1의 출발물질을 기반으로 한 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 제조는 수분에 노출되지 않는 글로브박스 또는 드라이룸에서 수행하였다.

[0051] [비교예 1 : Li_6PS_5Cl 제조]

[0052] 비교예 1에 따른 황화물계 고체전해질 조성은 Li_6PS_5Cl(LPSCL)이며, 출발물질은 Li_2S, P_2S_5, LiCl을 사용하였다. 고체전해질 합성량 10g 기준으로 출발물질을 칭량하고 혼합한 후, 350 rpm, 2시간 밀링 공정 처리를 수행하였다. 회수된 분말을 전기로를 이용하여 열처리 하였다. 열처리 조건은 550도, 6시간, 진공 분위기에서 처리하였다. 이러한 과정을 통해 비교예 1의 황화물계 고체전해질을 제조하였다.

[0053] 비교예 1에 따른 황화물계 고체전해질의 이온전도도는 1.6 mS/cm로 통상적인 LPSCL의 이온전도도가 구현됨을 확인하였다.

[0054] [실시예 1 : $Li_{6+x}Si_xP_{1-x}S_5Cl$ (x=0.1) 제조]

[0055] 실시예 1에 따른 황화물계 고체전해질 조성은 $Li_{6.1}Si_{0.1}P_{0.9}S_5Cl$이 되도록 소재 합성을 진행하였다. 출발물질은 비교예 1과 동일한 Li_2S, P_2S_5, LiCl을 사용하였으며, Si 치환을 위해 Si, S를 추가적으로 사용하였다.

[0056] 출발물질을 밀링용 용기에 넣고 350 rpm, 2시간 이상 믹싱을 수행하여 균일하게 혼합하였다. 혼합물을 회수한 후 유압프레스로 압축하여 펠렛 형태로 가공하였으며, 진공 분위기에서의 열처리를 위하여 석영관에 넣고 진공도 0.04mmHg 미만 상태로 실링하였다.

[0057] 분당 2℃의 승온속도로 570℃까지 승온시킨 후 18시간 동안 유지하였으며 이후 자연 냉각하였다.

[0058] 그리고 열처리가 끝난 펠렛 형태의 샘플을 분쇄함으로써, 실시예 1에 따른 분말 형태의 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0059] [실시예 2 : $Li_{6+x}Si_xP_{1-x}S_5Cl$ (x=0.2) 제조]

[0060] 실시예 2에 따른 황화물계 고체전해질 조성은 $Li_{6.2}Si_{0.2}P_{0.8}S_5Cl$이 되도록 소재 합성을 진행하였다. 실시예 2에 따른 황화물계 고체전해질은 Si 치환량에 따라서 추가되는 Si 및 S에 차이가 있을 뿐, 실시예 1에 따른 제조 방법과 동일한 제조 방법으로 제조하였다.

[0061] [실시예 3 : $Li_{6+x}Si_xP_{1-x}S_5Cl$ (x=0.32) 제조]

[0062] 실시예 3에 따른 황화물계 고체전해질 조성은 $Li_{6.3}Si_{0.3}P_{0.7}S_5Cl$이 되도록 소재 합성을 진행하였다. 실시예 3에 따른 황화물계 고체전해질은 Si 치환량에 따라서 추가되는 Si 및 S에 차이가 있을 뿐, 실시예 1에 따른 제조 방법과 동일한 제조 방법으로 제조하였다.

[0063] [비교예 2 : $Li_{6+x}Si_xP_{1-x}S_5Cl$ (x=0.4) 제조]

[0064] 비교예 2에 따른 황화물계 고체전해질 조성은 $Li_{6.4}Si_{0.4}P_{0.6}S_5Cl$이 되도록 소재 합성을 진행하였다. 비교예 2에 따른 황화물계 고체전해질은 Si 치환량에 따라서 추가되는 Si 및 S에 차이가 있을 뿐, 실시예 1에 따른 제조 방법과 동일한 제조 방법으로 제조하였다.

[0065] [실시예 4 : $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}Cl_{1+y}$ (x=0.1, y=0.3) 제조]

[0066] 실시예 4에 따른 황화물계 고체전해질 조성이 $Li_{5.8}Si_{0.1}P_{0.9}S_{4.7}Cl_{1.3}$이 되도록 소재 합성을 진행하였다. 출발물질은 비교예 1과 동일한 Li_2S, P_2S_5, LiCl을 사용하였으며, Si 치환을 위해 Si, S를 추가적으로 사용하였다. S 위치에 Cl 치환을 위해, 비교예 1 대비 LiCl의 비율을 증가시켰다.

[0067] 출발물질을 밀링용 용기에 넣고 530 rpm, 24시간 이상 믹싱을 수행하여 균일하게 혼합하였다. 혼합물을 회수한 후 유압프레스로 압축하여 펠렛 형태로 가공하였으며, 진공 분위기에서의 열처리를 위하여 석영관에 넣고 진공도 0.04mmHg 미만 상태로 실링하였다.

[0068] 분당 2℃의 승온속도로 560℃까지 승온시킨 후 24시간 동안 유지하였으며 이후 자연 냉각하였다.

[0069] 그리고 열처리가 끝난 펠렛 형태의 샘플을 분쇄함으로써, 실시예 4에 따른 분말 형태의 황화물계 고체전해질을 얻었다.

[0070] [결정성]

[0071] 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 결정성을 확인하기 위해서, 도 1 내지 도 4에 도시된 바와 같이, X선 회절 분석을 수행하였다. 여기서 도 1은 내지 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 XRD 패턴을 보여주는 그래프이다.

[0072] 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질 모두에서 아지로다이트의 메인상이 확인되었다.

[0073] Si 치환량이 증가함에 따라 피크가 저각도로 쉬프트 하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 이온반경(ionic radius)가 P 대비 상대적으로 큰 Si가 P 위치에 치환되면서 격자가 팽창하는 것에 기인하는 것이다.

[0074] Si 치환량이 0.4에서는 Si에 관련하는 불순물이 발생하였다. 따라서 불순물 생성 없이 Si가 안정적으로 치환되는 함량은 0.4 미만인 것을 알 수 있다.

[0075] 실시예 1의 조성에 Cl을 S 위치에 추가적으로 치환한 실시예 5의 XRD 패턴은 도 4와 같다. 도 4를 참조하면, 메인 구조의 변화가 없으며, 불순물이 생성되지 않은 것을 확인하였다.

[0076] XRD 패턴으로부터 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 격자 상수를 계산하였으며, 그 결과는 도 5와 표 2에 나타내었다. 여기서 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질의 Si 치환 함량에 따른 격자 상수 변화를 보여주는 그래프이다.

표 2

[0077]

	Si 치환량	Cl 치환량	격자 상수 (Å)
비교예 1	0	0	9.8490
실시예 1	0.1	0	9.8774
실시예 2	0.2	0	9.8998
실시예 3	0.3	0	9.9283
비교예 2	0.4	0	9.9468
실시예 4	0.1	0.3	9.8560

[0078] Si 치환량이 증가함에 따라 격자 상수가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명에서 제시하는 Si 치환은 아

지로다이트 결정 구조의 황화물계 고체전해질의 격자 팽창을 유도하는 것을 알 수 있다. 격자 상수 팽창에 의한 리튬이온의 이동을 향상시킬 것으로 예상된다. 동일 Si 치환량 0.1의 실시예 1과 실시예 4의 경우, Cl을 0.3 치환한 실시예 4의 격자가 수축됨을 알 수 있으며, 이는 S 대비 작은 이온 반경을 가지는 Cl의 치환에 의한 효과이다.

[0079] [이온전도도]

[0080] Si 치환에 따른 리튬이온전도도의 변화를 확인하기 위하여, AC impedance 측정을 통하여 전도도를 확인하였으며, 그 결과를 표3에 나타내었다.

표 3

[0081]

	이온전도도 (mS/cm)	활성화에너지 (eV)
비교예 1	1.59	0.358
실시예 1	1.55	0.370
실시예 2	1.73	0.348
실시예 3	1.45	0.395
실시예 4	2.12	0.313

[0082] 표3의 이온전도도는 상온(25℃)에서 측정한 결과이다. 이온전도도는 통상적인 분말 가압셀을 사용하였으며, 100mg의 황화물계 고체전해질을 2.5톤의 압력으로 가압하여 평가하였다. 이때 블록킹 전극으로 백금(Pt) 전극을 사용하였다. Si를 치환하지 않은 비교예 1은 1.59 mS/cm의 이온전도도를 나타내었다. Si를 치환한 경우, 실시예 1(Si 0.1)은 비교예 1과 동일 수준의 1.55 mS/cm의 이온전도도를 나타냈다. 실시예 2(Si 0.2)는 1.73 mS/cm의 이온전도도를 나타내었다. 실시예 3(Si 0.3)은 비교예 1 보다 조금 낮은 1.45 mS/cm의 이온전도도를 나타내었다.

[0083] 그리고 Si와 함께 Cl을 추가적으로 치환한 실시예 4는 2.12 S/cm의 가장 높은 이온전도도를 나타내었다. 따라서 Cl의 치환은 추가적인 이온전도도 향상이 가능함을 알 수 있다. 이온전도도의 온도 의존성으로부터 계산된 활성화 에너지값도 실시예 4는 가장 낮은 값을 나타내었으며, 이온전도도와 잘 매칭됨을 확인하였다.

[0084] 이와 같이 Li_6PS_5X의 황화물계 고체전해질에 있어서, P의 일부를 Si로 치환하고, 필요에 따라서 S의 일부를 할로겐 원소인 Cl로 치환함으로써, 실시예에 따른 황화물계 고체전해질은 향상된 이온전도도를 제공할 수 있다.

[0085] [수분 안정성]

[0086] Si 치환에 따른 황화물계 고체전해질의 대기 중 수분 안정성을 확인하기 위하여, 대기 노출 시의 황화수소 발생량을 측정하였다. 측정 결과는 도 6 및 아래의 표 4와 같다.

표 4

[0087]

	H2S 검출량 (ppm)
비교예 1	120.8
실시예 1	108.3
실시예 2	95.8
실시예 3	88.1
실시예 4	64.8

[0088] 황화물계 고체전해질 100 mg 칭량하였으며, 별도의 밀폐용기에 온습도계, 황화수소 가스 농도 측정기와 함께 넣어 준비하였다. 전술된 과정은 모두 노점 -50도 이하의 드라이룸에서 수행하였다. 이후, 상대습도 RH50%로 제어된 공기를 밀폐용기에 흘려 황화물계 고체전해질을 노출시켰으며, 이후 시간에 따른 황화수소 발생량을 모니터링하여 수분과의 반응성을 확인하였다.

[0089] Si 및 Cl을 치환한 황화물계 고체전해질은 황화수소 발생속도가 늦고 발생량이 적은 것을 확인할 수 있었다. Si 치환량이 증가함에 따라 황화수소의 발생량이 감소하였다. 실시예 1과 비교하여, Cl을 0.3 치환한 실시예 4의 황화수소 발생량이 가장 적은 것을 확인할 수 있다.

[0090] 따라서 실시예 1 내지 4에 따른 $Li_{6+x-y}Si_xP_{1-x}S_{5-y}X_{1+y}$의 황화물계 고체전해질은 이온전도도 향상과 수분 안정성 개

선에 효과적임을 알 수 있다.

[0091] 다음으로 대기 노출(습도 RH50%, 1시간) 후의 황화물계 고체전해질의 이온전도도를 측정한 결과는 아래의 표 5에 나타내었다.

표 5

[0092]

	이온전도도 (mS/cm)	
	노출 전	노출 후
비교예 1	1.59	0.23
실시예 1	1.55	0.25
실시예 2	1.73	0.5
실시예 3	1.45	0.25
실시예 4	2.12	0.8

[0093] 실시예 및 비교예에 따른 황화물계 고체전해질은 대기 노출에 따른 수분과의 반응으로 이온전도도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

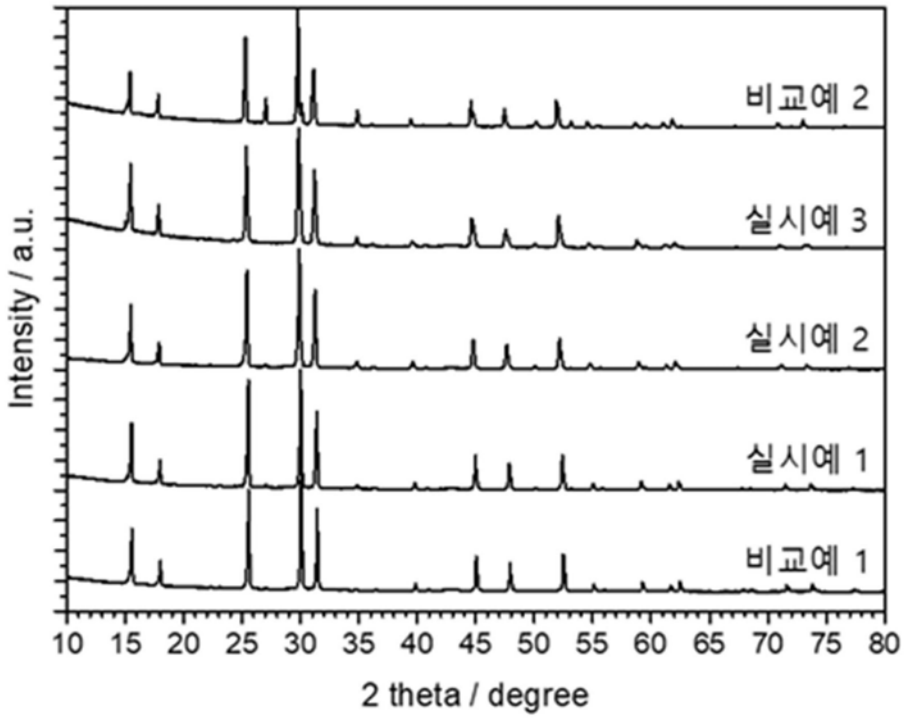
[0094] 하지만 비교예 1과 비교하여 실시예 1 내지 4에서 이온전도도 저감 폭이 작은 것을 확인할 수 있으며, 실시예 2와 실시예 4에서 상대적으로 높은 이온전도도가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0095] 따라서, 본 발명에서 제시한 실시예에 따른 황화물계 고체전해질은 아지로다이트 구조를 유지하고 있으며, 향상된 리튬이온전도성을 유지하면서 수분 안정성이 향상되어 전고체전지의 제작 공정성 향상을 통한 대면적화 및 양산 성능 구현을 가능하게 하는 데 효과적인 기술임을 확인하였다.

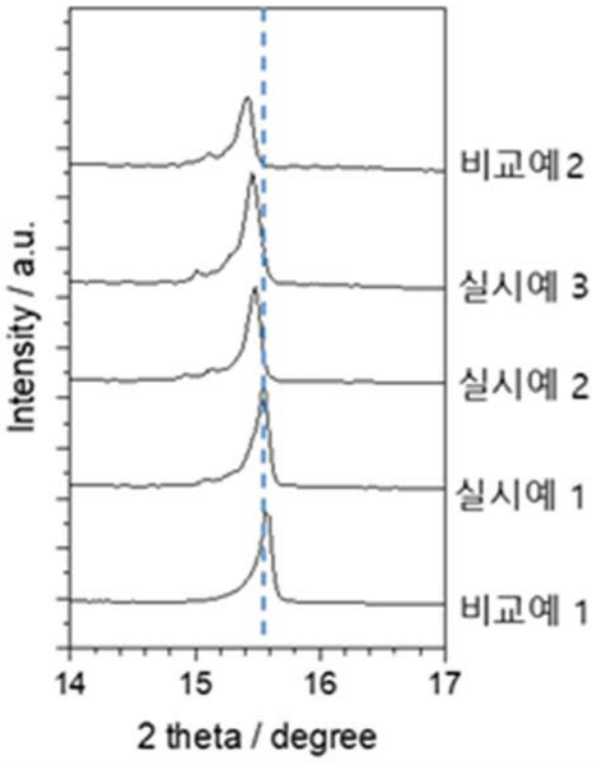
[0096] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

도면

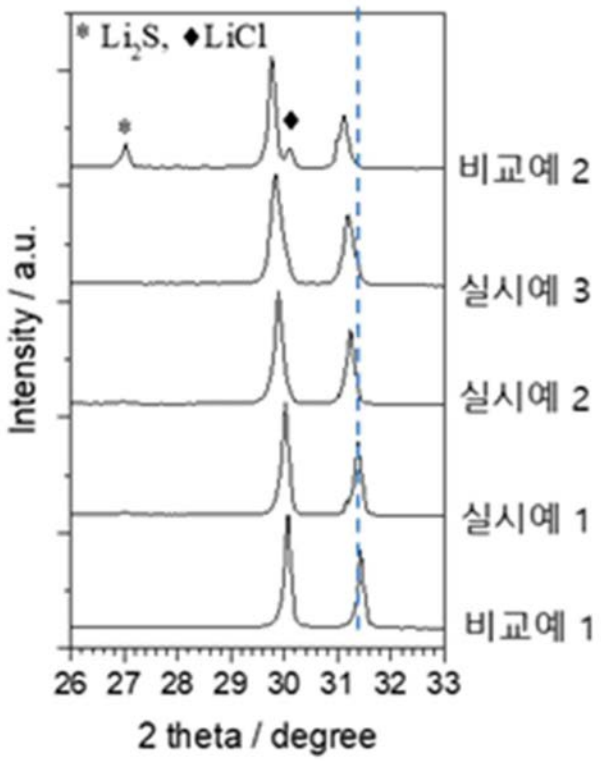
도면1


비교예 2
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
Intensity / a.u.
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2 theta / degree

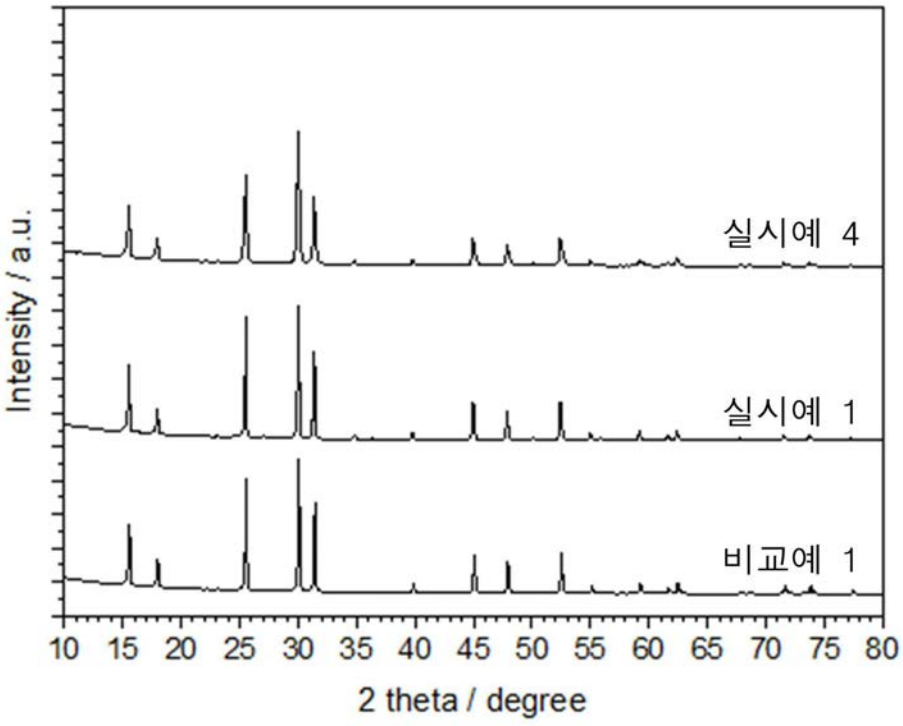
도면2


비교예 2
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
Intensity / a.u.
14 15 16 17
2 theta / degree

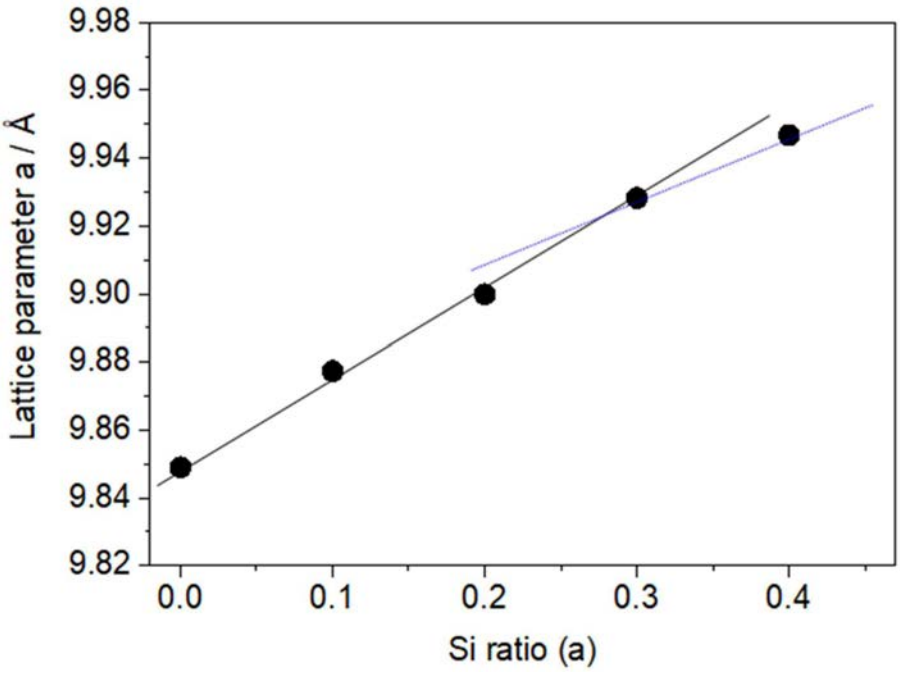
도면3


* Li_2S, ◆LiCl
비교예 2
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
Intensity / a.u.
26 27 28 29 30 31 32 33
2 theta / degree

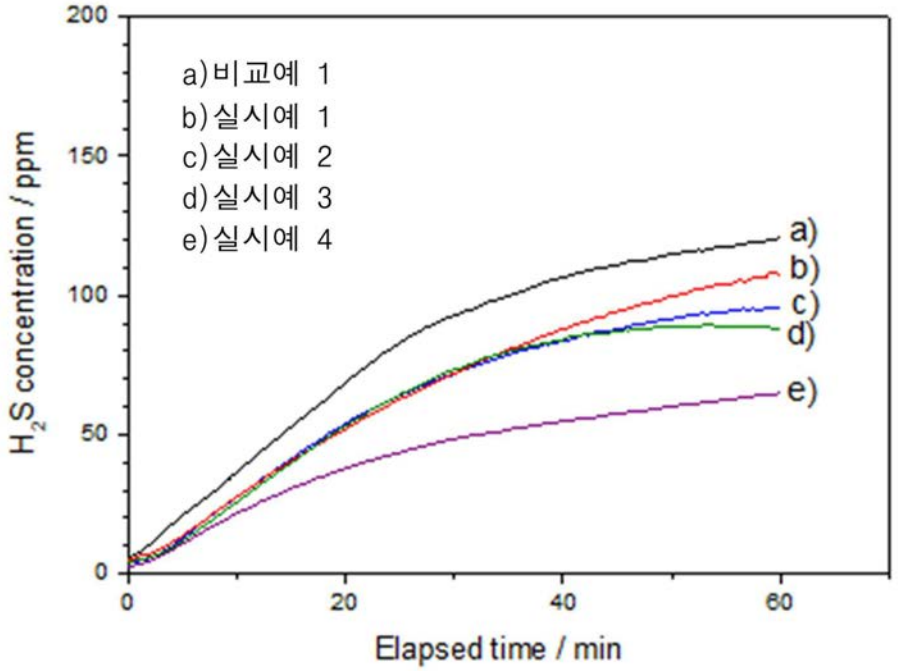
도면4


실시예 4
실시예 1
비교예 1
Intensity / a.u.
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2 theta / degree

도면5


9.98
9.96
9.94
9.92
9.90
9.88
9.86
9.84
9.82
Lattice parameter a / Å
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
Si ratio (a)

도면6


200
150
100
50
0
H2S concentration / ppm
a) 비교예 1
b) 실시예 1
c) 실시예 2
d) 실시예 3
e) 실시예 4
a)
b)
c)
d)
e)
0
20
40
60
Elapsed time / min