



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월26일
(11) 등록번호 10-2447056
(24) 등록일자 2022년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0138021
(22) 출원일자 2020년10월23일
심사청구일자 2020년10월23일
(65) 공개번호 10-2022-0053825
(43) 공개일자 2022년05월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190121559 A*
KR1020200060892 A
KR1020200081247 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222 (행당동, 한양대학교내)
(72) 발명자
정윤석
서울특별시 용산구 효창원로 88, 103동 802호(용문동, 브라운스톤 용산)
이지은
경기도 시흥시 인선길 77, 246동 704호(장곡동, 매향마을삼성아파트)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
특허법인도담

전체 청구항 수 : 총 14 항

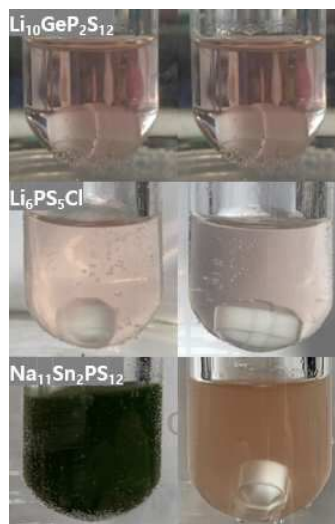
심사관 : 김윤희

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

(57) 요약

본 개시 내용에서는 기존의 황화물계 고체전해질의 전구체 또는 원료가 불용성 또는 난용성으로 인하여 습식(또는 액상) 합성이 곤란한 점을 해결하기 위하여, 복수의 유기용매 조합을 이용하여 균일한 용액 상으로 황화물계 고체전해질을 습식 합성하는 방법, 그리고 상기 방법에 의하여 합성된 황화물계 고체전해질을 이용한 전고체형 2차 전지가 기재된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/10 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)

오대양

경기도 부천시 경인로134번길 16, 102동 1202호(송내동, 부천 우방 유셀아파트)

(72) 발명자

하아름

울산광역시 남구 팔등로 85, 102동 601호(신정동, 울산신정푸르지오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711074361
과제번호	2017M1A2A2044501
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국과학기술연구원
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	R2R 타입의 고이온전도 기능성 고체 전해질 막 핵심 기술 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415166863
과제번호	10076731
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	핵심소재원천기술개발사업
연구과제명	고에너지 이차전지의 안전성 향상을 위한 전기자동차 및 ESS용 1mS/cm급 황화물 고체 전해질의 습식합성 원천기술개발
기 여 율	60/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2020.12.31

명세서

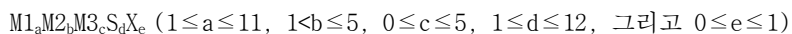
청구범위

청구항 1

- a) 황화물계 고체전해질의 합성용 반응물 원료를 제공하는 단계;
- b) 상기 반응물 원료를, 아민 작용기-함유 용매 및 티올 작용기-함유 용매를 포함하는 공용매에 용해시키는 단계;
- c) 상기 반응물 원료의 용액 내에서 반응물 간의 반응을 수행하는 단계;
- d) 상기 단계 c)를 거친 반응 생성물-함유 용액으로부터 반응 생성물을 분리하여 회수하는 단계; 및
- e) 상기 회수된 반응 생성물의 결정성을 증가시키기 위하여 열처리를 수행하는 단계;
- 를 포함하며,

상기 황화물계 고체전해질은 하기 일반식 1로 표시되는 황화물계 고체전해질의 제조방법이 제공된다:

[일반식 1]



상기 식에서, M₁은 Li 또는 Na이고, M₂는 P이고, M₃는 Sn, Ge, Sb 또는 As이고, 그리고 X는 Cl, Br 및/는 I임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 황화물계 고체전해질은 하기 일반식 2 내지 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 방법:

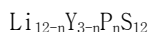
[일반식 2]



상기 식에서 X는 Cl, Br 및 I로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 할로겐 원소이고,

m는 0 내지 1이고,

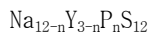
[일반식 3]



상기 식에서, Y는 Ge이고,

n은 1 내지 2이고,

[일반식 4]



상기 식에서, Y는 Sn이고,

n은 1 내지 2임.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 아민계 용매는 아민기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 10 이하인 종류이고, 상기 티올계 용매는 티올기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 10 이하인 종류인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 아민계 용매는 에틸렌디아민, n-프로필아민, n-부틸아민, 에탄올아민 및 헥실아민으로 이

루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나이고, 그리고

상기 티올계 용매는 에탄디티올, 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올 및 헥센티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 공용매 내 아민계 용매 : 티올계 용매의 체적 비는 2 내지 20 : 1의 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 공용매의 비점은 300 °C 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 반응물 원료의 용액 내 반응물 원료의 농도는 5 내지 30 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 b)는 10 °C 초과 및 200 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공용매는 반응물 원료의 적어도 90 중량%를 용해시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 c)는 10 °C 초과 및 200 °C 이하의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 단계 e)는 200°C를 초과하고 800°C까지의 범위에서 선정되는 온도 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단계 e)는 비활성 가스 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질의 알칼리 금속 이온 전도도(30°C)는 적어도 0.8×10^{-3} S/cm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 아민 작용기-함유 용매의 pKa 지수는 적어도 9이고, 상기 티올 작용기-함유 용매의 pKa 지수는 10 이하이며, 이때 아민 작용기-함유 용매의 pKa 지수가 티올 작용기-함유 용매의 pKa 지수보다 높은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 개시 내용은 황화물계 고체 전해질 및 이를 함유하는 전고체형 2차 전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로,

[0001]

본 개시 내용은 기존의 황화물계 고체전해질의 전구체 또는 원료가 불용성 또는 난용성으로 인하여 습식(또는 액상) 합성이 곤란한 점을 해결하기 위하여, 복수의 유기용매 조합을 이용하여 균일한 용액 상으로 황화물계 고체전해질을 습식 합성하는 방법, 그리고 상기 방법에 의하여 합성된 황화물계 고체전해질을 이용한 전고체형 2차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 소형 전자기기 및 전기 자동차가 널리 보급됨에 따라 높은 에너지 밀도를 갖는 2차 전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 2차 전지로서 알칼리 금속, 특히 리튬 이온을 이용한 2차 전지는 소형의 모바일 기기 전원에서 중대형의 전기자동차(예를 들면, EV, HEV, 등) 및 에너지 저장 장치(ESS)의 전원으로 적용 분야가 확대되는 추세에 있다. 특히, 친환경 자동차인 전기자동차에 대한 관심은 매우 높아지고 있으며, 전 세계 주요 자동차 업체들은 친환경을 모토로 전기 자동차를 차세대 성장 기술로 인지하여 관련기술의 개발에 박차를 가하고 있다.
- [0003] 이러한 중대형 알칼리 금속 이온 2차전지의 경우, 소형과는 달리 작동 환경(예를 들면, 온도 및 충격)이 가혹할 뿐만 아니라, 다수의 전지를 포함하고 있기 때문에 안전성 확보가 필수적이다. 특히, 최근에는 리튬이온 2차전지를 요구하는 산업 분야가 대형전지로 응용 범위가 확대됨에 따라, 이의 안전성과 관련한 문제에 대한 관심 또한 크게 증가하고 있다.
- [0004] 종래의 알칼리 금속 이온 2차전지의 경우, 유기 용매에 알칼리 금속염(구체적으로 리튬 금속염)을 용해시킨 비수 전해액, 즉 유기계 액체 전해질을 사용하기 때문에 낮은 열적 안정성, 발화 현상, 액체 전해질의 누액 등과 같은 현상이 일어나는 관계로 엄격한 패키징이 요구되고 있으며, 이에 따라 일정 수준 이상으로 에너지 밀도를 높이기 어려운 기술적 한계를 갖고 있다. 실제, 이러한 2차전지를 적용한 제품의 폭발 사고가 지속적으로 보고되고 있는 바, 이러한 안전성과 관련한 문제점을 해소하는 것이 시급한 상황이다.
- [0005] 상술한 액체 전해질에 의한 문제점을 해결하기 위하여, 불연 재료인 무기 재료로 이루어지는 고체 전해질을 이용하는 전고체형 2차전지(all-solid-state secondary batteries)가 그 대안으로 떠오르고 있다. 전고체형 2차전지의 고체 전해질로서 황화물, 산화물 등을 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0006] 특히, 무기계 고체전해질 중 황화물계 고체전해질이 다른 고체전해질에 비하여 높은 이온전도도 및 무른(deformable) 특성을 갖고 있고, 저온 압착(cold pressing)을 통한 양호한 계면을 형성할 수 있기 때문에 주목을 받고 있으며, 다양한 조성의 황화물계 고체 전해질이 개발된 바 있다(예를 들면, 국내특허번호 제1392689호 및 제1506109호).
- [0007] 종래에는 황화물계 고체전해질을 제조하기 위하여, 불 밀 등을 이용하여 기계적인 힘을 가하는 고상 합성 방식이 주로 사용되고 있다. 그러나, 높은 이온전도도를 갖는 황화물계 고체전해질을 합성할 수 있는 장점이 있음에도 불구하고, 고체전해질을 대량 합성하는데 한계가 있다.
- [0008] 한편, 고상 합성 방식의 단점을 완화하기 위하여 용매를 이용한 습식 합성 방식을 고려할 수 있다. 이러한 습식 공정은 고체전해질의 대량 합성에 유리하기는 하나, 황화물계 고체전해질을 합성하는데 사용되는 대부분의 전구체 또는 원료(Li₂S, P₂S₅, Na₂S, GeS₂, SnS₂ 등)가 유기 용매에 용이하게 용해되지 않는 난용성 또는 불용성을 갖고 있는 점이 문제점으로 지적되고 있다. 특히, 기존에 알려진 습식 방식 대부분은 고체전해질 원료를 용매에 분산시켜 분산 상(suspension)에서 고체전해질을 합성하고 있다. 이와 관련하여, 분산 상에서 고체전해질을 합성하는 경우에는 원료의 낮은 용해도로 인하여 반응성이 저하되므로 습식 방식으로 합성 가능한 고체전해질의 종류 및 조성 제어가 곤란할 수 있다.
- [0009] 반면, 균일계(homogeneous) 용액 상에서 고체전해질을 합성하는 방식을 구현할 수 있다면, 반응의 균일도, 원료의 반응성 향상 등에 있어서 보다 유리할 것으로 기대된다.
- [0010] 그럼에도 불구하고, 습식 합성 방식은 연구 초기 단계에 있으며, 용매, 반응 원리, 잔류 용매 제거 등에 대한 연구가 부족한 상황이므로 상용화하는데 한계가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 개시 내용의 일 구체예에서는 황화물계 고체전해질을 합성하기 위하여 종래에 널리 사용된 고상 합성 방식의 한계를 극복할 수 있도록 유기 용매를 이용한 습식(용액) 방식으로 황화물계 고체전해질을 합성할 수 있는 방안

을 제공하고자 한다.

[0012] 본 개시 내용의 다른 구체예에서는 전술한 습식 방식으로 합성된 황화물계 고체전해질을 포함하는 전고체형 알칼리 금속-이온 2차 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 개시 내용의 제1면에 따르면,

[0014] a) 황화물계 고체전해질의 합성용 반응물 원료를 제공하는 단계;

[0015] b) 상기 반응물 원료를, 아민 작용기-함유 용매 및 티올 작용기-함유 용매를 포함하는 공용매에 용해시키는 단계;

[0016] c) 상기 반응물 원료의 용액 내에서 반응물 간의 반응을 수행하는 단계;

[0017] d) 상기 단계 c)를 거친 반응 생성물-함유 용액으로부터 반응 생성물을 분리하여 회수하는 단계; 및

[0018] e) 상기 회수된 반응 생성물의 결정성을 증가시키기 위하여 열처리를 수행하는 단계;

[0019] 를 포함하며,

[0020] 상기 황화물계 고체전해질은 하기 일반식 1로 표시되는 황화물계 고체전해질의 제조방법이 제공된다:

[0021] [일반식 1]

[0022] $M1_a M2_b M3_c S_d X_e$ ($1 \leq a \leq 11$, $1 < b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $1 \leq d \leq 12$, 그리고 $0 \leq e \leq 1$)

[0023] 상기 식에서, M1은 Li 또는 Na이고, M2는 P이고, M3는 Sn, Ge, Sb 또는 As이고, 그리고 X는 Cl, Br 및/는 I임.

[0024] 예시적 구체예에 따르면, 상기 황화물계 고체전해질은 하기 일반식 2 내지 4로 표시될 수 있다:

[0025] [일반식 2]

[0026] $Li_{6-m} PS_{5-m} X_{1+m}$

[0027] 상기 식에서 X는 Cl, Br 및 I로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 할로젠 원소이고,

[0028] m는 0 내지 1이고,

[0029] [일반식 3]

[0030] $Li_{12-n} Y_{3-n} P_n S_{12}$

[0031] 상기 식에서, Y는 Ge이고,

[0032] n은 1 내지 2이고,

[0033] [일반식 4]

[0034] $Na_{12-n} Y_{3-n} P_n S_{12}$

[0035] 상기 식에서, Y는 Sn이고,

[0036] n은 1 내지 2임.

[0037] 예시적 구체예에 따르면, 상기 아민계 용매는 아민기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 10 이하인 종류일 수 있고, 상기 티올계 용매는 티올기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 10 이하인 종류일 수 있다.

[0038] 예시적 구체예에 따르면, 상기 아민계 용매는 에틸렌디아민, n-프로필아민, n-부틸아민, 에탄올아민 및 헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 또한 상기 티올계 용매는 에탄디티올, 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올 및 헥센티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0039] 예시적 구체예에 따르면, 상기 공용매 내 아민계 용매 : 티올계 용매의 체적 비는 2 내지 20 : 1의 범위에서 정하여질 수 있다.

- [0040] 예시적 구체예에 따르면, 상기 아민계 용매의 pKa 지수는 적어도 9일 수 있다.
- [0041] 예시적 구체예에 따르면, 상기 티올계 용매의 pKa 지수는 10 이하일 수 있다.
- [0042] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 b)는 10 °C 초과 및 200 °C 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0043] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 c)는 10 °C 초과 및 200 °C 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0044] 예시적 구체예에 따르면, 상기 단계 e)는 200 °C 초과 및 800 °C 이하의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0045] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,
- [0046] 양극 활물질 층을 함유하는 양극;
- [0047] 음극 활물질 층을 함유하는 음극; 및
- [0048] 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되거나, 또는 상기 양극 활물질 층 및/또는 상기 음극 활물질 층에 혼입되는 고체 전해질;
- [0049] 을 포함하는 전고체형 알칼리 금속 이온 2차 전지로서,
- [0050] 상기 고체 전해질이 전술한 방법에 따라 제조되는 황화물계 고체 전해질을 포함하는 2차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0051] 본 개시 내용의 구체예에 따른 황화물계 고체전해질의 제조방법은 통상의 유기 용매에 대하여 불용성 또는 난용성을 갖는 것으로 알려진 전구체 화합물(예를 들면, 금속 칼코게나이드)을 특정 공용매 내에서 균일하게 용해시켜 반응시키는 습식(용액) 합성을 통하여 종래의 유기계 액체 전해질과 대비하여 동등 이상의 양호한 이온전도도를 나타낼 수 있고, 고상 합성 방식이 갖는 상용화 한계 등을 효과적으로 극복할 수 있는 장점을 제공한다. 더욱이, 궁극적으로 전기자동차용 배터리, 에너지 저장장치 등에 널리 적용 가능한 전고체 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 실시예에서 공용매를 이용하여 제조된 황화물계 고체전해질의 원료 용액 내에 해당 원료가 용해된 상태를 시각적으로 보여주는 사진이고;
- 도 2는 실시예에서 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 이온 전도도(30 °C)를 나타내는 그래프이고;
- 도 3 실시예에 따라 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 X-ray 회절 피크(peak)를 나타내는 그래프이고;
- 도 4은 실시예에 따라 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$)의 X-ray 회절 피크(peak)를 나타내는 그래프이고;
- 도 5는 실시예에 따라 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$)의 X-ray 회절 피크(peak)를 나타내는 그래프이고;
- 도 6a 내지 도 6c는 실시예에 따라 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 3종의 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 및 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$) 각각을 이용하여 30°C에서 1.5-3.0 V 및 1.0-2.5 V 범위에 대한 고체전해질의 TiS_2 반쪽 전지 테스트 결과를 나타내는 그래프이고;
- 도 7은 실시예에 따라 공용매를 이용한 습식 합성 방식으로 제조된 황화물계 고체전해질(LPSCl)의 330°C에서 3.0-4.3 V 범위에 대한 NCM 반쪽 전지 테스트 결과를 나타내는 그래프이고; 그리고
- 도 8은 공용매 내 혼합 비를 변화시켜 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 결정상에 대한 X-ray 회절 피크(peak)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 본 발명은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.
- [0054] "전고체 2차전지"는 캐소드, 애노드 및 전해질이 함께 고체로 이루어진 2차전지를 의미할 수 있는 바, 전해질은 크게 고분자(예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드 등)를 기반으로 하는 유기(고분자)계 전고체 2차전지, 그리고 Li-P-S 등을 기반으로 하는 무기계 전고체 2차전지로 구분될 수 있다.
- [0055] "고체전해질"은 내부에 이온을 이동시킬 수 있는 고체상의 전해질을 의미하며, 정상 상태에서는 고체이기 때문에, 통상 양이온 및 음이온으로 해리 또는 유리되어 있지 않다. 따라서, 전해액이나 고분자 내에서 양이온 및 음이온이 해리 또는 유리되어 있는 전해질 염(LiPF₆, LiBF₄, LiFSI, LiCl 등)과도 구별된다.
- [0056] "황화물계 고체전해질"은 무기계 고체전해질의 일종으로서, 황(S)을 함유하고, 또한 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 가지며, 또한 전자 절연성을 갖는 것을 의미할 수 있다.
- [0057] "아지로다이트(argyrodite)" 또는 "아지로다이트 결정(argyrodite crystal)"은 결정 구조 또는 결정 결합 배열(crystal bonding arrangement)을 의미할 수 있는 바, 이러한 결정 구조 또는 결합 배열은 화학식 Ag₈GeS₆을 특징으로 하는 은 게르마늄 설파이드 광물인 천연광물로서 아지로다이트의 결정 구조를 기반으로 한다.
- [0058] "양극(cathode)" 및 "음극(anode)" 각각은 전지의 전극을 의미하는 바, 예를 들면 리튬 2차전지의 경우에는 충전 사이클에서 Li 이온이 캐소드에서 분리되어 전해질을 통하여 애노드로 이동하는 한편, 전자는 캐소드로부터 외부 회로를 통하여 애노드로 이동한다. 반면, 방전 사이클에서는 Li 이온은 전해질을 통과하여 애노드로부터 캐소드로 이동하는 한편, 전자는 애노드에서 이탈하여 외부 회로를 거쳐 캐소드로 이동한다.
- [0059] "열 처리(heat treatment)"는 전체 대상 또는 이의 일부분을 의도적으로 열 사이클(시간에 따른 온도가 변화하는 경우도 포함할 수 있음)로 처리하고, 필요에 따라서는 원하는 특정 구조 및 물성(또는 변화)을 달성하기 위하여 화학적 또는 추가적인 물리적 처리를 수반할 수 있는 것으로 고려된다.
- [0060] "상에" 및 "위에"라는 표현은 상대적인 위치 개념을 언급하기 위하여 사용되는 것으로 이해될 수 있다. 따라서, 언급된 층에 다른 구성 요소가 직접적으로 존재하는 경우뿐만 아니라, 그 사이에 적어도 하나의 다른 구성 요소 또는 추가 구성 요소가 개재되거나 존재할 수도 있다. 이와 유사하게, "하측에", "하부에" 및 "아래에"라는 표현 및 "사이에"라는 표현 역시 위치에 대한 상대적 개념으로 이해될 수 있을 것이다.
- [0061] 임의의 구성 요소 또는 부재가 다른 구성 요소 또는 부재와 "연결된다" 또는 "연통된다"고 기재되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 상기 다른 구성 요소 또는 부재와 직접 연결 또는 연통되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 연결 또는 연통되어 있는 경우도 포함되는 것으로 이해될 수 있다.
- [0062] 어떠한 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 별도의 언급이 없는 한, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0063] 전체적인 개시 내용
- [0064] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질을 습식 또는 용액 방식으로 합성하고자 할 경우, 통상적으로 용매에 대하여 불용성 또는 난용성을 나타내는 전구체(소스) 원료를 균일하게 용해시킬 수 있는 특정 용매 조합(공용매)를 사용한다. 이러한 용매 조합은 기존의 습식 합성 방식에서는 난용성으로 인하여 적용할 수 없었던 원료 고체전해질 조성(특히, 금속 칼코게나이드를 포함하는 고체전해질)을 합성할 수 있고, 기존에 유기 용매(예를 들면, THF, EtOH 등)를 사용하는 습식 합성 방식(대부분 슬러리 방식)의 고체전해질과 대비하면, 균일하게 용해된 상태에서 합성할 수 있기 때문에 개선된 이온 전도도 특성을 구현할 수 있다.
- [0065] 황화물계 고체전해질
- [0066] 본 개시 내용의 일 구체예에 따라 제조되는 고체전해질은 특정 종류로 한정되는 것은 아니나, 현재 가장 각광받고 있는 고체전해질인 금속 칼코게나이드 함유 고체전해질, 구체적으로 황화물계 고체전해질일 수 있다. 이러한 황화물계 고체전해질은 일반식 1로 표시될 수 있다.
- [0067] [일반식 1]

- [0068] $M1_a M2_b M3_c S_d X_e$
- [0069] 상기 식에서, M1은 Li 또는 Na이고, M2는 P이고, M3는 Sn, Ge, Sb 또는 As이고, 그리고 X는 Cl, Br, 및/또는 I이다.
- [0070] 예시적 구체예에 따르면, 상기 일반식 1에서, 하첨자 a는 $1 \leq a \leq 11$ (구체적으로 $7 \leq a \leq 11$, 보다 구체적으로 $10 \leq a \leq 11$), 그리고 하첨자 b는 $1 \leq b \leq 5$ (구체적으로 $1 \leq b \leq 3$, 보다 구체적으로 $1 \leq b \leq 2$)의 범위에서 정하여질 수 있다. 한편, 하첨자 c는 $0 \leq c \leq 5$ (구체적으로 $0 \leq c \leq 3$, 보다 구체적으로 $0 \leq c \leq 2$), 그리고 하첨자 d는 $1 \leq d \leq 12$ (구체적으로 $5 \leq d \leq 12$, 보다 구체적으로 $7 \leq d \leq 12$)의 범위 내에서 정하여질 수 있다. 이외에도, 하첨자 e는 $0 \leq e \leq 1$, 구체적으로 $e=0$) 범위에서 정하여질 수 있다.
- [0071] 특정 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 하기 일반식 2 내지 4로 표시될 수 있다:
- [0072] [일반식 2]
- [0073] $Li_{6-m} PS_{5-m} X_{I+m}$
- [0074] 상기 식에서 X는 Cl, Br 및 I로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 할로젠 원소이고,
- [0075] m는 0 내지 1(구체적으로 0 내지 0.8, 보다 구체적으로 0 내지 0.5)이다.
- [0076] [일반식 3]
- [0077] $Li_{12-n} Y_{3-n} P_n S_{12}$
- [0078] 상기 식에서, Y는 Ge이고,
- [0079] n은 1 내지 2이다.
- [0080] [일반식 4]
- [0081] $Na_{12-n} Y_{3-n} P_n S_{12}$
- [0082] 상기 식에서, Y는 Sn이고,
- [0083] n은 1 내지 2이다.
- [0084] 전술한 고체 전해질은 기존에 알려져 있는 고상 합성된 고체전해질과 실질적으로 동일한 결정 구조를 나타낼 수 있는 바, 예를 들면 아지로드ایت 형, 테트라고날 형 등과 같이 다양한 결정 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 아지로드ایت 결정 구조를 갖는 종류로서 리튬계 전해질인 Li_6PS_5Cl 을 예시할 수 있다.
- [0085] 이와 관련하여 주목할 점은 전술한 황화물계 고체전해질이 유기계 액체 전해질에 필적하는 이온전도도를 달성할 수 있다는 것이다. 예시적으로, 황화물계 고체전해질의 알칼리 금속 이온 전도도($30^\circ C$)는, 예를 들면 적어도 약 $0.8 \times 10^{-3} S/cm$, 구체적으로 적어도 약 $1 S/cm$, 보다 구체적으로 약 2 내지 $3 S/cm$ 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다. 이와 같이 개선된 알칼리 금속, 특히 리튬의 이온전도도는 기존의 유기계 액체전해질($LiPF_6$ in EC/DMC)이 약 $10.7 \times 10^{-3} S/cm$ 수준의 리튬 이온전도도를 나타내는 것과 동등한 수준이다.
- [0086] 황화물계 고체전해질의 제조방법
- [0087] 본 개시 내용의 일 구체예에 따르면, 전술한 일반식 1에 따른 황화물계 고체전해질은 하기 예시되는 습식 또는 용액 방식을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0088] 먼저 앞서 언급된 황화물계 고체전해질의 합성용 반응물 원료를 제공한다. 이때, 황화물계 고체전해질은 알칼리 금속 원소(M1), 인 원소(M2), 및 황 원소(S)를 필수적으로 함유하고, 선택적으로 할로젠 원소(X)를 더 함유할 수 있다. 또한, 치환 원소(M3)로 주석, 게르마늄 등을 더 함유할 수도 있다. 따라서, 언급된 원소에 대응하는 전구체 또는 소스를 원료로 사용할 수 있다.
- [0089] - 알칼리 금속(M1) 원소
- [0090] 예시적 구체예에 있어서, 고체전해질의 원료 내 알칼리 금속 원소는 당업계에서 공지된 전구체 화합물 또는 소스를 사용할 수 있다.

- [0091] 알칼리 금속의 전구체 화합물의 예로서, 리튬 전구체 화합물은, 예를 들면 는 리튬 황화물일 수 있는 바, 구체적으로 Li_2S , Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 , Li_2S_2 , Li_2S 또는 이의 조합일 수 있다. 전술한 리튬 황화물계 소스 이외에도, 황화물계 고체전해질 화합물을 구성하는 다른 원소와 결합된 형태, 예를 들면 LiCl , LiBr , LiI 등을 사용하는 것을 배제하는 것은 아니지만, 리튬과 황이 결합되어 있는 소스(구체적으로 Li_2S)가 산소를 함유하고 있지 않은 만큼, 리튬 원소의 소스로 바람직할 수 있다. 특히 구체적으로, 가급적 불순물을 함유하지 않는 고순도의 Li_2S 을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 택일적으로, Li_3PO_4 (인산리튬), Li_4GeO_4 (게르마늄산리튬) 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 한편, 나트륨 전구체 화합물로서, 예를 들면 Na_2S (황화나트륨), Na_4GeO_4 (게르마늄산나트륨), Na_4SiO_4 (오르소토규산나트륨), Na_3PO_4 (인산나트륨) 등을 사용할 수 있다.
- [0093] 상술한 바와 같이, 리튬 황화물계 또는 나트륨 황화물계 소스 이외에도, 황화물계 고체전해질 화합물을 구성하는 다른 원소와 결합된 형태를 사용할 수 있다.
- [0094] - M2 원소(P)
- [0095] 예시적 구체예에 있어서, M2 원소는 인(P)인 바, 이의 소스로서 당업계에서 알려진 인-함유 화합물을 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 인-함유 화합물로서, 예를 들면 황화 인(P_2S_5) 등과 같은 황화물 형태를 사용할 수 있고, 이외에도 할로젠-인 화합물(PCl_5 , PBr_5 , PI_5) 등을 사용할 수 있다.
- [0096] - M3 원소
- [0097] 예시적 구체예에 있어서, M3 원소는 Ge, Sn, Sb, 또는 As으로서, 당업계에서 알려진 상기 원소-함유 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 전구체로 사용할 수 있다. 예시적으로 M3 원소-함유 화합물(소스)로서 게르마늄 황화물(예를 들면, GeS_2 및/또는 GeS), 주석 황화물(SnS_2 및/또는 SnS) 등과 같은 황화물 형태를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 택일적으로, M3 원소의 할로젠 화합물(예를 들면, SnCl_4 , GeCl_2 , 및/또는 GeCl_4) 등도 사용 가능하다.
- [0098] - 황
- [0099] 예시적 구체예에 따르면, 황 원소는 단독으로(즉, 원소 황(S_8) 형태) 또는 다른 원소(예를 들면, M1, M2 및/또는 M3)와 결합된 형태로 제공될 수 있다. 이러한 황 소스의 구체적인 예는 앞서 기술한 만큼, 생략하기로 한다. 다만, 황 원소 단독으로(즉, 원소 황)으로 이루어지는 황 소스를 선택적으로 첨가하여 원하는 황 원소 함량을 달성할 수도 있다.
- [0100] - 할로젠(X)
- [0101] 본 구체예에 있어서, 할로젠 원소는 선택적으로 혼입 가능한 바, 이때 할로젠 소스로서 할로젠(즉, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나)을 단독으로 사용할 수 있으며, 택일적으로 황화물계 고체전해질 내 다른 원소(예를 들면, 리튬(또는 나트륨), 및/또는 인)와 결합된 형태로 제공될 수 있다.
- [0102] 이러한 형태의 할로젠 소스의 예는, 전술한 바와 같이 LiCl , LiBr , LiI , NaCl , CaBr , NaI , SnI_4 , GeI_2 , GeI_4 , PI_5 등일 수 있으며, 이중 1 또는 2 이상 사용할 수 있다. 할로젠 소스의 예는 앞서 기술한 만큼, 생략하기로 한다.
- [0103] 일 구체예에 따르면, 전술한 원료 각각은 일반식 1로 표시된 황화물계 화합물의 화학양론 비에 대응하는 양으로 준비할 수 있다.
- [0104] 그 다음, 앞서 제공된 반응물 원료를, 공용매에 용해시켜 반응물 원료의 용액을 제조한다.
- [0105] 이때, 공용매는 아민 작용기-함유 용매(아민계 용매) 및 티올 작용기-함유 용매(티올계 용매)를 포함한다. 예시적 구체예에 따르면, 아민계 용매는 아민기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 약 10 이하, 구체적으로 약 1 내지 8, 보다 구체적으로 약 2 내지 4의 범위일 수 있다. 또한, 티올계 용매는 티올기와 연결된 탄소 사슬의 탄소수가 약 10 이하, 구체적으로 약 1 내지 8, 보다 구체적으로 약 2 내지 4의 범위일 수 있다.
- [0106] 이와 관련하여, 아민계 용매 및 티올계 용매 각각에 있어서, 아민 작용기 및 티올 작용기에 연결된 탄소 사슬의

길이가 길어질수록 반응물 원료에 대한 용해도가 감소하는 경향을 나타낼 수 있는 만큼, 가급적 탄소 사슬의 길이가 짧은 용매를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

- [0107] 또한, 아민계 용매의 pKa 지수는, 예를 들면 적어도 약 9, 구체적으로 약 9 내지 15, 보다 구체적으로 약 10 내지 14, 특히 구체적으로 약 10 내지 13 범위일 수 있고, 또한 티올계 용매의 pKa 지수는, 예를 들면 약 10 이하, 구체적으로 약 7 내지 10, 보다 구체적으로 약 7 내지 9, 특히 구체적으로 약 7 내지 8 범위일 수 있다. 이와 관련하여, 반응물 원료의 용해도를 높이기 위하여는 아민계 용매의 pKa 지수가 티올계 용매의 pKa 지수보다 높도록 용매 쌍을 선정하는 것이 유리할 수 있다.
- [0108] 예시적 구체예에 따르면, 아민계 용매는 에틸렌디아민, n-프로필아민, n-부틸아민, 에탄올아민, 헥실아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 아민계 용매는 에틸렌디아민일 수 있다. 또한, 티올계 용매는 에탄디티올, 에탄티올, 프로판티올, 부탄티올, 헥센티올로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 특정 구체예에 있어서, 티올계 용매는 에탄디티올일 수 있다.
- [0109] 예시적 구체예에 따르면, 공용매 내 아민계 용매 : 티올계 용매의 체적 비는, 예를 들면 약 2 내지 20 : 1, 구체적으로 약 2.5 내지 15 : 1, 보다 구체적으로 약 3 내지 10 : 1의 범위에서 정하여질 수 있다. 이와 관련하여, 티올계 용매 대비 아민계 용매의 양이 지나치게 많은 경우에는 원료의 용해에 직접적으로 참여하는 티올기의 작용이 감소하게되므로 용해도가 감소하는 문제점이 유발될 수 있는 반면, 지나치게 적은 경우에는 티올계 용매의 상대적인 양이 증가하여 공용매의 비점이 증가하는 현상이 일어나 고체전해질 합성에 불리할 수 있다. 따라서, 전술한 혼합 비 범위의 공용매를 사용하는 것이 유리할 수 있으나, 사용되는 용매의 종류 등에 따라 해당 혼합 비는 변경 가능하다. 예시적으로, 공용매의 비점은, 예를 들면 약 300℃ 이하, 구체적으로 약 80 내지 250 ℃, 보다 구체적으로 약 90 내지 200 ℃ 범위에 있도록 혼합 비를 조절할 수 있다.
- [0110] 예시적 구체예에 따르면, 반응물 원료의 용액 내 반응물 원료의 전체 농도는, 예를 들면 약 5 내지 30 중량%, 구체적으로 약 7 내지 25 중량%, 보다 구체적으로 약 10 내지 20 중량% 범위에서 정하여질 수 있으나, 이는 예시적으로 이해될 수 있다.
- [0111] 한편, 공용매에 반응물 원료를 용해시키는 단계는, 예를 들면 약 10 ℃ 초과, 그리고 약 200 ℃ 이하, 구체적으로 약 30 내지 100 ℃, 보다 구체적으로 약 40 내지 70 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 용해 단계는 교반 하에서 수행될 수 있으며, 이때 용해 시간은, 예를 들면 약 5 내지 60 분, 구체적으로 약 10 내지 40 분의 범위에서 조절될 수 있다. 이외에도, 용해 시 분위기 가스는, 예를 들면, 비활성 가스일 수 있으며, 구체적으로 질소, 아르곤 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0112] 주목할 점은 아민계 용매와 티올계 용매의 공용매(혼합 용매)를 사용함으로써 황화물계 고체전해질 합성용 원료를 균일하게 용해시킬 수 있다는 것이다. 종래에도 습식 합성 방식이 적용되었으나, 대부분 원료가 실질적으로 완전히 용해되지 않은 형태, 즉 현탁액 형태에서 합성 반응이 수행된 결과, 불균일성은 불가피하기 때문에 금속 칼코게나이드(GeS₂, SnS₂ 등)가 함유된 전해질을 액상으로 합성하는데 한계가 있다.
- [0113] 그러나, 본 구체예에 따르면, 2종의 용매를 포함하는 공용매를 사용한 결과, 반응물 원료를 효과적으로 용해시킬 수 있게 된다. 일 예로서, 공용매는 반응물 원료의 적어도 약 90 중량%, 구체적으로 적어도 약 95 중량%, 보다 구체적으로 적어도 약 99 중량%, 특히 구체적으로 적어도 약 99.5 중량%를 용해시킬 수 있으며, 특히 실질적으로 완전히 용해될 수 있다.
- [0114] 전술한 바와 같이, 반응물 원료가 공용매에 용해된 용액이 형성됨에 따라 반응물 간 합성이 유도되어 황화물계 고체전해질로 전환시키는 반응이 일어날 수 있다. 용액의 형성 및 반응은 개념적으로 구별되며 별도의 단계로 수행될 수 있다. 택일적으로, 반응물 원료의 용해 및 합성 반응은 단일 단계로 수행될 수도 있다.
- [0115] 예시적으로, 용액 내에서의 합성 반응의 온도는, 전술한 용해 온도의 범위, 또는 이보다 높은 온도 범위에서 정하여질 수 있으며, 이때 용해 단계와 합성 단계 각각의 온도는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. 또한, 합성 반응 시 분위기 가스는, 예를 들면 비활성 가스일 수 있으며, 구체적으로 질소, 아르곤 등으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 이때, 압력은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면 감압 또는 상압 조건 하에서 수행될 수 있다. 또한, 합성 반응 시간은, 액상에서 고체전해질 결정 구조가 형성되는 시간을 고려하여 정하여질 수 있는 바, 전형적으로 약 60 내지 420 분, 보다 전형적으로 약 80 내지 400 분, 특히 전형적으로 약 100 내지 300 분의 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다. 이외에도, 균일한 반응을 위하여 교반 조건 하에서 수행될 수 있다.

- [0116] 이와 같이, 고체전해질의 합성 반응이 완료된 후, 용매를 증발시켜 생성물을 침전시켜 수득할 수 있다. 이때, 고상의 생성물을 분리하기 위하여, 회전증발 농축기와 같은 공지의 분리 장치 또는 기기를 사용할 수 있다.
- [0117] 다만, 분리된 생성물에는 여전히 사용된 용매가 함유되어 있는 만큼, 잔여 유기 용매를 제거하는 등, 가급적 높은 순도의 생성물을 수득하는 단계를 수행할 수 있다. 예시적으로, 세척, 건조(용매 제거) 등의 후처리 단계 중 적어도 하나를 수행할 수 있다.
- [0118] 일 예로서, 건조를 위하여 감압 분위기(또는 진공 분위기) 및 승온 조건 하에서 생성물을 처리할 수 있다. 이때, 처리 온도는, 사용된 공용매의 비점을 초과하는 온도, 구체적으로 공용매의 비점보다 적어도 약 50 °C 높은 온도, 보다 구체적으로 약 150 내지 200 °C 범위로 설정될 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다. 또한, 감압 분위기에서의 진공도는, 예를 들면 약 -3×10^{-1} 내지 -1×10^{-3} Torr, 구체적으로 약 -2×10^{-1} 내지 -2×10^{-3} Torr, 보다 구체적으로 약 -1×10^{-1} 내지 -3×10^{-3} Torr 범위에서 조절될 수 있다.
- [0119] 전술한 바와 같이 수득된 반응 생성물은 M1 원소(알칼리 금속), M2 원소(인), M3 원소(선택적), 황 원소 및 X 원소(선택적)를 포함하는 화합물로서 유리질 및 결정성을 모두 나타낼 수 있다(예를 들면, 글라스-세라믹 형태로 존재할 수 있음).
- [0120] 일 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질에 함유된 상태로 존재할 수 있는 용매 성분을 가급적 완전히 제거함과 동시에, 황화물계 고체전해질의 결정성을 증가시켜 이온전도도를 추가적으로 높이기 위하여 열 처리를 수행할 수 있다.
- [0121] 이러한 열처리 단계는, 예를 들면 아르곤(Ar), 질소(N₂) 등과 같은 비활성 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이때, 압력은 특별히 제한되는 것은 아니며, 상압 조건 하에서 수행되면 족하다.
- [0122] 열 처리를 통하여 최종적으로 결정성이 증가된 황화물계 고체전해질을 수득할 수 있다. 일 예로서, 열처리 온도는, 예를 들면 약 200°C를 초과하고 800°C까지, 구체적으로 약 400 내지 750°C, 보다 구체적으로 약 500 내지 700°C 범위일 수 있다. 이와 관련하여, 대략 550°C 또는 그 이하의 온도에서 결정상이 형성되며, 이보다 높은 온도에서의 열 처리를 통하여 이온전도도가 더욱 증가할 수 있다. 또한, 열 처리 시간은, 예를 들면 약 1 내지 20 시간, 구체적으로 약 3 내지 15 시간, 보다 구체적으로 약 5 내지 10 시간 범위 내에서 선정될 수 있다.
- [0123] 전술한 열 처리 조건은 가급적 형성된 황화물계 화합물이 단일 결정을 갖도록 적절히 조절될 수 있는 바, 예를 들면 먼저 약 200 내지 400°C/h(구체적으로 약 250 내지 350°C/h, 보다 구체적으로 약 290 내지 310°C/h)의 승온 속도로 열처리 온도까지 승온시킨 후에 온도를 유지하고, 그 다음 일정한 냉각 속도(예를 들면, 약 200 내지 400°C/h, 구체적으로 약 250 내지 350°C/h, 보다 구체적으로 약 290 내지 310°C/h)로 상온까지 냉각시키는 방식으로 수행할 수 있다. 이와 같이, 열 처리를 거친 황화물계 고체전해질은 분말 형태일 수 있다.
- [0124] 예시적 구체예에 따르면, 황화물계 고체전해질은 다양한 형상을 가질 수 있는 바, 예를 들면 구상, 타원 구상 등의 입자 형상을 예시할 수 있다. 또한, 황화물계 고체전해질의 평균 입경은, 예를 들면 약 25 μm 이하, 구체적으로 약 5 내지 20 μm , 보다 구체적으로 약 10 내지 15 μm 범위일 수 있다. 이때, 주목할 점은 습식 방식으로 합성된 황화물계 고체전해질은 고상 방식에 따른 황화물계 고체전해질을 추가적으로 분쇄하거나 분급하는 후-공정을 요하지 않을 수 있으며, 이는 합성 반응에 소요되는 에너지 절감 이외의 장점에 해당된다.
- [0125] 전고체형 알칼리 금속 2차전지의 제작
- [0126] 본 개시 내용의 다른 구체예에 따르면, 전술한 바에 따라 제조된 일반식 1의 황화물계 화합물을 전해질로 적용하여 전고체형 알칼리 금속 2차전지를 제작할 수 있다. 이러한 전고체형 2차전지의 구성은 당업계에서 공지되어 있는 바, 고체전해질 이외의 구성요소는 하기와 같이 간략하게 설명할 수 있다.
- [0127] 먼저, 전고체형 2차전지의 경우, 양극(cathode)에 부착된 양극 활물질 층, 음극(anode)에 부착된 음극 활물질 층, 및 상기 양극 활물질 층과 상기 음극 활물질 층 사이에 용액 공정으로 합성된 황화물계 고체전해질이 별도의 층으로 개재되거나, 또는 양극 활물질 층 및/또는 음극 활물질 층에 혼입된 형태로 도입될 수 있다.
- [0128] 예시적 구체예에 따르면, 양극은 집전체 상에 양극 활물질 층이 부착된 것인 한편, 음극은 집전체 상에 음극 활물질 층이 부착된 것일 수 있다. 양극용 집전체의 재질로서 전자 전도체, 예를 들면 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 등을 사용할 수 있고, 이외에도 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은을 처리한 것을 사용할 수 있다. 한편, 음극의 집전체로서, 알루미늄, 구리, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 등을 사용할 수 있다. 집전체는 전형적으로 시트 또는 필름 형상일 수 있으나, 망 구조물, 펀칭 구조물, 다공질

체, 발포체 등을 적용할 수도 있다. 예시적으로, 집전체의 두께는, 예를 들면 약 1 내지 300 μm , 구체적으로 약 5 내지 100 μm , 보다 구체적으로 약 10 내지 50 μm 범위일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0129] 이와 같이, 집전체가 제공되면, 전극(양극 또는 음극) 슬러리를 집전체 표면에 도포한다. 전극 슬러리는, 전형적으로 전극 활물질(양극 활물질 또는 음극 활물질), 도전제, 바인더, 용매(분산매) 및 기타 첨가제를 함유할 수 있으며, 이러한 전극 슬러리는 종래의 2차전지의 전극 제조 공정에서 사용된 것일 수 있다

[0130] 예시적 구체예에 따르면, 양극 활물질은, 가역적으로 리튬 이온과 같은 알칼리 금속 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 양극 활물질의 재질로서, 특별히 한정되는 것은 아니며, 전이 금속 산화물이나, 황 등의 Li와 복합화할 수 있는 원소 등이어도 무방하다. 그 중에서도, 전이금속 산화물을 이용할 수 있고, 이러한 전이금속 원소로서 Co, Ni, Fe, Mn, Cu, V로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 예시할 수 있다.

[0131] 전이금속 산화물의 예로서, 층상 암염형 구조를 갖는 금속 산화물, 스피넬형 전이금속 산화물, 알칼리 금속-함유 전이금속 인산 화합물, 알칼리 금속-함유 전이금속 할로겐화 인산 화합물, 알칼리 금속-함유 전이금속 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.

[0132] 일 예로서, 리튬 2차전지용 양극 활물질로서 층상 암염형 구조를 갖는 전이금속 산화물을 사용할 수 있는 바, $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$, LiNi_2O_2 , $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{NCA})$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2(\text{NMC})$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ 를 예시할 수 있다. 스피넬형 전이금속 산화물로서, LiCoMnO_4 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 을 예시할 수 있다. 또한, 리튬-함유 전이금속 인산 화합물의 예는 LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7 , LiCoPO_4 , 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 을 포함할 수 있고, 리튬-함유 전이금속 할로겐화 인산 화합물로서, 예를 들면 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 등을 예시할 수 있다. 이외에도, 리튬-함유 전이금속 실리콘 화합물로서, 예를 들면 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 등을 예시할 수 있다.

[0133] 이러한 양극 활물질은 입자 형태일 수 있는 바, 이때 입자 사이즈는, 예를 들면 약 1 내지 10 μm , 구체적으로 약 2 내지 5 μm , 보다 구체적으로 약 3 내지 7 μm 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0134] 음극 활물질의 경우, 가역적으로 알칼리 금속 이온을 삽입 및 방출할 수 있는 것이 바람직하다. 음극 활물질의 재료는 특별히 제한되지 않고, 탄소질 재료, 산화수석이나 산화규소 등의 금속 산화물, 금속 복합 산화물, 리튬 또는 리튬 합금 등을 예시할 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소질 재료 또는 리튬 복합 산화물을 사용할 수 있다.

[0135] 이와 관련하여, 탄소질 재료는 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료로서, 예를 들면 석유 피치, 아세틸렌 블랙(AB) 등의 카본 블랙, 천연 흑연, 기상 성장 흑연 등의 인조 흑연, 및 PAN(폴리아크릴로나이트릴)계의 수지나 폴피릴알코올 수지 등의 각종 합성수지를 소성한 탄소질 재료를 예시할 수 있다. 또한, PAN계 탄소섬유, 셀룰로스로스계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 기상 성장 탄소섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리상 탄소섬유, 활성 탄소섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 평판의 흑연 등을 예시할 수 있다.

[0136] 또한, 금속 산화물 및 금속 복합 산화물로서, 특히 비정질 산화물을 사용할 수 있고, 금속 원소와 주기율표 제 16족의 원소의 반응 생성물인 칼코게나이드도 사용할 수 있다. 이러한 비정질 산화물 및 칼코게나이드로 이루어지는 화합물에 있어서, 반금속원소의 비정질 산화물, 또는 칼코게나이드를 사용할 수 있고, 보다 구체적으로 Al, Ga, Si, Sn, Ge, Pb, Sb, Bi의 1종 단독 또는 이의 조합으로 이루어지는 산화물, 및 칼코게나이드를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 Ga_2O_3 , SiO , GeO , SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_2O_4 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , SnSiO_3 , GeS , SnS , SnS_2 , PbS , PbS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnSiS_3 등을 사용할 수 있다.

[0137] 전술한 음극 활물질은 입자 형태일 수 있는 바, 이때 입자 사이즈는, 예를 들면 약 0.5 내지 20 μm , 구체적으로 약 1 내지 15 μm , 보다 구체적으로 약 3 내지 12 μm 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0138] 예시적 구체예에 따르면, 도전제는 당업계에서 공지된 종류를 특별한 제한 없이 사용할 수 있는 바, 예를 들면 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연류; 아세틸렌 블랙 등의 카본블랙류; 니들 코크스 등의 무정형 탄소, 기상 성장 탄소섬유 또는 탄소 나노튜브(CNT) 등의 탄소섬유류, 그래핀, 플러렌 등의 탄소질 소재를 사용할 수 있다. 택 일적으로, 구리, 니켈 등의 금속 파우더 또는 금속 섬유; 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등도 가능하다. 상기 나열된 종류 중 1종을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0139] 바인더는 당업계에서 공지된 종류, 예를 들면 고분자계 바인더일 수 있다. 예시적으로, 불소-함유 수지를 사용할 수 있으며, 이의 예는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐렌 디플루오라이드(PVdF), 폴리(비닐렌 디플루오라이드-헥사플루오로프로필렌) 공중합체(PVdF-HFP) 등일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 열가소성 수지를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 니트릴-부틸렌 고무(NBR), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등을 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 아크릴 수지를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트, 폴리이소프로필(메타)아크릴레이트, 폴리이소부틸(메타)아크릴레이트, 폴리부틸(메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 이외에도, 예시적 구체예에 따르면, 중축합 고분자를 사용할 수 있는 바, 예를 들면 폴리우레아, 폴리아미드지, 폴리아미드, 폴리에스테르 등을 사용할 수 있다. 상기 나열된 바인더 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0140] 한편, 전극 슬러리를 구성하는 용매(분산매)의 경우, 전술한 전극 활물질, 도전재, 바인더 등을 효과적으로 용해(또는 분산)시킬 수 있는 한, 특정 종류로 한정되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 예시적인 용매(분산매)는 알코올계 용매, 에테르계 용매, 아미드계 용매, 케톤계 용매, 방향족계 용매, 에스테르계 용매 등일 수 있다. 일 예로서, 알코올계 용매의 경우, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-부탄올, t-부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,6-헥산디올, 사이클로헥산디올, 소르비톨, 자일리톨, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올 등을 사용할 수 있다. 에테르계 용매의 예로서, 알킬렌 글리콜 알킬에테르(예를 들면, 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜모노 부틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노 메틸에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸에테르 등), 디메틸에테르, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 디부틸에테르, 사이클로헥실메틸에테르, t-부틸메틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등일 수 있다. 아미드계 용매의 경우, 예를 들면 N,N-디메틸포름아마이드, 1-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, ε-카프로락탐, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N-메틸프로판 아마이드 등을 사용할 수 있다. 또한, 케톤계 용매로서, 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸 케톤, 디이소부틸케톤 등을 사용할 수 있다. 방향족계 용매의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등일 수 있다. 이외에도, 에스테르계 용매로서, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸포메이트 등을 사용할 수 있다. 상기 나열된 용매(분산매)로부터 1종 또는 2종 이상의 조합을 사용할 수 있다.
- [0141] 예시적 구체예에 따르면, 전극 슬러리 내 전극 활물질(양극 활물질 또는 음극 활물질)의 함량은, 고형물 기준으로, 예를 들면 약 50 내지 99 중량%, 구체적으로 약 70 내지 98 중량%, 보다 구체적으로 약 90 내지 97 중량% 범위에서 정하여질 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다. 또한, 바인더의 함량은, 예를 들면 약 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 약 0.5 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 약 1 내지 2 중량% 범위일 수 있다. 이외에도, 도전재의 함량은 예를 들면 약 0.1 내지 40 중량%, 구체적으로 약 0.5 내지 25 중량%, 보다 구체적으로 약 1 내지 8 중량% 범위일 수 있다. 상술한 전극 슬러리의 조성 범위는 예시적 취지로 이해될 수 있다. 이외에도, 전극 슬러리는 기타 첨가제로서 이온전도성 첨가제 등을 선택적으로 포함할 수 있는 바, 이러한 성분은 전체 전극 슬러리 중량을 기준으로 약 10 중량% 이하, 구체적으로 약 5 중량% 이하, 보다 구체적으로 약 3 중량% 이하로 함유 가능하다.
- [0142] 전술한 바와 같이 형성된 전극 층은 용매(분산매)를 함유하고 있는 만큼, 이를 건조시켜 용매를 제거하는 단계가 수행될 수 있다. 이때, 건조 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전극 층의 성장에 바람직하지 않은 영향을 주지 않으면서 용매를 효과적으로 제거할 수 있는 온도 조건을 설정하는 것이 유리할 수 있다. 일 예로서, 건조 온도는, 예를 들면 약 100 내지 150 °C, 구체적으로 약 110 내지 140 °C, 보다 구체적으로 약 120 내지 130 °C 범위 내에서 설정할 수 있으나, 이는 예시적 취지로 이해될 수 있다.
- [0143] 한편, 본 구체예에 따른 고체전해질 층을 구비한 전고체전지의 경우, 용량은, 예를 들면 약 200 내지 350 mAh/g, 구체적으로 약 210 내지 340 mAh/g, 보다 구체적으로 약 230 내지 330 mAh/g 범위일 수 있는 바, 이는 예시적 취지로 이해될 수 있으며, 전지를 구성하는 양극, 음극 등과 같은 다른 요인에 따라 변경 가능하다.
- [0144] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] **실시예**
- [0146] 본 실시예에서 제조된 물질의 특성화 및 전기화학적 특성화는 하기와 같이 수행되었다.
- [0147] - XRD 측정은 MiniFlex600 diffractometer (Rigaku Corp.) (Cu Kα radiation: 1.54056 Å)을 이용하여 15 mA

및 40 kV에서 수행하였다. 샘플은 Be 윈도우를 이용하여 밀봉하여 공기 노출을 억제하였고, 회절분석기(diffractometer) 상에 배치하였다.

[0148] - 고체전해질의 도전율(conductivity)은 Ti/고체전해질(SE)/Ti 대칭 전지를 이용한 AC 임피던스 방법에 의하여 측정하였다. 고체전해질은 360 MPa에서 저온-압착(cold-pressing)하였다.

[0149] 실시예 1

[0150] 습식 방식에 의한 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 합성

[0151]

[0152] 아르곤(Ar) 분위기의 글로브박스 내에서 전구체 원료인 Li_2S (99.9%, Alfa Aesar), LiCl (99.9%, Alfa Aesar) 및 P_2S_5 (99%, Sigma-Aldrich) 을 각각 화학양론적 량으로 계량하여 에틸렌디아민 및 에탄디티올이 10 : 1(체적 기준)로 혼합된 공용매를 이용하여 50℃ 및 교반 조건 하에서 300 분 동안 용해시키면서 합성 반응을 수행하였다. 이때, 전구체 원료의 전체 농도는 10 중량%이었으며, 전구체 원료 용액의 외관을 도 1에 나타내었다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, 전구체 원료는 용매 내에서 실질적으로 완전히 용해되었다.

[0153] 그 다음, 전구체 원료 용액을 150℃의 온도, 그리고 0.1 torr의 아르곤 압력 조건 하에서 180 분 동안 교반하면서 용매를 증발시켜 고체상의 반응 생성물을 회수하였다.

[0154] 전술한 절차에 따라 수득된 분말을 아르곤 분위기 및 700 ℃의 온도 조건에서 10 시간에 걸쳐 열처리하였다(승온 속도: 5 ℃/min). 이후, 5 ℃/min의 냉각 속도로 30 ℃까지 냉각하여 최종 고체전해질(SE) 분말을 수득하였다. 이의 평균 직경은 12 μm 이었다.

[0155] 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 이온 전도도(30 ℃)를 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0156] 이온 전도도 측정에 있어서, EIS 실험을 통하여 전해질 펠렛의 저항을 측정하였는 바, 상기 도면에 따르면, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체전해질의 벌크 저항이 관찰되었고, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 이온 전도도는 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상이였다.

[0157] 또한, 합성된 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 의 XRD 분석 결과를 도 3에 나타내었다.

[0158] 상기 도면을 참조하면, 기존의 고상 합성으로 제조된 동일 조성의 황화물계 고체전해질과 동일한 결정 구조인 아지로드ایت형 결정 구조의 XRD 패턴이 나타남을 확인할 수 있다.

[0159] 실시예 2

[0160] 습식 방식에 의한 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 의 합성

[0161] 전구체 원료로서 Li_2S (99.9%, Alfa Aesar), GeS_2 (99.9%, American Elements), 및 P_2S_5 (99%, Sigma-Aldrich) 각각을 화학양론적 량으로 계량하여 에틸렌디아민 및 에탄디티올이 10 : 1(체적 기준)로 혼합된 공용매를 이용하여 50℃ 및 교반 조건 하에서 300 분 동안 용해시키면서 합성 반응을 수행하였다. 이때, 전구체 원료의 전체 농도는 10 중량%이었고, 전구체 원료 용액의 외관을 도 1에 나타내었다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, 전구체 원료는 용매 내에서 실질적으로 완전히 용해되었다.

[0162] 그 다음, 전구체 원료 용액을 150℃의 온도, 그리고 0.1 torr의 아르곤 압력 조건 하에서 180 분 동안 교반하면서 용매를 증발시켜 고체상의 반응 생성물을 회수하였다.

[0163] 전술한 절차에 따라 수득된 분말을 아르곤 분위기 및 700 ℃의 온도 조건에서 10 시간에 걸쳐 열처리하였다(승온 속도: 5 ℃/min). 이후, 5 ℃/min의 냉각 속도로 30 ℃까지 냉각하여 최종 고체전해질(SE) 분말을 수득하였다. 이의 평균 직경은 12 μm 이었다.

[0164] 합성된 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 의 XRD 분석 결과를 도 4에 나타내었다.

[0165] 상기 도면을 참조하면, 기존의 고상 합성으로 제조된 동일 조성의 황화물계 고체전해질과 동일한 결정 구조인 테트라고날형 결정 구조의 XRD 패턴이 나타남을 확인할 수 있다.

[0166] 실시예 3

- [0167] 습식 방식에 의한 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 의 합성
- [0168] 전구체 원료로서 Na_2S (99.9%, Alfa Aesar), SnS_2 (99.999%, American Elements), 및 P_2S_5 (99%, Sigma-Aldrich) 각각을 화학양론적 량으로 계량하여 에틸렌디아민 및 에탄디티올이 10 : 1(체적 기준)로 혼합된 공용매를 이용하여 70℃ 및 교반 조건 하에서 300 분 동안 용해시키면서 합성 반응을 수행하였다. 이때, 전구체 원료의 전체 농도는 10 중량%이었고, 전구체 원료 용액의 외관을 도 1에 나타내었다. 도 1에서 확인되는 바와 같이, 전구체 원료는 용매 내에서 실질적으로 완전히 용해되었다.
- [0169] 그 다음, 전구체 원료 용액을 150℃의 온도, 그리고 0.1 torr의 아르곤 압력 조건 하에서 180 분 동안 교반하면서 용매를 증발시켜 고체상의 반응 생성물을 회수하였다.
- [0170] 전술한 절차에 따라 수득된 분말을 아르곤 분위기 및 700 ℃의 온도 조건에서 10 시간에 걸쳐 열처리하였다(승온 속도: 5 ℃/min). 이후, 5 ℃/min의 냉각 속도로 30 ℃까지 냉각하여 최종 고체전해질(SE) 분말을 수득하였다. 이의 평균 직경은 12 μm 이었다.
- [0171] 합성된 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 의 XRD 분석 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0172] 상기 도면을 참조하면, 기존의 고상 합성으로 제조된 동일 조성의 황화물계 고체전해질과 동일한 결정 구조인 테트라고날형 결정 구조의 XRD 패턴이 나타남을 확인할 수 있다.
- [0173] 실시예 4
- [0174] 고체전해질의 성능 테스트
- [0175] 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, 및 $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$) 각각에 대한 반쪽 전지 테스트를 수행하였다. 이때, 전극 활물질로 TiS_2 , 고체전해질로 앞서 제조된 3종의 고체전해질 각각을 적용한 양극 복합체를 제작하여 2차전지에서의 셀 거동을 분석하였다. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 및 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 을 적용한 리튬이온 2차전지의 경우, 음극으로 $\text{Li}_{0.5}\text{In}$ 을 사용하였다. 또한, $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{PS}_{12}$ 를 적용한 나트륨 이온 2차 전지의 경우, 음극으로 $\text{Na}_{12}\text{Sn}_4$ 를 사용하였다. 혼합된 활물질 및 고체전해질의 질량 비는 1 : 2로 설정하였다.
- [0176] 테스트용 전지는 양극 층, 고체전해질 층 및 음극 층으로 구성하였으며, 리튬이온 2차전지의 고체전해질 층에는 볼-밀 방식으로 제조된 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 가 사용되었고, 나트륨 이온 2차전지의 고체전해질 층에는 볼-밀 방식으로 제조된 Na_3PS_4 가 사용되었다. 리튬 이온 2차전지의 평가 전위는 1.5-3.0V이었고, 나트륨 이온 2차전지의 평가 전위는 1.0-2.5V이었다. 테스트 결과를 도 6a 내지 도 6c에 나타내었다.
- [0177] 상기 도면에 따르면, 3종의 고체전해질 각각을 적용할 경우, 모두 239 mAh/g 이상의 발현 용량을 나타내었다.
- [0178] 실시예 5
- [0179] 열처리 온도의 영향 평가
- [0180] 전지는 양극 층, 고체전해질 층 및 음극 층으로 구성하였다. 이때, 양극 복합체의 활물질로서 $\text{Li}(\text{N}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{M}_{0.1})\text{O}_2$, 고체전해질로서 실시예 1에서 제조된 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$), 그리고 음극으로 $\text{Li}_{0.5}\text{In}$ 을 사용한 리튬 2차전지를 제작하였다. 활물질($\text{Li}(\text{N}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{M}_{0.1})\text{O}_2$) : 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 질량 비는 70 : 30으로 조절하였다. 양극 층으로 전술한 양극 복합체를 사용하였다. 다만, 열처리 온도를 각각 550 ℃ 및 700℃로 변화시켜 제조된 고체전해질을 각각 사용하였다. 이와 같이 제작된 전지의 전기화학적 성능을 관찰하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [0181] 상기 도면에 따르면, 550℃에서 700℃로 열처리 온도가 증가한 경우, 보다 양호한 전지 성능이 도출되었다.
- [0182] 실시예 6
- [0183] 공용매 내 혼합 비의 영향 평가
- [0184] 공용매 내 에틸렌디아민 : 에탄디티올의 혼합 비(체적 기준)를 각각 20 : 1 및 10 : 3의 비율로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일하게 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 결정상에 대한 XRD 분석을 수행하였고, 그

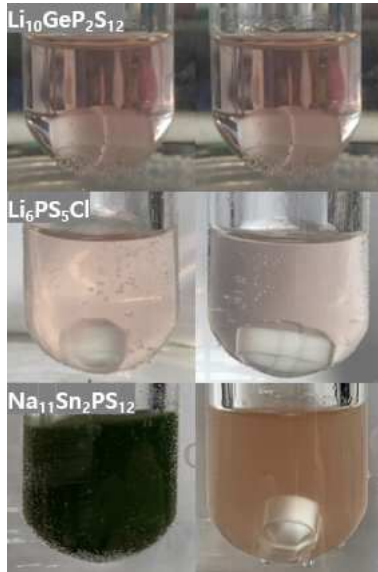
결과를 도 8에 나타내었다.

[0185] 상기 도면에 따르면, 혼합한 용매의 비율이 상이해도 용매 간 비율이 소정 범위 내에 있다면, 타겟 고체 전해질의 결정 구조가 동일하게 합성되는 결과를 확인할 수 있다. 본 분석에서는 모두 동일한 아지르다이트형 결정 구조가 관찰되었다.

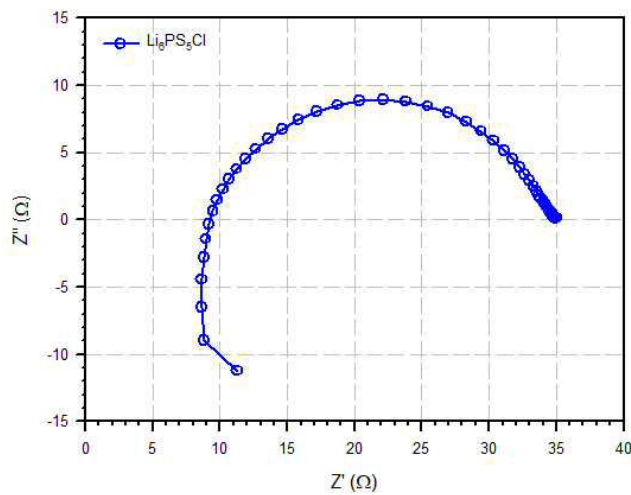
[0186] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

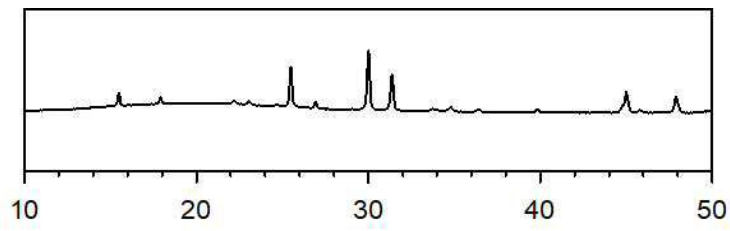
도면1



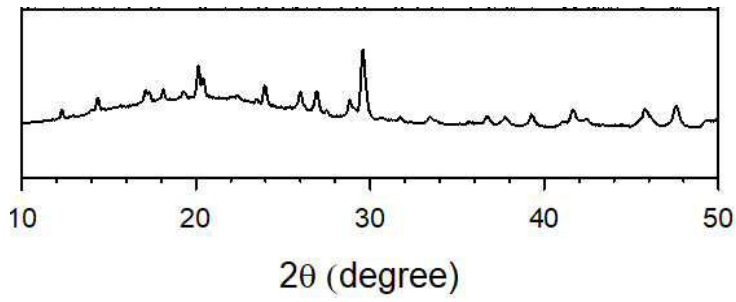
도면2



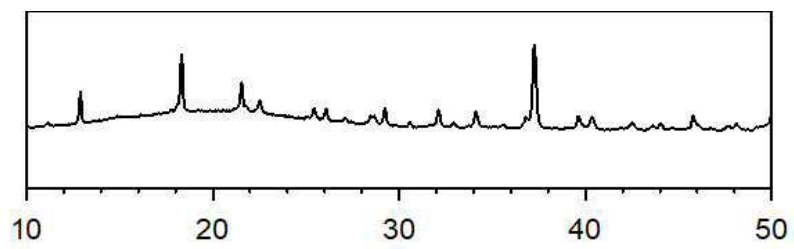
도면3



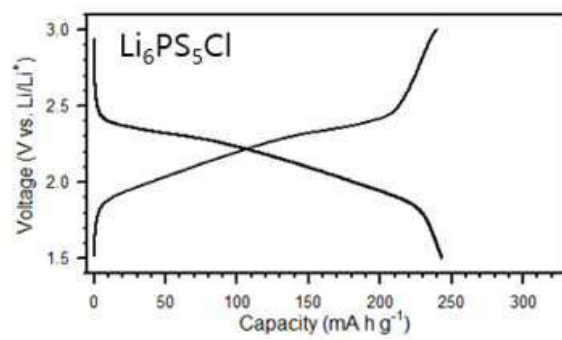
도면4



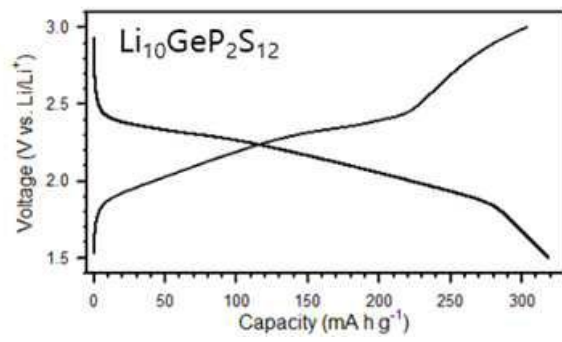
도면5



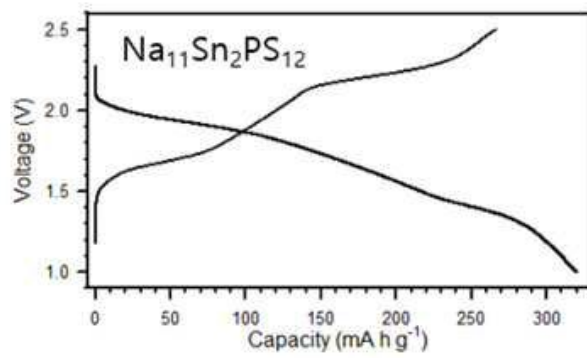
도면6a



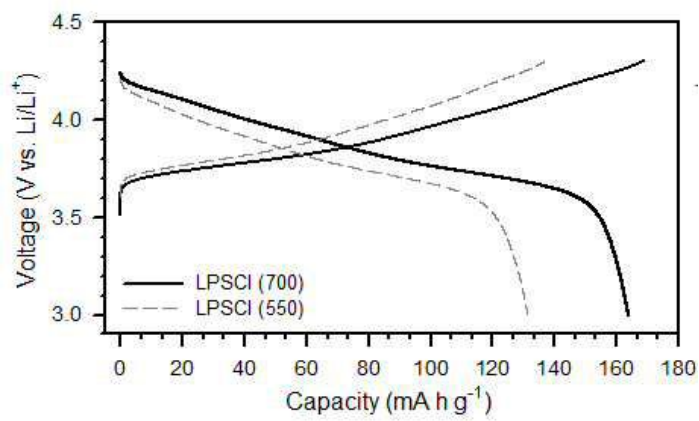
도면6b



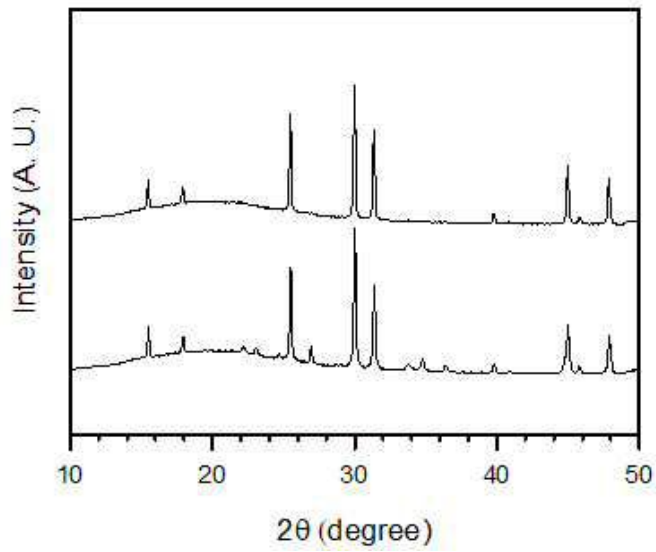
도면6c



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

제1항에 있어서, 상기 공용매 내 아민계 용매 : 티올계 용매의 체적 비는 2 내지 20 : 1의 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 방법.

【변경후】

제1항에 있어서, 상기 공용매 내 아민계 용매 : 티올계 용매의 체적 비는 2 내지 20 : 1의 범위에서 정하여지는 것을 특징으로 하는 방법.