



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0063784
(43) 공개일자 2021년06월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 10/0565$ (2010.01) $C01B\ 25/14$ (2006.01)
 $H01M\ 10/052$ (2010.01) $H01M\ 4/131$ (2010.01)
 $H01M\ 4/38$ (2006.01) $H01M\ 4/505$ (2010.01)
 $H01M\ 4/525$ (2010.01) $H01M\ 4/62$ (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $H01M\ 10/0565$ (2013.01)
 $C01B\ 25/14$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0152307
 (22) 출원일자 2019년11월25일
 심사청구일자 2019년11월25일</p> | <p>(71) 출원인
 울산대학교 산학협력단
 울산광역시 남구 대학로 93(무거동)</p> <p>(72) 발명자
 류광선
 서울특별시 동작구 사당로27길 190, 107동 602호
 (사당동, 롯데캐슬)</p> <p>라제스 라자고팔
 울산광역시 남구 대공원로99번길 38, 203호(청운
 학사)</p> <p>정수연
 대구광역시 달성군 유가읍 테크노대로 195, 103동
 1104호(반도유보라)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인다나</p> |
|---|--|

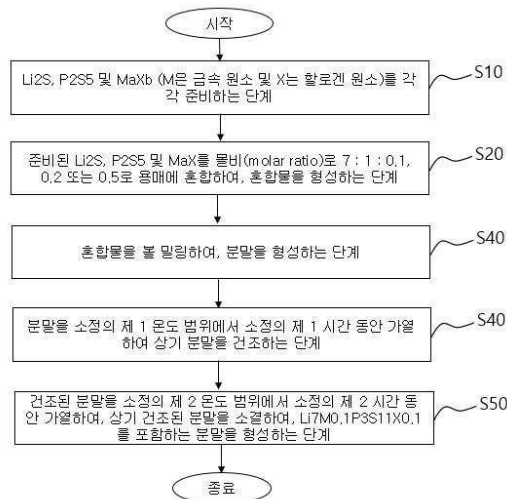
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **Li₂S-MaXb-P₂S₅ 타입 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이온 배터리**

(57) 요약

본 출원은 Li₂S-MaXb-P₂S₅ 타입 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이온 배터리에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온 전도도 및 구조 안정성이 우수한 Li₂S-MaXb-P₂S₅ 타입 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A3B07050296

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 지역대학 우수 과학자 지원사업

연구과제명 다원자 이온으로 구성된 A3B0 조성 물질의 전기화학적 이온거동에 관한 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b (M은 금속 원소 및 X는 할로겐 원소이며, a 및 b는 각각 $0.01 < a < 5$ 및 $0.01 < b < 5$ 를 만족함)를 각각 준비하는 단계;

상기 준비된 Li_2S , P_2S_5 및 M_aX 를 몰비(molar ratio)로 7 : 1 : 0.1, 0.2 또는 0.5로 용매에 혼합하여, 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 볼 밀링하여, 분말을 형성하는 단계;

상기 분말을 소정의 제 1 온도 범위에서 소정의 제 1 시간 동안 가열하여 상기 분말을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 분말을 소정의 제 2 온도 범위에서 소정의 제 2 시간 동안 가열하여, 상기 건조된 분말을 소결하여, $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 를 포함하는 분말을 형성하는 단계를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속은 Ag, Sn, Zn, Fe, Co, Sb 및 Cu으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐은 I, Br, 및 Cl으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 은 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 인 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 볼 밀링은 300 rpm 내지 500 rpm으로 10 시간 내지 24 시간 동안 수행되는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 볼 밀링에 의하여, 상기 혼합물은 비정질화되는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 온도 범위는 80 °C 내지 100 °C이며, 상기 제 1 시간 범위는 12 시간 내지 24 시간인 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 온도 범위는 240 ℃ 내지 300 ℃이며, 상기 제 2 시간 범위는 3 시간 내지 5 시간이며, 가열 속도는 1 ℃/분 내지 3 ℃/분인 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 소결에 의하여, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 은 결정화되고, 상기 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 에 1 M 이하의 AgI가 도핑되거나 삽입(intercalation)되는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법.

청구항 10

$\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_a\text{X}_b-\text{P}_2\text{S}_5$ 시스템(M은 금속 원소 및 X는 할로겐 원소)의 황화물계 고체 전해질로서,

$\text{Li}_{7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}}$ 를 포함하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 금속은 Ag, Sn, Zn, Fe, Co, Sb 및 Cu으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 할로겐은 I, Br, 및 Cl으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 $\text{Li}_{7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}}$ 은 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 인 황화물계 고체 전해질.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 결정상은 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 에 1 M 이하의 AgI가 도핑되거나 삽입(intercalation)되는 황화물계 고체 전해질.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 전해질은 상온에서 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이상의 이온 전도도를 갖는 황화물계 고체 전해질.

청구항 16

애노드(anode);

청구항 10 항 내지 15 항 중 어느 한 항의 황화물계 고체 전해질; 및

캐소드(cathode)를 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 애노드는 인듐(In), 리튬(Li), 티타늄(Ti), 실리콘(Si), 및 주석(Sn)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 캐소드는 S, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 및 LiMn_2O_4 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 캐소드는 청구항 10 항의 황화물계 고체 전해질 물질 및

활성 탄소, 도전제 및 ketjen black으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 물질을 추가로 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

인듐(In)을 포함하는 애노드;

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 형성되는 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 를 포함하는 황화물계 고체 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_a\text{X}_b-\text{P}_2\text{S}_5$ 타입 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이온 배터리에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온 전도도 및 구조 안정성이 우수한 $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_a\text{X}_b-\text{P}_2\text{S}_5$ 타입 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는 다양한 전자 기기와 하이브리드 차량 등에 사용된다. 최근에는 전 고체 전지 리튬 전지(all-solid-state lithium battery, ASSLIB)는 안전성, 높은 에너지 밀도 및 긴 사이클 수명으로 인해 차세대 에너지 저장 시스템에 많은 관심을 끌고 있다.

[0003] 다양한 응용 분야에서 널리 사용되는 유기 전해질을 포함한 종래의 리튬 이온 전지도 안전성 문제와 낮은 전력 밀도로 인한 문제점이 존재한다. 불연성 유기 고체 전해질 기반 ASSLIB는 높은 열 안정성과 낮은 전기 화학적 창을 가지고 있다. 또한, 하나의 패키징으로 고체 셀의 직접 적층은 높은 작동 전압을 제공하여, 특히 차량 애플리케이션에 유리하다.

[0004] 일반적으로 고체 전해질(SE)은 산화물 타입(NASICON 타입, 페 로브 스카이트 타입, 가넷 타입 등)과 황화물 타입(thio-LISICON, 아지로 다이트 타입 등)의 두 가지 유형으로 분류된다. 산화물 타입 전해질은 공기 중에서 안정하며 실온에서 $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이하의 이온 전도성을 나타낸다. 그러나, 전해질/전극 계면에서의 불량한 접촉과 높은 소결 온도는 산화물 타입 고체 전해질의 사용을 제한한다.

[0005] 반면에, 황화물 타입 전해질은 공기 중에서 안정적이지 않으며 실온에서 10^{-3} 내지 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 정도의 높은 이온

전도성을 나타낸다. 황화물 타입 고체 전해질의 이온 전도성도 종래의 유기 전해질보다 적고, 황화물 타입 전해질의 전달 수(transference number)는 유기 액체 전해질보다 거의 두 배이다.

- [0006] 황화물 타입 고체 전해질은 고전압 음극 재료 및 리튬 금속 양극과 호환성이 우수하다. 또한, 결정립계 저항이 낮고 소결 온도가 낮다.
- [0007] 다양한 황화물 타입 고체 전해질 중에서도 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (LPS) 시스템은 높은 전도성, 높은 리튬 이온 경로 및 쉬운 제조 공정으로 인해 많은 관심을 받고 있다.
- [0008] Li, P와 S의 비율을 변경하고, 합성 공정을 변경하면 전해질의 이온 전도도에 영향을 준다. $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 유리 세라믹 시스템도 이온 전도도는 유기 전해질과 유사하며, 이 시스템의 보다 나은 성능을 위해 개선이 필요하다.
- [0009] 또한, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 시스템의 이온 전도도를 개선하기 위해 상당한 연구가 이루어졌다. 지속적인 노력의 결과, 적절한 도핑을 통해 전해질의 이온 전도성을 크게 향상시키고, 전해질과 전극 재료 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있음이 밝혀졌다. 이온 전도성이 $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 인 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 전해질이 발견된 후, 이온 전도성을 향상시키기 위해 도핑된 LPS 시스템에 대한 연구가 지속되었다.
- [0010] 그러나, 게르마늄 원소는 매우 비싸고, Li 금속과 호환성이 좋지 못하다. 따라서, 메탈 로이드(Ge, Si, Sb 등), 전이 후 금속(Sn, Al 등), 할로겐화물(Cl, Br 및 I) 등과 같은 다양한 물질이 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 에 도핑되었다. 더불어, Zn, Ni 및 Ti와 같은 전이 금속 역시 이온 전도성을 향상시키기 위해 LPS 시스템으로 도핑되었다.
- [0011] 또한, 공기 및 전기 화학적 안정성도 황화물 타입 고체 전해질 개발에서 해결되어야 할 중요한 문제이다. 대기 중에서, 이들 LPS 시스템은 대기 수분/수소와 반응하여 쉽게 분해되어, H_2S 및 Li_3PO_4 를 생성한다. 이에 대응하여, Li_2S 및 P_2S_5 농도를 변경하고 다양한 도핑 공정을 통해 안정적인 LPS 전해질 개발이 요구되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 10-2017-0012962호 (2017.02.06 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 이온 전도성과 안정성이 우수한 고체 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이온 배터리를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 출원의 일 측면은 Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b (M은 금속 원소 및 X는 할로겐 원소, a 및 b는 각각 $0.01 < a < 5$ 및 $0.01 < b < 5$ 를 만족함)를 각각 준비하는 단계; 상기 준비된 Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b 를 몰비(molar ratio)로 7 : 1 : 0.1, 0.2 또는 0.5로 용매에 혼합하여, 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 볼 밀링하여, 분말을 형성하는 단계; 상기 분말을 소정의 제 1 온도 범위에서 소정의 제 1 시간 동안 가열하여 상기 분말을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 분말을 소정의 제 2 온도 범위에서 소정의 제 2 시간 동안 가열하여, 상기 건조된 분말을 소결하여, $\text{Li}_{7\text{M}_0.1\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}}$ 를 포함하는 분말을 형성하는 단계를 포함하는 황화물계 고체 전해질 조성물의 제조 방법이다.
- [0015] 본 출원의 다른 측면은 $\text{Li}_2\text{S-M}_a\text{X}_b\text{-P}_2\text{S}_5$ 시스템(M은 금속 원소 및 X는 할로겐 원소, a 및 b는 각각 $0.01 < a < 5$ 및 $0.01 < b < 5$ 를 만족함)의 황화물계 고체 전해질로서, $\text{Li}_{7\text{M}_0.1\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}}$ 를 포함하는 황화물계 고체 전해질이다.
- [0016] 본 출원의 또 다른 측면은 애노드(anode); 전술한 황화물계 고체 전해질; 및 캐소드(cathode)를 포함하는 리튬 이온 배터리이다.

발명의 효과

- [0017] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 이온 전도도가 우수한 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0018] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 전기화학 안정성 우수한 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 전술한 고체 전해질을 포함한 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 도시하는 플로우 차트이다.
- 도 2는 합성 온도에 따른 각각의 이온 전도도를 측정한 결과 그래프이다.
- 도 3은 상온부터 100 °C까지 In/ $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ /In pressure cell의 Z' 대 Z'' 를 측정한 결과 그래프이다.
- 도 4는 In/ $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ /In pressure cell의 $\text{Log } \sigma / \text{S cm}^{-1}$ 대 $1000 \text{ T}^{-1} / \text{K}^{-1}$ 의 Arrhenius plot에 대한 결과 그래프이다.
- 도 5는 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질에 대한 고전압 X-선 회절 패턴에 대한 결과 그래프이다.
- 도 6은 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질에 대한 784nm의 여기 파장을 갖는 라만 스펙트럼의 측정 결과 그래프이다.
- 도 7은 Pt 스퍼터링에 의한 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 전해질 (1 μm)의 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM) 이미지이다.
- 도 8은 에너지 0 내지 700 eV 사이에서 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 전해질에 대한 X-선 광전자 분광법(XPS) 조사 스펙트럼에 대한 결과 그래프이다.
- 도 9는 1 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 -0.5 내지 5 V의 전기 화학 윈도우 사이의 Li/ $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ /스테인리스 스틸 2032 타입 코인 셀의 순환 전압도이다.
- 도 10은 1 mA의 전압 인가시 Li/ $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ /Li 2032 타입 코인 셀의 DC 편광 곡선이다.
- 도 11은 대기 중 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 및 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질로부터의 H₂S 방출량에 대한 결과 그래프이다.
- 도 12는 다양한 온도에서 소결된 AgX(X=Cl, Br 및 I)이 도핑된/혼합된 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 고체 전해질 성분의 이온 전도도에 대한 결과 그래프이다.
- 도 13은 대기 중 AgX (X=Cl, Br 및 I)이 도핑된/혼합된 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 고체 전해질 성분으로부터의 H₂S 방출량에 대한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [0022] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 황화물계 고체 전해질 조성물 및 이를 제조하는 방법을 상세히 설명한다. 다만, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 황화물계 고체 전해질 조성물 및 이를 제조하는 방법의 범위가 첨부된 도면에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 종래에는 황화물계 고체 전해질의 경우 Li과 S가 반응을 하여, 안정성이 떨어지고, 이온전도성 또한 높지 않았

다.

- [0025] 본 출원에서와 같이 금속 산화물, 금속, 준금속 등은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS) 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있다. 전술한 도핑 공정을 통해서, 이온 전도도 또한 향상시킬 수 있다. 이는 하기와 같은 원리에 의해서 진행된다. Hard Soft Acid Base 이론에 따라, 도핑 물질에 의해 H_2S 의 형성을 방지할 수 있다. 황과 무른(soft) 금속 또는 준금속이 결합하고, 인과 굳은(hard) 산화물이 결합하여, 대기 중에서 고체 전해질을 안정하게 만든다. 또한, 도핑 물질은 H_2S 를 흡수하여, H_2S 의 방출을 저감할 수 있다. 특히, 금속 산화물로서, Fe_2O_3 , ZnO , Bi_2O_3 등이 있다. 반면에 이러한 금속 산화물과 할로젠은 Li 금속 전극에 대해 고체 전해질의 안정성을 증대시킬 수 있다. 또한, 이러한 이온 전도도의 향상과 안정성의 증가는 양산 공정의 전고체 리튬 전지의 성능에도 영향을 준다.
- [0026] 본 발명자는 금속이 포함된 물질들 중 할로젠화 금속(M_aX_b)에 대해서 연구를 거듭하여, 최적의 할로젠화 금속이 도핑된 LPS 시스템을 도출하여, 이온 전도도 및 안정성이 탁월한 황화물계 고체 전해질을 제공한다.
- [0027] 특히, 용어 " $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_a\text{X}_b-\text{P}_2\text{S}_5$ 시스템"은 출발 물질로서, M_aX_b 가 포함된 LPS 시스템을 의미하는 것으로서, 최종 생성물로서, M_aX_b 가 도핑되거나 삽입된 형태의 LPS 고체 전해질을 의미한다.
- [0028] 도 1은 본 출원의 일 실시예에 따른 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 도시하는 플로우 차트이다.
- [0029] 도 1에 도시한 바와 같이, 먼저, Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b (M은 금속 원소 및 X는 할로젠 원소, a 및 b는 각각 $0.01 < a < 5$ 및 $0.01 < b < 5$ 를 만족함)를 각각 준비한다(S10).
- [0030] 여기서, Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b 각각은 분말 상태인 것이 바람직하다.
- [0031] M은 Ag, Sn, Zn, Fe, Co, Sb 및 Cu으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. Ag를 이용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] X는 할로젠 원소로서 본 출원에서는 I, Br 및 Cl 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. I를 이용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 이하, X 중 I(요오드)를 중심으로 설명한다. 요오드 이외에 브롬 또는 염소 역시 할로젠 원소로서, 요오드와 유사한 특성을 갖기 때문에, 이하에서, 요오드를 중심으로 설명한다고 하여도 브롬 또는 염소에 대한 설명을 배제하는 것은 아니며, 동일한 내용이 적용가능한 것은 당업자에게 자명한 사항이다.
- [0034] 또한, M 중 Ag(은)를 중심으로 설명한다. 전술한 바와 같이, 다른 금속을 배제하는 것은 아니며, 동일한 내용이 적용가능한 것은 당업자에게 자명한 사항이다.
- [0035] 그리고, Li_2S , P_2S_5 및 M_aX_b 를 몰비(molar ratio)로 7 : 1 : 0.1, 0.2 또는 0.5로 용매에 혼합하여, 혼합물을 형성한다(S20).
- [0036] 여기서, 용매는 n-heptane를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 그리고, 혼합물을 볼 밀링하여, 분말을 형성한다(S30).
- [0038] 예를 들어, 45 ml의 볼 밀 용기 내에, 75 g의 지르코니아 볼을 이용하여, 볼 밀링 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 여기서, 볼 밀링은 300 rpm 내지 500 rpm으로 속도로 수행하는 것이 바람직하며, 400 rpm으로 수행하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 볼 밀링은 10 시간 내지 24 시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 12 시간 동안 수행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 더불어, 볼 밀링 공정은 45 ml의 볼 밀 용기 내에, 25 number의 지르코니아 볼(직경 1 cm)을 이용하여, 400 rpm으로 12 시간 수행하는 것이 바람직하다.
- [0040] 이러한 볼밀링 공정을 통하여, 혼합물은 분말이 되며, 비정질화될 수 있다.
- [0041] 그리고, 분말을 소정의 제 1 온도 범위에서 소정의 제 1 시간 동안 가열하여 상기 분말을 건조한다(S40).
- [0042] 여기서, 소정의 제 1 온도 범위는 80 °C 내지 120 °C의 온도 범위가 바람직하다. 또한, 소정의 제 1 시간은 10 시간 내지 14 시간 동안인 것이 바람직하다.
- [0043] 그리고, 제조된 분말을 소정의 제 2 온도 범위에서 소정의 제 2 시간 동안 가열하여, 상기 건조된 분말을 소결

하여, $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 를 포함하는 분말을 형성 한다(S50).

- [0044] 제 2 온도 범위는 240 °C 내지 300 °C인 것이 바람직하다. 제 2 시간 범위는 3 시간 내지 5 시간 동안인 것이 바람직하다. 또한, 가열 속도는 1 °C/분 내지 3 °C/분인 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 소결 온도는 240°C, 270°C 또는 300 °C가 일 수 있으며, 이를 통하여, 0.2 M의 AgI 도핑을 제공할 수 있다.
- [0046] 상기 소결 공정을 통하여, 상기 분말은 AgI가 도핑되거나 및/또는 삽입(intercalation)되어 존재한다. 즉, 일 예시에서, AgI가 도핑되는 형태로만 존재하거나, AgI가 삽입되는 형태로만 존재하거나, AgI가 도핑되는 형태와 삽입되는 형태가 함께 존재할 수 있다.
- [0047] 여기서, 상기 $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 은 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 분말은 소결 공정을 통하여 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 은 결정화된다. 상기 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 에 1 M 이하의 AgI가 도핑되거나 삽입(intercalation)될 수 있다.
- [0049] 전술한 바와 같이, 제조된 분말을 160 °C의 온도 범위에서 3 시간 동안 2 °C/분의 속도로 가열하는 것이 바람직하다.
- [0050] 즉, 기계적 밀링을 통하여, 비정질화를 제공하고, 열처리를 통하여, 결정화를 제공할 수 있다.
- [0051] 본 출원의 다른 측면은 황화물계 고체 전해질이다. 구체적으로, 본 출원의 일 예시는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{M}_a\text{X}_b-\text{P}_2\text{S}_5$ 시스템(M은 금속 원소 및 X는 할로젠 원소)의 황화물계 고체 전해질로서, $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 를 포함하는 황화물계 고체 전해질이다.
- [0052] 전술한 바와 같이, M_aX_b 를 출발물질로서 포함하여, 최종물질에도 M_aX_b 가 존재하는 고체 전해질로서, 단순히 최종 물질에 M_aX_b 가 존재한다고 하더라도 M_aX_b 를 이용하여 제조된 본 발명과는 상이한 시스템이다. 이러한 차이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 설명이다.
- [0053] 여기서, M은 Ag, Sn, Zn, Fe, Co, Sb 및 Cu으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. X는 할로젠 원소로서 본 출원에서는 I, Br 및 Cl 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. I를 이용하는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 또한, a 및 b는 각각 $0.01 < a < 5$ 및 $0.01 < b < 5$ 를 만족한다.
- [0055] $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 를 기본 주요 화합물로 포함하지만, Li_3PS_4 가 혼합된 상일 수 도 있다.
- [0056] 여기서, $\text{Li}_7\text{M}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{X}_{0.1}$ 은 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 인 것이 바람직하다.
- [0057] 전술한 제조 방법에서 설명한 바와 같이, X로서, 요오드 이외에도 브롬 또는 염소가 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질은 Li_2S , P_2S_5 및 AgBr를 혼합하는 방법으로 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{Br}_{0.1}$ 를 추가로 포함할 수 있다.
- [0058] 즉, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 로 이루어진 고체 전해질이 가장 바람직하다. 그러나, 일 예시로서, 다양한 금속 원소 및 할로젠 원소의 조합으로 형성된 물질을 추가로 포함할 수 있다. 여기서, 고체 전해질에 2종 이상의 화합물이 포함되는 경우에는 그 함량비는 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 와 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{Br}_{0.1}$ 가 99 중량%와 1 중량%로 혼합될 수 있다.
- [0059] 여기서, 고체 전해질의 결정상은 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 에 1 M 이하의 AgI가 도핑되거나 삽입되는 것이 바람직하다.
- [0060] Ag 및 I 원자가 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정계에 삽입되어 격자 파라미터를 변화시켜, 이온 전도도를 증가시킨 것이다. 이는 격자 파라미터의 변화를 통해서, 이온 전도도를 증가시킬 수 있도록, 통로를 넓혀주었기 때문이다.
- [0061] 이러한 고체 전해질은 상온에서 1×10^{-4} S/cm, 바람직하게는 1×10^{-3} S/cm의 이온 전도성을 갖는다.
- [0062] 상기 전해질은 Si (III) K α radiation을 이용한 고전압 X-ray 회절분석법으로 측정시, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 및 Li_3PS_4 에 대응하는 $2\theta=14.58\pm0.1^\circ$, $15.1\pm0.1^\circ$, $17.8\pm0.1^\circ$, $17.5\pm0.1^\circ$, $21.3\pm0.1^\circ$, $23.4\pm0.1^\circ$, $25.5\pm0.1^\circ$,

$27.5 \pm 0.1^\circ$, $29.0 \pm 0.1^\circ$, $30.5 \pm 0.1^\circ$, $31.6 \pm 0.1^\circ$, $38.8 \pm 0.1^\circ$, 및 $42.5 \pm 0.1^\circ$ 의 피크를 나타낼 수 있다. 바람직하게는 $2\theta = 14.58^\circ$, 15.1° , 17.8° , 17.5° , 21.3° , 23.4° , 25.5° , 27.5° , 29.0° , 30.5° , 31.6° , 38.8° , 및 42.5° 에서 피크를 나타낸다.

[0063] 또한, 상기 고체 전해질은 784 nm의 여기 파장을 이용한 라만 스펙트럼 측정법에 의하여 측정된, $P_2S_7^{4-}$ pyrothiophosphate에 대응하는 $420 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 나타낼 수 있다. 바람직하게는 420 cm^{-1} 에서 피크를 나타낸다. 또한, X-선 광전자 스펙트럼 측정법에 의하여, $Li_7Ag_{0.1}P_3S_{11}I_{0.1}$ 에서 Li-S 및 P-S 결합의 피크를 확인할 수 있다.

[0064] 이러한 고체 전해질은 일 예시로서, 전술한 방법에 의하여 제조될 수 있으나, 반드시 이러한 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 본 출원의 또 다른 측면은 리튬 이온 배터리이다. 상기 리튬 이온 배터리는 애노드(anode); 전술한 황화물계 고체 전해질; 및 캐소드(cathode)를 포함한다.

[0066] 또한, 리튬 이온 배터리에 통상적으로 적용되는 구성이 본 출원의 리튬 이온 배터리에 적용될 수 있음은 자명하다.

[0067] 상기 애노드는 인듐(In), 리튬(Li), 티타늄(Ti), 실리콘(Si), 및 주석(Sn)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0068] 상기 캐소드는 S, $LiCoO_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, 및 $LiMn_2O_4$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 캐소드는 전술한 전해질 물질과, 활성 탄소, 도전제 및 ketjen black으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 전도성 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0069] 리튬 이온 배터리는 인듐(In)을 포함하는 애노드; $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 형성되는 $Li_7Ag_{0.1}P_3S_{11}I_{0.1}$ 를 포함하는 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0071] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[실험예 1]

[0073] 다양한 농도의 AgI가 도핑된 $7Li_2S-3P_2S_5$ 고체 전해질을 제조하고자 하기와 같은 실험을 실시하였다.

[0074] Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), 및 n-heptane (98%, Samchun)을 각각 준비하였다. 또한, 질산은과 요오드화 칼륨을 사용하여 AgI를 합성하여 도핑 및/또는 혼합 공정에 사용하였다.

[0075] AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7Li_2S-3P_2S_5$ 고체 전해질을 제조하기 위해 먼저, Li_2S (1.0721 g), P_2S_5 (2.2226 g) 및 AgI(0.3912 g)를 몰비 7:3:0.5로 사발(mortar)에 혼합하고, 막자(pestle)를 이용하여, 분말로 분쇄하였다. 1차적으로 분쇄된 분말을 25 지르코니아 볼(10 mm 직경)이 포함된 볼 밀링 용기에 투입하고, n-heptane 10 ml를 투입하였다. 이 후, 용기를 밀봉하고 글로브 박스로부터 이를 꺼낸 후 볼 밀링 기구(Pulverisette, Fritsch)에 투입하였다. 볼 밀링 공정은 400 rpm으로 12 시간 동안 수행하였다. 과열을 방지하기 위하여, 30분 볼 밀링 후 10분 쉼식 시간을 두었다. 볼 밀링 공정 후, 볼 밀링 용기를 글로브 박스로부터 제거한 후, 생성물을 80°C 에서 12 시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 각각 240°C , 270°C 및 300°C 에서 3시간 동안 $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 가열속도로 소결하였다. 최종 생성물을 각각 $Li_7Ag_{0.25}P_3S_{11}I_{0.25}$ (240), $Li_7Ag_{0.25}P_3S_{11}I_{0.25}$ (270) 및 $Li_7Ag_{0.25}P_3S_{11}I_{0.25}$ (300)으로 명명하였다.

[0076] 먼저 제조된 AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7Li_2S-3P_2S_5$ 고체 전해질의 이온 전도도를 분석하기 위하여, Biologic SP 300를 이용하여, 전기 화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석하였다.

[0077] 먼저, 각각의 샘플(120 mg)을 유압(hydraulic pressure)을 이용하여(300 바, 3분), 14 mm 직경과 ~0.5 mm 두께의 펠렛으로 제작하였다. 가압시, 50 μm 의 인듐 포일을 양측에 부착하여, 접촉력 및 전도도를 증가시켰다. EIS 분석은 4 MHz 내지 1 Hz의 주파수 범위에서 상온에서 수행하였다.

- [0078] 도 2는 합성 온도에 따른 각각의 이온 전도도를 측정한 결과 그래프이다.
- [0079] 관측된 나이퀴스트 플롯에는 고주파수 영역의 반원과 저주파수 영역의 경사진 직선을 포함하여 두 부분이 포함된다. 전극 표면에서의 전하 전달 저항/입계 경계 저항 및 이온 흡착은 반원이 존재하는 이유이고 X 축을 가진 반원 절편의 끝점은 고체 전해질의 이온 전도성을 계산하는 데 사용된다.
- [0080] 도 2에 도시한 바와 같이, 낮은 소결 온도(240 °C)에서 전고체 전해질은 낮은 이온 전도성을 나타냈고, 소결 온도를 270 °C로 추가로 증가시킨 경우 전고체 전해질은 높은 이온 전도성을 나타냈다. 따라서, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.25}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.25}$ (270), $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270) 및 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.05}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.05}$ (270) 고체 전해질은 각각 상온에서 0.48, 1.35 및 0.83 mS cm^{-1} 의 높은 이온 전도도를 나타냈으며, 소결 온도가 더욱 증가함에 따라, 이온 전도도는 다시 감소하였다. 이는 소결 온도가 이온 전도도를 향상시키는 것을 증명해주며, 270 °C가 최적의 소결 온도임을 확인할 수 있었다. 이러한 소결 온도를 통하여, AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질에서 입자들과 고 리튬 이온 통로 사이에서 우수한 입계 접촉성을 획득할 수 있었다.
- [0081] 반면에, AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질은 또한 이온 전도도에 영향을 준다. 합성 공정 중, 0.5 M AgI의 함량이 높으면, $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 결정계 내로 침투가 되지 않아서, 이온 전도도가 감소하며, AgI의 함량이 매우 적으며 또한 이온 전도도를 향상시킬 수가 없다. 다만, 0.2 M AgI가 첨가된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질($\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270))은 상대적은 높은 이온 전도도를 나타내고, 이는 이온 전도도를 향상시키기 적합한 농도이다. 이온 전도도가 소결 온도와 AgI 도핑 및/또는 혼합 농도에 매우 민감하지만, 소결온도가 AgI의 확산과 이온 전도도 향상을 위해 입자간 입계 접촉성의 향상에 주역할을 한다.
- [0082] 특히, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.25}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.25}$ (270), $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270), $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.05}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.05}$ (270) 고체 전해질은 나이퀴스트 스펙트럼에서 스파이크 (또는 매우 작은 반원)만을 나타내었고, 반원의 부재는 전해질-전극 계면에서 전하 전달 저항/입자 경계 저항이 매우 낮음을 나타낸다. 이를 통해, 270 °C에서 3 시간 동안의 소결 공정이 입자들 사이에 양호한 입자 경계 접촉성을 생성하기에 충분하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0083] 임피던스 분석을 통해, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270) 고체 전해질이 다른 샘플들에 비하여 높은 이온 전도도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 비교를 위해서, 동일한 절차로 제조된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질과 선택된 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270)를 비교하였다.
- [0084] 이하, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ (270)를 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 로 지칭하여 설명한다.
- [0085] $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) 고체 전해질의 상온에서의 계산된 이온 전도도는 0.43 mS cm^{-1} 이다. 따라서, Ag 및 I 원자가 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 결정계에 삽입되어 격자 파라미터를 변화시켜, 이온 전도도를 증가시킨 것이다. 이는 격자 파라미터의 변화를 통해서, 이온 전도도를 증가시킬 수 있도록, 통로를 넓혀주었기 때문이다.
- [0087] **[실험예 2]**
- [0088] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 이온 전도도의 온도 의존성을 평가하기 위해 하기와 같은 실험을 추가로 수행하였다.
- [0089] 2032 형 코인 셀은 아르곤 충전 글로브 박스로 제조하였다.
- [0090] 고체 전해질의 이온 전도도를 분석하기 위하여, Biologic SP 300를 이용하여, 전기 화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석하였다.
- [0091] 먼저, 각각의 샘플(120 mg)을 유압(hydraulic pressure)을 이용하여(300 바, 3분), 14 mm 직경과 ~0.5 mm 두께의 펠렛으로 제작하였다. 가압시, 50 μm 의 인듐 포일을 양측에 부착한 $\text{In}/\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}/\text{In}$ pressure cell을 제조하여 접촉력 및 전도도를 증가시켰다. EIS 분석은 4 MHz 내지 1 Hz의 주파수 범위에서 상온에서 100°C 까지 수행하였다.
- [0092] 관측된 나이퀴스트 플롯에는 고주파수 영역의 반원과 저주파수 영역의 경사진 직선을 포함하여 두 부분이 포함

됨을 확인할 수 있었다. 전극 표면에서의 전하 전달 저항/입계 경계 저항 및 이온 흡착은 반원이 존재하는 이유이고, X 축을 가진 반원 절편의 끝점은 고체 전해질의 이온 전도성을 계산하는 데 사용된다.

[0093] 이를 통하여, 소결 온도가 더욱 증가함에 따라, 이온 전도도는 감소하였다. 이는 소결 온도가 이온 전도도를 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

[0094] 도 3에 도시한 바와 같이, 100 °C에서 이온 전도도가 7.9 mS cm^{-1} 로 가장 높았다. 이를 통해 대기 온도에서 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 열적 안정성을 확인할 수 있었다.

[0095] 또한, $\text{In}/\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}/\text{In}$ pressure cell를 이용하여, 온도에 대하여, 이온 전도도를 측정하고, $\text{Log } \sigma / \text{S cm}^{-1}$ 대 $1000 \text{ T}^{-1}/\text{K}^{-1}$ 의 Arrhenius plot를 도 4에 결과 그래프로 도시하였다.

[0096] 도 4에 도시한 바와 같이, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 계산된 활성화 에너지 값이 22.5 kJ mol^{-1} 였다.

[실험예 3]

[0099] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 결정상과 도핑 효과를 분석하기 위하여, 고출력 XRD 방법을 사용하였다.

[0100] AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질의 결정구조 및 효과를 분석하기 위하여, 단계 크기가 0.01 s^{-1} 이고 10 내지 50의 2 θ 사이에서 $1.522 \text{ \AA}$ 의 파장 (이중 슬릿 Si (III) 모노크로메이터)을 갖는 고출력 X-선 회절계 (PAL에서 빔라인 9B HRPD)를 사용하였다.

[0101] XRD 분석시, 고체 전해질(200 mg)을 16 mm 직경과 ~1 mm 두께를 갖는 펠렛으로 냉간 압축하였다. 그리고, 펠렛을 공기 및 습기 노출로부터 보호하기 위해 캡톤 테이프로 밀봉하였다. 선택된 고체 전해질의 구조 단위는 784 nm의 여기 파장을 갖는 공 초점 라만 분광기를 사용하여 라만 분광학 분석 기술에 의해 분석되었다. 선택된 물질의 입자 크기, 표면 형태 및 원소 분포는 에너지 분산 분광법 (FE-SEM, JSM-7610F, 일본)과 결합된 전계 방출 주사 전자 현미경에 의해 분석되었다. 선택된 고체 전해질의 표면-활성 작용기는 아르곤 분위기에서 포커싱된 Al K α (1.487 keV) 모노 크로메이터 소스를 갖는 X-선 광전자 분광법에 의해 분석되었다. 분석된 영역 스팟 크기는 $500 \mu\text{m}$ 였다.

[0102] 도 5는 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질에 대한 고전압 X-선 회절 패턴에 대한 결과 그래프이다.

[0103] 도 5에 도시한 바와 같이, 다른 전해질과 비교하여, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질이 가장 높은 이온 전도도를 나타냈다. 따라서, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질이 우수한 결정계를 구비하고, Ag 및 I 원자가 적절하게 LPS 결정계 내에 통합되었음을 확인할 수 있었다. 여기서, 레퍼런스 XRD 패턴은 기기의 파장 ($1.522 \text{ \AA}$)에 따라 변환되었다. 또한, 순수한 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ phase 및 Li_3PS_4 에 각각 상응하는 2 세트의 XRD 피크가 관찰되었다. 따라서, 이러한 소결 온도는 원하는 결정 구조를 달성하기에 충분함을 확인할 수 있었다.

[0104] 제조된 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 의 XRD를 보면, 삼단 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (ICSD No 157654) 결정계의 레퍼런스 패턴에 대응하는 $2\theta=14.46^\circ$, 15.2° , 16.9° , 17.9° , 21.5° , 22.4° , 28.7° 및 47.1° 에서 피크가 관찰되었고, Li_3PS_4 사방형 (ICSD No. 01-076-0973) 결정계의 레퍼런스 패턴에 대응하는 $2\theta=17.4^\circ$, 19.3° , 22.4° , 및 29.4° 에서 피크가 관찰되었다.

[0105] 제조된 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질은 $2\theta=14.58^\circ$, 15.1° , 17.8° , 17.5° , 21.3° , 23.4° , 25.5° , 27.5° , 29.0° , 30.5° , 31.6° , 38.8° 및 42.5° 에서 피크가 나타났으며, 이러한 XRD 패턴은 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 의 XRD와 매우 유사하며, 이는 AgI 도핑이 생성물의 결정계에 영향을 주지 않는 것을 의미한다.

[0106] AgI에 해당하거나 다른 새로운 또는 기존 LPS 상에 해당하는 다른 새로운 피크는 관측되지 않았다. 이는 Ag와 I가 제 3 상을 생성하지 않고 결정 구조에 도핑되었음을 나타낸다. 또한, 고용체의 형성을 나타내는 0.2M AgI 도핑 후의 매우 작은 피크 이동 및 피크 강도 변화가 관찰되었다.

[0107] 구체적으로, AgI의 첨가 후 Li_3PS_4 시스템에 대응하는 피크 강도가 증가하였다. 이는 또한 은 및 요오드 원자가 LPS 시스템의 결정 격자 사이에 삽입되거나 LPS 결정의 표면에 혼입될 수 있음을 확인할 수 있었다. Ag 및 I 이온의 인터칼레이션은 원래의 결정 시스템에서 점 결함(point defect)을 생성하여, Li 이온 투과 경로를 넓히고, 이온 전도성을 증가시킬 수 있다. 일반적으로, Li_2S 및 다른 잔류 XRD 피크는 볼 밀링 공정 및 용액 공정으로부터 합성된 황화물 고체 전해질에서 관찰되었다. Li_2S , P_2S_5 및 AgI에 대응하는 잔류 피크가 없다는 것은 주목할 가치가 있으며, 완전한 고상 반응과 물질의 순도를 나타낸다.

[0109] [실험예 4]

[0110] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 구조적 특성을 분석하기 위하여, 784nm의 여기 파장을 갖는 라만 스펙트럼을 측정하였으며, 결과 그래프를 도 6에 도시한다.

[0111] 도 6에 도시한 바와 같이, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질은 피크가 420 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 420 cm^{-1} 에서의 피크는 PS_4^{3-} ortho-thiophosphate 및 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ pyro-thiophosphate의 조합에 해당한다. 따라서, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질은 PS_4^{3-} ortho-thiophosphate 및 $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ pyro-thiophosphate 구조로 구성된다. 레이저 라만 스펙트럼은 또한 AgI의 첨가가 PS_4^{3-} ortho-thiophosphate 구조 및 Li_3PS_4 시스템의 형성을 촉진한다는 것을 입증 하였다. Li_2S , P_2S_5 및 AgI와 같은 전구체에 관한 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 이는 본 출원의 고체 전해질 물질의 순도를 확인하고 XRD 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

[0113] [실시예 5]

[0114] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 표면 모폴로지를 분석하기 위하여, 전계 방출 주사 전자 현미경을 이용하여 분석하였다. Pt 스퍼터링에 의한 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 전해질 (1 μm)의 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM) 이미지를 도 7에 도시한다.

[0115] 도 7에 도시한 바와 같이, FE-SEM 분석 결과 입자의 직경 범위가 1 내지 10 μm 인 불확실한 형태로 나타났다. 고체 전해질 둘 다에서 약간의 크랙 및 거친 표면이 관찰되었으며, 이는 연속적인 볼 밀 공정 때문이다. 이러한 균열은 경계 저항을 감소시키고 리튬 이온 수송을 증가시킬 수 있다.

[0117] [실험예 6]

[0118] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 표면의 작용기와 구체적인 성분 정보를 분석하기 위하여, X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하였다. 에너지 0 내지 700 eV 사이에서 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 전해질에 대한 X-선 광전자 분광법(XPS) 조사 스펙트럼에 대한 결과 그래프를 도 8에 도시한다.

[0119] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 조사 스펙트럼은 Li 1s, P 2p, S 2p, Ag 3d5 및 I 3d5의 특성 요소를 나타낸다. 54.9 eV에서의 피크는 Li-S 결합으로 기인한다. 약 130 eV 부근의 피크는 감소된 Li_xP 의 인 화합물에 기인한다. P 2p의 교정된(deconvoluted) XPS 스펙트럼에서 131.4 eV 및 132.0 eV의 특성 피크는 P 2p_{3/2}에 해당한다. 유사하게, S2p의 교정된 XPS 스펙트럼은 161.0 eV에서 관찰된 2 개의 특징적인 피크를 나타내고, 162.3 eV는 S 2p_{3/2}에 해당한다. 또한 132.4 eV 및 162.3 eV에서의 피크는 PS_4^{3-} 시스템의 P 및 S에 기인한다. 따라서, P와 S의 교정된 스펙트럼 모두 P-S 결합의 존재를 확인시켜 준다. 367.4 eV에서 특성 피크를 갖는 Ag 3d의 XPS 스펙트럼 및 619 eV에서 특성 피크를 갖는 I 3d5의 XPS 스펙트럼을 통하여, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질에서 AgI의 존재를 확인할 수 있었다.

[0121] [실험예 7]

- [0122] $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 전기화학적 안정성을 분석하기 위하여, 1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 -0.5 내지 5 V 의 전기 화학 윈도우 사이에서 $\text{Li}/\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ /스테인리스 스틸 2032 타입 코인 셀의 순환 전압도(cyclic voltammetry, CV)를 측정하여, 도 9에 도시한다.
- [0123] CV (cyclic voltammetry) 분석을 위해, 0.2 g 의 16 mm 직경 및 $\sim 1 \text{ mm}$ 두께의 전해질 펠렛을 가압하고, 리튬 금속 애노드와 스테인레스 스틸 (SS) 캐소드 사이에 놓고 코인 셀로서 조립하였다. 그리고, Biologic SP 300 기기를 사용하여 스캔 속도가 1 mV s^{-1} 인 $-0.5 \text{ V} \sim 5 \text{ V}$ 의 전위 창 사이에서 순환 전압 전류 분석을 수행하였다. Galvano 정적 룬턴 사이클 테스트 분석 CV 분석과 동일한 절차로 고체 전해질 펠렛을 준비하고 $\text{Li}/$ 고체 전해질/ Li 대칭 셀을 조립했으며, MACCOR 배터리 분석 시스템을 사용하여 30 분 듀티 사이클로 1 mA 의 전류 밀도에서 실험을 수행하였다.
- [0124] 도 9에 도시한 바와 같이, CV 그래프에서, 리튬 산화 ($\sim 0.3 \text{ V}$) 및 환원 피크 ($\sim -0.5 \text{ V}$)를 제외한 다른 피크는 관찰되지 않았으며, 이를 통하여, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 안정성을 확인할 수 있었다. 이들 산화 및 환원 피크는 각각 리튬 증착 및 분해에 해당한다. 따라서, 제조된 고체 전해질은 5 V 까지 리튬 금속 애노드에 대해 안정적이고 넓은 전기 화학 윈도우를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] **[실험예 8]**
- [0127] 1 mA 의 전압 인가시 $\text{Li}/\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}/\text{Li}$ 2032 타입 코인 셀의 DC 편광 곡선을 도 10에 도시한다.
- [0128] 초기 사이클을 제외하고, 상당한 전압 변화가 관찰되지 않았으며, 전해질과 리튬 금속 애노드 사이의 부반응이 없음을 확인할 수 있었다. 편광 분석으로부터, 100 사이클 후에도 분해가 발생하지 않았다는 것을 관찰하였고, 실온에서 장시간 리튬에 대해 매우 안정한 것으로 나타났다. 생성된 분극은 보고된 고체 전해질과 매우 유사하고 흡사하다. 이 결과는 제조된 고체 전해질이 리튬에 대해 매우 안정적이며 사이클을 증가시키면서 전기 화학적 활성화가 발생함을 시사한다.
- [0130] **[실험예 9]**
- [0131] 대기 안정성을 분석하기 위하여, 대기 중 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 및 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질로부터의 H_2S 방출량을 측정하여, 그 결과 그래프를 도 11에 도시한다.
- [0132] 전해질 펠렛 0.2 g 으로부터 생성된 H_2S 의 양을 측정하고자, 전해질 펠렛, 미니 팬 및 H_2S 가스 센서 (GX-2009, Riken Keiki Co., Ltd., 도쿄)를 대기로 채워진 밀봉 된 아크릴 글러브 박스에 넣었다. 펠렛을 송풍 팬과 H_2S 센서 사이에 놓고, 샘플에 대해 H_2S 가스 센서에 의해 측정된 H_2S 농도로부터 H_2S 가스 발생을 계산하였다.
- [0133] 도 11은 상이한 시간에 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 및 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질로부터 생성된 H_2S 의 양을 나타낸다. 이 분석으로부터, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질은 본래 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 전해질보다 거의 2 배 가량 안정적임을 확인할 수 있었다. 이러한 향상된 대기 공기 안정성은 다음 두 가지 이유로 얻을 수 있다. 먼저, AgI 도핑 후, 생성물은 공기 중에서 보다 안정한 더 많은 Li_3PS_4 종류를 나타낸다. 두 번째는 무른 산 Ag가 무른 염기 S와 반응하여 반응을 완료하고 H_2S 의 형성을 방지하기 때문이다.
- [0134] 이러한 도핑 공정은 두 가지 메커니즘에 의해 이온 전도성 및 공기 안정성을 증가시킨다. 첫 번째는 HSAB(Hard Soft Acid Base) 이론에 따라 H_2S 형성을 방지할 수 있다. 이 경우, 합성 공정 동안 황과 무른(soft) 금속 또는 준금속이 결합하고, 인과 굳은(hard) 할로젠이 결합하여, 대기 분위기에서 안정적이 된다. 두 번째는 도핑 물질이 H_2S 가스를 흡수하고 H_2S 방출을 감소시킬 수 있다.
- [0136] **[실험예 10]**
- [0137] 고체 전해질의 이온 전도도를 확인하기 위하여, 0.2 M AgCl 및 AgBr 이 도핑된/혼합된 고체 전해질의 이온 전도

도를 측정하여, 그 결과 그래프를 도 12에 도시한다.

[0138] 도 12에 도시한 바와 같이, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{Br}_{0.1}$, 및 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 고체 전해질의 이온 전도도는 270 °C에서 소결될 때 가장 높은 이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] [실험예 11]

[0141] 고체 전해질의 대기 안정성을 확인하기 위하여, M AgCl 및 AgBr이 도핑된/혼합된 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 고체 전해질과 H_2S 방출량을 시간 대비 그래프로 작성하여, 그 결과 그래프를 도 13에 도시한다.

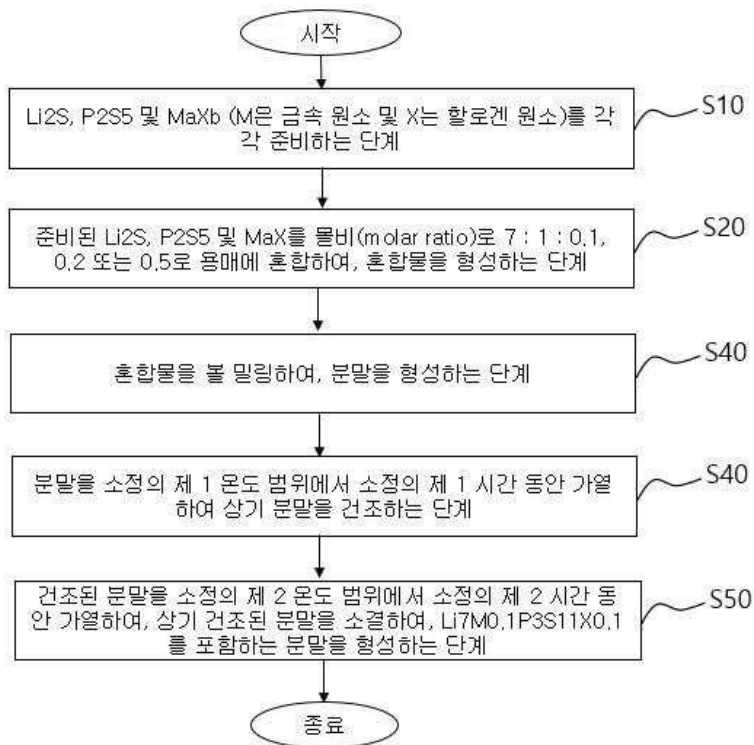
[0142] 도 13에 도시한 바와 같이, AgX (X=Cl, Br 및 I)이 도핑된/혼합된 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 고체 전해질이 순수한 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 고체 전해질에 비하여 개선된 대기 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0144] Li_2S , P_2S_5 및 AgI을 혼합 습식 볼 밀링 공정에 의해 제조된 AgI가 도핑 및/또는 혼합된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질은 전술한 실험예에서 증명된 바와 같이, 우수한 이온 전도도 및 구조적 안정성을 나타낸다. 다양한 AgI 도핑 농도 중에서, 0.2 M AgI 도핑 및/또는 혼합된 $7\text{Li}_2\text{S}-3\text{P}_2\text{S}_5$ ($\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$)는 높은 이온 전도성에 기초하여 바람직한 고체 전해질 물질로 선택할 수 있다. 이러한 $\text{Li}_7\text{Ag}_{0.1}\text{P}_3\text{S}_{11}\text{I}_{0.1}$ 은 실온에서 135 cm^{-1} MS의 이온 전도도를 나타내었다. 전해질의 이온 전도성은 다른 금속 설파이드가 도핑/혼합된 LPS 시스템과 유사하거나 이보다 우수함을 확인할 수 있었다. CV 및 DC 분극 측정을 통해, 제조된 $\text{Li}_6\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 가 Li 금속에 대해 매우 안정하다는 것을 입증하였다. 따라서, 제안된 메커니즘을 통해, 제조 비용을 절감하고, 전 고체 리튬 배터리의 성능을 향상할 수 있음을 확인하였다.

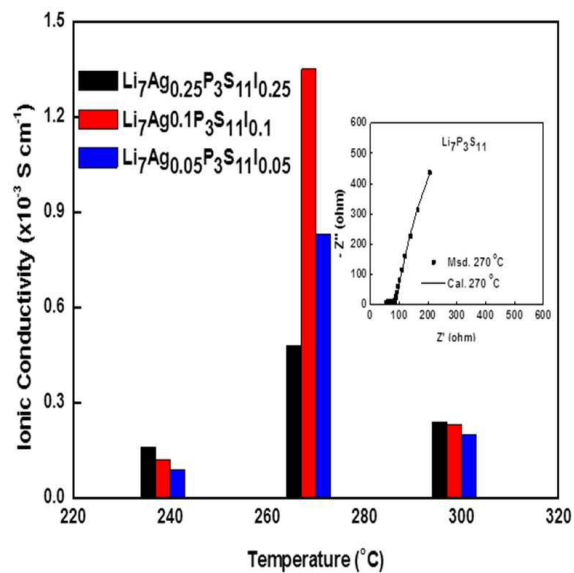
[0146] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

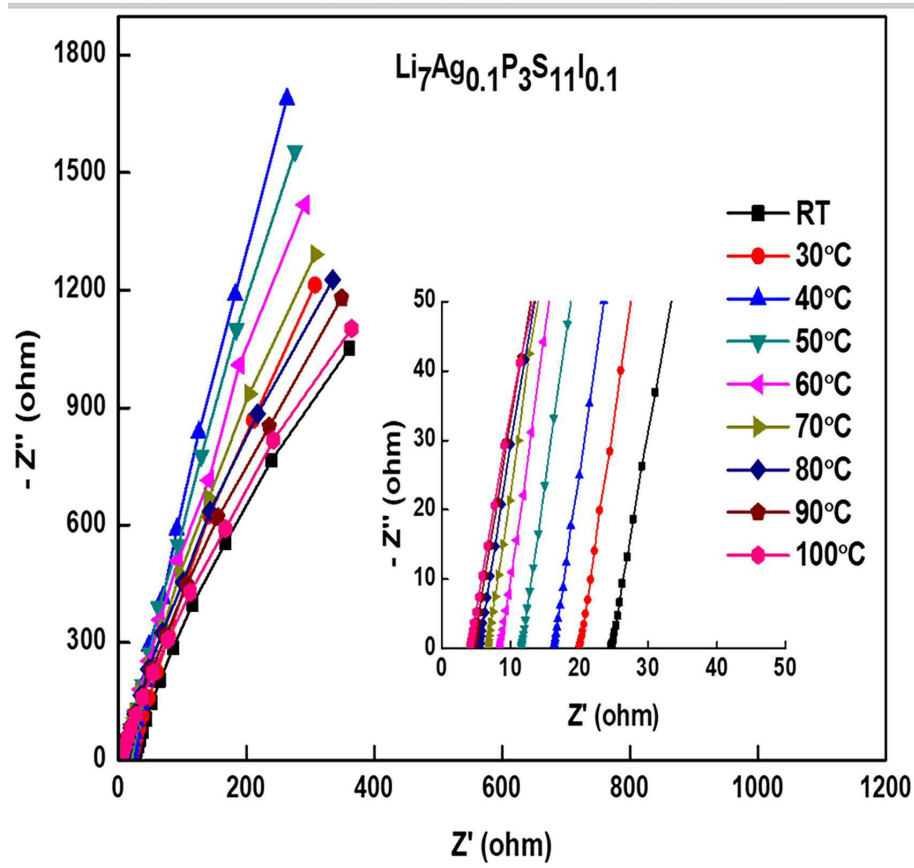
도면1



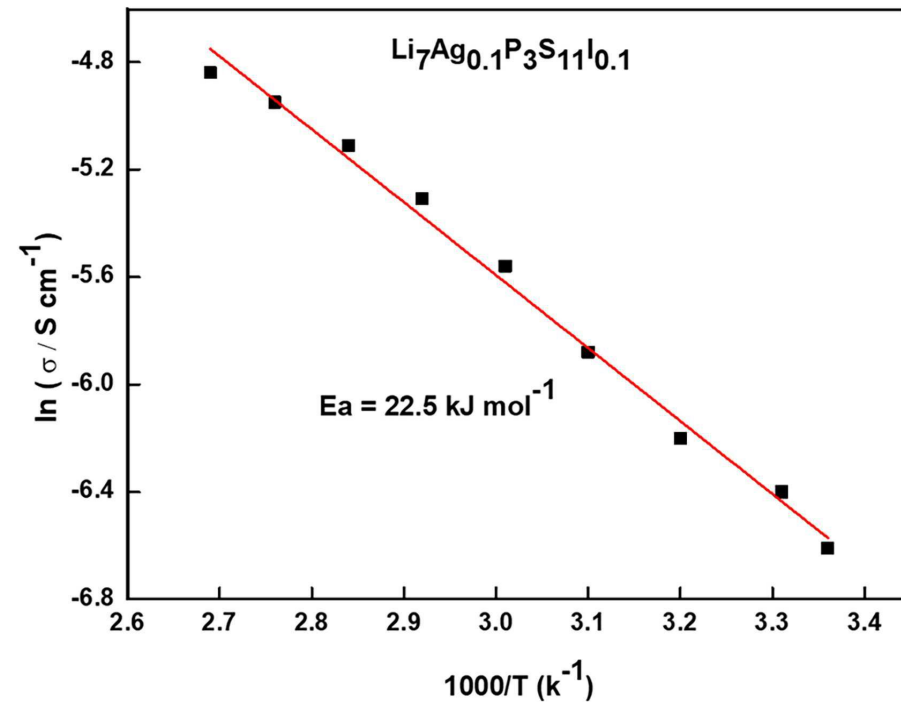
도면2



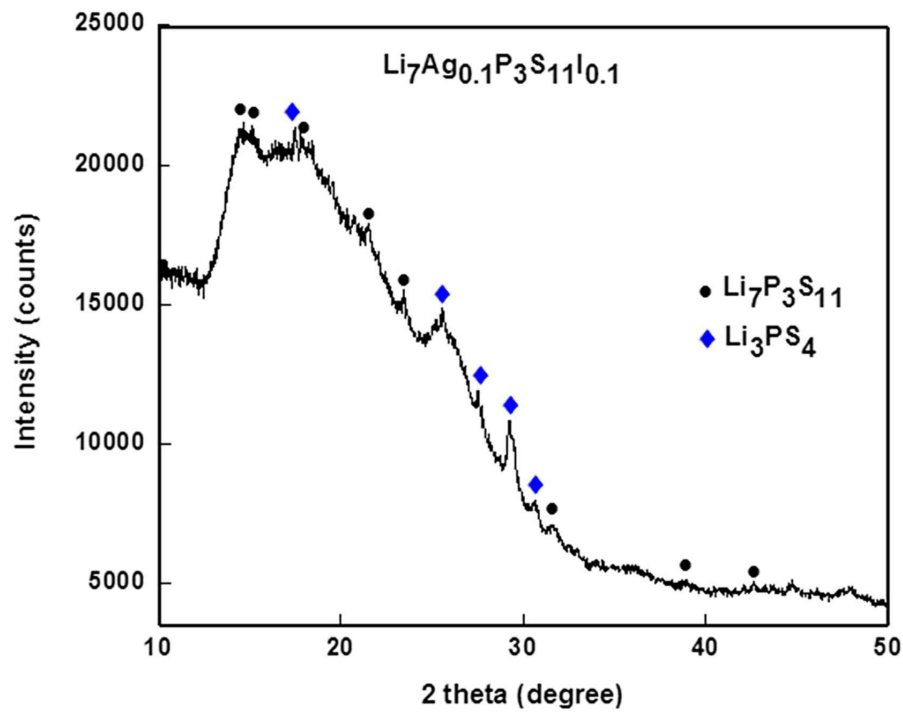
도면3



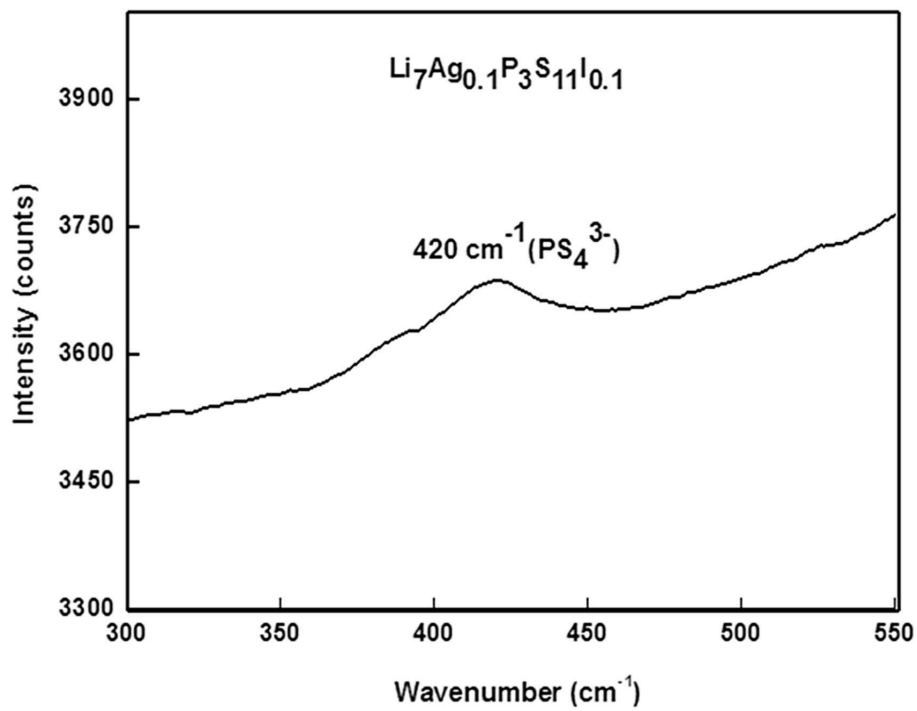
도면4



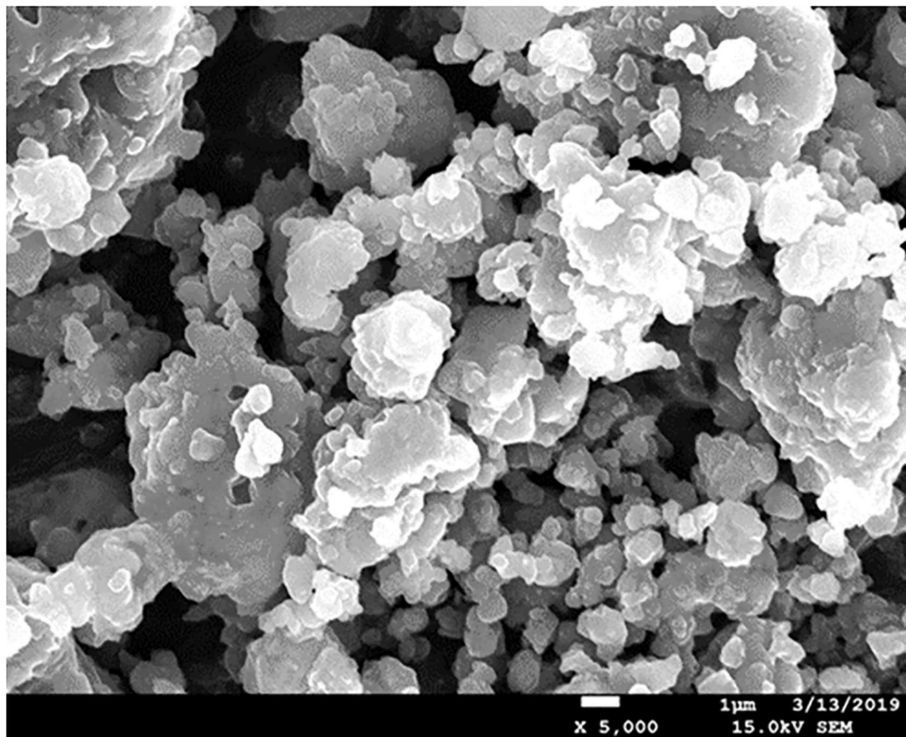
도면5



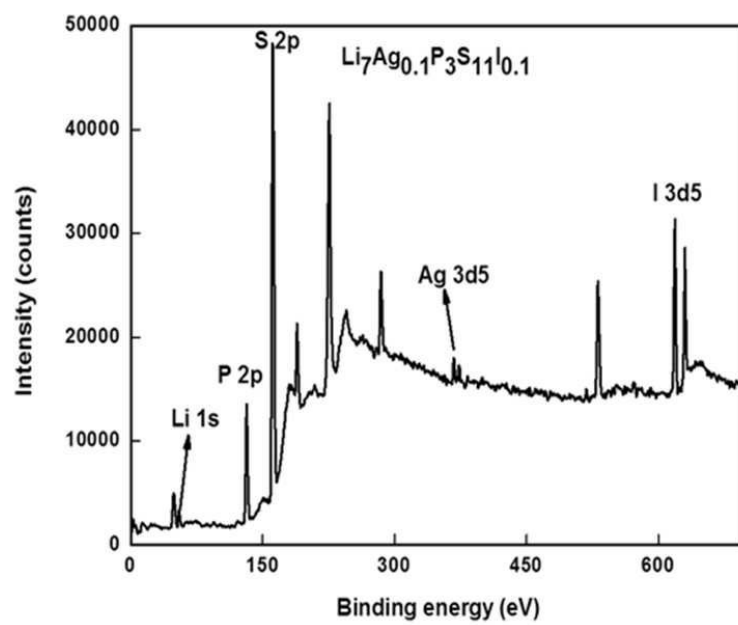
도면6



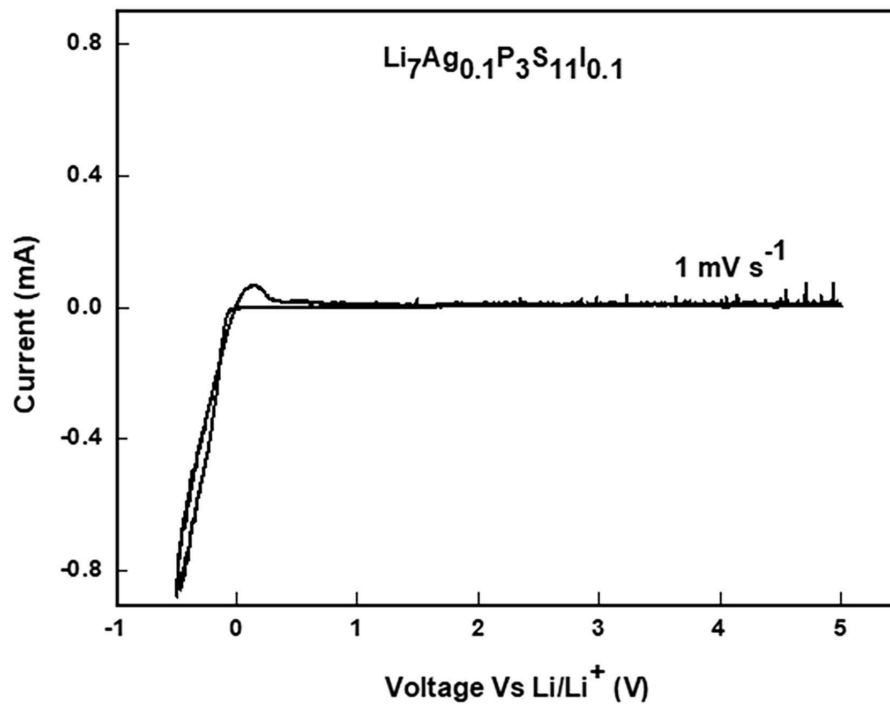
도면7



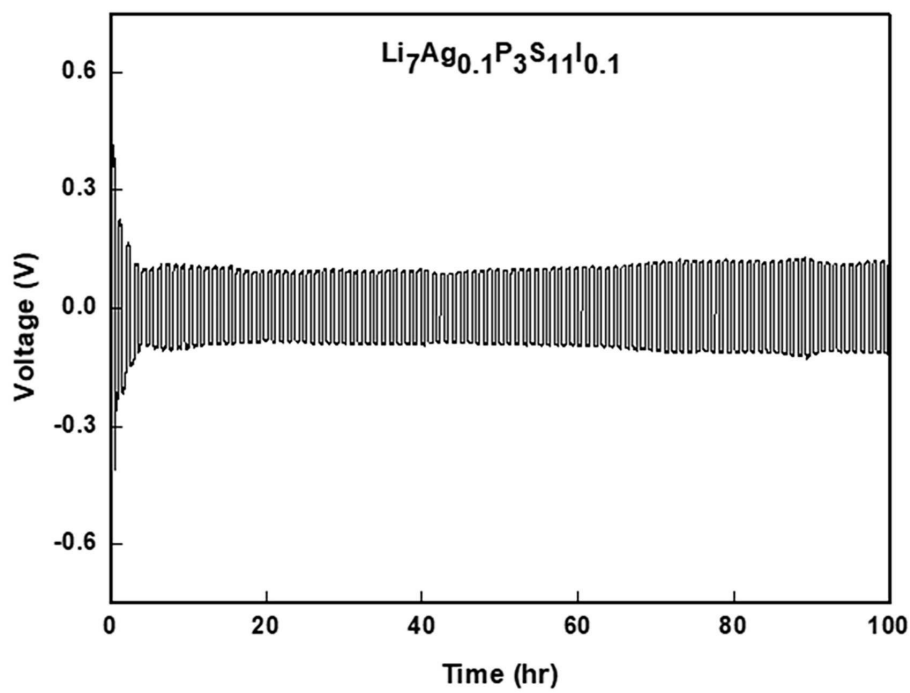
도면8



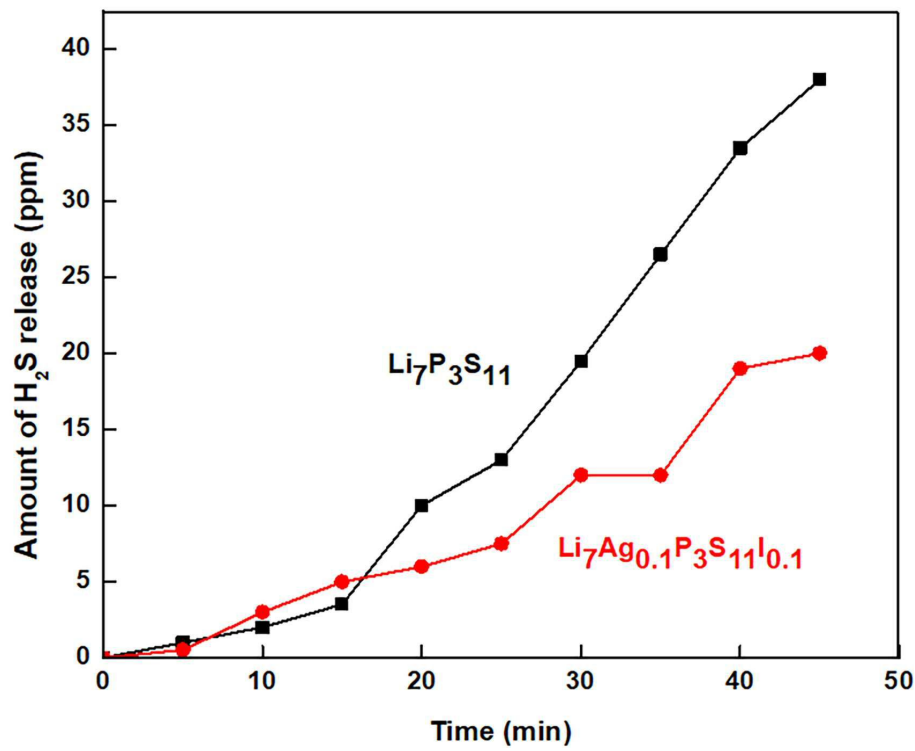
도면9



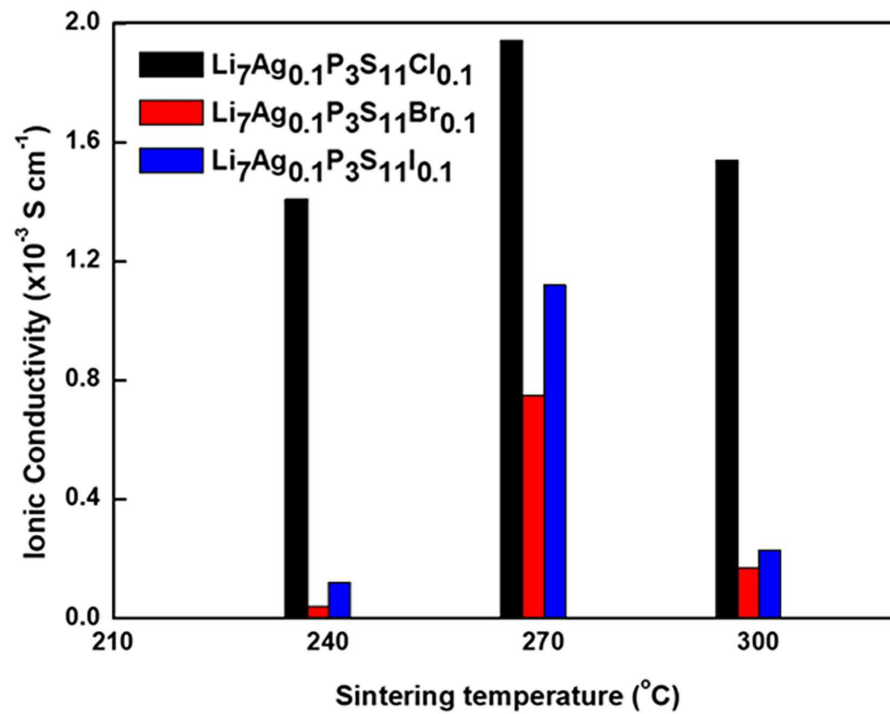
도면10



도면11



도면12



도면13

