



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133447
(43) 공개일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0027377
(22) 출원일자 2023년02월28일
심사청구일자 2023년02월28일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
류광선
울산광역시 남구 테크노산업로82번길 52, 211동
1104호 (두왕동, 대공원 호반베르디움 2차)
라제시 라제고팔
울산광역시 남구 문수로410번길 48, 33-304호(신정동)
(74) 대리인
특허법인태백

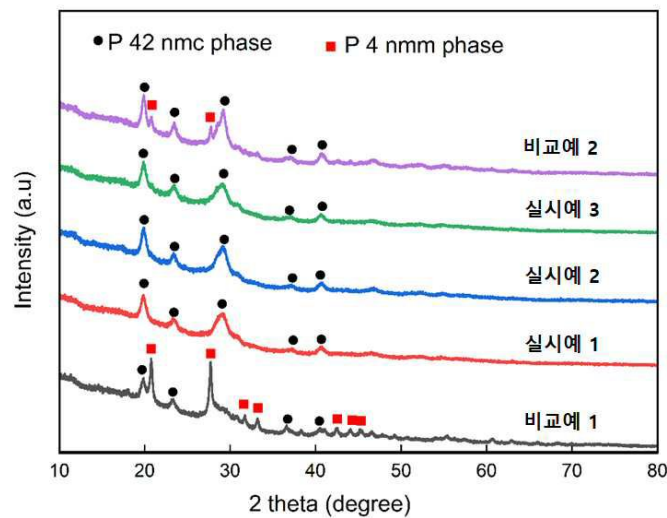
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 금속 할로겐화물이 도핑된 황화물계 고체전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 리튬전지

(57) 요약

본 발명은 금속 할로겐화물이 도핑된 황화물계 고체전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 리튬전지에 관한 것으로, 본 발명은 금속 할로겐화물이 도핑된 황화물계 고체 전해질로서, 고체 전해질의 전구체 재료 및 금속 할로겐화물을 볼 밀링한 후 열처리함으로써 이온 전도도, 수분 안정성, 계면 안정성 및 전기화학적 활성이 증가된 고체 전해질을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161502
과제번호	2021R1A2C1011809
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고이온전도성의 금속/칼코게나이드가 도핑된 Li-P-S-X 고체 전해질과 표면이 공학적
으로 개질된전고체 전지용 전극 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

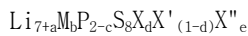
$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{MX}''$ 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'-\text{MX}''$ (X, X' 및 X''은 F, Cl, Br 또는 I이고, X, X' 및 X''은 동일하거나, 서로 다른 원소이고, M은 전이금속 또는 전이후금속)형인 황화물계 고체 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 조성식 1로 표시되는 황화물계 고체 전해질:

[조성식 1]



상기 조성식 1에서,

M은 전이금속 또는 전이후금속이고,

X, X' 및 X''은 동일하거나 서로 다른 원소이고, F, Cl, Br 또는 I이고,

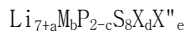
$-1 < a < 1$, $0 < b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$ 및 $0 \leq e \leq 1$ 을 만족한다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 조성식 2로 표시되는 황화물계 고체 전해질:

[조성식 2]



상기 조성식 2에서,

M은 전이금속 또는 전이후금속이고,

X 및 X''은 동일하거나 서로 다른 원소이고, F, Cl, Br 또는 I이고,

$-1 < a < 1$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 1$, $0 < d \leq 1$ 및 $0 < e \leq 1$ 을 만족한다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

M은 주석(Sn), 탄탈럼(Ta) 또는 니오븀(Nb)인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

X는 I이고, X'는 Br이고, X''는 Cl인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

$0.01 < c \leq 0.5$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

X선 회절 측정에서 $2\theta=19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$, $37.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 이온 전도도는 5.0 mS cm^{-1} 이상인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 9

Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이금속 또는 전이후금속을 포함하는 도핑 전구체(MX")를 혼합 및 분쇄하여 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계; 및

상기 비정질 고체 전해질 분말을 열처리하여 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 X 및 X"는 동일하거나 서로 다른 원소이고, F, Cl, Br 또는 I이고,

상기 M은 주석, 탄탈럼 또는 니오븀인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

도핑 전구체는 주석(Sn), 탄탈럼(Ta) 또는 니오븀(Nb)의 염화물인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말을 제조하는 단계는 LiX' 을 더 포함하고,

상기 X'는 F, Cl, Br 또는 I이고, X와는 다른 원소인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말을 제조하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되고,

상기 볼 밀링은 200 내지 600 rpm에서 6 내지 24시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 열처리는 150 내지 300°C 에서 3 내지 10시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 14

양극, 음극 및 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 양극은 Li_2S , S, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 전고체 전지.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 음극은 Li, In, 스테인레스 스틸, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 전고체 전지.

청구항 17

Li_2S , S, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극 재료; 및

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 황화물계 고체 전해질을 포함하는 양극 복합체.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 양극 복합체는 도전재를 더 포함하고,

상기 도전재는 활성 탄소, 카본블랙(super-P), 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸 블랙으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극 복합체.

청구항 19

제 17 항에 따른 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 할로겐화물이 도핑된 황화물계 고체전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 고유한 특성으로 인해 에너지 저장 시스템에서 매우 중요하다. 그러나, 높은 전력/에너지 밀도와 안전 성능은 여전히 만족스럽지 않다. 최근 모든 고체 리튬 배터리는 더 안전하고 미래의 요구 사항을 충족시키기 위해 만들어졌다. 모든 고체 리튬의 핵심 구성 요소는 고체 전해질이며, 고체 전해질의 종류는 다양하지만, 산화물 및 황화물이 연구자들에 의해 많이 연구되고 있다.

[0003] 산화물과 황화물 사이에서 황화물 기반 고체 전해질은 높은 이온 전도성과 적절한 기계적 특성으로 인해 광범위하게 연구되고 있다. 이는 황화물 기반 고체 전해질의 큰 이온 중에서 황의 높은 분극화 특성으로 인한 것이다. 이러한 황화물 기반 고체 전해질의 이온 전도도는 광범위하게 사용되는 기존의 액체 기반 유기 전해질과 비교적 비슷하다.

[0004] 현재 다양한 황화물계 고체 전해질 중에서 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 이원계 시스템은 독특한 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 구체적으로, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ 유형의 아지로드ایت(aryrodite) 및 유리 세라믹(glass ceramic)은 가장 높은 이온 전도도(10^{-2} Scm^{-1})와 전기화학적 안정성(10 V)을 나타낸다. 아지로드ایت형 고체 전해질은 높은 이온 전도도와 상용성으로 인해 모든 고체 전지 제조에 널리 연구되어 왔다. 불행하게도, 아지로드ایت형 고체 전해질의 제조는 높은 소결 온도($>500^\circ\text{C}$)가 필요하고 리튬 금속 양극에서는 안정적이지 않다.

[0005] 이에 반해, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 계 유리 세라믹 고체 전해질은 낮은 소결 온도($<200^\circ\text{C}$)와 리튬 금속 양극에서 높은 안정성이 필요하다. 최근 수많은 연구에서 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 계 유리 세라믹 고체 전해질은 또한 조성 조정 및 도핑 공정 후에 높은 이온 전도도를 나타낸다. 예를 들어, 이중 할로겐 기반 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{XX}'$ 및 금속 도핑된 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{XX}'$ 유리 세라믹 고체

전해질은 상온에서 7 mScm^{-1} 이상의 높은 이온 전도도 값을 나타내며, 이는 아지로드ایت 유형 고체 전해질에 필적한다.

[0006] 황화물 기반 고체 전해질은 우수한 전고체 리튬 배터리의 전제 조건인 높은 이온 전도도를 나타내지만 이 전해질을 직접 사용하는 것을 실질적으로 실용적이지 않다. 간파할 수 없는 몇 가지 문제가 있기 때문이다. 첫 번째로는 고체 전해질과 전극 물질 사이의 계면 안정성이 좋지 않다. 이는 고체 전해질이 전기화학 반응 중에 전극 물질과 반응하여 계면 저항을 증가시키는 부산물을 생성하여 결국 사이클 안정성이 떨어지기 때문이다. 두 번째로는 황화물 기반 고체 전해질은 수분에 휘발성이며 공기에 노출되면 광범위하게 분해된다.

[0007] HSAB(Hard Soft Acid Base)에 따르면 이러한 잠재적인 문제를 해결하기 위해 연구자들은 황화물계 고체 전해질에 다양한 금속 또는 금속 산화물을 도핑하려고 시도했다. 금속 및 금속 산화물의 첨가는 HSAB 이론에 따라 수분 안정성을 증가시킬 뿐만 아니라 전극 물질과의 부산물 형성을 방지하여 계면 안정성을 향상시킨다. 또한, 결정 구조 교란을 도핑하는 금속 또는 금속 산화물은 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시킨다. 그러나, 금속 할로겐화물의 첨가가 수분 안정성과 계면 안정성을 향상시킨다고 보고한 연구는 거의 없었다. 또한, 현재까지 금속 할로겐화물 도핑된 황화물계 고체 전해질에 대한 광범위한 연구는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) US20160028104A1 (2016.01.28. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 금속 할로겐화물을 첨가하여 수분 안정성 및 계면 안정성을 향상시킨 황화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 리튬전지를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{MX}''$ 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'-\text{MX}''$ (X, X' 및 X''은 F, Cl, Br 또는 I이고, X, X' 및 X''은 동일하거나, 서로 다른 원소이고, M은 전이금속 또는 전이후금속)형인 황화물계 고체 전해질을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이금속 또는 전이후금속을 포함하는 도핑 전구체를 혼합 및 분쇄하여 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계; 및 상기 비정질 고체 전해질 분말을 열처리하여 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 X는 F, Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 Li_2S , S, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극 재료; 및 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 양극 복합체를 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명은 금속 할로겐화물이 도핑된 황화물계 고체 전해질로서, 고체 전해질의 전구체 재료 및 금속 할로겐화물을 볼 밀링한 후 열처리함으로써 이온 전도도, 수분 안정성, 계면 안정성 및 전기화학적 활성이 증가된 고체 전해질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 ${}^7\text{Li}$ 매직 앵글 스피닝 핵자기 공명(Magic angle spinning nuclear magnetic resonance; MAS NMR) 및 ${}^{31}\text{P}$ 매직 앵글 스피닝 핵자기 공명(MAS NMR) 스펙트럼이다.

도 3는 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 P 2p, S 2p, Cl 2p, Nb 3d, Ta 4f 및 Sn 3d 원소의 X선 광전자 분광(XPS) 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지 및 P, S, I, Sn 및 Cl 원소의 에너지 분산 분광법(EDS) 원소 맵핑(mapping) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 건조-공기 노출 전/후의 X선 회절(XRD) 패턴 및 계산된 이온 전도도 값을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질의 DC 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질을 이용하여 제조한 전고체 리튬 전지의 초기 사이클 충방전 곡선 및 사이클 안정성 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질을 이용하여 제조한 전고체 리튬 전지의 C-rate 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 고체 전해질을 이용하여 제조한 전고체 리튬 전지의 초기 사이클 충방전 곡선 및 1C-rate에서의 사이클 안정성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0019] 본 발명은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{MX}''$ 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'-\text{MX}''$ (X , X' 및 X'' 은 F, Cl, Br 또는 I이고, X , X' 및 X'' 은 동일하거나, 서로 다른 원소이고, M은 전이금속 또는 전이후금속)형인 황화물계 고체 전해질을 제공한다.

[0020] 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 금속 할로겐화물이 도핑되어 리튬 금속에 대한 높은 이온 전도성, 수분 안정성 및 계면 안정성을 나타낸다. 구체적으로, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 M(전이금속 또는 전이후금속)과 할로겐(X'')이 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 결정계에 이중 도핑된 것이다. 보다 구체적으로, P 사이트 또는 Li 사이트에 전이금속 또는 전이후금속이 도핑되고, 할로겐 사이트(X 또는 X')에 할로겐(X'')이 도핑된 형태이다.

[0021] 구체적으로, $(3+a)\text{Li}_2\text{S}-(1-b)\text{P}_2\text{S}_5-c\text{LiX}-b\text{MX}''$ 또는 $(3+a)\text{Li}_2\text{S}-(1-b)\text{P}_2\text{S}_5-c\text{LiX}-(1-c)\text{LiX}'-b\text{MX}''$ 고체 전해질은 금속(M) 양이온이 인(P)을 대체하고, 할로겐이 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 결정구조에 분포됨으로써 결정 구조를 변화시킨다. 이때, 상기 a는 $-1 \leq a \leq 1$, 상기 b는 $0 \leq b \leq 1$, 상기 c는 $0 \leq c \leq 1$ 일 수 있다.

[0022] 상기 변화된 결정 구조는 X선 회절 측정에서 $2\theta=19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$, $37.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 및/또는 $40.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 나타내며, 상기 피크에서의 결정 구조들은 상대적으로 높은 이온 전도성을 나타내어 이러한 피크(이하, 높은 이온전도도 상이라 함)를 포함하는 고체 전해질의 이온 전도도는 높아질 수 있다.

[0023] 구체적으로, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 1로 표시될 수 있다.

[0024] [조성식 1]

[0025] $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{P}_{2-c}\text{S}_8\text{X}_d\text{X}'_{(1-d)}\text{X}''_e$

[0026] 상기 조성식 1에서,

[0027] M은 전이금속 또는 전이후금속이고,

[0028] X, X' 및 X''은 동일하거나 서로 다른 원소이고, F, Cl, Br 또는 I이고,

- [0029] $-1 < a < 1$, $0 < b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$ 및 $0 \leq e \leq 1$ 을 만족할 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 상기 X, X' 및 X"은 $X + X'' \neq 1(d+e \neq 1)$ 및 $(X + X') + X'' \neq 1(d+(1-d)+e \neq 1)$ 일 수 있다. 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 금속 할로겐화물의 할로겐은 할로겐 부위를 점유하거나 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 결정계에 함침될 수 있고, 이에 따라 상기와 같이 $X + X''$ 또는 $(X + X') + X''$ 의 조성 비율이 1로 수렴하지 않는다. 여기서 할로겐의 소스는 전이금속 또는 전이후금속의 할로겐 화합물(도핑 전구체)에서 나온 것이다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 2로 표시될 수 있다.
- [0032] [조성식 2]
- [0033] $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{P}_{2-c}\text{S}_8\text{X}_d\text{X}''_e$
- [0034] 상기 조성식 2에서,
- [0035] M은 전이금속 또는 전이후금속이고,
- [0036] X 및 X"은 동일하거나 서로 다른 원소이고, F, Cl, Br 또는 I이고,
- [0037] $-1 < a < 1$, $0 < b \leq 0.5$, $0 < c \leq 1$, $0 < d \leq 1$ 및 $0 < e \leq 1$ 을 만족할 수 있다.
- [0038] 상기 M은 황(S)과 결합을 형성하고, 이온 전도성의 향상 및 안정성을 위해 주석(Sn), 탄탈럼(Ta) 또는 니오븀(Nb)일 수 있다.
- [0039] 상기 a는 $-0.5 < a < 0.5$, $-0.25 < a < 0.25$ 또는 $-0.1 \leq a < 0.25$ 일 수 있으며, 상기 b는 $0 < b \leq 0.3$, $0 < b \leq 0.2$ 또는 $0 < b \leq 0.1$ 일 수 있으며, 상기 c는 $0.01 \leq c \leq 1$, $0.01 \leq c \leq 0.5$ 또는 $0.05 \leq c \leq 0.1$ 일 수 있으며, 상기 d는 $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.8$ 또는 $0.1 \leq d \leq 0.75$ 일 수 있으며, 상기 e는 $0.1 \leq e \leq 0.9$, $0.1 \leq e \leq 0.8$ 또는 $0.1 \leq e \leq 0.75$ 일 수 있다.
- [0040] X, X' 및 X"는 서로 다른 원소이며, 각각 I, Br 또는 Cl일 수 있다. 상기 X, X' 및 X"이 I, Br 및 Cl를 포함하는 경우 높은 이온 전도성 상의 피크 강도가 증가하고, 불순물 피크가 최소화되어 이온 전도도가 향상될 수 있다. 구체적으로는 상기 X는 I이고, X'은 Br이고, 또한, X"은 Cl일 수 있다.
- [0041] 상기 조성식 1 또는 조성식 2은 $\text{Li}_7\text{Nb}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$, $\text{Li}_7\text{Ta}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$, $\text{Li}_7\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$, $\text{Li}_{6.95}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.96}\text{S}_8\text{Cl}_{0.1}\text{I}_{0.75}$, $\text{Li}_7\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{Cl}_{0.1}\text{I}_{0.75}$, $\text{Li}_7\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.10}$ 일 수 있다.
- [0042] 상기 황화물계 고체 전해질은 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼에서 $89.5 \pm 1\text{ppm}$ 및 $77 \pm 1\text{ppm}$ 에서 피크를 가질 수 있다. 상기 $89.5 \pm 1\text{ppm}$ 은 $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 상에 해당하는 PS_4^{3-} 에 기인하는 것이며, $77 \pm 1\text{ppm}$ 은 2b 사이트에 P 원자의 존재에 해당한다. 황화물계 고체 전해질이 상기 피크를 가짐으로써, 리튬 금속 음극에 대한 안정성을 가질 수 있으며, 이온 전도도가 높아질 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 P 2p XPS 스펙트럼에서 P $2p_{3/2}$ 에 해당하는 $131.4 \pm 0.2\text{ eV}$ 및 $132.2 \pm 0.2\text{ eV}$ 에서 특성 피크를 가질 수 있으며, S 2p XPS 스펙트럼에서 S $2p_{3/2}$ 에 해당하는 $161.0 \pm 0.2\text{ eV}$ 및 $162.2 \pm 0.2\text{ eV}$ 에서 특징적인 피크를 가질 수 있다. 상기 P와 S의 특징적인 피크는 PS_4^{3-} 시스템에 해당하는 피크로서, 이러한 피크를 포함함으로써 리튬 금속 음극에 대한 안정성을 가질 수 있으며, 이온전도도가 높아질 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$, $37.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$, $37.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $40.8^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 상기 피크는 높은 이온 전도성 상으로서 상기와 같은 피크를 포함하는 경우 고체 전해질의 이온 전도도는 높아질 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 고체 전해질의 이온 전도도는 5.0 mS cm^{-1} 이상일 수 있으며,
- [0046] 구체적으로, 6.0 mS cm^{-1} 이상, 6.0 mS cm^{-1} 내지 15.0 mS cm^{-1} , 7.5 mS cm^{-1} 내지 12.0 mS cm^{-1} 또는 6.0 mS cm^{-1} 내지 10.0 mS cm^{-1} 일 수 있다. 상기와 같은 이온 전도도를 가짐으로써, 본 발명에 따른 고체 전해질이 적용된 전

지의 효율이 향상될 수 있다.

- [0047] 본 발명에 따른 고체 전해질은 6시간 이상의 건조 공기(습도 13%, 산소 21%)에 노출된 후 70% 이상의 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이금속 또는 전이후금속을 포함하는 도핑 전구체(MX'')를 혼합 및 분쇄하여 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계; 및 상기 비정질 고체 전해질 분말을 열처리하여 고체 전해질을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 X는 F, Cl, Br 또는 I인 것을 특징으로 하는 황화물계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0050] 상기 도핑 전구체에서 M은 주석, 탄탈럼 또는 니오븀이고, X'' 는 F, Cl, Br 또는 I일 수 있다. 구체적으로, 상기 도핑 전구체는 주석(Sn), 탄탈럼(Ta) 또는 니오븀(Nb)의 염화물일 수 있다. 상기와 같은 전이금속 또는 전이후금속의 할로겐 화합물을 전구체로 하여 도핑함으로써 전이금속 또는 전이후금속은 인(P) 사이트 또는 리튬(Li) 사이트에 도핑되고, 금속 할로겐화물로부터 할로겐(X'')은 할로겐(X 또는 X') 부위를 점유하거나 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_6\text{X}$ 결정계에 함침되어 도핑될 수 있다.
- [0051] 상기 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계는 LiX' 을 더 포함하고, 상기 X' 는 F, Cl, Br 또는 I이고, X와는 다른 원소일 수 있다.
- [0052] 상기 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계에서 밀링은 기계적 밀링에 의해 수행될 수 있고, 상기 기계적 밀링은 볼 밀링, 터보 밀링, 디스크 밀링 또는 진동 밀링일 수 있다. 구체적으로, 상기 고체 전해질 분말을 제조하는 단계는 볼 밀링에 의해 수행되고, 상기 볼 밀링은 200 내지 600 rpm에서 6 내지 24시간 동안 수행할 수 있다.
- [0053] 상기 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계는 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiX} : \text{전이금속 또는 전이후금속}$ 을 포함하는 도핑 전구체(MX'')가 3 내지 3.5: 0.5 내지 1: 0.5 내지 1: 0.01 내지 0.2의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0054] 상기 비정질 고체 전해질 분말을 제조하는 단계에서 LiX' 을 더 포함하는 경우, $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiX} : \text{LiX}' : \text{전이금속 또는 전이후금속}$ 을 포함하는 도핑 전구체(MX'')가 3 내지 3.5: 0.5 내지 1: 0.2 내지 0.8: 0.2 내지 0.8: 0.01 내지 0.2의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0055] 상기 고체 전해질을 제조하는 단계에서 열처리는 150 내지 300°C, 150 내지 250°C, 160 내지 220°C 또는 180 내지 220°C에서 3 내지 10시간 또는 3 내지 7시간 동안 수행할 수 있다. 상기 열처리를 통해 높은 이온 전도성 상과 낮은 이온 전도성 상의 비율을 조절할 수 있다. 160°C 내지 180°C에서 결정화될 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0058] 상기 양극은 Li_2S , S, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 음극은 Li, In, 스테인레스 스틸, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명은 Li_2S , S, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극 재료; 및 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 양극 복합체를 제공한다.
- [0062] 상기 양극 복합체는 도전제를 더 포함하고, 상기 도전제는 활성 탄소, 카본블랙(super-P), 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸 블랙으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0064] 또한, 본 발명은 상기 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0065] 상기 전고체 전지는 상기 양극 복합체를 포함하는 양극층; 음극재료를 포함하는 음극층; 및 양극층과 음극층 사이에 형성된 고체 전해질층을 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 전고체 전지는 상기와 같은 황화물계 고체 전해질을 포함하는 양극 복합체를 포함함으로써 배터리 성능이 개선될 수 있다.
- [0068] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0070] <비교예 1>
- [0071] $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 고체 전해질 물질은 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하여 고에너지 건식 볼 밀링 공정에 의해 제조되었다. 먼저 Li_2S 0.6976g, P_2S_5 1.125g 및 LiI 0.6774g을 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 출발 물질을 모르타르와 유봉을 사용하여 15분 동안 함께 분쇄하고 80 mL 알루미늄 유성 볼 밀 용기로 옮겼다. 그런 다음 6 mm 지르코니아 볼 50 g과 3 mm 지르코니아 볼 25 g을 추가하고 밀봉했다. 그런 다음 알루미늄 용기를 글러브 박스에서 꺼내 볼 밀 기계(Pulverisette, Fritsch)에 장착하고 500 rpm으로 10시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 중 10분 휴지 후 20분 마다 회전 방향을 바꾸어 과열을 방지하고 균일한 혼합/밀링을 향상시킨다. 볼 밀링 공정 후, 제품을 모아서 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 가열 속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (LPSI)이다.
- [0073] <비교예 2>
- [0074] Li_2S (0.7508g), P_2S_5 (1.1042g), LiI (0.5249g), S (0.0209g) 및 SnCl_2 (0.0991g)의 출발 물질을 3.125:0.950:0.75:0.125:0.1의 몰비로 혼합하여 볼 밀링 공정 후, 제품을 모아서 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 가열 속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Sn}_{0.10}\text{P}_{1.90}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.20}$ (10SnCl₂-LPSI)이다.
- [0076] <실시예 1>
- [0077] 고체 전해질 물질은 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiI (99.999%, Sigma Aldrich) 및 NbCl_5 (99%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. Li_2S (0.7569g), P_2S_5 (1.1426g), LiI (0.5292g) 및 NbCl_5 (0.0712g)의 출발 물질을 3.125:0.975:0.75:0.05의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 제품을 모아서 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 가열 속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Nb}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$ (0.5NbCl₅-LPSI)이다.
- [0079] <실시예 2>
- [0080] 고체 전해질 물질은 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiI (99.999%, Sigma Aldrich) 및 TaCl_5 (99%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. Li_2S (0.7503g), P_2S_5 (1.132g), LiI (0.5243g) 및 TaCl_5 (0.0935g)의 출발 물질을 3.125:0.975:0.75:0.05의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 제품을 모아서 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 가열 속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해

질은 $\text{Li}_7\text{Ta}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}(\text{0.5TaCl}_5\text{-LPSI})$ 이다.

[0082] <실시예 3>

[0083] 고체 전해질 물질은 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiI (99.999%, Sigma Aldrich) 및 SnCl_5 (99%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. Li_2S (0.7634g), P_2S_5 (1.1523g), LiI (0.5337g) 및 SnCl_5 (0.0504g)의 출발 물질을 3.125:0.975:0.75:0.05의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 제품을 모아서 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 가열 속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}(\text{0.5SnCl}_2\text{-LPSI})$ 이다.

[0085] 실험방법

[0086] 1. X-선 회절 분석(XRD)

[0087] 1.5418Å의 파장을 갖는 Cu Kα 방사선을 사용하여 Rigaku-Ultima(IV) X-선 회절계 (XRD)에 의해 고체 전해질의 결정 구조 및 결정 상을 식별하였다. XRD분석에 앞서, 고체 전해질 분말은 공기 및 습기 노출을 피하기 위해 아르곤으로 채워진 글러브 박스의 기밀 XRD 홀더에 로드되었다. XRD 분석은 0.01s⁻¹의 크기로 10~80°의 2θ 범위 내에서 수행되었다.

[0088] 2. 구조 및 형태 분석

[0089] 구조 및 형태 분석은 핵자기공명 분광법(NMR), 전계 방출 주사 전자현미경(FE-SEM) 및 건조 공기 안정성 분석을 통하여 실시하였다.

[0090] 구체적으로, 핵자기공명 분광법은 핵자기공명 분광계(VARIAN, VNMRs 600)를 이용하여 ⁷Li 및 ³¹P 화학적 이동을 연구하는 데 사용하였으며, 분석에는 40kHz 주파수가 사용되었다. 전해질의 활성 표면 작용기는 아르곤 분위기에서 집중된 Al Kα (1.487 keV) 단색필터를 사용하여 X 선 광전자 분광법(XPS)으로 연구되었다. 분석에 사용할 면적 스폿의 크기는 500 μm이며, EDS 기기와 결합된 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, 일본)을 사용하여 재료의 표면 형태와 원소 분포를 확인하였다. 건조 공기 안정성 분석을 위해 제조된 전해질(500 mg)을 습도 13% 및 산소 22%의 건조 공기로 채워진 밀폐 용기 500 mL에 넣었다. 건조 공기 노출 분석 시험은 30℃에서 수행되었으며, 건조 공기 노출 6시간 후에 고체 전해질 시료를 채취하였다.

[0091] 3. 이온전도도

[0092] 이온전도도는 상온(25℃에서 7MHz 내지 1Hz의 주파수 범위에서 Biologic SP-300을 사용하여 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 측정하였다. 고체 전해질의 이온전도도는 이온방정식을 사용하여 계산되었다. 분석 전에 샘플(250mg)을 수압을 이용하여 직경 10mm, 두께 0.16 내지 0.18mm의 펠릿으로 압착하였다. 압착하는 동안, 높은 접착을 보장하기 위해 양면에 50 μm의 인듐 호일을 부착하고 이를 압력 셀에 조립하였다.

[0093] 4. 전기화학적 특성 분석

[0094] 임계전류밀도 분석을 위해 2032-형 코인 셀을 아르곤이 채워진 글러브 박스에 준비하고 30분의 사이클로 0.05 mA cm⁻² ~ 1.2 mA cm⁻², 전류밀도에서 MACCOR 전지 분석 시스템을 사용하여 측정했다. 측정 전에 전해질 펠릿(0.2 g, 직경 16 mm, 두께 ~1mm)을 2032형 Li/고체 전해질/Li 대칭 코인 셀로 조립된 리튬 금속 음극 사이에 배치하였다.

[0095] 충방전 분석을 위해 고체 전해질인 LiNbO_3 가 코팅된 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 고체 전해질, super-P를 70:28:2의 중량비로 혼합하고 막자 사발로 분쇄하여 양극 복합체를 제조했다. 펠릿형 코인셀 제작을 위해 먼저 0.2g의 고체 전해질을 70kN의 압력을 가하여 직경 16mm, 두께 ~1mm의 펠릿으로 압축하였다. 이어서 제조된 양극 복합체(5.5 mg)를 전해질의 한쪽면에 퍼 바르고, 50 μm 두께의 인듐 호일로 덮고 60 kN으로 압착하였다. 마지막으로, 15 kN의 압력으로 펠릿의 다른 면에 리튬 호일을 부착하였다. 그런 다음 추가 분석을 위해 전체 펠릿을 2032 유형 코

인 셀에 조립하였다.

[0097] <실험예 1>

[0098] 상기 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질에 대하여 X선 회절(XRD) 분석을 수행하였고, 그 결과는 도 1에 나타냈다. 도 1을 살펴보면 200℃의 저온 열처리에서 비교예 1의 고체 전해질에 대해 19.8°, 20.8°, 23.4°, 27.7°, 31.8°, 33.2°, 37.2°, 40.8°, 42.6°, 44.1° 및 45.3° 에서 피크를 관찰하였다. 20.8°, 27.7°, 31.8°, 33.2°, 42.6°, 44.1° 및 45.3° 에서의 피크는 낮은 이온 전도성 상에 해당하고 19.8°, 23.4°, 37.2° 및 40.8° 에서의 피크는 높은 이온 전도성 상에 해당한다. 특성 피크 위치는 $\pm 0.5^\circ$ 로 약간 변경될 수 있다. 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 금속 할로겐화물 도핑 고체 전해질은 주로 높은 이온 전도성을 나타내며 특징적인 피크는 19.8°, 23.4°, 29.1°, 37.2° 및 40.8° 에서 확인되었다. 이 XRD 분석으로부터 금속 할로겐화물 도핑 후 낮은 이온 전도성 상(phase)은 금속 할로겐화물 도핑 후에 사라지는 것을 확인하였다. 또한 금속 할로겐화물 도핑 후 금속 양이온과 할로겐화물 음이온이 교란 없이 결정 구조에 적절하게 침지되었음을 입증하는 피크 이동이나 불순물 상이 관찰되지 않았다. 또한, 비교예 2의 결과를 보면 금속 할로겐화물의 농도가 증가함에 따라 낮은 이온 전도성 피크가 관찰되었다. 이는 금속 도핑 농도가 높기 때문인 것으로 보인다.

[0100] <실험예 2>

[0101] 본 발명의 고체 전해질의 화학적 사이트(chemical site)의 형성을 NMR 분석을 이용하여 확인하였다. 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 ^7Li and ^{31}P NMR 스펙트럼을 도 2에 나타냈다. ^7Li MAS NMR 스펙트럼에서 금속 할로겐화물 도핑 및 혼합 후 피크 이동을 관찰하였다. 이 피크 이동을 통해 도핑된 금속 양이온은 제안된 결정 시스템에서 화학적 사이트와 결합을 방해함을 알 수 있다. 비교예 1에서 제조된 고체 전해질의 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼에서 82.1 ppm 및 89.5 ppm에서 관찰된 두 개의 주요 피크가 $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 상에 해당하는 PS_4^{3-} 에 의한 것으로 보여진다. 이 두 개의 특징적인 피크를 통해 4d-사이트에 P 원자가 존재하고 낮은 이온 전도성 상에 속하는 것을 알 수 있다. 또한, 86.3 ppm 및 77 ppm에서 작은 피크가 각각 Li_3PS_4 상 및 2b-사이트에서 P 원자의 존재에 해당하는 것을 확인하였다. 86.3 ppm에서 Li_3PS_4 상 피크와 82.1 ppm에서 낮은 이온 전도성 피크는 금속 할로겐화물 도핑 후에 사라졌다. 동시에 77 ppm에서 높은 이온 전도성 위상 피크(2b-사이트의 P 원자)의 강도가 증가하였다. 따라서, 고체 NMR 분석을 통해 또한 금속 할로겐화물의 첨가는 높은 이온 전도성 상의 형성을 촉진하는 것을 확인하였다.

[0103] <실험예 3>

[0104] 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 화학적 상태를 연구하기 위해 X선 광전자 분광(XPS) 분석을 수행하였고, 각각의 P 2p, S 2p, Cl 2p, Nb 3d, Ta 4f 및 Sn 3d 디컨볼루션된(deconvoluted) 스펙트럼은 도 3에 나타냈다. P 2p의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 P 2p_{3/2}에 해당하는 131.8 eV 및 132.6 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다. 유사하게 S 2p의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 S 2p_{3/2}에 해당하는 161.5 eV 및 162.8 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다. P와 S의 특징적인 피크는 PS_4^{3-} 시스템에 해당한다. Cl 2p의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 198.5 eV 및 200.2 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다. Nb 3d의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 204.3 eV 및 207 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다. Ta 4f의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 25.8 eV 및 27.7 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다. Sn 3d의 디컨볼루션된 XPS 스펙트럼은 486.4 eV 및 494.7 eV에서 특징적인 피크를 나타냈다.

[0106] <실험예 4>

[0107] 실시예 1 내지 3과 동일하게 제조된 고체 전해질의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지 및 EDS 맵핑 이미지를 도 4에 나타냈다. FE-SEM 이미지를 살펴보면, 평균 입자 크기가 2~7 μm 로 거의 균일한 크기의 입자가 관찰되었다. 또한, EDS 맵핑 분석을 통해 고체 전해질에 P, S, I, Sn 및 Cl 원소가 존재함을 확인하였다.

[0109] <실험예 5>

[0110] 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질에 대해 건조 공기 안정성 시험 분석을 고체 전해질에 대해 건조 공기 노출 후 X선 회절(XRD) 분석을 통해 수행하였고, 계산된 이온 전도도 값을 계산하였으며, 그 결과는 도 5에 나타났다. 도 5를 살펴보면, 비교예 1에서 제조된 고체 전해질은 소량의 Li_3PS_4 불순물 피크를 나타내어 건조 공기에 노출되는 동안 고체 전해질의 분해됨을 알 수 있다. 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 금속 할로겐화물이 도핑된 고체 전해질은 공기 노출 후 불순물 상이나 분해를 나타내지 않았다. 이는 HSAB 이론에 따라 금속 할로겐화물의 첨가가 고체 전해질의 수분 안정성을 향상시킨다는 것을 확인하였다. 그 결과, 실시예 1 내지 3에서 제조된 금속 할로겐화물이 도핑된 고체 전해질의 이온 전도도는 각각 55.8%, 63.0% 및 58.4%으로 비교예 1에서 제조된 도핑되지 않은 고체 전해질(55.8%)과 유사한 이온 전도도를 나타냈다.

[0112] <실험예 6>

[0113] 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도를 측정하였고, 그 결과는 도 6에 나타났다. 도 6 및 하기 표 1은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도를 측정한 결과이다. 비교예 1에서 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 $3.96 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이었다. 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 비교예 1에 따라 제조된 고체 전해질보다 높았다. 이 경우에는 도핑된 금속 양이온이 P-사이트를 대체 및 점유할 수 있고 할로겐화물 음이온이 결정 격자 전체에 분포되었다. 비교예 2에서 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 $7.25 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이었다.

표 1

	Heat treatment temperature (°C)	Ionic conductivity (mS cm^{-1})
비교예 1	200	3.96
실시예 1	200	6.32
실시예 2	200	7.12
실시예 3	200	7.77
비교예 2	200	7.25

[0116] <실험예 7>

[0117] 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 임계 전류 밀도 분석은 리튬 금속에 대한 안정성을 평가하기 위해 DC 분극법을 사용하여 수행되었으며, 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 DC 사이클 안정성을 도 7에 나타났다. 비교예 1에서 제조된 고체 전해질의 측정된 임계 전류 밀도 값은 0.35 mA cm^{-2} 이었다. 이러한 임계 전류 밀도 값은 금속 할로겐화물 도핑 후 크게 개선되었으며, 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질의 측정 임계 전류 밀도 값은 각각 0.4, 0.5 및 1.6 mA cm^{-2} 이었다. 이러한 결과는 금속 할로겐화물의 첨가가 리튬 금속에 대한 고체 전해질의 안정성을 상당히 향상시켰음을 확인하였다. 보다 구체적으로, SnCl_2 이 도핑된 고체 전해질은 주석(Sn) 양이온이 리튬 금속과 반응하여 Li-Sn 합금을 생성하기 때문에 높은 안정성을 나타냈다. 이 Li-Sn 합금은 리튬 덴드라이트 성장을 억제하고 고체 전해질의 안정성을 향상시켰다.

[0119] <실험예 8>

[0120] Li/Li₇P₂S₈I/NCM 복합체 비대칭 전지의 충방전 분석은 0.1 C-rate(1 C = 200 mAh g⁻¹)에서 수행되었다. 초기 사이클 충전-방전 경화 및 사이클 안정성 그래프는 도 8 및 도 9에 나타났다. 제조된 전고체 리튬 전지(ASSB) 셀(cell)은 4.3 V까지 충전 후 차단전압 2.6 V까지 방전하였다. 제조된 비대칭 Cell-1은 실온에서 231.7 mAh g⁻¹

¹의 방전 용량을 나타냈다. 셀의 초기 방전 용량은 69.8% 컬럼 효율로 NMC811(200 mAh g⁻¹)의 이론적 용량의 80% 활용도(utilization)를 나타냈다. 이러한 높은 활용도는 제조된 고체 전해질이 양극 복합체에서 우수한 이온 및 이온 경로를 제공했음을 알 수 있다. 첫 번째 사이클 후 충전 용량은 방전 용량과 거의 같았다. 제조된 비대칭 셀-1도 우수한 사이클 안정성을 보였고, 50 사이클 후 91.3%의 비방전 용량 유지율을 보였다. ASSB의 성능을 더욱 향상시키기 위해 양극 복합체 제조 시 도전제를 제거하고 양극 활물질(cathode active material)과 고체 전해질을 70:30의 비율로 혼합하였다. 양극 물질은 상당한 전자 전도도를 갖는 LiNbO₃ 물질로 이미 코팅되어 있다. 따라서 비교를 위해 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질을 사용하여 다양한 전고체 리튬 전지를 조립하였고, 해당 조합은 하기 표 2에 나타났다. 그 결과, 제조된 비대칭 Cell-2는 상온에서 74.2%의 연소 효율로 168.5 mAh g⁻¹의 초기 방전 용량 값을 나타냈다. 이러한 초기 비방전 용량 값(initial specific discharge capacity value)은 실시예 3에서 제조된 고체 전해질을 사용하면서 향상되고, Cell-3 및 Cell-4의 초기 사이클 방전 용량 값은 0.1 C-rate에서 180 mAh g⁻¹ 및 183.3 mAh g⁻¹이었다. Cell-2, Cell-3 및 Cell-4의 주기 안정성 값도 50주기 후 각각 93.7%, 98.5% 및 99.3%로 향상되었다. 이는 실시예 1 내지 3에서 제조된 고체 전해질에 따른 금속 할로젠화물의 첨가가 전기화학적 성능을 크게 향상시켰음을 확인하였다.

표 2

[0121]

	Solid electrolyte layer	Cathode material	Electrolyte in cathode layer	Conducting agent
Cell - 1	Li ₇ P ₂ S ₈ I	NCM 811	Li ₇ P ₂ S ₈ I	Super - P
Cell - 2	Li ₇ P ₂ S ₈ I	NCM 811	Li ₇ P ₂ S ₈ I	-
Cell - 3	05SnCl ₂ -LPSI	NCM 811	Li ₇ P ₂ S ₈ I	-
Cell - 4	05SnCl ₂ -LPSI	NCM 811	05SnCl ₂ -LPSI	-

[0122]

또한, 제조된 Cell-1 내지 Cell-4까지의 C-rate 성능을 분석하였으며, 해당 그래프는 도 9에 나타났다. C-rate를 0.2C, 0.5C 및 1C로 증가시키면서 비용량은 점차 감소하고 다시 스캔 속도를 0.1C로 낮추면 비용량은 원래 값으로 돌아갔다. 비교예 1 기반 ASSB(Cell-1 및 Cell-2)에서 제조된 고체 전해질과 비교하여, 실시예 3 기반 ASSB(Cell-3 및 Cell-4)에서 제조된 고체 전해질은 더 나은 C-rate 성능을 나타냈다.

[0123]

C-rate 성능을 바탕으로 높은 C-rate(1C)에서 Cell-4에 대한 충방전 분석 및 사이클 안정성 분석을 수행하였으며, 그 결과는 도 10에 나타났다. 분석 전 Cell-4는 임계 전류 밀도 분석에 따라 단락(short circuit)을 피하기 위해 2.5 mg의 양극재로 제조하였다. Cell-4의 초기 비방전 용량 값은 1C-rate에서 176 mAh g⁻¹이었다. 50주기 후 비용량 유지율은 94.7%였다. 상기 비용량 및 주기 안정성 값은 Li₇P₂S₈X 유형 고체 전해질 기반 ASSB와 유사하였다. 따라서 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법은 제조 비용을 줄이고 모든 고체 리튬 이온 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0125]

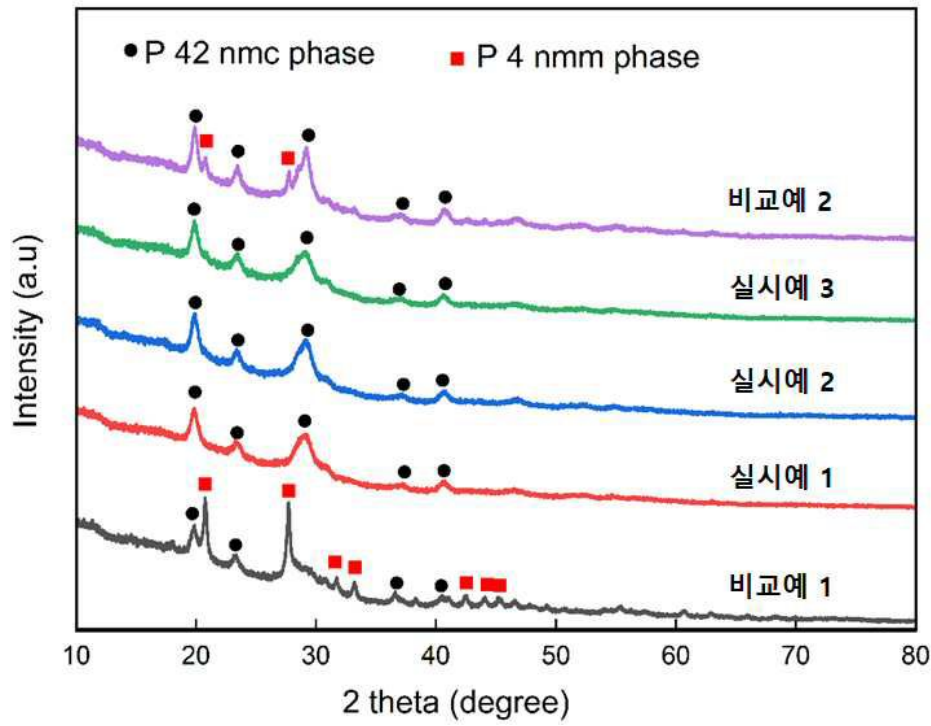
이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0126]

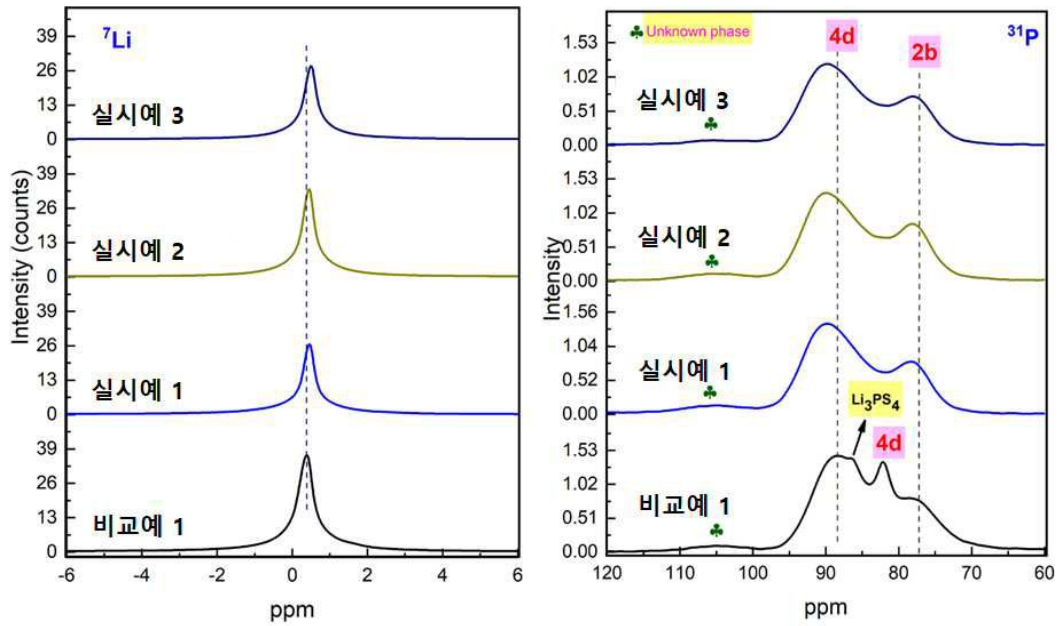
본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

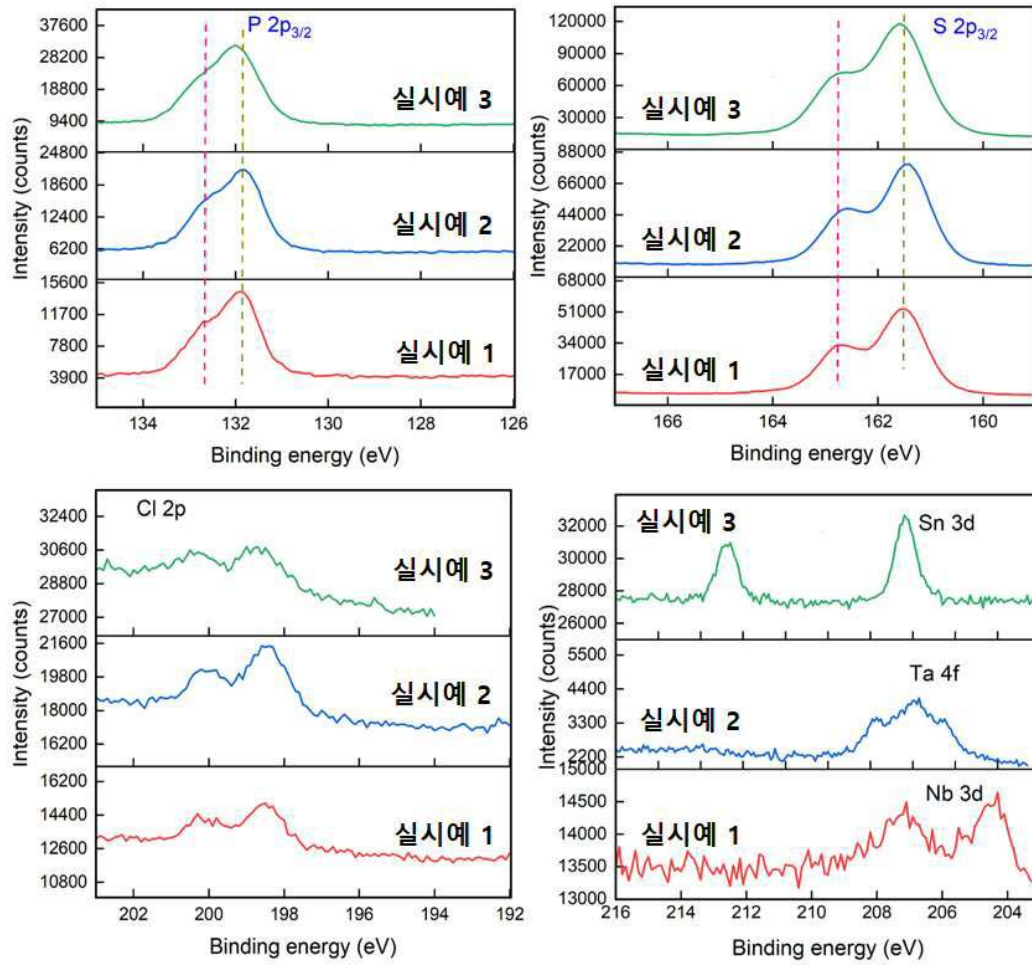
도면1



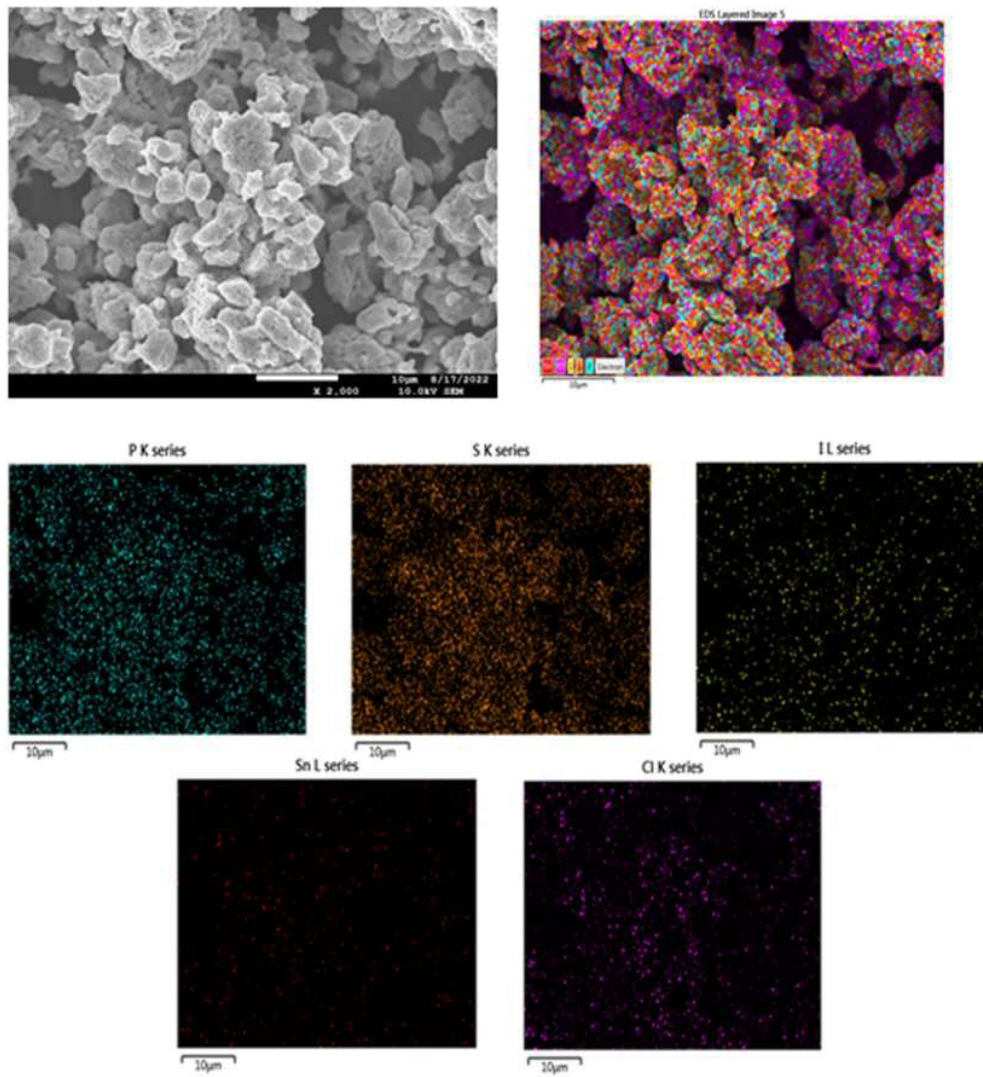
도면2



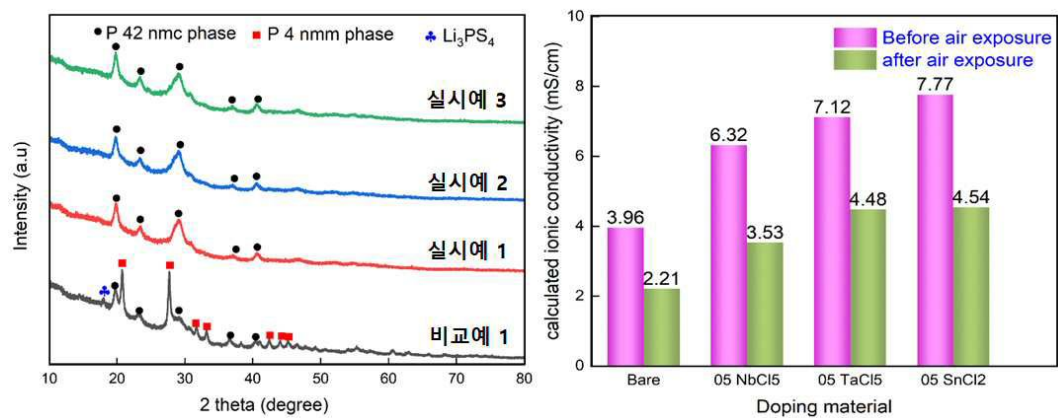
도면3



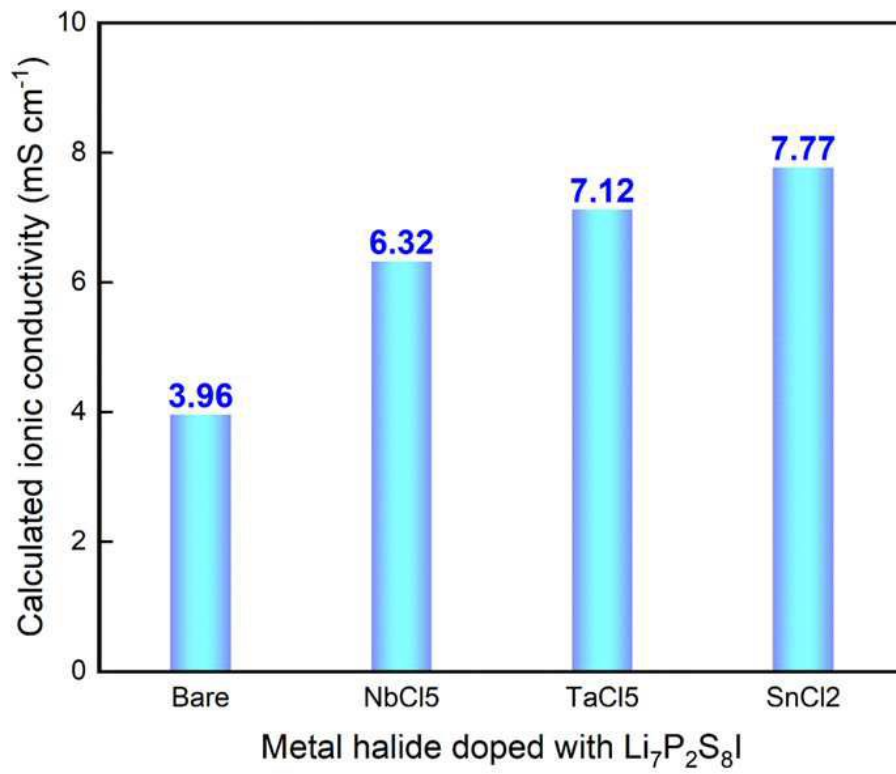
도면4



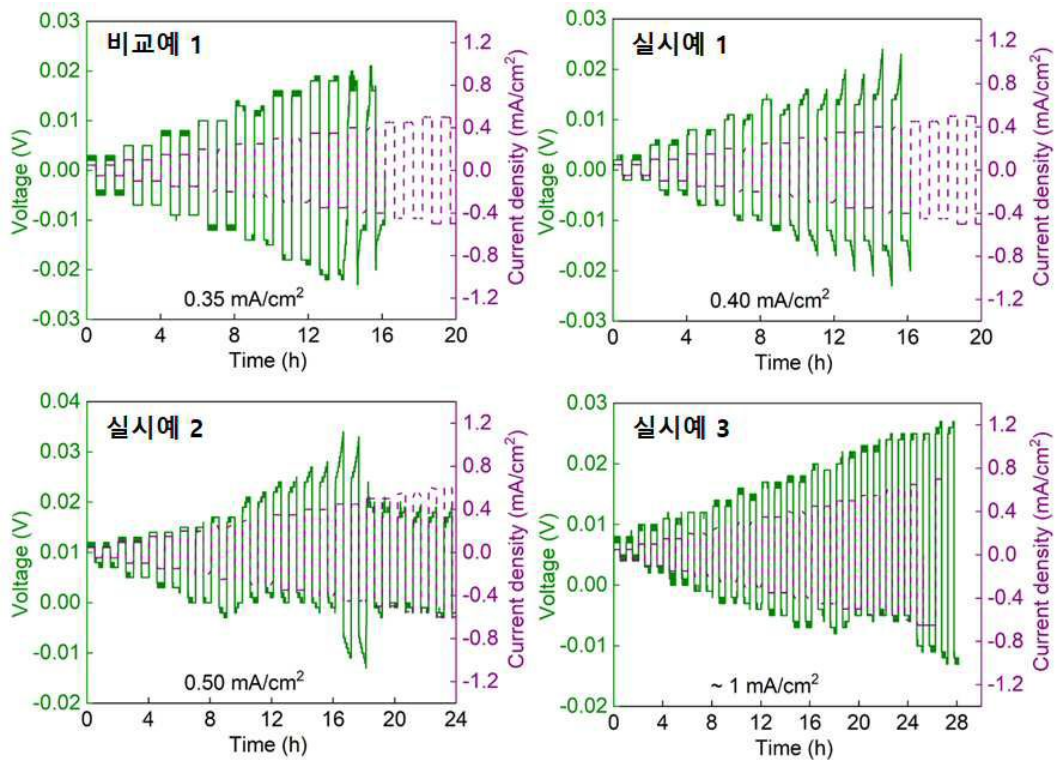
도면5



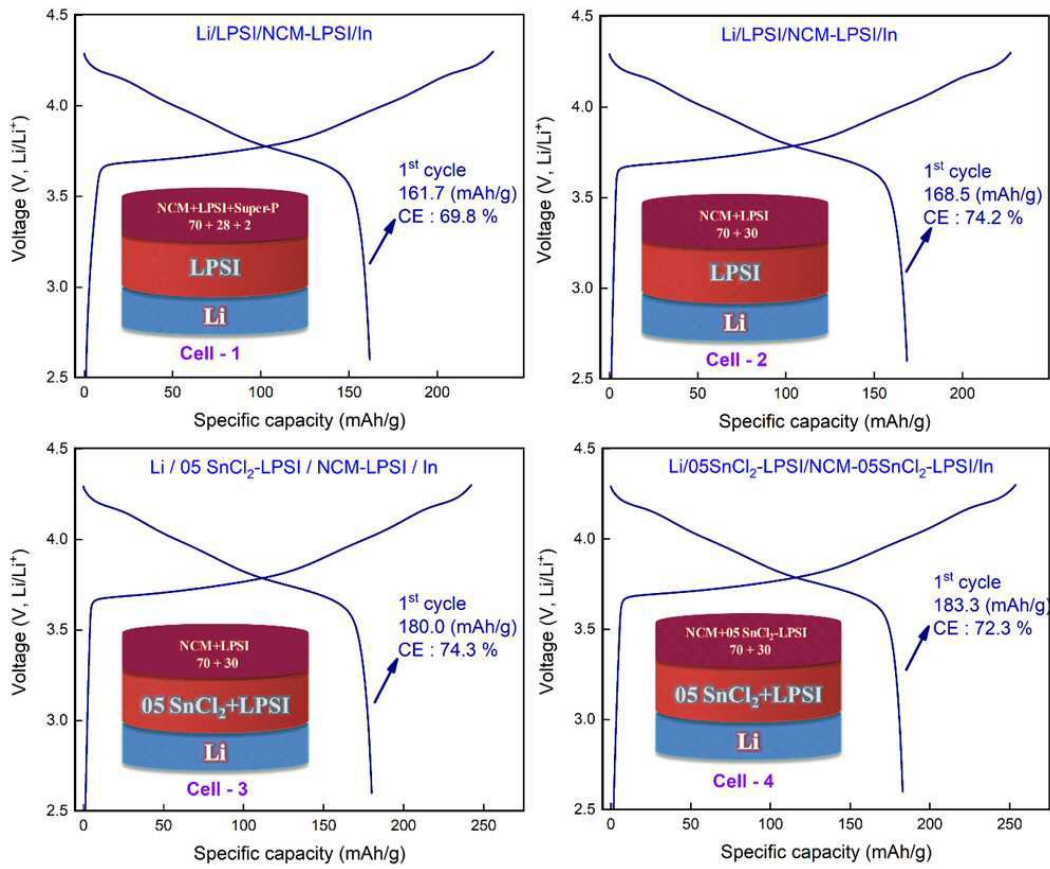
도면6



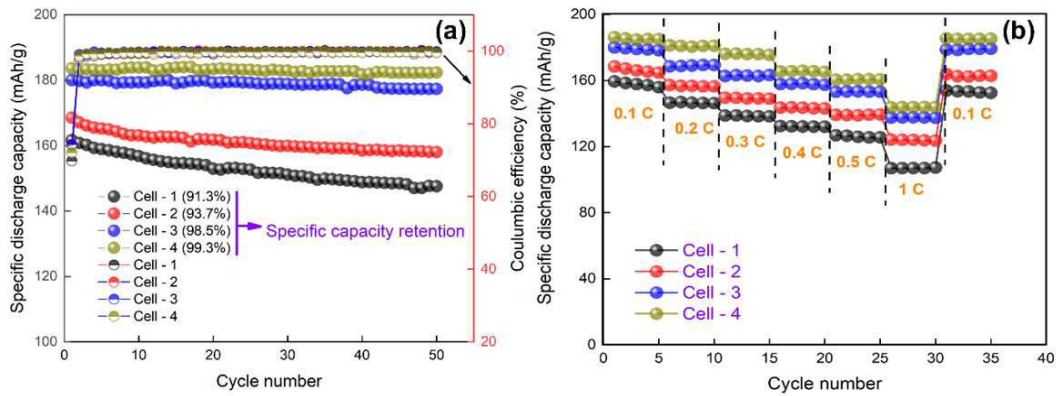
도면7



도면8



도면9



도면10

