



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0120192
(43) 공개일자 2023년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01) C01F 17/30 (2020.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0015848

(22) 출원일자 2022년02월07일

심사청구일자 2022년02월07일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

류광선

울산광역시 남구 테크노산업로82번길 52, 211동
1104호(두왕동, 대공원 호반베르디움 2차)

수브라니안 유브라

울산광역시 남구 신북로5번길 7-1, 201호 (무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

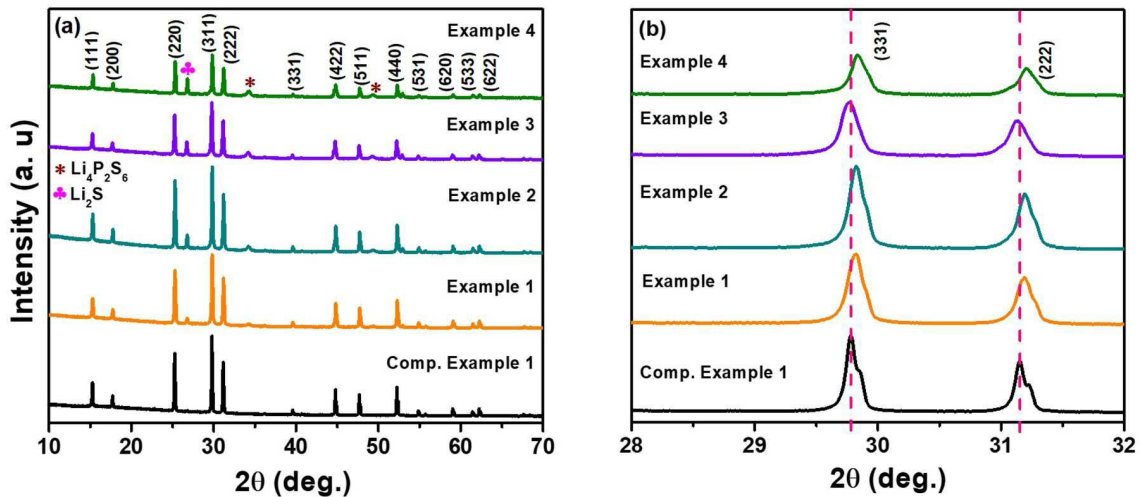
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 황화물 고체 전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 출원의 일 실시예에 따르면, 우수한 계면 안정성, 우수한 공기 안정성 및 적당한 이온 전도성을 갖는 신규한 단일상 옥시-황화물 아지로드ایت 조성물을 제공하고자 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01F 17/10 (2022.01)

C01F 17/30 (2020.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415173297

과제번호 20009957

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발(R&D)

연구과제명 세라믹 이온전도체 기반 멀티 코어셀 구조 650 Whkg급 양극활물 질이온전도체 복합분

말 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 동화일렉트로라이트 주식회사

연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- i) 제 1 황화물;
 - ii) 제 2 황화물, 셀레늄 화합물 및 텔레늄 화합물 중 적어도 하나;
 - iii) 산화물; 및
 - iv) 할로겐화물을 포함하는 전구체를 각각 준비하는 단계;
- 준비된 전구체를 300 내지 1200 rpm으로 5 내지 100 시간 동안 볼 밀링하여 분말을 형성하는 단계; 및
- 상기 분말을 1 내지 50시간 동안 1 내지 20℃의 가열속도로 300 내지 600℃에서 열처리하는 단계를 포함하고,

제 1 황화물은 알칼리 금속 황화물이며, 제 2 황화물은 제 1 황화물과 상이한 황화물인 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
아지르다이트형 결정구조를 가지는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
제 1 황화물은 Li_2S , Na_2S 및 K_2S 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
제 2 황화물은 P_2S_5 , Al_2S_3 , SiS_2 , SeS_2 , GeS_2 , TiS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 , Nb_2S_5 , Y_2S_3 , MoS_2 , MoS_3 , WS_2 , WS_3 , CrS_3 , MnS_3 , RuS_3 , ZrS_2 , Sc_2S_3 및 In_2S_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
셀레늄 화합물은 P_2Se_5 , P_2Se_3 , Al_2Se_3 , Sc_2Se_3 , B_2Se_3 , Y_2Se_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 , In_2Se_3 , Ga_2Se_3 , SiSe_2 , SnSe_2 , GeSe_2 , SeSe_2 , NbSe_2 , MoSe_2 , Sb_2Se_5 , Nb_2Se_5 , Bi_2Se_5 , Ta_2Se_5 , MoSe_3 , WSe_3 , RuSe_3 , CrSe_3 및 MnSe_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
텔레늄 화합물은 P_2Te_3 , Al_2Te_3 , Sc_2Te_3 , B_2Te_3 , Y_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , SiTe_2 , SnTe_2 , GeTe_2 , SeTe_2 , NbTe_2 , MoTe_2 , Sb_2Te_5 , Nb_2Te_5 , Bi_2Te_5 , Ta_2Te_5 , MoTe_3 , WTe_3 , RuTe_3 , CrTe_3 및 MnTe_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

산화물은 P_2O_5 , SiO_2 , SeO_2 , GeO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SnO_2 , Nb_2O_5 , MoO_2 , MoO_3 , WO_2 , WO_3 , RuO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Sc_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

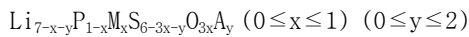
제 1 항에 있어서,

할로젠화물은 Cl, Br, I 및 F으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

하기 화학식 1을 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 1]

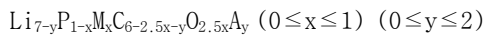


여기서, M은 Mo, W, Cr, Mn 및 Ru 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N_3 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 10

하기 화학식 2를 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 2]

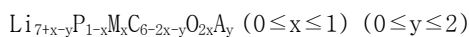


여기서, M은 Sb, Nb, Ta 및 Bi 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N_3 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 11

하기 화학식 3을 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 3]

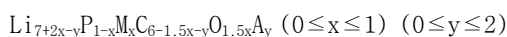


여기서, M은 Si, Sn, In, Ga, Se 및 Ge 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N_3 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 12

하기 화학식 4를 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 4]

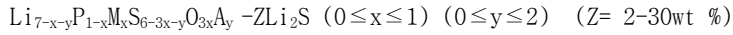


여기서, M은 Al, B, Sc, Y, Sb, Bi 및 In 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N_3 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 13

하기 화학식 5를 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 5]

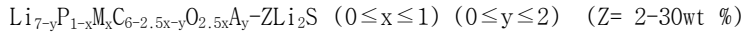


여기서, M은 Mo, W, Cr, Mn 및 Ru 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 14

하기 화학식 6을 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 6]

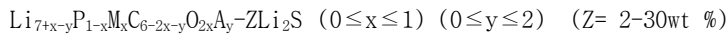


여기서, M은 Sb, Nb, Ta 및 Bi 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 15

하기 화학식 7을 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 7]

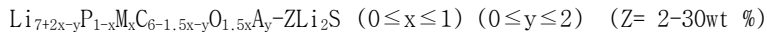


여기서, M은 Mo, Si, Sn, In, Ga, Se 및 Ge 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 16

하기 화학식 8을 만족하는 황화물 고체 전해질.

[화학식 8]



여기서, M은 Sc, Al, B, Y, Sb, Bi 및 In 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합

청구항 17

제 9 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

이온 전도도는 건조 공기 노출 상태에서 1 내지 15 mS cm^{-1} 인 황화물 고체 전해질.

청구항 18

제 9 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

임계 전류 밀도가 0.2 내지 3인 mA cm^{-2} 인 황화물 고체 전해질.

청구항 19

음극재; 양극재; 및 상기 음극재와 양극재 사이에 배치되며, 청구항 9 내지 청구항 16 중 어느 한 항의 황화물 고체 전해질을 포함하는 배터리.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

0.1 전류율에서 177 내지 190 mAh g⁻¹ 범위의 방전 용량을 가지는 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 황화물 고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 이온전도도, 리튬과의 계면안정성 및 대기안정성을 향상시키기 위한 아지르다이트를 제조하고, 제조된 황화물 고체 전해질을 포함하는 모든 고체 전지를 제조하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도로 인해 휴대폰, 노트북, 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차와 같은 다양한 응용 분야에서 활용도가 높다.
- [0004] 종래의 리튬 이온 배터리는 가연성 비수성 유기전해질로 구성되어 있어, 단락시 배터리의 폭발을 일어나는 문제점이 존재한다.
- [0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근 고체 전해질에 대한 연구가 대안이 되고 있다. 특히, 고체 전해질은 불연성, 고온에서의 우수한 열안정성, 큰 포텐셜 윈도우, 배터리 설계의 단순성, 저렴한 제조비용 및 높은 전지 전압 음극 물질과의 높은 호환성등으로 인해 유기전해질 대신 리튬 배터리의 대체 전해액으로 각광받고 있다.
- [0006] 이에 따라 산화물, 안티페로브스카이트, 황화물 및 할로겐화물 고체 전해질과 같은 다양한 고체 전해질이 제안되었다. 그 중 황화물 고체 전해질은 리튬 금속과의 높은 상용성, 높은 이온 전도성 및 기계적 유연성과 같은 수많은 장점을 가지고 있다.
- [0007] 그럼에도 불구하고, 황화물 고체 전해질은 빠른 리튬 덴드라이트 형성으로 인해 몇 사이클 내에 배터리의 고장을 일으키는 낮은 임계 전류 밀도를 갖는다. 또한, 황화물 고체 전해질은 대기에 대한 안정성이 낮고 특정 전위에서 분해되기 때문에 이러한 요인이 배터리 성능에 영향을 줄 수 있다.
- [0008] 리튬 고체 배터리의 상업적 적용을 위해서는 1 mS/cm 이상의 이온 전도도, 높은 계면 안정성 및 습한 공기에 대한 높은 내성이 요구된다. 최근 황화물 고체 전해질은 1 mS/cm 이상의 높은 이온 전도도로 인해 큰 주목을 받고 있지만 계면 안정성과 공기 안정성은 여전히 개선되어야 한다.
- [0009] 그래서 최근에는 계면안정성 및 공기안정성을 향상시키기 위해 P-site 아지르다이트의 금속산화물 치환이 고려되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 옥시황화물계 아지르다이트 화합물이 기재되어 있고, 이들의 전도율은 약 1mS/cm이고 적당한 공기 안정성을 갖고 있다. 마찬가지로, 특허문헌 2에는 적당한 공기 안정성을 갖는 옥시황화물 고체 전해질 조성물이 기재되어 있다.
- [0010] 그러나, 이러한 황화물 전해질은 금속 산화물을 치환하면서 낮은 이온 전도도를 나타내어 리튬 계면 안정성 및 공기 안정성을 개선하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1:US 10879562B2
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: US 20190312304A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 우수한 계면 안정성, 우수한 공기 안정성 및 적당한 이온 전도성을 갖는 신규한 단일상 옥시-황화물 아지로드ایت 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 출원의 일 측면은 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 본 출원의 다른 일 측면은 황화물 고체 전해질에 관한 것이다.

[0017] 본 출원의 또 다른 일 측면은 황화물 고체 전해질을 포함하는 배터리에 관한 것이다.

발명의 효과

[0019] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 제조된 황화물 고체 전해질은 리튬에 대한 높은 임계 전류 밀도를 제공하며, 옥시-황화물 고체 전해질이 보다 높은 전류 밀도에서 리튬 덴드라이트 형성을 제한할 수 있다.

[0020] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 제조된 황화물 고체 전해질이 건조 공기에 노출될 때 높은 안정성을 가지며 건조 공기 노출 후에 적당한 이온 전도도를 제공할 수 있다.

[0021] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 제조된 황화물 고체 전해질은 전고체 이차 전지에 사용되며; 제조된 황화물 고체 전해질은 음극의 음극 활물질과 양극의 양극 활물질에 포함되고 양극과 음극 사이에 끼워진 황화물 전해질과 고체 전해질과 리튬 사이의 좋은 계면층을 형성한다.

[0022] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 고체 전해질의 양산이 가능하고, 이러한 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지의 양산을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1a는 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프이고, 도 1b는 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프(확장)이다. 모든 회절 피크는 아지로드ایت 결정 구조와 잘 일치하였다. 회절 피크가 아지로드ایت 구조에서 금속 산화물을 대체하면서 더 높은 각도로 이동하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 반대 이온의 더 강한 결합으로 인한 단위 셀의 수축을 시사한다. 또한, Sc_2O_3 의 농도를 증가시키면서 Li_2S 불순물 상의 상당한 증가를 발견하였다.

도 2는 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 대한 이온 전도도 결과그래프이다. 모든 제조된 Sc_2O_3 치환된 Li-아지로드ایت 조성물은 실시예 1, 2, 3 및 4에 대해 각각 4.88, 3.84, 2.77 및 2.33 mS cm⁻¹의 합리적인 이온 전도도를 나타내었다. 일반적으로 Li-아지로드ایت에서 S-site의 산소 치환은 이온 전도도를 감소시킬 수 있다. 반면에 Li-아지로드ایت에서 P-site의 금속 이온 치환은 이온 전도도를 증가시킬 수 있다. 그러나 두 사이트의 이중 치환은 시너지 효과로 인해 적당한 이온 전도도를 유지할 수 있었다.

도 3은 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 대한 임계전류 밀도 결과그래프이다. 실시예 1 내지 4의 모든 Sc_2O_3 치환 아지로드ایت 조성물은 비교예 1과 거의 유사한 낮은 임계 전류 밀도만을 나타내었다.

도 4는 실시예 1 내지 4와 비교예 1에 대한 공기 안정성 테스트 결과그래프이다. 비교예 1 및 실시예 1 조성물은 건조한 공기와 갑자기 반응하여 9분 및 13분 이내에 각각 0.94 cm³/g의 H₂S 가스를 생성함을 나타내었다. 실시예 3은 건조한 공기와의 반응이 느리고 34분에 최대 0.94 cm³/g의 H₂S 가스를 생성하였다. 따라서 공기안정성 시험을 통해 실시예 3의 조성물이 비교예 1에 비해 건조공기에 대한 내성이 우수함을 확인하였다.

도 5a는 실시예 5 내지 8과 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프이고, 도 5b는 실시예 5 내지 8과 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프(확장)이다. 관찰된 XRD 패턴은 아지로드ایت 결정 구조와 일치했으며 회절 피크는 아지로드ایت 구조에서 금속 산화물을 대체하면서 더 높은 각도로 이동하였다. 또한, MoO_3 의 농도를 증가시키면서 Li_2S 불순물

상을 관찰하였다(실시에 6 내지 실시예 8). 이 XRD 결과는 실시예 1 내지 4 조성과 거의 유사하였다.

도 6은 실시예 5 내지 8과 비교예 1에 대한 이온 전도도 결과그래프이다. 제조된 모든 MoO_3 치환 Li-아지르다이트 조성물은 실시예 5, 6, 7 및 8에 대해 각각 4.39, 3.38, 2.34 및 1.40 mS cm^{-1} 의 합리적인 이온 전도도 값을 나타내었다.

도 7은 실시예 5 내지 8에 대한 임계전류 밀도 결과그래프이다. 제작된 DC 대칭형 셀 중 실시예 7 및 실시예 8은 비교예 1(0.2 mA cm^{-2})보다 0.65 및 0.8 mA cm^{-2} 로 우수한 임계전류밀도를 나타내었다. 따라서 이 높은 임계 전류 밀도는 리튬에 대한 리튬 전고체 배터리를 기준으로 만들기 위한 잠재적인 후보로 간주될 수 있었다.

도 8은 실시예 5 내지 8과 비교예 1에 대한 공기 안정성 테스트 결과그래프이다. 실시예 7과 실시예 8의 전해질은 건조한 공기와 친친히 반응하여 30분과 43분에 각각 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 H_2S 가스를 생성하였으며, 금속 산화물 치환의 차이와 영향을 확인할 수 있었다. 따라서 순수 아지르다이트에 비해 H_2S 가스를 방출하는 데 오랜 시간이 걸렸다(비교예 1). 이러한 결과 제조된 전해질 조성물 실시예 7 및 실시예 8은 비교예 1 및 실시예 1 내지 4보다 우수한 공기 안정성을 갖는 고체 전해질을 확인하였다.

도 9a는 실시예 9 내지 12와 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프이고, 도 9b는 실시예 9 내지 12와 비교예 1에 대한 XRD 결과그래프(확장)이다. 제조된 조성물은 Li_2S 불순물 상이 없는 아지르다이트 결정 구조를 나타내었다. 실시예 10 및 실시예 11에는 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_8$ 의 극소량 불순물 상만이 존재함을 확인할 수 있었다.

도 10은 실시예 9 내지 12와 비교예 1에 대한 이온 전도도 결과그래프이다. 제조된 모든 Li_2S 결핍 치환된 Li-아지르다이트 조성물은 실시예 9, 10, 11 및 12에 대해 각각 4.53, 3.85, 3.80 및 3.69 mS cm^{-1} 의 합리적인 이온 전도도 값을 나타내었다. 더욱이 관찰된 이온 전도도 값이 실시예 1 내지 4에 비해 약간 더 높다는 것은 상당히 중요한 결과이다.

도 11은 실시예 9 내지 12에 대한 임계전류 밀도 결과그래프이다. 실시예 11 전해질 조성물이 실시예 9(0.3 mA cm^{-2}), 실시예 10(0.55 mA cm^{-2}) 및 실시예 12(0.3 mA cm^{-2})에 비해 0.6 mA cm^{-2} 의 높은 임계 전류 밀도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 전해질 조성물 실시예 11이 리튬 고체 배터리에 적합한 후보 중 하나임을 확인할 수 있었다.

도 12는 실시예 9 내지 12와 비교예 1에 대한 공기 안정성 테스트 결과그래프이다. 공기 안정성 테스트는 실시예 11과 실시예 12가 각각 43분과 42분에 $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 H_2S 가스에 도달할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과, 제조된 전해질 조성물 실시예 11 및 12가 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에 비해 우수한 공기 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

도 13은 실시예 11과 비교예 1에 대한 사이클에 따른 배터리의 충방전 용량을 측정한 결과그래프이다. 실시예 11이 우수한 용량을 나타내는 것을 확인하였고, 1C rate에서 134.8 mAh g^{-1} 의 더 나은 방전 용량을 제공한다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 비교예 1의 경우 0.8C rate에서 리튬 덴드라이트 형성으로 인해 셀 내부 단락이 발생하였다. 이러한 전기화학적 결과는 실시예 11이 리튬 고체 전지를 위한 우수한 고체 전해질 후보임을 확인할 수 있었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 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.

[0026] 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.

- [0028] Li-argyrodite는 임계 전류 밀도가 낮기 때문에 몇 사이클 내에 리튬 텐드라이트가 빠르게 형성된다. 더욱이, 황화물 고체 전해질은 $P_2S_7^{4-}$ 의 가교결합 황으로 인해 수분과 쉽게 상호작용하여 H_2S 가스를 생성하고 샘플에 존재하는 Li_2S 불순물이 수분과 반응하여 H_2S 가스를 생성할 수 있다. 본 출원은 리튬 금속과의 계면 안정성을 향상시키고 수분 안정성을 향상시키며 우수한 이온 전도성을 유지하기 위해 Li-argyrodite의 P 및 S 사이트에 금속 산화물을 도입하고자 한다.
- [0030] 이러한 황화물 고체 전해질의 제조 방법은 i) 제 1 황화물; ii) 제 2 황화물, 셀레늄 화합물 및 텔레늄 화합물 중 적어도 하나; iii) 산화물; 및 iv) 할로젠화물을 포함하는 전구체를 각각 준비하는 단계; 준비된 전구체를 300 내지 800 rpm으로 5 내지 100 시간 동안 볼 밀링하여 분말을 형성하는 단계; 및 상기 분말을 1 내지 50시간 동안 1 내지 20℃의 가열속도로 300 내지 600℃에서 열처리하는 단계를 포함한다. 제조된 황화물 고체 전해질은 아지로드ایت형 결정구조를 가진다.
- [0031] Li-아지로드ایت 고체 전해질은 2종 이상의 원료를 혼합하여 여러 조성으로 사용되며, 여기서 알칼리 황화물과 셀렌화물, 금속 황화물과 셀렌화물, 금속 산화물, 알칼리 염화물 및 알칼리 할로젠 화합물을 포함할 수 있다.
- [0032] 황화리튬(Li_2S), 셀렌화리튬(Li_2Se), 산화리튬(Li_2O)을 포함하는 알칼리 황화물, 셀렌화물 및 산화물 함유 화합물로서, Li_2S 및 Li_2Se 가 바람직하고, Li_2S 가 보다 바람직하다.
- [0033] 황화물, 셀레늄화합물 및 텔레늄화합물에는 금속(P, Al, B, Sc, Y, Sb, Bi, In, Ga, Si, Sn, Ge, Se, Sb, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Mn 및 Ru)이 포함된다. 예를 들어, P_2S_5 , P_2S_3 , P_2Se_5 , P_2Se_3 , P_2Te_3 , Al_2S_3 , Al_2Se_3 , Al_2Te_3 , Sc_2S_3 , Sc_2Se_3 , Sc_2Te_3 , B_2S_3 , B_2Se_3 , B_2Te_3 , Y_2S_3 , Y_2Se_3 , Y_2Te_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , In_2S_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 , Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , SiS_2 , $SiSe_2$, $SiTe_2$, SnS_2 , $SnSe_2$, $SnTe_2$, GeS_2 , $GeSe_2$, $GeTe_2$, SeS_2 , $SeSe_2$, $SeTe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$, $NbTe_2$, MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, Sb_2S_5 , Sb_2Se_5 , Sb_2Te_5 , Nb_2S_5 , Nb_2Se_5 , Nb_2Te_5 , Bi_2S_5 , Bi_2Se_5 , Bi_2Te_5 , Ta_2S_5 , Ta_2Se_5 , Ta_2Te_5 , MoS_3 , $MoSe_3$, $MoTe_3$, WS_3 , WSe_3 , WTe_3 , CrS_3 , $CrSe_3$, $CrTe_3$, MnS_3 , $MnSe_3$, $MnTe_3$, RuS_3 , $RuSe_3$, 및 $RuTe_3$ 중 어느 하나를 포함할 수 있으며, P_2S_5 가 보다 바람직하다. 특히, 금속 황화물 및 셀렌화물은 단일 공급원 또는 둘 이상의 금속 황화물 및 셀렌화물의 혼합으로 사용될 수 있다.
- [0034] **제 1 황화물**
- [0035] 제 1 황화물은 알칼리 금속 황화물이며, Li_2S , Na_2S 및 K_2S 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이들은 결정 구조에 소 이온 전도성을 형성한다.
- [0036] **제 2 황화물**
- [0037] 제 2 황화물은 제 1 황화물과 상이한 황화물이며, 아지로드ایت 구조에서 안정한 금속 프레임을 형성한다. 예를 들어, 제 2 황화물은
- [0038] P_2S_5 , Al_2S_3 , SiS_2 , SeS_2 , GeS_2 , TiS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS_2 , Nb_2S_5 , Y_2S_3 , MoS_2 , MoS_3 , WS_2 , WS_3 , CrS_3 , MnS_3 , RuS_3 , ZrS_2 , Sc_2S_3 및 In_2S_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 칼코겐화합물을 포함할 수 있으며, 칼코겐화합물은 S, Se 및 Te으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0039] **셀레늄 화합물**
- [0040] 셀레늄 화합물은 제 2 황화물과 유사한 역할을 한다. 예를 들어, 셀레늄 화합물은 P_2Se_5 , P_2Se_3 , Al_2Se_3 , Sc_2Se_3 , B_2Se_3 , Y_2Se_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 , In_2Se_3 , Ga_2Se_3 , $SiSe_2$, $SnSe_2$, $GeSe_2$, $SeSe_2$, $NbSe_2$, $MoSe_2$, Sb_2Se_5 , Nb_2Se_5 , Bi_2Se_5 , Ta_2Se_5 , $MoSe_3$, WSe_3 , $RuSe_3$, $CrSe_3$, 및 $MnSe_3$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0041] **텔레늄 화합물**
- [0042] 텔레늄 화합물은 제 2 황화물과 유사한 역할을 한다. 예를 들어, 텔레늄 화합물은 P_2Te_3 , Al_2Te_3 , Sc_2Te_3 , B_2Te_3 ,

Y_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , SiTe_2 , SnTe_2 , GeTe_2 , SeTe_2 , NbTe_2 , MoTe_2 , Sb_2Te_5 , Nb_2Te_5 , Bi_2Te_5 , Ta_2Te_5 , MoTe_3 , WTe_3 , RuTe_3 , CrTe_3 및 MnTe_3 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0043] 산화물

[0044] P-사이트에 치환된 금속 산화물은 MoO_3 , WO_3 , CrO_3 , MnO_3 와 같은 금속 산화물을 포함하는 M^{6+} 를 포함하며, 여기서 MoO_3 및 WO_3 가 바람직하고 MoO_3 가 보다 바람직하다.

[0045] 또한, P-사이트에 치환된 금속 산화물은 Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , Bi_2O_5 , Ta_2O_5 와 같은 금속 산화물을 포함하는 M^{5+} 를 포함하며, Sb_2O_5 및 Nb_2O_5 가 바람직하고 Sb_2O_5 가 보다 바람직하다.

[0046] 또한, P-사이트 위에 치환된 금속 산화물은 MoO_2 , NbO_2 , SeO_2 , GeO_2 , SnO_2 , SiO_2 와 같은 금속 산화물을 포함하는 M^{4+} 를 포함하며, 여기서 MoO_2 and SiO_2 가 바람직하고 MoO_2 가 보다 바람직하다.

[0047] P-사이트 위에 치환된 금속 산화물은 Al_2O_3 , Sc_2O_3 , B_2O_3 , Y_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 와 같은 금속 산화물을 포함하는 M^{3+} 를 포함하며, Sc_2O_3 및 Al_2O_3 가 바람직하고 Sc_2O_3 가 보다 바람직하다.

[0048] 예시로서, 산화물은 P_2O_5 , SiO_2 , SeO_2 , GeO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , SnO_2 , Nb_2O_5 , MoO_2 , MoO_3 , WO_2 , WO_3 , RuO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Sc_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 할로겐화물

[0050] 할로겐화물은 Cl, Br, I 및 F으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 하기 화합물을 단독으로 포함하거나 2개 이상 복수로 포함할 수 있다.

[0051] 예시로서, 할로겐 함유 화합물은 LiCl, LiBr, LiI 및 LiF와 같은 리튬 할로겐화물; SCl_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 , SF_2 , SF_4 및 SF_5 와 같은 할로겐화 황; SeCl_2 , SeCl_4 , SeF_6 및 SeBr_4 와 같은 할로겐화 셀레늄; AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 및 AlF_3 등의 할로겐화알루미늄; SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 , SiF_4 , SiBr_2Cl_2 및 Si_2Cl_6 등의 할로겐화규소; GeCl_4 , GeCl_2 , GeBr_4 , GeBr_2 , GeI_4 , GeI_2 , GeF_4 및 GeI_4 와 같은 할로겐화 게르마늄; PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 , PI_3 , PI_5 , PF_3 및 PF_5 와 같은 할로겐화인; SnCl_4 , SnCl_2 , SnBr_4 , SnBr_2 , SnI_4 , SnI_2 , SnF_4 및 SnF_2 와 같은 할로겐화 주석; SbCl_3 , SbCl_5 , SbBr_3 , SbBr_5 , SbI_3 , SbI_5 , SbF_3 및 SbF_5 와 같은 할로겐화 안티몬; NbCl_5 , NbBr_5 , NbI_5 및 NbF_5 와 같은 할로겐화 니오븀; TaCl_5 , TaBr_5 , TaI_5 및 TaF_5 와 같은 할로겐화 탄탈륨; BiCl_3 , BiBr_3 , BiF_3 및 BiI_3 와 같은 할로겐화 비스무트. as InCl_3 , InBr_3 , InF_3 및 InI_3 와 같은 할로겐화 인듐. YCl_3 , YBr_3 , YF_3 및 YI_3 와 같은 할로겐화 이트륨일 수 있다. 여기서, 리튬 할로겐화물이 바람직하고, LiCl, LiBr 및 LiI가 보다 바람직하다.

[0052] 이러한 전구체를 활용하여, 전구체의 혼합, 볼 밀링 공정을 사용한 비정질화 및 열처리를 통한 결정화를 통해 화학식 1 내지 8의 전해질을 제조할 수 있다.

[0053] 출발 전구체는 Li_2S , P_2S_5 , 금속 산화물(여기서 금속은 6+, 5+, 4+ 및 3+와 같은 원자가 상태 중 임의의 것으로부터 선택됨, 예를 들어 MoO_3 , Sb_2O_5 , MoO_2 및 Sc_2O_3)일 수 있다. LiCl 및 LiBr 리튬 할로겐 소스로 선택될 수 있다.

[0054] 아르곤 분위기 하에 Li_2S , P_2S_5 , 알칼리 할로겐화물 및 금속 산화물과 같은 출발 전구체의 화학량론적 양을 균일하게 혼합하고, 혼합분말을 볼밀링 지르코니아 병으로 옮기고, 고에너지 볼밀링 공정을 300 내지 1200rpm, 바람직하게는 300 내지 600 rpm, 보다 바람직하게는 400 내지 500 rpm으로, 5 내지 20 시간, 보다 바람직하게는 10 내지 15 시간동안 비정질화를 수행하고, 볼밀 분말을 펠렛으로 만든 후 펠렛을 1 내지 50시간 동안 1 내지 20°C의 가열속도로 300 내지 600°C에서 열처리하여, 단상 Li-argyrodite 결정 구조를 가능하게 하는 합성 공정을 제공한다.

[0055] 제조된 황화물 고체 전해질은 하기 화학식 1 내지 8 중 어느 하나로 표현된다.

- [0056] [화학식 1]
- [0057] $\text{Li}_{7-x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{6-3x-y}\text{O}_{3x}\text{A}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$)
- [0058] 여기서, M은 Mo, W, Cr, Mn 및 Ru 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0059] [화학식 2]
- [0060] $\text{Li}_{7-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-2.5x-y}\text{O}_{2.5x}\text{A}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$)
- [0061] 여기서, M은 Sb, Nb, Ta 및 Bi 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0062] [화학식 3]
- [0063] $\text{Li}_{7+x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-2x-y}\text{O}_{2x}\text{A}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$)
- [0064] 여기서, M은 Si, Sn, In, Ga, Se 및 Ge 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0065] [화학식 4]
- [0066] $\text{Li}_{7+2x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-1.5x-y}\text{O}_{1.5x}\text{A}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$)
- [0067] 여기서, M은 Al, B, Sc, Y, Sb, Bi 및 In 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0068] [화학식 5]
- [0069] $\text{Li}_{7-x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{6-3x-y}\text{O}_{3x}\text{A}_y-\text{ZLi}_2\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$) (Z= 2-30wt %)
- [0070] 여기서, M은 Mo, W, Cr, Mn 및 Ru 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0071] [화학식 6]
- [0072] $\text{Li}_{7-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-2.5x-y}\text{O}_{2.5x}\text{A}_y-\text{ZLi}_2\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$) (Z= 2-30wt %)
- [0073] 여기서, M은 Sb, Nb 및 Bi 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0074] [화학식 7]
- [0075] $\text{Li}_{7+x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-2x-y}\text{O}_{2x}\text{A}_y-\text{ZLi}_2\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$) (Z= 2-30wt %)
- [0076] 여기서, M은 Mo, Si, Sn, In, Ga, Se 및 Ge 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0077] [화학식 8]
- [0078] $\text{Li}_{7+2x-y}\text{P}_{1-x}\text{M}_xC_{6-1.5x-y}\text{O}_{1.5x}\text{A}_y-\text{ZLi}_2\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) ($0 \leq y \leq 2$) (Z= 2-30wt %)
- [0079] 여기서, M은 Sc, Al, B, Y, Sb, Bi 및 In 중 하나 또는 이들의 조합; A는 Cl, Br, I, F, OCN, SCN 및 N₃ 중 하나 또는 이들의 조합; 및 C는 S, Se 및 Te 중 하나 또는 이들의 조합이다.
- [0080] 화학식 1 내지 4에 각각 대응하여, Li₂S이 적게 포함되는 전해질의 조성이 화학식 5 내지 8이다. 줄어든 Li₂S 양은 2 내지 30wt%이다. 출발물질에서 줄어든 Li₂S 양을 "-"로 표시한다. 예를 들어, 화학식 1과 화학식 5는 Li₂S를 제외하고는 동일한 조성을 의미하고, "Z"만큼 Li₂S가 출발 물질에 적게 포함되어 있음을 의미한다.

- [0081] 또한, 출발 물질의 조성은 식 1 내지 식 4에서는 최종 생성물의 불순물 상을 볼 수 있지만 식 5 내지 식 8에서는 관찰할 수 없다.
- [0082] P-사이트에 치환된 금속의 원자가 상태는 리튬 함량을 변경하는 M^{6+} 에서 M^{3+} 로 변경될 수 있다. 또한, C-사이트는 0로 대체되며, 0 함량은 P-사이트에 치환된 금속 원자의 원자가 상태와 연관된다.
- [0083] P-사이트의 금속 치환 및 S-사이트 상의 산소 치환은 공기 안정성을 상당히 향상시키는 Li-아지로드ایت의 결정 구조를 변경할 수 있다. 또한, S-사이트의 산소 치환은 일반적으로 이온 전도도를 감소시키지만, P-사이트의 금속 치환은 Li-아지로드ایت의 이온 전도도를 안정화시킬 수 있다. 또한, P-사이트의 금속 치환은 Li-아지로드ایت의 전자 전도도 및 리튬 함량을 변경하여 리튬에 대한 계면 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0084] 더욱이, Li_2S 불순물 상을 감소시키고 Li_2S 전구체를 환원함으로써 아지로드ایت 조성을 변경함으로써 화학식 5 내지 8에 나타난 새로운 종류의 아지로드ایت 조성을 제공할 수 있다. Li_2S 는 2에서 30 중량%로 감소된다. 그것은 Li_2S 불순물 상 없이, Li-argyrodite 결정 구조를 생성할 수 있고 또한 리튬 금속과의 공기 안정성, 이온 전도성 및 계면 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0085] 여기서 제조된 황화물 고체 전해질의 이온 전도도는 건조 공기 노출 상태에서 1 내지 15 mScm^{-1} 일 수 있으며, 임계 전류 밀도가 0.2 내지 3인 mAcm^{-2} 일 수 있다.
- [0087] 일반적으로 PS4 사면체를 포함하는 황화물 고체 전해질은 아지로드ایت 결정 구조에서 황을 대체하고 P-O 결합과 H_2S 가스를 형성하는 H_2O 내의 O와 쉽게 반응한다. 황화물 전해질의 이러한 열악한 안정성은 P의 친산소성 특성에서 비롯된다. 황화물 고체 전해질의 안정성은 HASB(hard acid soft based) 원리에 기반한 P 자리에 금속을 대체함으로써 향상될 수 있다.
- [0088] hard acid ($P5+$)을 soft acid로 대체하는 것이 공기 안정성을 향상시키는 실행 가능한 방법이다. 예를 들어, soft acid Sb와 Sn은 hard base O보다 soft base S와 결합하는 경향이 있어 황화물 고체 전해질의 공기 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0089] 또한, 황 사이트에 존재하는 산소도 공기 안정성에 기여한다. 이는 PS43-사면체 대신 결정 구조에서 $POxSy3-$ 의 oxy-sulfide 형성을 형성하기 때문에 이러한 구조적 변화는 공기 안정성을 향상시키는 데에도 도움이 된다.
- [0090] 계면 안정성의 두 가지 요인은 첫째로 충방전 과정 후 계면 생성물이 형성된다는 것입니다. 두 번째는 제조된 고체전해질 조성물의 전기전도도이다.
- [0091] 예를 들어, Tu et al. 은 Nb 및 O가 통합된 유리-세라믹 $Li_7P_3S_{11}$ 황화물 고체 전해질을 성공적으로 준비했으며, bare $Li_7P_3S_{11}(0.4 \text{ mA cm}^{-2})$ 에 비해 1.16 mA cm^{-2} 의 높은 임계 전류 밀도를 보여주었다. 높은 전류 밀도에서 이러한 우수한 리튬 텐드라이트 억제 능력은 계면에서 Nb 및 Li_2O 형성의 형성에 기인한다.
- [0092] 또한, Li_6PS_5I argyrodite에서 Sn과 O의 이중 치환을 합성했는데, 여기에서 Li-Sn 합금과 LiI 가 사이클링 공정 후에 계면에서 형성된다. 여기서, Li-Sn 합금은 균일한 Li 증착을 용이하게 하고 LiI는 우수한 계면 안정성을 제공할 뿐만 아니라 리튬 텐드라이트 형성을 억제한다. 더욱이, O-도핑된 argyrodite의 더 높은 탄성 계수는 Li 수지상 성장을 제한하는 데에도 유리하다.
- [0094] 본 출원은 또한 이러한 고체 전해질을 포함하는 배터리를 제공한다. 특히 배터리는 음극재; 양극재; 및 상기 음극재와 양극재 사이에 배치되며, 전술한 황화물 고체 전해질을 포함한다. 이러한 배터리는 0.1 전류율에서 177 내지 190 mAh g^{-1} 범위의 방전 용량을 가진다.

[0096] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[0097] [실시예 1]

- [0098] Li_2S (순도: 99.9%, Aldrich), P_2S_5 (순도: 99%, Aldrich), LiCl (순도: 99.9%, Aldrich) 및 Sc_2O_3 (순도: 99.9%, Aldrich 사용)를 전구체로 준비하였다.
- [0099] 출발 전구체 Li_2S , P_2S_5 , LiCl 및 Sc_2O_3 를 6.1:0.95:0.05:1 ($\text{Li}_{6.10}\text{P}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{S}_{4.925}\text{O}_{0.075}\text{Cl}$)의 몰비에 따라 칭량하였다. 상기 출발 전구체를 30분 동안 손으로 분쇄한 후 혼합된 전구체를 25개의 지르코니아 볼을 포함하는 지르코니아 포트에 옮긴 후, 볼밀링 기구에 지르코니아 병을 넣고 400rpm의 조건에서 15시간 동안 볼밀링을 진행하였다(30분 수행, 10분 휴식, 29회 반복). 볼 밀링 공정 후 볼 밀링된 분말을 모아서 10mm 두께로 펠렛화한 후 550℃에서 10시간 열처리하여 최종 고체 전해질을 얻었다.
- [0100] **[실시예 2 내지 실시예 4]**
- [0101] Sc_2O_3 의 농도를 0.1에서 0.20으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황화물 고체 전해질 샘플을 제작하였다. 실시예 2 내지 4 각각은 $\text{Li}_{6.20}\text{P}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{S}_{4.85}\text{O}_{0.15}\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.30}\text{P}_{0.85}\text{Sc}_{0.15}\text{S}_{4.775}\text{O}_{0.225}\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.40}\text{P}_{0.80}\text{Sc}_{0.20}\text{S}_{4.70}\text{O}_{0.30}\text{Cl}$ 로 나타낸다.
- [0103] **[실시예 5 내지 8]**
- [0104] 실시예 5 내지 8은 Sc_2O_3 대신 MoO_3 로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1 내지 4와 동일한 방법으로 제작하였다.
- [0105] **[실시예 9 내지 12]**
- [0106] 실시예 9 내지 12는 출발 전구체에서 Li_2S 의 함량을 줄인 것을 제외하고는 실시예 1 내지 4와 동일한 방법으로 고체 전해질을 제작하였다. 구체적으로, Li_2S 양은 실시예 9, 10, 11 및 12에 대해 각각 7.5, 15, 22.5 및 30wt%로 줄었다.
- [0107] **[비교예 1]**
- [0108] 출발 전구체로부터 Sc_2O_3 를 제거한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체 전해질을 제작하였다. 출발 전구체 Li_2S , P_2S_5 및 LiCl 을 6:1:5:1($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)의 몰비로 칭량하였다.
- [0110] **[실험예]**
- [0111] 제조된 황화물 고체 전해질 샘플은 구조 분석, 이온 전도도 측정, 대기 안정성 측정 및 임계 전류 밀도 측정을 수행하였다.
- [0112] **[평가 1]**
- [0113] 위상 순도는 Cu K α 방사선(1.5418 Å) 소스 및 0.02°/s의 스캔 속도를 사용하는 Rigaku-Ultima(IV) X선 회절계를 사용하여 분말 X선 회절 측정을 통해 확인하였다. 그 결과 그래프를 도 1, 도 5 및 도 9에 도시하였다.
- [0114] 실시예 1의 회절 피크는 아지로드ایت 결정 구조와 잘 일치하였다. 회절 피크가 아지로드ایت 구조에서 금속 산화물을 대체하면서 더 높은 각도로 이동하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 더 강한 반대 이온의 결합으로 인한 단위 셀의 수축을 시사한다. 실시예 2 내지 4의 경우 Li-argyrodite 결정 구조의 형성을 나타내며 Li_2S 상과 관련된 일부 불순물 피크를 발견되었다. 실시예 5 내지 8에서는 Li-아지로드ایت 결정 구조와 Li_2S 상과 관련된 작은 불순물 피크를 확인할 수 있다.
- [0115] 실시예 9 내지 12는 Li_2S 결핍 Sc_2O_3 치환된 아지로드ایت 고체 전해질의 X-선 회절 패턴은 Li_2S 불순물 상이 없는 Li-아지로드ایت 결정 구조의 순수한 상을 도시한다.
- [0117] **[평가 2]**
- [0118] 이온 전도도 측정을 위해, 황화물 고체 전해질을 직경 10mm의 몰드에 넣고 약 30메가파스칼(MPa)의 압력을 가하고 펠렛을 제작하였고, 펠렛 두께는 약 0.12-0.14cm였다. 그 다음, 이온 전도도 측정을 위해 펠렛의 양면에 인

습 포일을 부착하였다. 이온 전도도 분석은 25℃에서 7MHz에서 1Hz의 주파수 범위에서 Biologic SP 300 기기를 사용하여 수행되었다. 그 결과 그래프를 도 2, 도 6 및 도 10에 도시하였다.

[0119] 위의 측정에서 계산된 실시예 1의 $\text{Li}_{6.10}\text{P}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{S}_{4.925}\text{O}_{0.075}\text{Cl}$ 고체 전해질의 이온 전도도는 4.88 mS cm^{-1} 로 계산되었다. 실시예 2 내지 4의 이온 전도도는 각각 3.84 , 2.77 및 2.33 mS cm^{-1} 이었다. 실시예 5 내지 8의 이온 전도도 값은 각각 4.39 , 3.38 , 2.34 및 1.40 mS cm^{-1} 이었다. 실시예 9 내지 12의 이온 전도도 값은 각각 4.53 , 3.85 , 3.80 , 3.69 mS cm^{-1} 이었다.

[0121] [평가 3]

[0122] 임계 전류 밀도 분석을 위해 고체 전해질의 양면에 리튬 금속을 배치하고 MACCOR 배터리 테스트 장비를 사용하여 $0.1 \sim 1 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 다른 전류 밀도에서 정전류 사이클 테스트를 분석하였다. 그 결과 그래프를 도 3, 도 7 및 도 11에 도시한다.

[0123] 실시예 1인 $\text{Li}_{6.10}\text{P}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{S}_{4.925}\text{O}_{0.075}\text{Cl}$ 조성은 0.15 mA cm^{-2} 의 낮은 임계 전류 밀도만을 나타냈다. 또한, 실시예 2 내지 4는 0.30 , 0.30 , 0.20 mA cm^{-2} 의 임계전류밀도를 나타내어 비교예(0.2 mA cm^{-2})에 비해 높은 임계전류 밀도를 보였다. 실시예 5 내지 8의 임계전류밀도는 0.30 , 0.30 , 0.65 , 0.8 mA cm^{-2} 로, 비교예 1 보다 우수하였다. 실시예 9 내지 12의 임계전류밀도는 0.30 , 0.55 , 0.6 , 0.3 mA cm^{-2} 이었으며, 실시예 1 내지 9 및 비교예와 비교하여 우수하였다.

[0125] [평가 4]

[0126] 공기안정성 분석을 위해 밀폐된 용기에 상온 ~10%의 건조한 공기를 사용하여 1분 간격으로 측정하여 다음 식에 따라 H_2S 양을 계산하였다. 그 결과 그래프를 도 4, 도 8 및 도 12에 도시한다.

[0127]
$$\text{H}_2\text{S 양}(\text{cm}^3/\text{g}) = \text{PPM} \times 10^{-6} \times \text{용기 부피}(\text{cm}^3)/\text{활물질}(\text{g})$$

[0128] 실시예 1인 $\text{Li}_{6.10}\text{P}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{S}_{4.925}\text{O}_{0.075}\text{Cl}$ 조성은 고체 전해질은 건조 공기와 빠르게 반응하여 생성 14분 이내에 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 H_2S 를 생성하였다. 실시예 2 내지 실시예 4 역시 건조한 공기와의 느린 반응을 분명히 보여주었고, 실시예 3은 비교예 1과 비교하여 우수한 안정성을 나타내었다. 실시예 5 내지 8에서 분명히 건조한 공기와의 느린 반응을 보여주며, 비교예 1과 비교하여 우수한 안정성을 나타내었다. 비교예 1 및 실시예 9는 건조한 공기와 갑자기 반응하여 각각 8분과 13분 이내에 0.91 및 $0.92 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 H_2S 가스를 생성하는 것으로 확인되었다. 실시예 11(Li_2S 가 결핍된 $\text{Sc}_2\text{O}_3(x=0.15)$ 치환된 아지르다이트가 건조한 공기와의 느린 반응을 보여 43분에 $0.93 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 H_2S 가스를 생성하였다. 실시예 11이 다른 샘플에 비해 건조한 공기에 대해 우수한 안정성을 나타내었다.

[0130] [평가 5]

[0131] 실시예 11 및 비교예 1의 고체 전해질을 이용하여 전고체 전지를 제작하였다. 양극 복합재는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811), 고체 전해질(실시예 11 또는 비교예 1) 및 vapor-grown carbon nanofiber(VGNF)를 70:27:3의 중량 백분율로 구성되었다. 양극 복합재는 ~45분 동안 수동 연삭 공정을 사용하여 균일하게 혼합되었다. 코인 셀 어셈블리를 위해, 고체 전해질 0.2g 을 20MPa 에서 2분 동안 펠릿화하였다(직경: 16mm 및 두께: $\sim 1\text{mm}$). 이후, 양극 복합재를 전해질의 한 면에 분포시키고 50 MPa 로 압축하였다. 다른 면에서는, Li 호일(음극)을 부착하고, 30 MPa 로 압착하였다. 마지막으로 인듐 포일을 집전체로 양극 면에 부착하였다. 제작된 고체 배터리의 충방전 프로파일은 다양한 전류 밀도에서 $2.5\sim 4.25\text{V}$ (vs. Li/Li^+)의 전압 범위에서 WonATech WBCS 3000 배터리 분석 시스템을 사용하여 조사되었다. 제조된 Li_2S 결핍 Sc_2O_3 치환 아지르다이트(실시예 11)는 도 13 및 표에 나타난 바와 같이 비교예 1보다 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 추가로 표 1에 실시예 1 내지 12와 비교예 1의 이온 전도도, 임계 전류 밀도 및 H₂S 제거 시간에 대한 결과 값을 나타내고, 표 2에 실시예 11 및 비교예 1에 대한 방전 용량 값을 나타냈다.

[표 1]

	고체전해질	25℃에서의 이온 전도도 (S/cm)	임계전류밀도 (mAcm ⁻²)	H ₂ S 양이 250PPM(~0.94 Cm ³ /g)에 도달하는 시간 (분)
Example 1	Li _{6.10} P _{0.95} Sc _{0.05} S _{4.925} O _{0.075} Cl	4.88	0.15	13
Example 2	Li _{6.20} P _{0.90} Sc _{0.10} S _{4.85} O _{0.15} Cl	3.84	0.3	17
Example 3	Li _{6.30} P _{0.85} Sc _{0.15} S _{4.775} O _{0.225} Cl	2.77	0.3	34
Example 4	Li _{6.40} P _{0.80} Sc _{0.20} S _{4.70} O _{0.30} Cl	2.33	0.2	31
Example 5	Li _{5.95} P _{0.95} Mo _{0.05} S _{4.85} O _{0.15} Cl	4.39	0.3	9
Example 6	Li _{5.90} P _{0.90} Mo _{0.10} S _{4.70} O _{0.30} Cl	3.38	0.3	14
Example 7	Li _{5.85} P _{0.85} Mo _{0.15} S _{4.55} O _{0.45} Cl	2.34	0.65	30
Example 8	Li _{5.80} P _{0.80} Mo _{0.20} S _{4.40} O _{0.60} Cl	1.40	0.8	43
Example 9	Li _{6.10} P _{0.95} Sc _{0.05} S _{4.925} O _{0.075} Cl -7.5 wt% Li ₂ S	4.53	0.3	13
Example 10	Li _{6.20} P _{0.90} Sc _{0.10} S _{4.85} O _{0.15} Cl -15 wt% less Li ₂ S	3.85	0.55	22
Example 11	Li _{6.30} P _{0.85} Sc _{0.15} S _{4.775} O _{0.225} Cl -22.5 wt% less Li ₂ S	3.80	0.6	43
Example 12	Li _{6.40} P _{0.80} Sc _{0.20} S _{4.70} O _{0.30} Cl -30 wt% less Li ₂ S	3.69	0.3	42
Comparative Example 1	Li ₆ PS ₅ Cl	4.91	0.2	9

[0135]

[표 2]

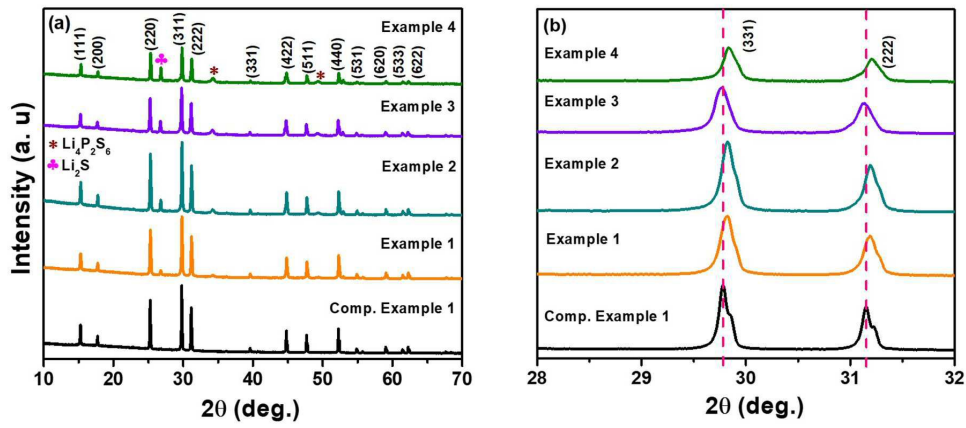
Discharge capacity (mAh g ⁻¹)	0.1 C	0.2 C	0.3 C	0.5 C	0.8 C	1 C
Example 11	177.8	171.9	164.5	144.3	139.5	134.8
Comp. Exam. 1	181.1	174.0	166.5	153.2	137.8/ short circuit	-

[0137]

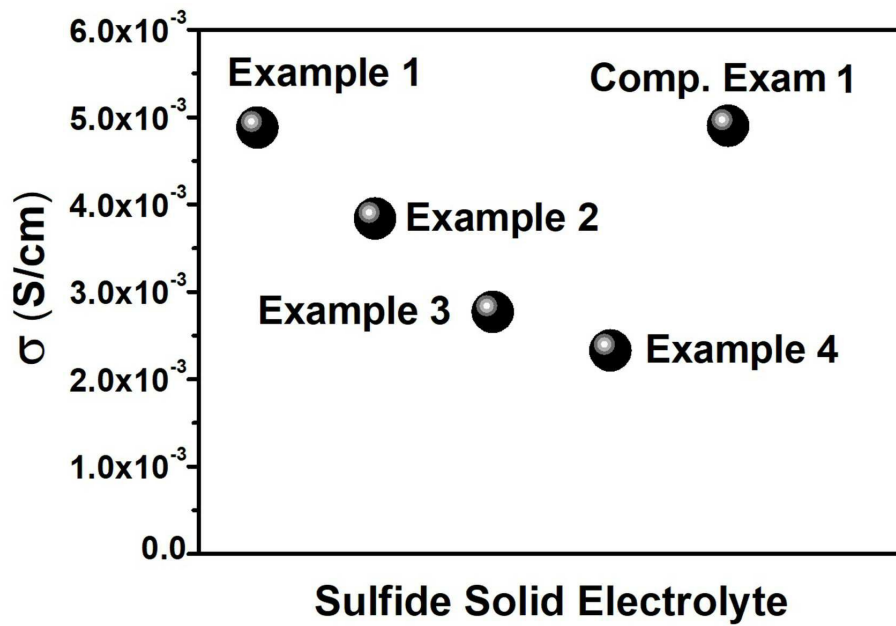
[0138] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

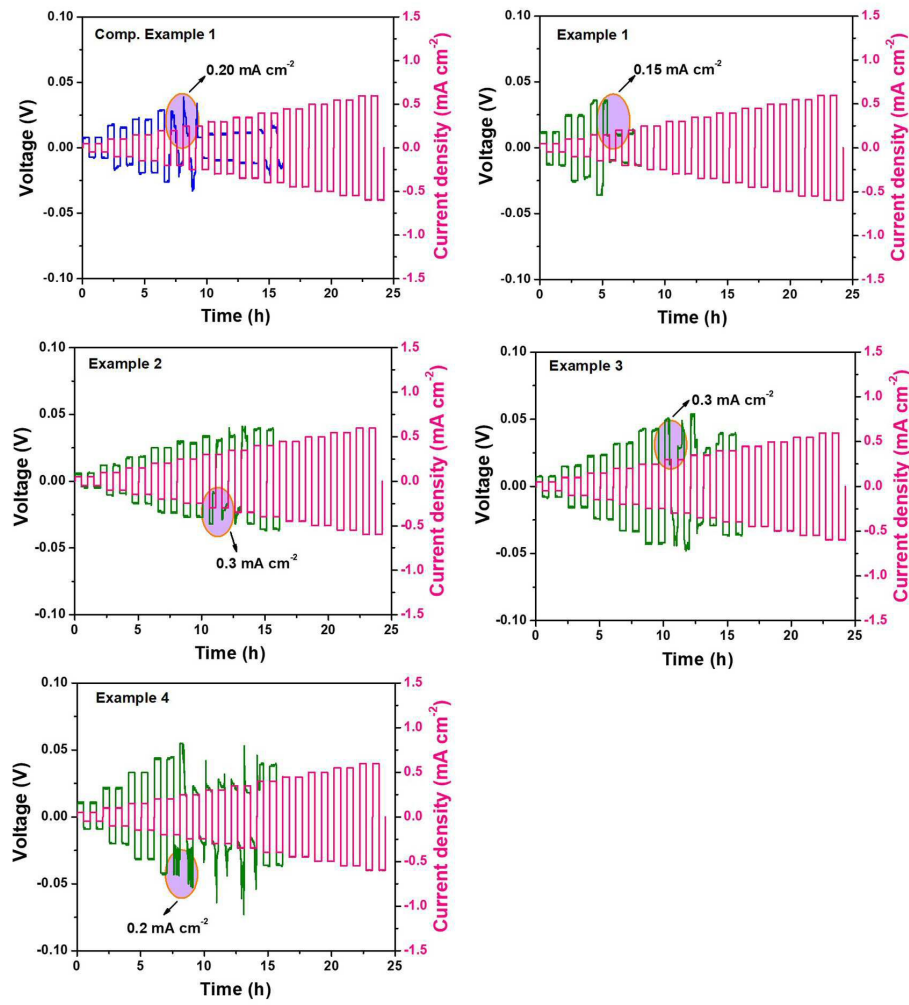
도면1



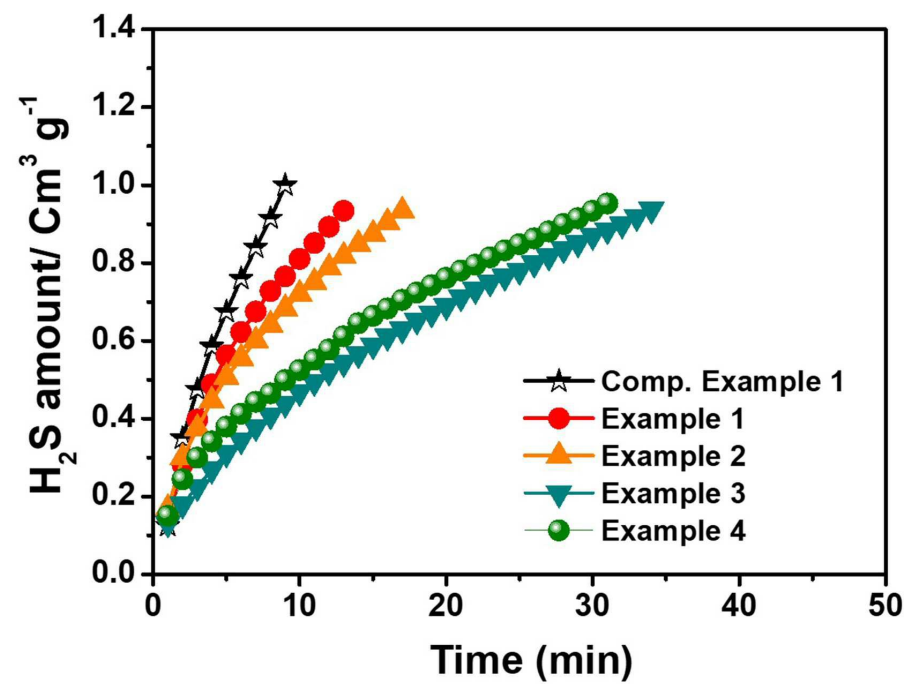
도면2



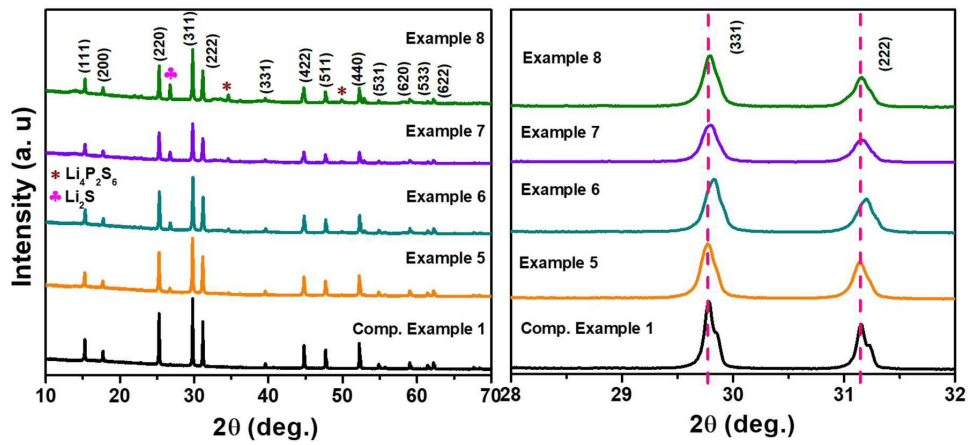
도면3



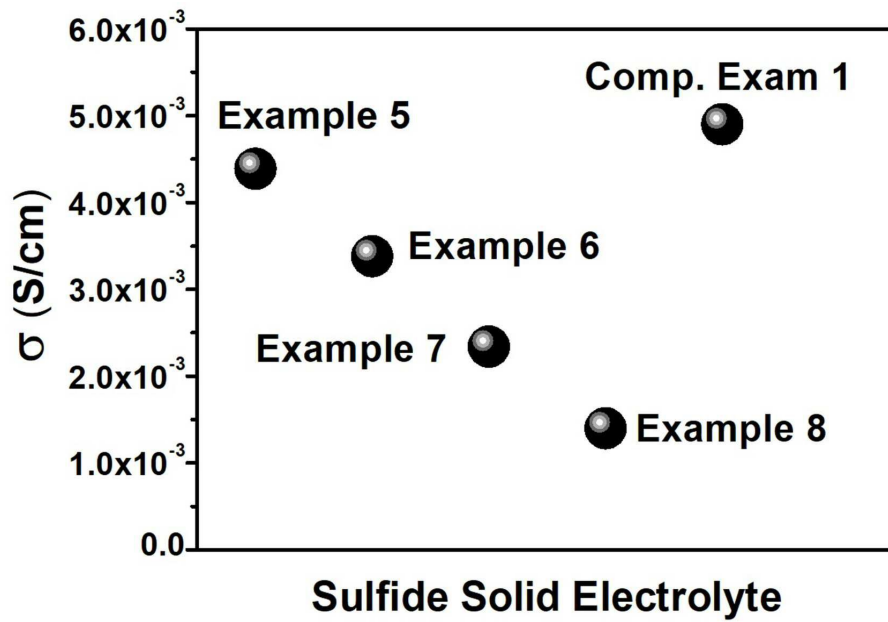
도면4



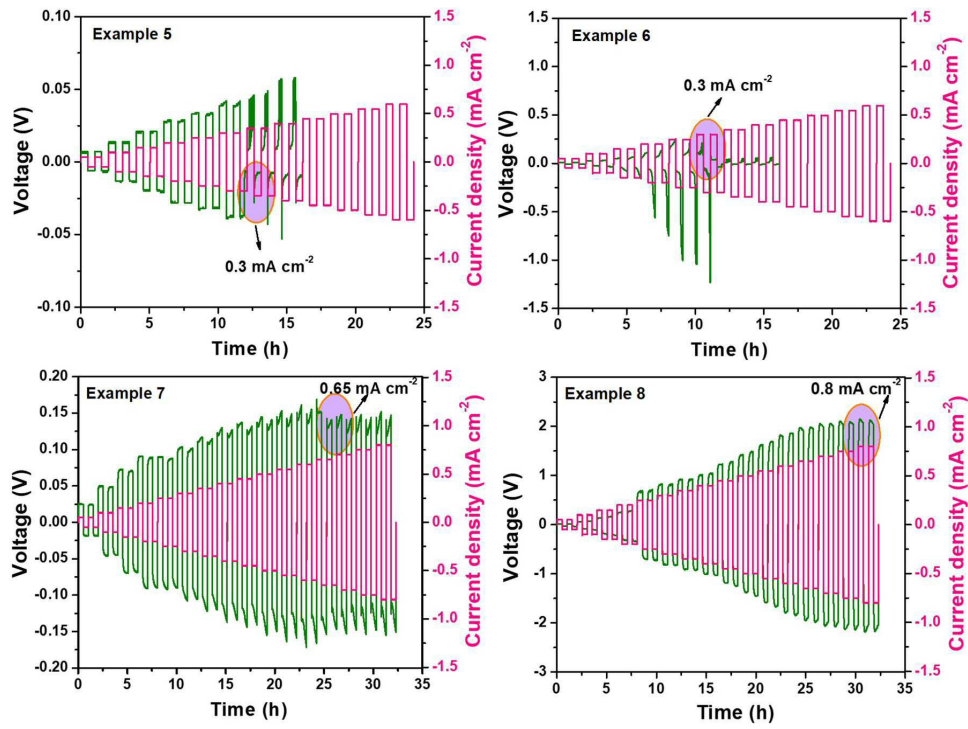
도면5



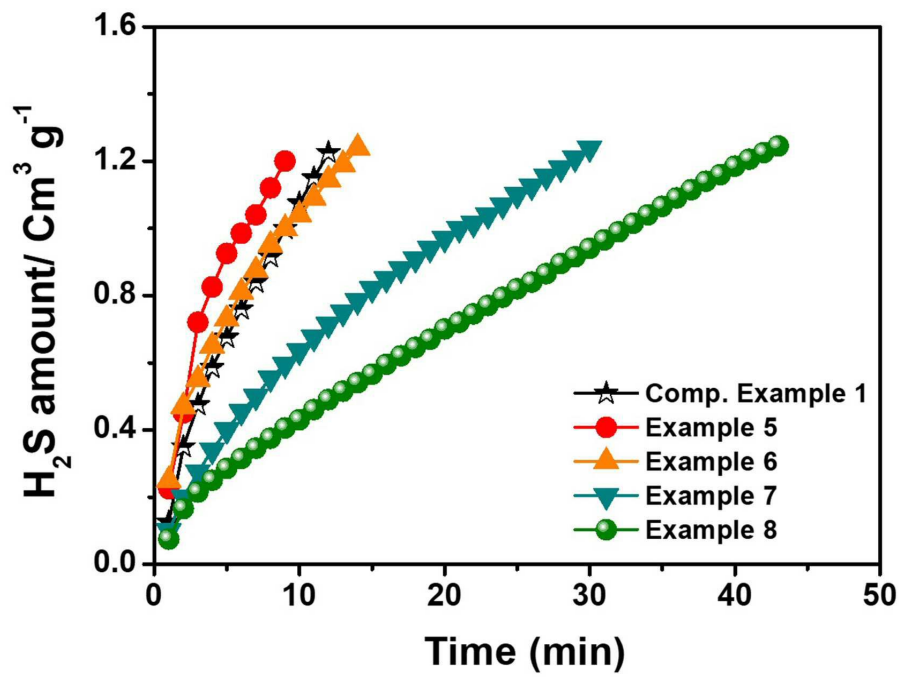
도면6



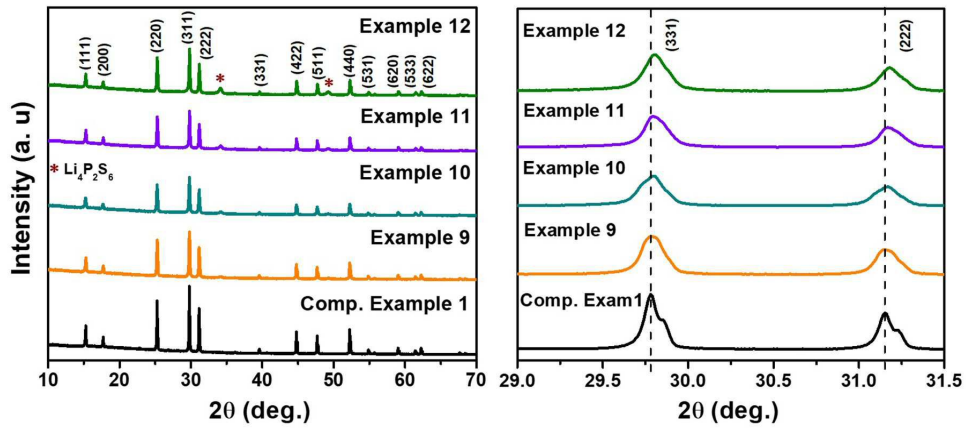
도면7



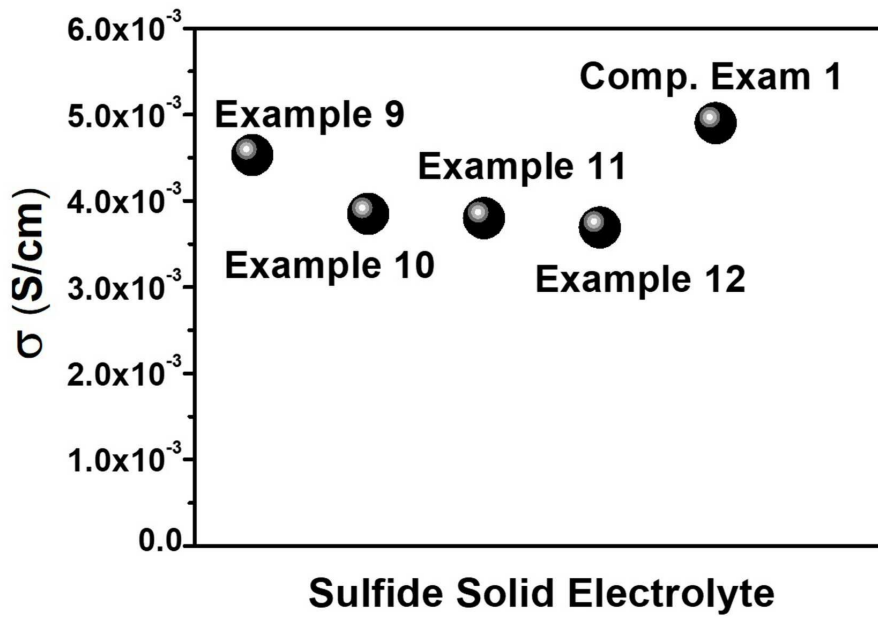
도면8



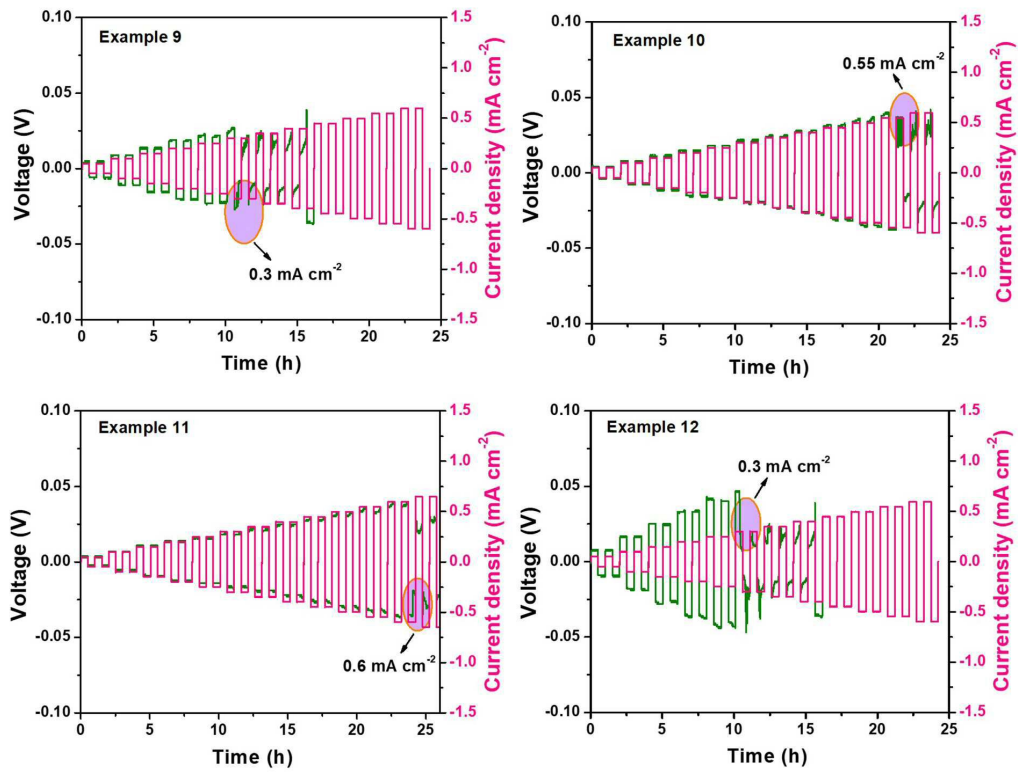
도면9



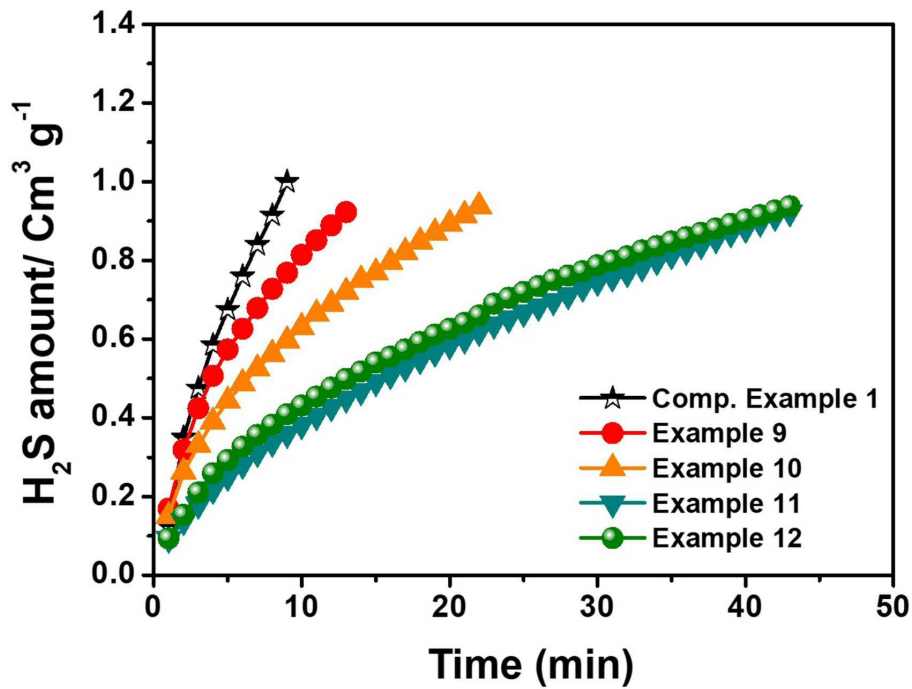
도면10



도면11



도면12



도면13

