

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0145433
(43) 공개일자 2022년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2021-0051447

(22) 출원일자 2021년04월21일

심사청구일자 2021년04월21일

(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(신
정동)

수브라니안 유브라

울산광역시 남구 신북로5번길 5-1, 201호(무거동)

(74) 대리인

특허법인다나

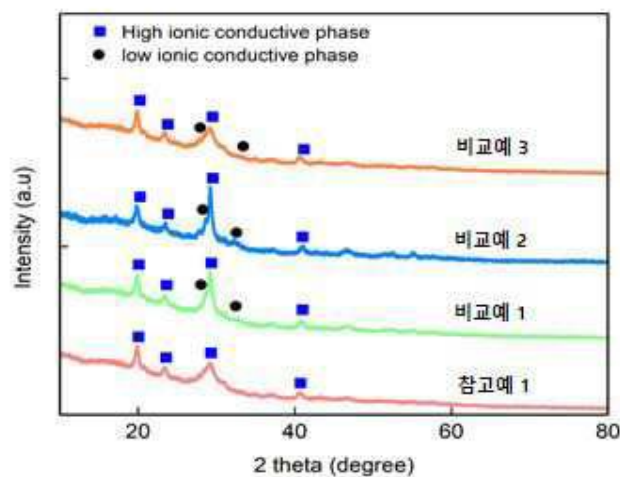
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 황화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 황화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 전고체리튬전지에 관한 것으로, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X 는 F, Cl, Br 또는 I) 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소)형 황화물계 고체 전해질 시스템에 금속 또는 준금속을 도핑함으로써, 높은 이온전도도를 가지고, 리튬 금속 음극에 대하여 안정성을 가지며, 습기에 안정한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/10 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315647
과제번호	2019R1A6A1A11053838
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원(후속)
연구과제명	그린에너지 하베스트-스토리지 소재/소자 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

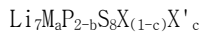
$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X 는 F, Cl, Br 또는 I) 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소)형 황화물계 고체 전해질 시스템에 금속 또는 준금속을 도핑한 황화물계 고체전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 조성식 1로 표시되는 황화물계 고체 전해질:

[조성식 1]



상기 조성식 1에서,

M은 전이후금속 또는 준금속이고,

X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고,

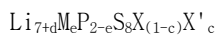
$0 < a \leq 0.5$, $0 < b \leq 0.4$ 및 $0 < c < 1$ 을 만족한다.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 조성식 2로 표시되는 황화물계 고체 전해질:

[조성식 2]



상기 조성식 2에서,

M은 전이후금속 또는 준금속이고,

X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고,

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

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

M은 Sn, Si, Sb 또는 Bi인 황화물계 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

X는 I이고, X'은 Br인 황화물계 고체 전해질.

청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서,

$0 < c \leq 0.3$ 을 만족하는 황화물계 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

^{31}P MAS NMR 스펙트럼에서 $89.5 \pm 1\text{ppm}$ 및 $77 \pm 1\text{ppm}$ 에서 피크를 가지는 황화물계 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지는 황화물계 고체 전해질.

청구항 9

Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 도핑물질을 혼합 및 분쇄하여 비정질화된 고체 전해질 분말을 얻는 비정질화 단계; 및

상기 비정질화된 고체 전해질을 열처리하는 열처리 단계를 포함하고,

상기 X는 F, Cl, Br 또는 I인 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

비정질화 단계는 LiX'을 더 포함하고,

상기 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X와는 다른 원소인 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 비정질화 단계는 볼 밀링에 의하여 수행되고,

상기 볼 밀링은 300rpm 내지 500rpm에서 6 내지 18시간 수행하는 것인 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 열처리 단계는 150℃ 내지 300℃에서 2 내지 10시간 수행하는 것인 황화물계 고체 전해질의 제조방법.

청구항 13

양극, 음극 및 제1항에 따른 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 14

제13항에 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 15

제13항에 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 16

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;

제1항에 따른 황화물계 고체 전해질; 및

활성 탄소, 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 양극 복합체.

청구항 17

제16항의 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 전고체전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 배터리는 휴대폰, 랩톱, 비디오 카메라 및 의료 기기와 같은 많은 휴대용 애플리케이션에 사용되고 있으며, 에너지 밀도가 높아 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차에도 사용할 수 있다.

[0004] 다만, 시판되는 리튬 이온 배터리는 가연성 액체 전해질을 사용하기 때문에 단락 발생 시 배터리 시스템 내부 온도가 상승하고 이로 인해 폭발의 위험성이 있으며, 이를 방지하기 위해서는 불연성 유기 전해질을 사용하거나, 온도 상승을 억제하는 장치 또는 단락을 방지하기 위한 시스템을 부가적으로 필요로 한다.

- [0005] 따라서, 액체 전해질을 대신하여 고온에서 우수한 열 안정성을 가지고, 배터리 설계가 단순하며, 제조 비용이 낮은 이점을 가지는 고체 전해질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 상기 고체 전해질 중에서도 산화물 기반 고체 전해질 및 황화물 기반 고체 전해질은 호환성이 좋고, 소형화가 가능하며, 무시할 수 있는 전자 전도도의 특성으로 인해 주목받고 있는데, 특히, 황화물 기반 고체 전해질은 산화물 기반 고체 전해질보다 리튬 금속에 대하여 높은 이온전도성, 기계적 안정성 및 전기 화학적 안전성을 가지고 있다.
- [0007] 다만, 황화물 기반 고체 전해질의 이온전도도는 기존의 유기 액체 전해질과 비교 시 여전히 낮은 수준이며, 습기에 대한 안정성이 낮고, 리튬 금속 음극과 부반응으로 인해 낮은 사이클 안정성을 나타낸다는 문제점을 가지고 있었다.
- [0008] 최근 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 시스템에 할로젠을 첨가한 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}(3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX})$ 또는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}(5\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-2\text{LiX})$ 형 고체 전해질은 높은 이온전도성 및 전기 화학적 특성을 가지고 있음이 발견되었다. 그러나, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}(5\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-2\text{LiX})$ 형 고체 전해질은 높은 이온전도도를 얻기 위하여 550°C 정도의 고온 소결 또는 열처리가 필요하고, 음극과의 부반응으로 인해 낮은 사이클 안정성을 나타낸다. 반면, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}(3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX})$ 형 고체 전해질은 리튬금속 음극에 안정적이며 열처리 온도를 상대적으로 낮출 수 있어 주목받고 있다. 다만, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}(3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX})$ 형 고체 전해질 역시 이온전도도의 개선이 필요하며, 황화물 고체 전해질이 가지는 전술한 문제점들을 향상하기 위한 노력이 아직 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0036017호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 높은 이온 전도도를 가지고, 리튬 금속 음극에 대하여 안정성을 가지는 황화물계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X 는 F, Cl, Br 또는 I) 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소)형 황화물계 고체 전해질 시스템에 금속 또는 준금속을 도핑한 황화물계 고체 전해질을 제공한다.
- [0014] 일 실시예로서, 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 1로 표시될 수 있다.
- [0015] [조성식 1]
- [0016] $\text{Li}_{7M_a}\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c$
- [0017] 상기 조성식 1에서, M은 전이후금속 또는 준금속이고, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고, $0 < a \leq 0.5$, $0 < b \leq 0.4$ 및 $0 < c < 1$ 을 만족한다.
- [0018] 일 실시예로서, 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 2로 표시될 수 있다.
- [0019] [조성식 2]
- [0020] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8 \text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c$

- [0021] 상기 조성식 2에서, M은 전이후금속 또는 준금속이고, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고, $0 < a \leq 0.5$, $0 < b \leq 0.5$ 및 $0 < c \leq 1$ 을 만족한다.
- [0022] 일 실시예로서, M은 Sn, Si, Sb 또는 Bi일 수 있다.
- [0023] 일 실시예로서, X는 I이고, X'은 Br일 수 있다.
- [0024] 일 실시예로서, $0 < c \leq 0.3$ 을 만족할 수 있다.
- [0025] 일 실시예로서, ^{31}P MAS NMR 스펙트럼에서 $89.5 \pm 1\text{ppm}$ 및 $77 \pm 1\text{ppm}$ 에서 피크를 가질 수 있다.
- [0026] 일 실시예로서, CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 도핑물질을 혼합 및 분쇄하여 비정질화된 고체 전해질 분말을 얻는 비정질화 단계; 및 상기 비정질화된 고체 전해질을 열처리하는 열처리 단계를 포함하고, 상기 X는 F, Cl, Br 또는 I인 황화물계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 일 실시예로서, 상기 비정질화 단계는 LiX'을 더 포함하고, 상기 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X와는 다른 원소일 수 있다.
- [0029] 일 실시예로서, 상기 비정질화 단계는 볼 밀링에 의하여 수행되고, 상기 볼 밀링은 300rpm 내지 500rpm에서 6 내지 18시간 수행하는 것일 수 있다.
- [0030] 일 실시예로서, 상기 열처리 단계는 150°C 내지 300°C 에서 2 내지 10시간 수행하는 것일 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 제1항에 따른 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [0032] 일 실시예로서, 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.
- [0033] 일 실시예로서, 상기 음극은 Li, In, 스테인레스 스틸, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0034] 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; 제1항에 따른 황화물계 고체 전해질; 및 활성 탄소, 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 양극 복합체를 제공할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명은 상기 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명은 Li, P, S 및 할로젠 원소를 포함하는 화합물에 금속을 도핑함으로써, 높은 이온 전도도를 가지고, 리튬 금속 음극에 대하여 안정성을 가지며, 전기화학적 사이클 특성이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 참고예 1 및 비교예 1 내지 3의 XRD 패턴이다.
- 도 2는 실시예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6의 XRD 패턴이다.
- 도 3은 실시예 7 내지 실시예 9의 XRD 패턴이다.
- 도 4는 참고예 1의 DSC 곡선이다.
- 도 5는 참고예 1, 실시예 1 및 실시예 4의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼이다.

도 6은 참고예 1, 실시예 1 및 실시예 4의 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼이다.
 도 7은 참고예 1, 실시예 4 및 실시예 6의 XPS 스펙트럼이다.
 도 8은 참고예 1, 실시예 4 및 실시예 6의 레이저 라만 스펙트럼이다.
 도 9는 참고예 1 및 비교예 3의 순환전압전류법 측정 그래프이다.
 도 10은 실시예 4 및 실시예 7 내지 실시예 9의 순환전압전류법 측정 그래프이다.
 도 11은 참고예 1 및 비교예 3의 시간-전압 그래프이다.
 도 12는 실시예 4 및 실시예 7 내지 실시예 9의 시간-전압 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다.
- [0041] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0043] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있다.
- [0045] 본 발명은 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X는 F, Cl, Br 또는 I) 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소)형 황화물계 고체 전해질 시스템에 금속 또는 준금속을 도핑한 황화물계 고체전해질을 제공한다.
- [0046] 황(S)을 포함하는 황화물계 고체 전해질은 산화물 기반 고체 전해질보다 리튬 금속에 대해 높은 이온전도성, 기계적 안정성 및 전기화학적 안정성을 나타낸다. 이러한 황화물 기반 고체 전해질에는 Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 또는 Li_7PS_6 등이 알려져 있으며, 특히, 할로젠이 첨가된 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X는 F, Cl, Br 또는 I) 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'은 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소)형 고체전해질은 새로운 결정구조로 인해 이온전도도가 높은 장점이 있다.
- [0047] 구체적으로, $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-(1-c)\text{LiX}-c\text{LiX}'$ ($\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c$) (여기서, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소이며, $0 \leq c \leq 1$ 를 만족함) 고체전해질은 할로젠이 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 결정구조에 삽입되어 S^{2-}/X^- 또는 $\text{S}^{2-}/\text{X}'^-$ 구조 복합체를 형성함으로써 결정 구조를 변화시킨다.
- [0048] 상기 변화된 결정 구조는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta=19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 나타내며, 상기 피크에서의 결정 구조들은 상대적으로 높은 이온전도성을 나타내어 이러한 피크(이하, 높은 이온전도도 상이라고 함)를 포함하는 고체 전해질의 이온전도도는 높아질 수 있다.
- [0049] 다만, 상기 피크를 가지는 상들은 높은 결정성을 가져야되고, 높은 결정성을가지기 위해서는 고온의 열처리 과정을 필요로 한다. 높은 결정성을 위하여 고온의 열처리를 하는 경우, $2\theta=27.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $32.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $55.2^\circ \pm 0.5^\circ$ 등에서 피크를 가지는 상대적으로 낮은 이온전도성(이하, 낮은 이온전도도 상이라고 함)을 가지는 결정 구조를 생성하며 이에 따라, 고체 전해질의 이온전도도는 낮아진다.
- [0050] 본 발명은 상기 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X=할로젠 원소)계 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ (X 및 X'=할로젠 원소)계 고체 전해질

시스템, 구체적으로 $3\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-(1-c)\text{LiX}-c\text{LiX}'(\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c)$ (여기서, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 또는 I이고, X 및 X'은 서로 다른 원소이며, $0 \leq c \leq 1$ 를 만족한다.) 고체 전해질 시스템에 금속 또는 준금속을 도핑함으로써, 낮은 이온전도성 상을 생성하지 않고, 높은 이온전도성을 가지면서도 기계적 안정성 및 전기화학적 안정성을 가지고, 습기에도 안정한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다. 여기서 상기 금속은 전이후금속일 수 있다.

[0051] 구체적으로, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 1로 표시될 수 있다.

[0052] [조성식 1]

[0053] $\text{Li}_7\text{M}_a\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c$

[0054] 상기 조성식 1에서, M은 전이후금속 또는 준금속이고, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고, $0 < a \leq 0.5$, $0 < b \leq 0.4$ 및 $0 < c \leq 1$ 을 만족할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 따른 황화물계 고체 전해질은 하기 조성식 2로 표시될 수 있다.

[0056] [조성식 2]

[0057] $\text{Li}_d\text{M}_e\text{P}_{2-e}\text{S}_8\text{X}_{(1-c)}\text{X}'_c$

[0058] 상기 조성식 2에서, M은 전이후금속 또는 준금속이고, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 하나이며, X 및 X'은 서로 다른 원소이고, $0 < d \leq 0.5$, $0 < e \leq 0.5$ 및 $0 < c \leq 1$ 을 만족할 수 있다.

[0059] 상기 M은 S와 결합 형성, 이온전도성의 향상 및 안정성의 관점에서 Sn, Si, Sb 또는 Bi인 것일 수 있다.

[0060] 상기 a는 $0 < a \leq 0.4$, $0 < a \leq 0.3$ 또는 $0 < a \leq 0.2$ 일 수 있으며, 상기 b는 $0 < b \leq 0.32$, $0 < b \leq 0.24$ 또는 $0 < b \leq 0.16$ 일 수 있다. a 및 b가 상기 범위를 초과하는 경우, 낮은 이온전도성 상 및 불순물 상의 증가로 고체 전해질의 이온전도도가 낮아질 수 있으며, 리튬 금속 음극에 대한 안정성이 낮아질 수 있다.

[0061] 또한, 상기 d는 $0 < d \leq 0.4$, $0 < d \leq 0.3$ 또는 $0 < d \leq 0.2$ 일 수 있으며, 상기 e는 $0 < e \leq 0.4$, $0 < e \leq 0.3$ 또는 $0 < e \leq 0.2$ 일 수 있다. d 및 e가 상기 범위를 초과하는 경우, 낮은 이온전도성 상 및 불순물 상의 증가로 고체 전해질의 이온전도도가 낮아질 수 있으며, 리튬 금속 음극에 대한 안정성이 낮아질 수 있다.

[0062] 상기 X 및 X'은 서로 다른 원소이며, 각각 I 또는 Br일 수 있다. 상기 X 및 X'이 I 및 Br를 포함하는 경우 높은 이온전도성 상의 피크 강도가 증가하고, 불순물 피크가 최소화되어 이온전도도가 향상될 수 있다. 바람직하게는 상기 X는 I이고, X'은 Br일 수 있다. 이때, 상기 c는 $0 < c < 0.5$, $0 < c < 0.4$ 또는 $0 < c < 0.3$ 을 만족할 수 있다. 황화물계 고체 전해질에서 상기와 같이 I의 비율이 높아지는 경우 높은 이온전도성 상의 피크 강도가 증가하고, 불순물 피크가 최소화되어 이온전도도가 향상될 수 있다.

[0063] 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, 이온전도도가 높아질 수 있다.

[0064] 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.

[0065] 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 구체적으로 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 상기 피크는 높은 이온전도성 상으로서 상기와 같은 피크를 포함하는 경우 고체 전해질의 이온전도도가 높아질 수 있다.

[0066] 또한, 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정에서 $2\theta = 37.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $46.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 황화물계 고체 전해질은 CuK α 선을 이용한 X선 회절 측정

에서 $2\theta=37.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $46.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가질 수 있다. 상기와 같은 피크는 높은 이온전도성을 가질 수 있으며, 전이후 금속 또는 준금속을 포함하는 것에 의해 피크가 나타날 수 있다.

[0067] 이때, 상기 $2\theta=37.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $46.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 전이후금속 또는 준금속의 도핑 전 시스템에 비하여, 피크 강도가 강해진 것일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 $2\theta=19.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $23.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.1^\circ \pm 0.5^\circ$, $37.4^\circ \pm 0.5^\circ$, $40.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 또는 $46.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 전이후금속 또는 준금속의 도핑 전 시스템에 비하여, 2θ 값이 낮은 값으로 이동한 것일 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 고체 전해질의 이온전도도는 3.30mScm^{-1} 이상일 수 있으며, 예를 들어, 4.50mScm^{-1} 이상, 6.0mScm^{-1} 이상, 7.0mScm^{-1} 이상, 또는 7.20mScm^{-1} 이상일 수 있다. 고체 전해질의 이온전도도의 상한은 제한되지 않는다. 상기와 같은 이온전도도를 가짐으로써, 본 발명에 따른 고체 전해질이 적용된 전지의 효율이 향상될 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 도핑물질을 혼합 및 분쇄하여 비정질화된 고체 전해질 분말을 얻는 비정질화 단계 및 상기 비정질화된 고체 전해질을 열처리하는 열처리 단계를 포함하고, 상기 X는 F, Cl, Br 또는 I인 황화물계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0072] 또는 본 발명은 Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' 및 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 도핑물질을 혼합 및 분쇄하여 비정질화된 고체 전해질 분말을 얻는 비정질화 단계 및 상기 비정질화된 고체 전해질을 열처리하는 열처리 단계를 포함하고, X 및 X'은 각각 F, Cl, Br 또는 I이고, X와 X'은 서로 다른 원소일 수 있다.

[0073] 상기 전이후금속 또는 준금속은 S와 결합 형성, 이온전도성의 향상 및 안정성의 관점에서 Sn, Si, Sb 또는 Bi인 것일 수 있다.

[0074] 상기 도핑물질은 상기 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 화합물로서, Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Si 또는 SnS 일 수 있다. 이때, 상기 도핑물질이 Si 또는 SnS 일 경우에는 S를 더 포함할 수 있다.

[0075] 상기 비정질화 단계는 출발물질, 즉 Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' 및 전이후금속 또는 준금속을 포함하는 도핑물질을 혼합 및 분쇄하여 비정질화하는 과정으로서, 비정질화를 수행하는 경우 높은 이온전도성 상의 형성에 유리할 수 있다.

[0076] 상기 비정질화 단계는 기계적 밀링에 의해 수행될 수 있는데, 기계적 밀링에는 볼 밀링, 터보 밀링, 디스크 밀링 또는 진동 밀링 등이 있다. 상기 비정질화 단계는 예를 들어, 볼 밀링에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 유성 볼 밀링에 의하여 수행될 수 있다. 이때, 상기 볼 밀링은 300rpm 내지 500rpm에서 6 내지 18시간 수행할 수 있다.

[0077] 또한, 상기 열처리 단계는 150°C 내지 300°C 에서 2 내지 10시간 수행하는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도는 높은 이온전도성 상과 낮은 이온전도성 상의 비율을 조절하기 때문에 중요하다. 구체적으로, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ 형 고체 전해질은 DSC 분석 시 두 개의 발열 피크를 가지는데, 첫 번째 발열 피크는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 상의 형성을 나타내며, 두 번째 발열 피크는 Li_3PS_4 및 LiBr 로 분해되는 피크이다. 마찬가지로, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}-\text{LiX}'$ 시스템에서는 첫 번째 발열 피크는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{XX}'$ 의 형성을 나타내고, 두 번째 발열 피크는 분해를 나타내는 피크이다. 따라서, 열처리 온도를 조절함으로써 고체 전해질의 결정 구조를 조절할 수 있다.

[0078] 구체적으로, DSC 분석에서 상기 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 사이의 온도로 열처리를 수행하는 경우 Li_3PS_4 로 분해되어 불순물이 형성되는 것을 방지할 수 있다.

[0079] 따라서, 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법은 상기 열처리 단계의 온도를 150°C 내지 300°C 에서 수행할 수 있으며, 예를 들어, 상기 열처리 단계의 온도는 180°C 내지 250°C , 190°C 내지 240°C 또는 190°C 내지 220°C 일 수 있다.

[0080] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 전술한 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.

[0081] 상기 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 하나일 수 있으며, 상기 음극은 Li, In, 스테인레스 스틸, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0082] 또한, 다른 일 실시예로서, 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; 전술한 황 화물계 고체 전해질; 및 활성 탄소, 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 카본블랙으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 양극 복합체를 제공할 수 있다.

[0083] 상기 카본블랙은 super-P 또는 케첸블랙일 수 있다.

[0084] 또한, 본 발명은 상기 양극 복합체를 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다. 이때, 전고체 전지는 상기 양극 복합체를 포함하는 양극층; 음극재료를 포함하는 음극층; 및 양극층과 음극층 사이에 형성된 고체 전해질층을 포함할 수 있다.

[0086] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0088] 실시예 1 내지 실시예 6

[0089] 원료로서 Li_2S (99.98 %, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99 %, Sigma Aldrich), LiI (≥ 99 %, Sigma Aldrich), LiBr (≥ 99 %, Sigma Aldrich), SnS 및 S를 출발물질하여 고 에너지 건식 볼밀링 공정에 의해 고체 전해질 재료를 제조하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr , SnS 및 S의 출발 물질은 3 : 0.98 : 0.75 : 0.25 : 0.05 : 0.05의 몰비로 혼합되었다. 이후, 막자사발과 유봉을 사용하여 15분 동안 분쇄하고 80ml 유성 볼밀 알루미늄 용기로 옮겼다. 이후 25개의 지르코니아 볼을 추가하고 밀봉하였다. 알루미늄 용기를 글로브 박스에서 꺼내 볼밀기계(Pulverisette, Fritsch)에 장착하고 400rpm으로 12시간 동안 볼밀링했다. 볼밀링 과정에서 과열을 방지하고 균일한 믹싱/밀링을 위하여 10분의 휴식 시간을 가지고 30분마다 회전 방향을 변경하였다. 볼밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 이후 비정질 고체 전해질을 2°C/min의 가열 속도로 200°C에서 5시간 동안 열처리하여 실시예 1의 고체 전해질을 제조하였다.

[0090] 실시예 1에서 몰비를 하기 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시예 2 내지 6을 제조하였다.

표 1

구분	Li_2S	P_2S_5	LiI	LiBr	SnS	S	조성식
실시예 1	3	0.98	0.75	0.25	0.05	0.05	$\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.96}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$
실시예 2	3	0.96	0.75	0.25	0.1	0.1	$\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{1.92}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$
실시예 3	3	0.92	0.75	0.25	0.2	0.2	$\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.2}\text{P}_{1.86}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$
실시예 4	3.025	0.975	0.75	0.25	0.05	0.05	$\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$
실시예 5	3.05	0.95	0.75	0.25	0.1	0.1	$\text{Li}_{7.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{1.9}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$
실시예 6	3.1	0.9	0.75	0.25	0.2	0.2	$\text{Li}_{7.2}\text{Sn}_{0.2}\text{P}_{1.8}\text{S}_{8.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$

[0093] 실시예 7 내지 9

[0094] 실시예 1에서 출발물질로 SnS 및 S를 대신하여 Si 및 S(실시예 7), Sb_2S_3 (실시예 8) 및 Bi_2S_3 (실시예 9)를 사용하고, 하기 표 2에 나타낸 것과 같이 몰비를 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시예 7 내지 9를

제조하였다.

표 2

구분	출발물질 및 몰비						조성식
실시예 7	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiBr	Si	S	Li _{7.05} Si _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}
	3.025	0.975	0.75	0.25	0.05	0.1	
실시예 8	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiBr	Sb ₂ S ₃	-	Li _{7.05} Sb _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}
	3.025	0.975	0.75	0.25	0.025	-	
실시예 9	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiBr	Bi ₂ S ₃	-	Li _{7.05} Bi _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}
	3.025	0.975	0.75	0.25	0.025	-	

참고예 1, 비교예 1 및 비교예 2

원료로서 Li₂S(99.98 %, Sigma Aldrich), P₂S₅(99 %, Sigma Aldrich), LiI(≥ 99 %, Sigma Aldrich), LiBr(≥ 99 %, Sigma Aldrich)을 출발물질하여 고 에너지 건식 볼밀링 공정에 의해 고체 전해질 재료를 제조하였다. Li₂S, P₂S₅, LiI 및 LiBr은 3 : 1 : 0.75 : 0.25의 몰비로 혼합되었다. 이후, 막자사발과 유봉을 사용하여 15분 동안 분쇄하고 80ml 유성 볼밀 알루미늄 용기로 옮겼다. 이후 25개의 지르코니아 볼을 추가하고 밀봉하였다. 알루미늄 용기를 글로브 박스에서 꺼내 볼밀기계(Pulverisette, Fritsch)에 장착하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링했다. 볼밀링 과정에서 과열을 방지하고 균일한 믹싱/밀링을 위하여 10분의 휴식 시간을 가지고 30분마다 회전 방향을 변경하였다. 볼밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 이후 비정질 고체 전해질을 2℃/min의 가열 속도로 200℃에서 5시간 동안 열처리하여 참고예 1의 고체 전해질을 제조하였다.

참고예 1에서 몰비를 하기 표 3에 나타난 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 참고예 1과 동일하게 비교예 1 및 비교예 2을 제조하였다.

표 3

구분	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiBr	조성식
참고예 1	3	1	0.75	0.25	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}
비교예 1	3	1	0.5	0.5	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.5} Br _{0.5}
비교예 2	3	1	0.25	0.75	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.25} Br _{0.75}

비교예 3

원료로서 Li₂S(99.98 %, Sigma Aldrich), P₂S₅(99 %, Sigma Aldrich), LiI(≥ 99 %, Sigma Aldrich), LiCl(≥ 99 %, Sigma Aldrich)을 사용하고, 몰비를 하기 표 4에 나타난 것과 같이 혼합한 것을 제외하고는 참고예 1과 동일하게 비교예 3을 제조하였다.

표 4

구분	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiI	LiCl	조성식
비교예 3	3	1	0.75	0.25	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.75} Cl _{0.25}

실험예

- [0107] X-선 회절 분석(XRD)
- [0108] 1.5418Å의 파장을 갖는 Cu K α 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 2 θ 범위내에서 수행되었다.
- [0109] 참고예 1 및 비교예 1 내지 3의 XRD 패턴을 도 1에 나타내었다. 참고예 1은 높은 이온전도성 상을 나타내는 2 θ =19.8 $\pm$ 0.5°, 23.4 $\pm$ 0.5°, 29.1 $\pm$ 0.5° 및 40.6 $\pm$ 0.5° 에서 피크를 나타내었다. 비교예 1 내지 3은 2 θ =28.0 $\pm$ 0.5° 및 34.8 $\pm$ 0.5° 에서 피크를 나타내었고, 이들 피크는 낮은 이온전도성상을 나타낸다. 즉, 비교예 1 내지 3은 높은 이온전도성 상 및 낮은 이온전도성상을 함께 가지고 있었다.
- [0110] 실시예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6의 황화물계 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 실시예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6의 황화물계 고체 전해질은 낮은 이온전도성 상과 높은 이온전도성 상이 혼합되어 있었으며, 특히, 실시예 4 내지 6은 높은 이온전도성 상의 강도가 높았다. Sn의 농도가 높은 실시예 6에서는 일부 불순물 상이 관찰되었다.
- [0111] 실시예 7 내지 실시예 9의 황화물계 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 3에 나타내었다. 실시예 7 및 실시예 8은 불순물 상이 관찰되었으며, 실시예 9는 낮은 이온전도성 상이 관찰되지 않았다.
- [0112] 특히, 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시예 2, 실시예 4 내지 6 및 실시예 7 내지 9는 높은 이온전도성 상 피크인 2 θ =19.8° $\pm$ 0.5°, 23.4° $\pm$ 0.5°, 29.1° $\pm$ 0.5°, 37.4° $\pm$ 0.5°, 40.6° $\pm$ 0.5° 및 46.4° $\pm$ 0.5° 에서 피크를 나타내었으며, 특히, 참고예 1 및 비교예 1 내지 3에 비하여 37.4° $\pm$ 0.5° 및 46.4° $\pm$ 0.5° 에서 피크의 강도가 증가하였다.
- [0114] 시차주사열량 분석(DSC)
- [0115] 참고예 1에서 제조된 고체 전해질 분말에 대하여 열처리 전 시차주사열량분석을 수행하였다. 구체적으로, 4 mg 내지 7 mg의 샘플을 글러브 박스의 알루미늄 용기에 밀봉하고 시차 주사 열량계 기기, 즉 TA Instruments(DSC Q20 V24.9 빌드 121)에 로드하였다. 열 분석은 10°C/min의 속도로 10°C에서 300°C사이에서 수행되었다. 참고예 1의 고체 전해질의 DSC 곡선을 도 4에 나타내었다. 두 개의 발열 피크 T1 및 T2가 DSC곡선에서 관찰되었다. 첫 번째 발열 피크(T1)는 약 200°C로 첫 번째 상(Li₇P₂S₈I_{0.75}Br_{0.25})의 형성을 나타낸다. 두 번째 발열 피크(T2)는 245°C 부근에서 상 변화, 즉 Li₇P₂S₈I_{0.75}Br_{0.25} 고체 전해질의 분해를 나타낸다. 두 발열 피크의 차이는 45°C이다.
- [0117] 구조 및 형태 분석
- [0118] 구조 및 형태 분석은 핵자기공명 분광법(NMR), 전계 방출 주사 전자현미경(FE-SEM) 및 레이저 라만 분석을 통하여 실시하였다.
- [0119] 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 K α (1.487 keV) 단색필터를 사용하여 X 선 광전자 분광법(XPS)으로 연구되었다. 분석에 사용한 면적 스폿의 크기는 500 μ m이며, EDS 기기와 결합된 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-7610F, 일본)을 사용하여 재료의 표면 형태와 원소 분포를 확인하였다. 레이저 라만 분석은 여기 파장이 532nm이고 전력이 8mW인 라만 분광계(Thermo Scientific, DXR Raman)를 사용하여 전해질의 구조 단위를 밝히는데 사용하였다.
- [0120] 참고예 1, 실시예 1 및 실시예 4에 따라 제조된 황화물계 고체 전해질의 ⁷Li 및 ³¹P MAS NMR 스펙트럼을 각각 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5를 참조하면, Sn이 도핑된 실시예 1 및 실시예 4 고체 전해질의 ⁷Li MAS NMR 스펙트럼의 피크 위치는 참고예 1에 따라 제조된 고체 전해질에 비하여 0 내지 0.2 ppm 이동하였다. 이러한 화학적 이동은 Sn 이온의 영향일 수 있다. 도 6을 참조하면, ³¹P MAS NMR 스펙트럼에서 2개의 주요 피크가 각각 89.5ppm과 77ppm에서 관찰되었다. 첫번째 특징적인 피크는 γ -Li₃PS₄ 상에 해당하는 PS₄³⁻에 기인하는 것이다.

77ppm에서 나타나는 두번째 특징적인 피크는 2b 사이트에서 P 원자의 존재에 해당한다. 또한, 85.5ppm 및 81.2ppm에서 관찰된 두개의 작은 피크는 각각 β -Li₃PS₄ 상 및 PS₄³⁻ 배위에 해당한다. ³¹P MAS NMR에서는 β -Li₃PS₄상의 소실을 제외하고는 Sn 도핑에 의한 피크 이동은 나타나지 않았다.

[0121] 또한, 참고예 1, 실시예 4 및 실시예 6에 따라 제조된 황화물계 고체 전해질의 화학적 상태를 XPS 분석에 의해 연구하고, 각각의 P 2p 및 S 2p 분석 스펙트럼을 도 7에 나타내었다. P 2p의 분석된 XPS 스펙트럼은 P 2p_{3/2}에 해당하는 131.4 eV 및 132.2 eV에서 특성 피크를 나타낸다. 유사하게, S 2p의 분석 XPS 스펙트럼은 161.0 eV 및 162.2 eV에서 관찰된 특징적인 피크가 S 2p_{3/2}에 해당함을 보여준다. P와 S의 특징적인 피크는 PS₄³⁻ 시스템에 해당한다. Sn 도핑에 의한 특징적인 피크인 P 2p 및 S 2p에서 작은 피크 이동이 관찰되었다. 따라서 Sn의 추가가 P-S 결합을 방해했음을 분명히 알 수 있다. Sn의 존재는 또한 특징적인 피크 485.2 및 494.2 eV로도 확인할 수 있다.

[0122] 고체 전해질에서 Sn 도펀트의 특성은 레이저 라만 분석에 의해 수행되었으며, 참고예 1, 실시예 4 및 실시예 6의 해당 스펙트럼을 도 8에 나타내었다. 레이저 라만 분석으로 황화물계 고체 전해질이 Li₃PS₄의 형성에 해당하는 PS₄³⁻의 특성 피크를 나타내며, 이는 NMR 및 XPS 결과와 잘 일치함을 확인하였다. 특히, 실시예 6에서 제조된 고체 전해질에서도 ~340cm⁻¹에서 작은 특성 피크가 관찰되었는데, 이를 통해 SnS₄⁴⁻ 및 P-사이트의 형성이 부분적으로 Sn 원자로 점유될 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 실시예 4에 따른 황화물계 고체 전해질에서는 SnS₄⁴⁻의 특징적인 피크가 관찰되지 않았다. 이는 Sn 도핑 농도가 적은것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0124] 이온전도도

[0125] 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 0.12 내지 0.18mm의 펠릿으로 압축하였다. 압착하는 동안, 높은 접촉을 보장하기 위해 양면에 50 μm의 인듐 호일을 부착하고 이를 압력 셀에 조립하였다. 참고예 1, 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 3의 이온전도도를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	조성식	이온전도도(mS/cm)
실시예 1	Li ₇ Sn _{0.05} P _{1.96} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	4.93
실시예 2	Li ₇ Sn _{0.1} P _{1.92} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	4.98
실시예 3	Li ₇ Sn _{0.2} P _{1.86} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	3.45
실시예 4	Li _{7.05} Sn _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	7.78
실시예 5	Li _{7.1} Sn _{0.1} P _{1.9} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	7.44
실시예 6	Li _{7.2} Sn _{0.2} P _{1.8} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	7.22
실시예 7	Li _{7.05} Si _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	7.14
실시예 8	Li _{7.05} Sb _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	6.01
실시예 9	Li _{7.05} Bi _{0.05} P _{1.95} S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	6.83
참고예 1	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.75} Br _{0.25}	6.16
비교예 1	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.5} Br _{0.5}	5.79
비교예 2	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.25} Br _{0.75}	4.21
비교예 3	Li ₇ P ₂ S ₈ I _{0.75} Cl _{0.25}	3.14

[0127] 참고예 1의 리튬 이온전도도는 6.16mScm⁻¹을 나타내었다. 비교예 1 및 2는 Br의 농도가 증가하면서 낮은 이온전도도 상의 존재로 인하여 이온전도도가 낮아졌다. 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 고체 전해질의 이온전도

도는 XRD 분석에 나타난 바와 같이 불순물 형성 및 낮은 이온전도성 상으로 인하여 참고예 1보다 낮은 이온전도도 값을 나타내었다. 한편, 실시예 4 내지 실시예 6은 참고예 1보다 높은 이온전도성을 나타내었다. 이는 고강도의 높은 이온전도성 상의 형성과 SnS_4^{4-} 상의 형성에 기인하는 것이다. 이러한 새로운 상의 형성에 의하여 리튬 이온 수송 경로를 넓히고 리튬 이온전도도를 높일 수 있다. 그 결과, 실시예 4에서 제조된 황화물계 고체 전해질은 7.78 mScm^{-1} 의 가장 높은 이온전도도 값을 나타내었다.

[0128] 실시예 7 내지 실시예 9에서 제조된 황화물계 고체 전해질에 대한 리튬 이온전도도는 참고예 1보다 높은 이온전도도를 나타내었다. 이는 도핑 원소가 결정 구조를 변화시키지 않고 이온전도도를 향상시킨 것이다. 이러한 결과는 도펀트-황 결합의 형성 및 리튬 이온 전달 경로의 확장에 기인한 것일 수 있다.

[0129] 비교예 3에서 제조된 황화물계 고체 전해질은 Br이 Cl로 대체됨에 따라 낮은 이온전도성 상 및 불순물의 존재로 인하여 이온전도도가 급격히 감소하였다.

[0131] 전기화학적 특성 분석

[0132] 2032-형 코인 셀을 아르곤이 채워진 글러브 박스에 준비하고 Biologic SP 300을 사용하여 1mVs^{-1} 의 스캔 속도로 0.5V 내지 5.0V의 전위 창 사이에서 측정했다. 측정을 위해 고체 전해질 펠릿(0.2g, 16mm의 직경 및 1mm 이하의 두께)을 리튬 금속 음극과 스테인리스 강(SS) 양극 사이에 놓고 코인 셀로 조립하였다. 마찬가지로, Li/고체 전해질/Li 대칭 셀도 조립하여 MACCOR 전지 분석 시스템을 사용하여 30분의 사이클로 0.5mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 정류식(galvanostatic) 장시간 사이클 테스트를 수행하였다.

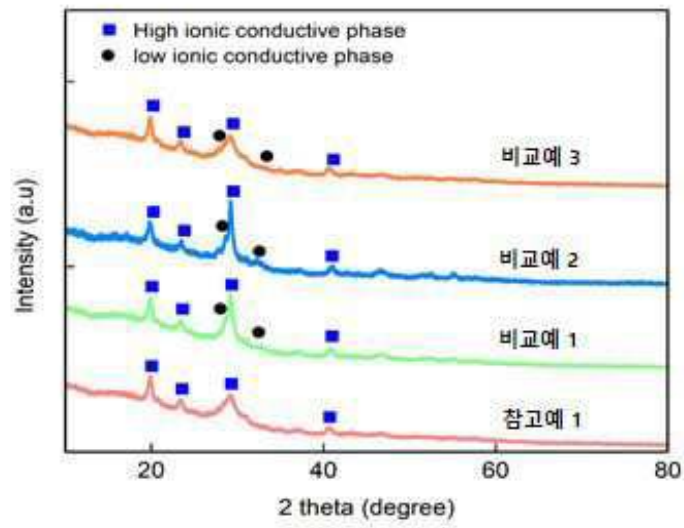
[0133] 충방전 분석을 위해 고체 전해질인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 와 super-P를 70:28:2의 중량비로 혼합하고 막자 사발로 분쇄하여 양극 복합체를 제조했다. 펠릿형 코인셀 제작을 위해 먼저 0.2g의 고체 전해질을 직경 16mm, 두께 ~1mm의 펠릿으로 압축하였다. 이어서 제조된 양극 복합체를 전해질의 한쪽면에 펴고 250 bar로 압착하였다. 마지막으로, 펠릿의 양면을 인듐 호일 또는 Li-In 합금으로 덮고 각각 집전체 및 음극으로 작용하였다.

[0134] 참고예 1 및 비교예 3에서 제조된 고체 전해질의 순환 전압 전류법 측정 결과를 도 9에 나타내었으며, 실시예 4 및 실시예 7 내지 실시예 9에서 제조된 고체 전해질의 순환 전압 전류법 측정 결과를 도 10에 나타내었다. 제조된 고체 전해질은 최대 5V까지 전기화학적으로 안정하였다. 리튬 용해 및 증착 피크를 제외하고는 산화 또는 환원 피크가 관찰되지 않았다.

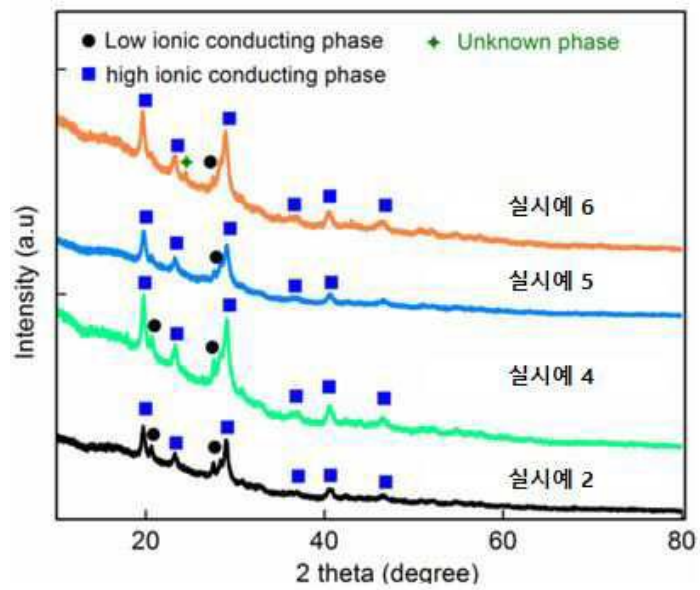
[0135] 또한, 참고예 1 및 비교예 3에서 제조된 고체 전해질의 시간-전압 그래프를 도 11에 나타내었으며, 실시예 4 및 실시예 7 내지 9에서 제조된 고체 전해질의 시간-전압 그래프를 도 12에 나타내었다. 실시예 4 및 실시예 8은 초기 사이클에서 작은 부반응이 관찰되었으나, 이후 100번의 충방전 사이클에서 리튬 금속에 대하여 안정적임을 확인할 수 있었다. 실시예 7 및 실시예 9에서 제조된 고체 전해질은 부반응없이 높은 안정성을 나타내었다.

도면

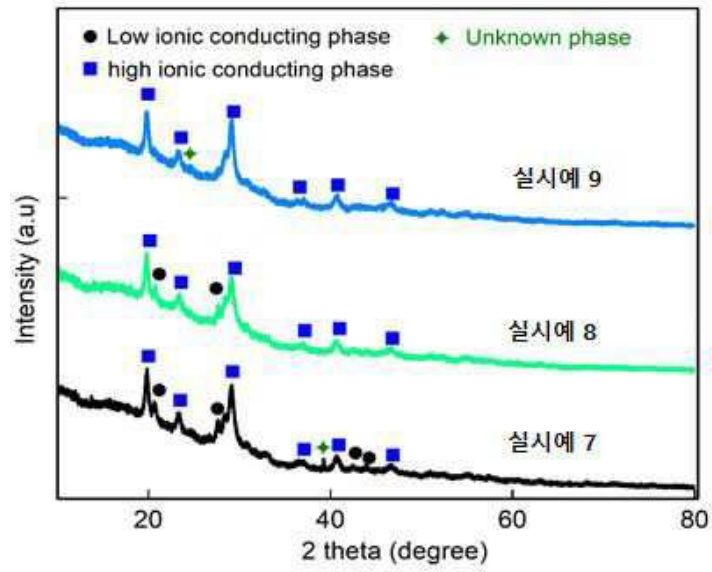
도면1



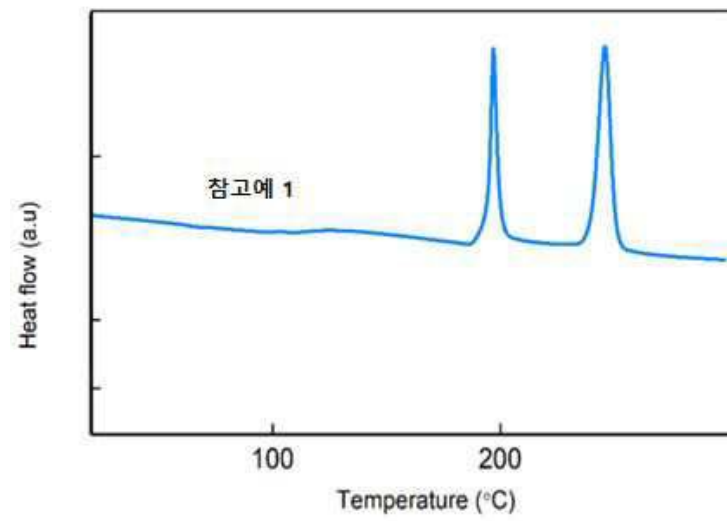
도면2



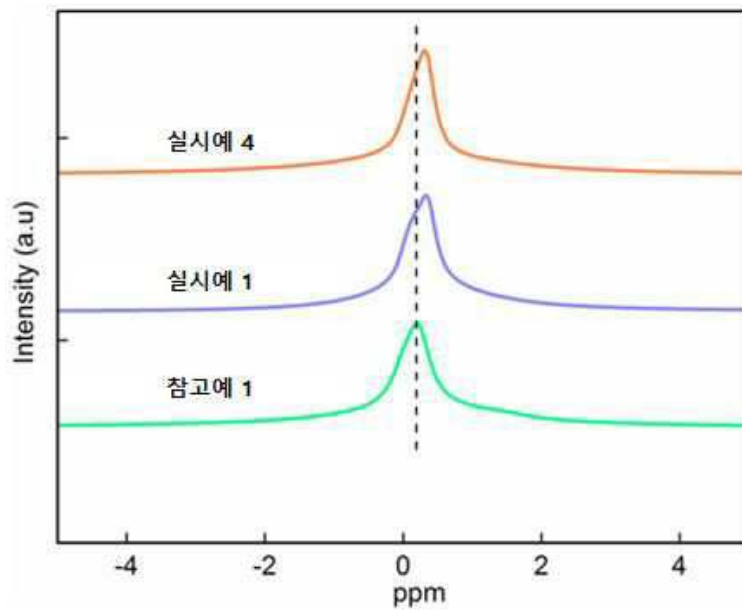
도면3



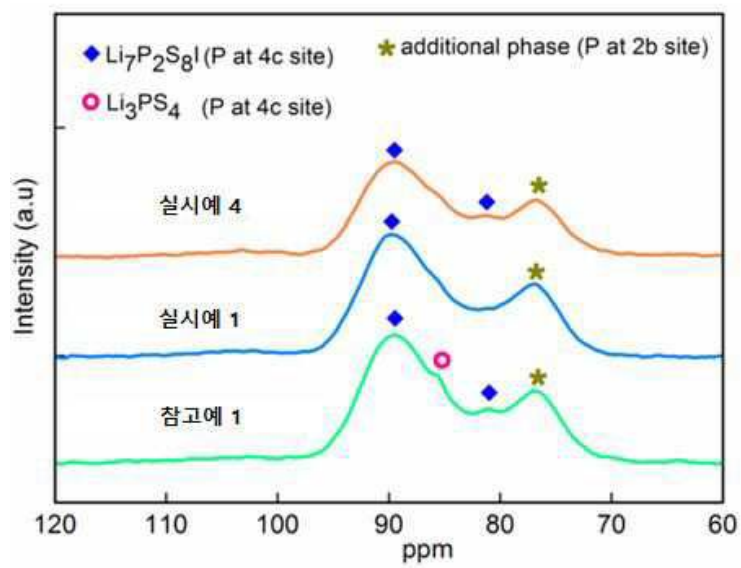
도면4



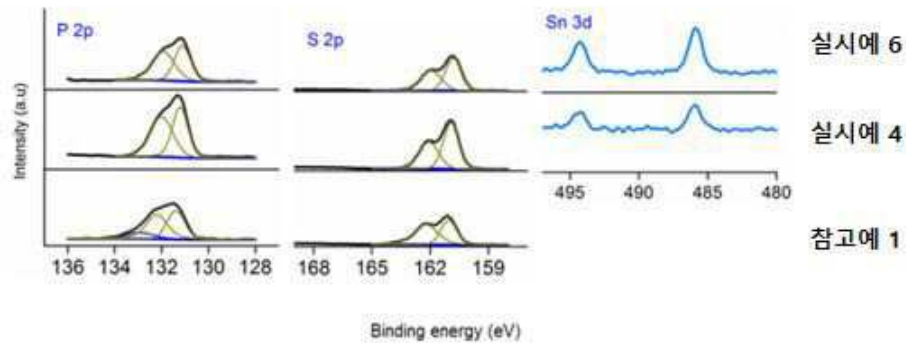
도면5



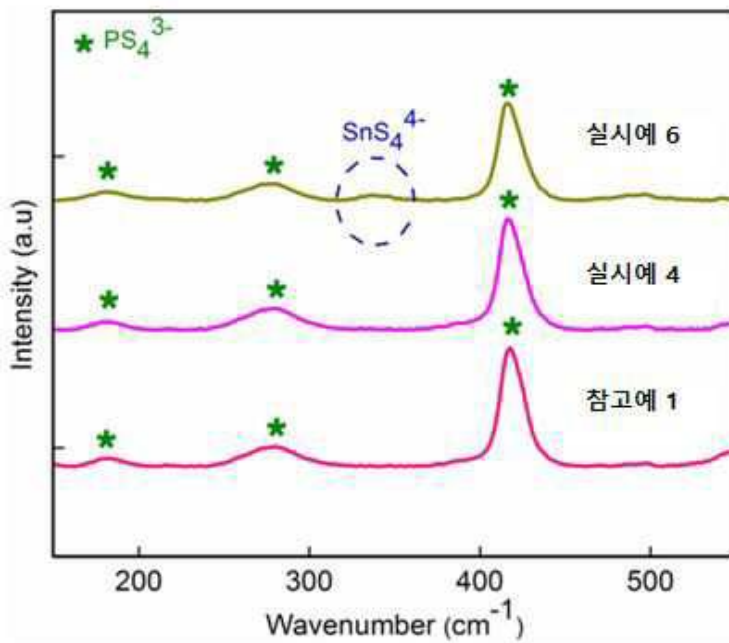
도면6



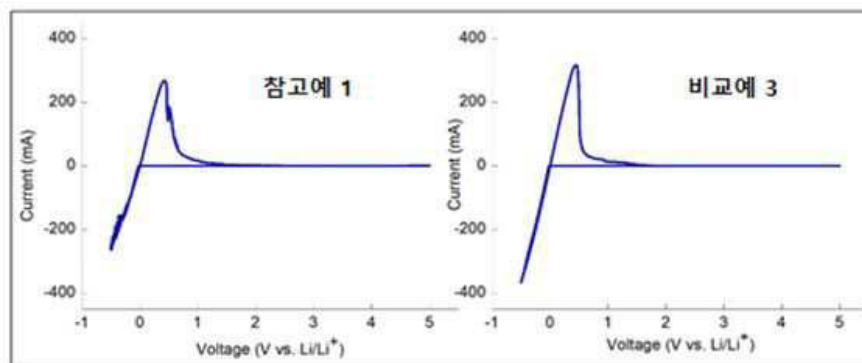
도면7



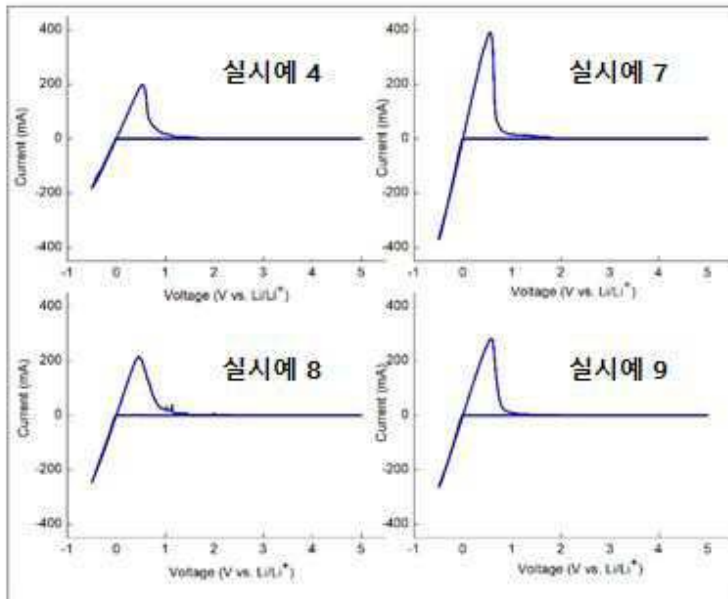
도면8



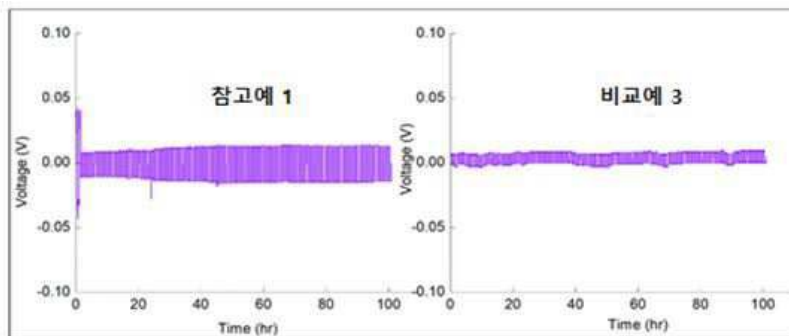
도면9



도면10



도면11



도면12

