



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0089560
(43) 공개일자 2023년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0173678
(22) 출원일자 2022년12월13일
심사청구일자 2022년12월13일
(30) 우선권주장
1020210177387 2021년12월13일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
김동완
서울시 서초구 서초중앙로24길 43, 102동 608호(
서초동, 유원서초아파트)
서승덕
대전광역시 유성구 엑스포로151번길 19, 도룡하우
스디 B동 813호
황석호
경기도 수원시 권선구 일월천로16번길 39, 105동
1501호(구운동 코오롱하늘채아파트)
(74) 대리인
최훈식

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함한 전극

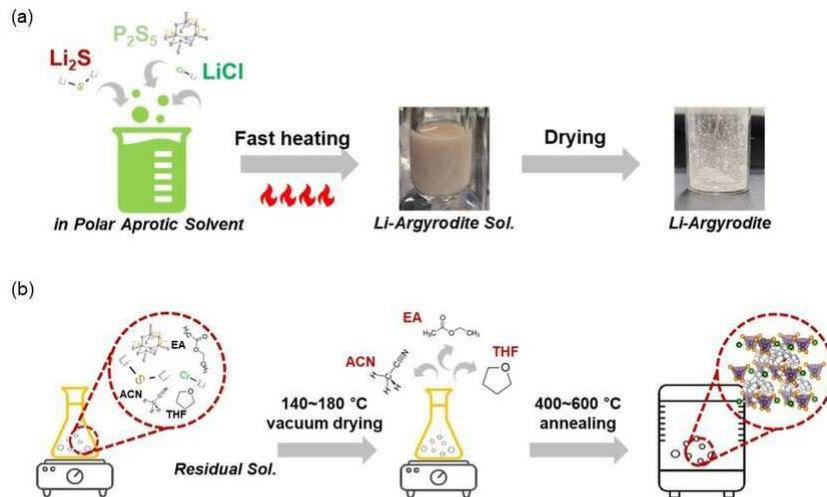
(57) 요약

본 발명은 용매열 합성법을 이용하여 짧은 시간에 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체전지용 전극을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711076433
과제번호	2018M3D1A1058744
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711153141
과제번호	2022R1A2C3003319
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형2)중견연구
연구과제명	이온/전류분포 동시제어 metallophilic 자가지지기반 반수지 금속 음극 개발 및 미

래형 금속 배터리 응용

기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2027.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345321141
과제번호	2020R1A6A1A03045059
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원(이공계분야)
연구과제명	미래건설환경융합연구소
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.06.01 ~ 2029.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하는 제1화합물, 하나 이상의 M 원소를 포함하는 제2화합물, 하나 이상의 칼코겐 원소를 포함하는 제3화합물 및 하나 이상의 할로겐 원소를 포함하는 제4화합물을 극성 용매에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계;

상기 반응 용액을 급속 승온시켜 전구체를 형성하는 단계;

상기 전구체를 건조시켜 잔여 용매를 제거하여 고상물질을 선별하는 단계;

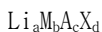
상기 고상물질을 불활성 가스와 함께 열처리하여 결정화시켜 아지로드ایت 결정 구조를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 M원소는 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고,

상기 아지로드ایت 결정은 식 1의 화학식을 만족하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법;

[식 1]



식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아지로드ایت 결정 구조는 CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2 θ 에서 2 $\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$, 17.5 $^\circ \pm 0.5^\circ$, 25 $^\circ \pm 0.5^\circ$, 29.5 $^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 30.9 $^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고,

상기 2 $\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 17.5 $^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는 극성 비양성자성이고,

상기 극성 용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸 펜타노에이트(ethyl pentanoate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 다이메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 메틸 프로필 케톤(methyl propyl ketone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 다이메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 다이클로로메테인(dichloromethane), N-메틸모르폴린(N-methylmorpholine), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 아세톤(acetone), 안하이드로스 하이드라진(anhydrous hydrazine), 피리딘(pyridine) 및 애니솔(anisole) 중 적어도 하나 이상을 포함하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전구체를 형성하는 단계에서 형성된 전구체는 식 2의 화합물이고, 열처리 이후에도 식 2의 화합물이 존재하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법;

[식 2]



여기에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고, A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전구체를 형성하는 단계에서,

시작 온도는 0℃ 내지 50℃이고,

20℃/분 내지 250℃/분의 속도로 승온되고,

최종 온도는 70℃ 내지 300℃인,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전구체를 형성하는 단계는 최종 온도에 도달한 후 1분 내지 12시간 동안 유지되는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열처리하여 아지로드ایت 결정 구조를 형성하는 단계에서 열처리하는,

시작 온도는 0℃ 내지 200℃이고,

2℃/분 내지 100℃/분의 속도로 승온되고,

최종 온도는 400℃ 내지 600℃에서 수행되는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 아지로드ایت 결정의 평균 입경은 0.5μm 내지 20μm인,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따라 제조된 황화물계 고체 전해질이고, 식 1의 화학식을 만족하는, 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질;

[식 1]



식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

전기 전도도는 10^{-10} S/cm 내지 10^{-2} S/cm 인,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질.

청구항 11

제9항에 있어서,

이온 전도도는 10^{-9} mS/cm 내지 20mS/cm 인,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질.

청구항 12

제9항에 있어서,

CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2θ 에서 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$, $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $25^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $30.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고,

상기 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 아지로다이트 결정 구조는 하기의 식 5이고,

상기 전구체와 및 열처리 이후 아지로다이트 결정 구조에서 X선 광전자 분광(XPS) 분석에서,

P 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S 결합을 의미하는 131.8 ± 0.5 (P 2p $_{3/2}$)와 132.7 ± 0.5 (P 2p $_{1/2}$) eV의 피크

및 S 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S-Li 결합을 의미하는 161.6 ± 0.5 (P 2p $_{3/2}$)와 162.5 ± 0.5 (P 2p $_{1/2}$) eV 피크를 포함하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질;

[식 5]



식 5에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 14

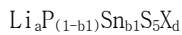
제9항에 있어서,

상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 6이고,

상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질;

[식 6]



식 6에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.1 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 15

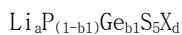
제9항에 있어서,

상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 7이고,

상기 b1가 증가할수록 이온전도도가 증가하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질;

[식 7]



식 7에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.1 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

청구항 16

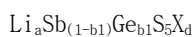
제9항에 있어서,

상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 8이고,

상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는,

리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질;

[식 8]



식 8에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법, 상기 방법에 의하여 제조된 고체 전해질 및 상기 고체 전해질이 포함된 전고체전지용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용매열 합성법을 이용한 황화물계 고체 전해질의 제조 방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 고체 전해질과 그 고체전해질의 이용에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬이차전지는 휴대폰, 노트북 등의 소형 기기에 적용되어 왔으나, 최근에는 에너지 저장장치 및 전기자동차와 같은 중대형 기기로 확장되고 있는 추세이다. 리튬이차전지는 리튬염이 첨가된 유기 액체 전해질을 이용하므로 전해질의 누액뿐만 아니라 이에 따른 발화 및 폭발의 잠재적인 위험성을 안고 있다.

[0004] 최근에는 이러한 리튬이차전지가 가진 한계들을 극복하고, 전지의 안정성 향상을 위해 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 전고체 전지에 대한 연구가 진행되고 있다. 전고체 전지는 고체 전해질을 이용함으로써 화재 및 폭발의 위험성이 없고, 높은 에너지 밀도를 가져 리튬이차전지와 마찬가지로 전기 자동차 및 전력저장시스템과 같은 중대형 기기에 사용될 수 있다.

[0005] 고체 전해질은 산화물계와 황화물계로 나뉜다. 특히 황화물계 고체 전해질은 산화물계 고체전해질과 비교하여 우수한 리튬 이온 전도도를 가지며, 넓은 전압 범위에서 안정적인 장점이 있다. 황화물계 고체전해질은 일반적으로 용융법 또는 고상법으로 제조된다. 특히 고상법의 경우 밀링 용기 내에 출발 원료 및 볼을 넣어 분쇄한 후 고에너지를 제공하여 열처리하는 공정으로 이루어진다. 그러나 상기와 같은 방법은 높은 에너지를 필요로 하기 때문에 많은 시간과 에너지를 필요로 한다. 또한 저온의 액체상 공정이 보고된 바 있으나 합성 시간이 길어져 생산성이 감소하고 순도 또한 저하되는 결과를 보였다.

[0006] 따라서 단시간에 적은 에너지 만으로도 고순도의 고체 전해질을 합성할 수 있는 신규한 합성 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0975898호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 용매열 합성법을 이용하여 저온에서 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 황화물계 고체 전해질을 제공하기 위함이다.

[0011] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체전지용 전극을 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 리튬을 포함하는 제1화합물, 하나 이상의 M 원소를 포함하는 제2화합물, 하나 이상의 칼코겐 원소를 포함하는 제3화합물 및 하나 이상의 할로겐 원소를 포함하는 제4화합물을 극성 용매에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계;

[0014] 상기 반응 용액을 급속 승온시켜 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조시켜 잔여 용매를 제거하여 고상 물질을 선별하는 단계; 상기 고상물질을 불활성 가스와 함께 열처리하여 결정화시켜 아지로다이트 결정 구조를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 M원소는 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고, 상기 아지로다이트 결정은 식 1의 화학식을 만족하는, 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 포함할 수 있다.

- [0015] [식 1]
- [0016] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{A}_c\text{X}_d$
- [0017] 식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2θ 에서 $2\theta = 15^\circ \pm 0.5^\circ$, $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $25^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $30.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고, 상기 $2\theta = 15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예는, 상기 극성 용매는 극성 비양성자성이고, 상기 극성 용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸 펜타노에이트(ethyl pentanoate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 다이메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 메틸 프로필 케톤(methyl propyl ketone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 다이메틸 설펝사이드(dimethyl sulfoxide), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 다이클로로메테인(dichloromethane), N-메틸모르폴린(N-methylmorpholine), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 아세톤(acetone), 안하이드로스 하이드라진(anhydrous hydrazine), 피리딘(pyridine) 및 애니솔(anisole) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예는, 상기 전구체를 형성하는 단계에서 형성된 전구체는 식 2의 화합물이고, 열처리 이후에도 식 2의 화합물이 존재하는 것일 수 있다.
- [0021] [식 2]
- [0022] MA_4^{3-}
- [0023] 여기에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고, A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예는, 상기 전구체를 형성하는 단계에서, 시작 온도는 0°C 내지 50°C 이고, $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지 $250^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온되고, 최종 온도는 70°C 내지 300°C 인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예는, 상기 전구체를 형성하는 단계는 최종 온도에 도달한 후 1분 내지 12시간 동안 유지되는 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예는, 상기 열처리하여 아지로드ایت 결정 구조를 형성하는 단계에서 열처리는, 시작 온도는 0°C 내지 200°C 이고, $2^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지 $100^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 승온되고, 최종 온도는 400°C 내지 600°C 에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정의 평균 입경은 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는, 상기의 특징 중 적어도 어느 하나를 가지는 황화물계 고체 전해질이고, 식 1의 화학식을 만족하는, 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0029] [식 1]
- [0030] $\text{Li}_a\text{M}_b\text{A}_c\text{X}_d$
- [0031] 식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예는, 전기 전도도는 $10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ 내지 $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 인 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예는, 이온 전도도는 $10^{-9}\text{mS}/\text{cm}$ 내지 $20\text{mS}/\text{cm}$ 인 것일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예는, CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2θ 에서 $2\theta = 15^\circ \pm 0.5^\circ$, $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $25^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $30.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고, 상기 $2\theta = 15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는 것일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 하기의 식 5이고, 상기 전구체와 및 열처리 이후 아지

로다이트 결정 구조에서 X선 광전자 분광(XPS) 분석에서, P 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S 결합을 의미하는 131.8 ± 0.5 (P $2p_{3/2}$)와 132.7 ± 0.5 (P $2p_{1/2}$) eV의 피크 및 S 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S-Li 결합을 의미하는 161.6 ± 0.5 (P $2p_{3/2}$)와 162.5 ± 0.5 (P $2p_{1/2}$) eV 피크를 포함하는 것일 수 있다.

- [0036] [식 5]
- [0037] $Li_aPS_5X_d$
- [0038] 식 5에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 6이고, 상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0040] [식 6]
- [0041] $Li_aP_{(1-b1)}Sn_{b1}S_5X_d$
- [0042] 식 6에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.1 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 7이고, 상기 b1가 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0044] [식 7]
- [0045] $Li_aP_{(1-b1)}Ge_{b1}S_5X_d$
- [0046] 식 7에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.1 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로다이트 결정 구조는 하기 식 8이고, 상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0048] [식 8]
- [0049] $Li_aSb_{(1-b1)}Ge_{b1}S_5X_d$
- [0050] 식 8에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0 \leq b1 \leq 1.0$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

발명의 효과

- [0052] 본 발명은 용매열 합성법을 이용하여 짧은 시간에 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명은 상기 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체전지용 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 황화물계 고체 전해질을 제조하는 방법을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 전구체를 분석한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 전구체와 종래의 저온 액상 합성법에 의해 제조된 전구체의 XRD 분석을 비교한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 전구체와 아지로다이트 결정의 특성을 분석한 것이다.
- 도 5 및 6는 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 전구체와 아지로다이트 결정의 원소별 분포와 저온합성에 의해 제조된 경우를 비교하여 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1-1에서 제조된 전구체와 아지로드ایت 결정의 특성을 분석한 것이다.

도 8 내지 11는 본 발명의 실시예 1-1에서 고체전해질의 전기화학적 특성을 분석하고, 저온합성으로 제조된 경우와 비교한 것이다.

도 12은 본 발명의 실시예 1-2 내지 1-4에서 전구체 형성 온도에 따라 전구체의 형성 여부를 확인한 것이다.

도 13은 본 발명의 실시예 1-4에서 제조된 전구체와 아지로드ایت 결정의 특성 및 고체전해질의 전기화학적 특성을 분석한 것이다.

도 14은 본 발명의 실시예 1-5에서 제조된 전구체와 아지로드ایت 결정의 특성을 및 고체전해질의 전기화학적 특성을 분석한 것이다.

도 15는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 전구체와 아지로드ایت 결정을 분석한 것이다.

도 16은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 고체전해질의 전기화학적 특성을 분석한 것이다.

도 17는 본 발명의 실시예 3-1 내지 3-3에서 제조된 전구체와 아지로드ایت 결정 및 고체전해질의 특성을 분석한 것이다.

도 18은 본 발명의 실시예 3-4에서 제조된 아지로드ایت 결정 및 고체전해질의 특성을 분석한 것이다.

도 19은 본 발명의 실시예 3-5 및 3-6에서 제조된 아지로드ایت 결정 및 고체전해질의 특성을 분석한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

[0058] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 이하의 설명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 성분, 반응 조건, 성분의 함량을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다

[0059] 또한, 본 발명에서 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30% 까지를 포함하는 모든 정수들 뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 황화물계 고체 전해질의 제조 과정을 나타낸 모식도이다. 도 1에서 (a)는 전구체를 형성하는 과정이며, (b)는 열처리(어닐링)를 거쳐 아지로드ایت 결정을 형성하여 고체 전해질을 제조하는 과정을 나타낸다.

[0063] 본 발명의 일측면에 따르면, 본 발명의 일 실시예는 리튬을 포함하는 제1화합물, 하나 이상의 M 원소를 포함하는 제2화합물, 하나 이상의 칼코겐 원소를 포함하는 제3화합물 및 하나 이상의 할로겐 원소를 포함하는 제4화합물을 극성 용매에 용해시켜 반응 용액을 제조하는 단계; 상기 반응 용액을 급속 승온시켜 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조시켜 잔여 용매를 제거하여 고상물질을 선별하는 단계; 상기 고상물질을 불활성 가스와 함께 열처리하여 결정화시켜 아지로드ایت 결정 구조를 형성하는 단계를 포함하고, 상기 M 원소는 P(인), Sn(주

석), Sb(안티몬), As(비소) 및 Ge(저마늄) 중 적어도 어느 하나인 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질의 제조 방법을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 제1화합물, 제2화합물, 제3화합물 및 제4화합물은 상기 극성 용매에서 교반하면서 용해될 수 있으며 용해시키는 시간은 1분 내지 30분 동안 수행될 수 있다. 상기 제2화합물, 제3화합물 및 제4화합물은 각각 하나 이상의 원소를 포함할 수 있으며, 제조하고자 하는 고체 전해질의 종류에 따라 비율이 다르게 포함될 수 있다.

[0065] 상기 황화물계 고체 전해질은 식 1의 화학식을 만족할 수 있다.

[식 1]

[0067] $Li_aM_bA_cX_d$

[0068] 식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.

[0069] 상기 제2화합물에 포함되는 M 원소는 P(인), Sn(주석), Sb(안티몬), As(비소) 및 Ge(저마늄) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 M 원소의 종류 및 비율을 조절하여 전지의 이온전도도, 전기전도도 및 전지의 특성이 변화될 수 있다.

[0070] 상기 제3화합물에 포함되는 칼코겐 원소는 S(황), Se(셀레늄) 및 Te(텔루륨) 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 양이온 형성 원소의 종류 및 비율을 조절하여 전지의 이온전도도, 전기전도도 및 전지의 특성이 변화될 수 있다.

[0071] 상기 제4화합물에 포함되는 할로젠 원소는 Cl(염소), Br(브롬) 및 I(요오드) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0072] 상기 극성 용매는 극성 비양성자성 용매일 수 있다. 상기 극성 용매는 예를 들어 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸 펜타노에이트(ethyl pentanoate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 다이메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 메틸 프로필 케톤(methyl propyl ketone), N-메틸포름아마이드(N-methylformamide), 다이메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 다이클로로메테인(dichloromethane), N-메틸모르폴린(N-methylmorpholine), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane), 아세톤(acetone), 안하이드로스 하이드라진(anhydrous hydrazine), 피리딘(pyridine) 및 애니솔(anisole) 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0073] 상기 아지로드ایت 결정 구조는 CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2θ 에서 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$, $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $25^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $30.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고, 상기 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는 것일 수 있다. 따라서 상기 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 상기 전구체의 고상물질을 열처리하여 아지로드ایت 결정 구조로 성장하는 과정에서 새롭게 생성되는 피크일 수 있다. 이에 의하여 상기 전구체로부터 상기 아지로드ایت 결정이 성장된 것을 확인할 수 있다.

[0075] 상기 전구체를 형성하는 단계에서 형성된 전구체는 식 2의 화합물이고, 열처리 이후에도 식 2의 화합물이 존재하는 것일 수 있다.

[식 2]

[0077] MA_4^{3-}

[0078] 식 2에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고, A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0079] 상기 제2화합물은 M 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 제2화합물은 식 3으로 표현될 수 있고, 예를 들어 P_2S_5 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 , GeS_2 , GeS , SnS_2 , As_2S_5 , As_2S_3 , P_2Se_5 , P_2Se_3 , P_2Te_5 및 P_2Te_3 중 적어도 어느 하나일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 제2화합물의 종류에 따라 화학양론비를 맞추기 위하여 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나를 추가할 수 있다.

[0080] [식 3]

- [0081] M_xA_y
- [0082] 식 3에서 $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 5$ 일 수 있다. 식 3에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나이고, A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0083] 상기 제3화합물은 칼코겐 원소를 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 제3화합물은 황(S), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te) 또는 식 4로 표현될 수 있고, 예를 들어 Li_2S , Li_2Se , Li_2Te 중 적어도 어느 하나일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 제3화합물의 종류에 따라 화학양론비를 맞추기 위하여 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나를 추가할 수 있다.
- [0084] [식 4]
- [0085] Li_2A
- [0086] 식 4에서 A는 S, Se, 및 Te 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0087] 상기 제4화합물은 예를 들어 브롬화리튬(LiBr), 염화리튬(LiCl) 및 요오드화리튬(LiI) 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0088] 상기 반응 용액은 급속 승온시켜 아지로드ایت 결정의 전구체를 형성할 수 있다. 상기 반응 용액을 급속 승온시켜 아지로드ایت 결정의 전구체를 형성하는 것은 예를 들어 용매열 합성법에 의한 합성일 수 있다. 상기 급속 승온 과정은 마이크로파 반응기, 컨벡션 오븐 등 상기 반응 용액을 급속 승온시킬 수 있는 장치를 제한 없이 사용하여 수행할 수 있다. 또한 상기 급속 승온 과정은 반응기를 밀폐시켜 공기 및 수분과의 접촉이 없는 상태에서 수행할 수 있다.
- [0089] 상기 전구체를 형성하는 단계는 0 내지 50℃를 시작 온도로 하여 급속 승온하는 것일 수 있다.
- [0090] 상기 급속 승온은 예를 들어 20℃/분 내지 250℃/분의 속도로 승온되는 것일 수 있다. 또한 상기 급속 승온은 예를 들어 20℃/분 내지 200℃/분의 속도로 승온되는 것일 수 있다. 또한 상기 급속 승온은 예를 들어 100℃/분 내지 200℃/분의 속도로 승온되는 것일 수 있다.
- [0091] 상기 급속 승온 후 최종 온도는 예를 들어 70℃ 내지 300℃인 것일 수 있다. 또한 상기 급속 승온 후 최종 온도는 예를 들어 100℃ 내지 200℃인 것일 수 있다. 또한 상기 급속 승온 후 최종 온도는 예를 들어 150℃ 내지 250℃인 것일 수 있다.
- [0092] 상기 전구체를 형성하는 단계에서 최종 온도에 도달한 후 상기 최종 온도를 예를 들어 1분 내지 12시간 동안 유지하는 것일 수 있다. 또한 상기 최종 온도는 예를 들어 10분 내지 3시간 동안 유지되는 것일 수 있다.
- [0093] 상기 시작 온도, 급속 승온 온도, 최종 온도 및 상기 최종 온도를 유지하는 시간을 적절하게 수행함으로써 전구체가 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0094] 상기 열처리하여 아지로드ایت 결정 구조를 형성하는 단계에서 열처리는, 0 내지 200℃에서 시작되는 것일 수 있다. 상기 열처리는 예를 들어 2℃/분 내지 100℃/분의 속도로 승온되는 것일 수 있다. 또한 상기 열처리의 최종 온도는 400℃ 내지 600℃에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0095] 상기와 같은 열처리 조건에 의하여 아지로드ایت 결정이 안정적으로 형성되고 고체전해질로서 유리한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0096] 상기 아지로드ایت 결정의 평균 입경은 0.5 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.
- [0098] 상기 리튬이온배터리용 황화물계 고체 전해질의 제조방법에 의하여 제조된 고체 전해질은 식 1의 화학식을 만족하는, 리튬이차전지용 황화물계 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0099] [식 1]
- [0100] $Li_aM_bA_cX_d$
- [0101] 식 1에서 $5 \leq a \leq 7.5$ 이고, $0.5 \leq b \leq 1.5$ 이고, $4 \leq c \leq 6$, $0.5 \leq d \leq 2$ 다. 식 1에서 M은 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나일 수 있다. A는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나이고, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나일

수 있다.

- [0102] 상기 M 원소는 P, Sn, Sb, As 및 Ge 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 양이온 형성 원소의 종류 및 비율을 조절하여 전지의 이온전도도, 전기전도도 및 전지의 특성이 변화될 수 있다.
- [0103] 상기 칼코겐 원소는 S, Se 및 Te 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 상기 양이온 형성 원소의 종류 및 비율을 조절하여 전지의 이온전도도, 전기전도도 및 전지의 특성이 변화될 수 있다.
- [0104] 상기 할로겐 원소는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [0105] 상기 황화물계 고체 전해질의 전기전도도는 예를 들어 10^{-10} S/cm 내지 10^{-2} S/cm 인 것일 수 있다. 또한 상기 황화물계 고체 전해질의 전기 전도도는 예를 들어 10^{-7} S/cm 내지 10^{-3} S/cm 인 것일 수 있다.
- [0106] 상기 황화물계 고체 전해질의 이온전도도는 예를 들어 10^{-10} mS/cm 내지 20mS/cm 인 것일 수 있다. 또한 상기 황화물계 고체 전해질의 이온전도도는 예를 들어 10^{-3} mS/cm 내지 15mS/cm인 것일 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 실시예는, CuK α 선을 이용한 XRD 스펙트럼에서 회절각 2θ 에서 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$, $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $25^\circ \pm 0.5^\circ$, $29.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $30.9^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 가지고, 상기 $2\theta=15^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $17.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 의 피크는 열처리 이후 생성되는 것일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 하기의 식 5일 수 있고, 상기 전구체와 및 열처리 이후 아지로드ایت 결정 구조에서 X선 광전자 분광(XPS) 분석에서, P 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S 결합을 의미하는 131.8 ± 0.5 (P 2p $_{3/2}$)와 132.7 ± 0.5 (P 2p $_{1/2}$) eV의 피크 및 S 2p 스펙트럼에서 PS_4^{3-} 구조 내의 P-S-Li 결합을 의미하는 161.6 ± 0.5 (P 2p $_{3/2}$)와 162.5 ± 0.5 (P 2p $_{1/2}$) eV 피크를 포함하는 것일 수 있다.
- [0109] [식 5]
- [0110] $Li_aPS_5X_d$
- [0111] 식 5에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나이다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 하기 식 6일 수 있고, 상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0113] [식 6]
- [0114] $Li_aP_{(1-b1)}Sn_{b1}S_5X_d$
- [0115] 식 6에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한 식 8에서 b1은 $0.1 \leq b1 \leq 1.0$ 의 범위를 가질 수 있다. 또한 식 8에서 b1은 $0 \leq b1 \leq 0.2$ 의 범위를 가질 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 하기 식 7이고, 상기 b1이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0117] [식 7]
- [0118] $Li_aP_{(1-b1)}Ge_{b1}S_5X_d$
- [0119] 식 7에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한 식 7에서 b1은 $0.1 \leq b1 \leq 1.0$ 의 범위를 가질 수 있다. 또한 식 8에서 b1은 $0 \leq b1 \leq 0.2$ 의 범위를 가질 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 실시예는, 상기 아지로드ایت 결정 구조는 하기 식 8이고, 상기 b가 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것일 수 있다.
- [0121] [식 8]
- [0122] $Li_aSb_{(1-b1)}Ge_{b1}S_5X_d$
- [0123] 식 8에서 $5 \leq a \leq 7.5$, $0.5 \leq d \leq 2$, X는 Cl, Br 및 I 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 또한 식 8에서 b1은 $0 \leq b1$

≤1.0의 범위를 가질 수 있다. 또한 식 8에서 b1은 $0 \leq b1 \leq 0.2$ 의 범위를 가질 수 있다.

[0124] 상기 리튬이온전지용 황화물계 고체 전해질은 상기 식 1, 4 내지 8 이외에도 예를 들어 아래와 같은 화학식을 가질 수 있다.

[0125] 예를 들어 상기 리튬이온전지용 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}$, $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{SbS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Br}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{SbS}_{4.5}\text{Br}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.5}\text{SbS}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_6\text{PTe}_5\text{I}$, $\text{Li}_6\text{PTe}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{SbTe}_5\text{I}$ 의 화학식을 가질 수 있다.

[0126] 또한 예를 들어 상기 리튬이온전지용 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{S}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.2}\text{Cl}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Te}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Se}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Se}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Te}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{5.6}\text{P}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{P}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{P}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.0}\text{I}_{1.5}$ 의 화학식을 가질 수 있다.

[0127] 또한 예를 들어 상기 리튬이온전지용 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_{6.8}\text{P}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.2}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.3}\text{P}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.2}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{S}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Te}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Se}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Se}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Te}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{P}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{5.6}\text{P}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.0}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{6.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.3}\text{Sb}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{S}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Sb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{S}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_5\text{I}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{2.5}\text{Te}_{2.5}\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1}$, $\text{Li}_{6.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Se}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Sb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Se}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{6.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Te}_5\text{I}$, $\text{Li}_{6.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}_5\text{Br}$, $\text{Li}_{6.05}\text{Sb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{5.6}\text{Sb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{Sb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_{4.5}\text{I}_{1.5}$, $\text{Li}_{5.7}\text{Sb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{S}_{2.5}\text{Se}_{2.0}\text{I}_{1.5}$ 의 화학식을 가질 수 있다.

[0129] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명의 권리 범위가 하기 실시예들에 의하여 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

1. 아지로다이트 전구체 합성

[0133] Li_2S , P_2S_5 및 LiX 파우더를 5:1:2의 몰비로 아세토나이트릴(ACN, acetonitrile)과 혼합하고, 25℃에서 약 1분 간 마그네틱 스테러를 이용하여 분산시켜 반응 용액을 제조하였다. LiX 는 할로젠 원소에 따라 LiCl 또는 LiI 를 이용하였다. 상기 반응 용액을 마이크로웨이브를 조사할 수 있는 반응기(최대 출력: ~850W, 최대 주파수: ~2455MHz)에 넣고 반응기 내부를 아르곤(Ar) 가스로 채운 후 마이크로웨이브를 조사하여 급속 승온시켰다. 상기 승온은 200℃/분의 속도로 수행하였고, 최종 온도에 도달한 후 일정 시간 동안 최종 온도를 유지하여 전구체가 잘 형성되도록 하였다. 이후 글로브박스 내로 옮긴 후 진공 건조시켰다. 이 후 상기 전구체의 잔여 용매를 제거하기 위하여 핫 플레이트와 평저 플라스크를 이용하여 140~180℃를 유지하며 한 번 더 진공 건조하였다.

2. 아지로다이트 결정화

[0135] 상기 아지로다이트 전구체를 Ar 가스가 채워진 석영관에 넣고 밀봉한 후, 전기로를 이용하여 약 550℃에서 5시간 동안 열처리(어닐링)를 수행하였다. 상기 열처리 결과 아지로다이트 구조의 결정을 형성하여 고체 전해질을 제조하였다.

3. 전고체전지용 제조

[0137] 제조된 아지로다이트 결정을 포함하는 고체 전해질을 전해질로 하여 전고체 전지용 양극을 제조하였다. 양극활

물질, 고체 전해질 및 도전제를 7:3:0.3의 중량비로 혼합하여 cold pressing하여 양극용(cathode) 펠릿을 제작하였다. 상기 양극활물질은 NCM622(Single-crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)을 사용하고, 상기 고체 전해질은 상기 2에서 제조된 고체 전해질을 사용하고, 상기 도전제는 Super P carbon black을 사용하였다. 음극용(anode) 전극은 리튬 파우더를 cold pressing하여 펠릿을 제작하였다.

[0138] 아지로드ایت 결정의 종류에 따른 실시예는 표 1에 나타났다.

표 1

	LiX 종류	전구체 합성 조건	아지로드ایت 결정의 화학식
실시예 1-1	LiCl	급속 승온 온도:200℃ 최종온도 유지시간:3시간	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
실시예 1-2	LiCl	급속 승온 온도:100℃ 최종온도 유지시간:10분	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
실시예 1-3	LiCl	급속 승온 온도:150℃ 최종온도 유지시간:10분	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
실시예 1-4	LiCl	급속 승온 온도:200℃ 최종온도 유지시간:10분	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
실시예 1-5	LiI	급속 승온 온도:200℃ 최종온도 유지시간:3시간	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$

[0141] [실시예 2]

[0142] 상기 실시예 1-1에서 극성 비양성자성 용매를 테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)으로 변경하고 나머지는 동일하게 하여 실시예 2를 제조하였다.

[0144] [실시예 3]

[0145] 상기 실시예 1-1의 아지로드ایت 결정에서 인(P), 황(S) 또는 염소(Cl) 자리의 원소들을 치환하여 다양한 조합을 가지는 아지로드ایت 결정을 제조하고 표 2에 나타났다.

[0146] 아지로드ایت 전구체를 합성하는 단계에서 각 화합물들의 비율 및 양을 다르게 하여 첨가하였다. 실시예 3에서 열처리 조건을 450℃로 5시간 동안 진행하였고 나머지는 실시예 1-1과 동일하게 하여 제조하였다.

표 2

	리튬함량 (wt %)	제1 M 원소 함량 (wt %)	제2 M 원소 함량 (wt %)	칼코겐 원소 함량 (wt %)	할로젠 원소 함량 (wt %)	화학식
실시예3-1	11.5	3.2	7.5	43.4	34.4	$\text{Li}_{6.1}\text{Sn}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{S}_5\text{I}$
실시예3-2	11.4	6.3	6.5	42.3	33.5	$\text{Li}_{6.2}\text{Sn}_{0.2}\text{P}_{0.8}\text{S}_5\text{I}$
실시예3-3	11.3	9.2	5.6	41.3	32.7	$\text{Li}_{6.3}\text{Sn}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_5\text{I}$
실시예3-4	11.7	9.5	4.0	41.7	33.0	$\text{Li}_{6.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{I}$
실시예3-5	11.2	x	11.5	43.1	34.1	$\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{I}$
실시예3-6	11.3	1.9	10.3	42.7	33.8	$\text{Li}_{6.1}\text{Ge}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}\text{S}_5\text{I}$

[0148] 상기 실시예에서 제조된 아지로드ایت 전구체, 아지로드ایت 결정 및 이를 포함하는 고체 전해질 및 전고체전지에 대한 특성을 분석하였다.

[0150] [실험예 1]

[0151] 실시예 1에 제조된 고체 전해질 및 전고체 전지에 대한 특성을 분석하였다.

[0152] 1. 실시예 1-1

- [0153] 도 2는 전구체의 주사전자현미경(SEM) 및 X-선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 것이다. 도 2(a)는 전구체의 SEM 이미지이고, 전구체 덩어리들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 2(b)는 전구체의 XRD 분석 결과로 전구체 합성 직후와 건조 후에는 피크의 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0154] 도 3은 종래 기술인 저온 액상 합성법에 의하여 합성된 아지로드ایت 전구체(아래)와 본 발명의 실시예(위)에 의해 합성된 전구체의 XRD 피크를 비교한 것이다. 본 발명에 의한 경우에는 2θ 에서 14.9, 17.14, 19.26, 22.92, 30.27, 31.56 및 38.4 피크가 발견되어 저온 액상 합성법에 의한 경우와 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 차이로 인해 본 실시예는 할로젠 이온과 칼코젠 이온의 사이트 디스오더(site disorder)가 증가하여 이온 전도도를 향상된다. 또한 전구체와 용매의 공결정(co-crystallization) 형성이 감소하여 원치 않는 부산물로 인해 의도하지 않은 이온전도도 저하 및 전기전도도 증가 현상이 방지된다.
- [0155] 도 4는 열처리 후 형성된 아지로드ایت 결정을 분석한 결과이다. 도 4(a)는 전구체를 열처리하여 형성된 아지로드ایت 결정의 SEM 이미지이고, 도 2의 SEM 이미지와 비교하여 결정의 크기가 성장한 것을 확인할 수 있다. 도 4(b), (c)는 열처리 전과 후의 XRD 피크를 비교한 것이다. 합성 직후의 피크와 건조 후의 피크는 전구체 단계에서의 피크로 거의 동일한 것을 확인할 수 있지만, 어닐링(열처리) 이후에는 결정화가 더 진행되어 피크의 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 상기 어닐링 이후에, 2θ 에서 14.3, 19.2, 27, 28.9의 피크가 나타나 아지로드ایت 구조가 안정적으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 4(d)는 아지로드ایت 결정의 라만 분석 결과이며, 419cm^{-1} 부근의 강한 피크로 아지로드ایت 구조 내의 테트라헤드라(tetrahedra) 구조의 PS_4^{3-} 의 존재를 확인할 수 있다.
- [0156] 도 5는 전구체(위)와 열처리 후 아지로드ایت 결정(아래)에서 각 원소들의 분포를 확인하기 위한 이미지이다. 전구체의 이미지는 원소들이 고르게 분포되어 반응에 참여하지 못한 채로 따로 있는 시작물질은 따로 보이지 않았다. 열처리하여 아지로드ایت 결정이 형성된 이후에도 원입자들이 균일하고 원소들이 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 6은 저온합성 방법으로 전구체(위) 및 아지로드ایت 결정(아래)을 제조하고 각 원소들의 분포를 확인한 이미지이다. 이 경우 도 5와는 달리 전구체에서 반응에 참여하지 못한 시작 물질(LiCl)이 보이는 것이 확인되었고, 열처리 이후에도 아지로드ایت 결정의 입자 크기가 크고 균일하지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0158] 도 7은 아지로드ایت 결정을 형성하는 과정에서 각 단계별로 라만 분광(Raman spectroscopy) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 측정한 것이다. 도 7(a)에서 합성직후(즉 전구체 형성 후)에 아지로드ایت 결정의 모체가 되는 PS_4^{3-} 구조의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있고, 이 피크가 전구체를 건조한 후와 열처리한 후에도 유지되는 것을 확인할 수 있다. 도 7(b)는 P 2p에서의 XPS 결과이고, 합성직후(즉 전구체 형성 후) 131.8 (P 2p_{3/2})와 132.7 (P 2p_{1/2})eV에서 피크가 관찰되었고, 이 피크가 건조 후와 열처리 후에도 유지되었다. 이 피크는 PS_4^{3-} 구조 안에 있는 P-S bond를 의미하며 라만 분광 결과를 뒷받침한다. 도 7(b)에서 133.1 및 134eV에서 발견되는 피크들은 산화된 인 종(P_2SX)들에 의한 것들이다. 또한 도 7(c)는 S 2p에서의 XPS 결과이고, 합성직후 161.6(P 2p_{3/2})와 162.5(P 2p_{1/2})eV에서 피크가 관찰되었고, 이 피크가 건조 후와 열처리 후에도 유지되었다. 이는 P-S-Li bond를 의미한다. 도 7(c)에서 163.4와 164.5eV에서 발견되는 피크들은 산화된 황 종($\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ 에 서 P-S-S-P의 결합)들에 의한 것들이다. 도 7(d)는 PS_4^{3-} 구조가 형성되는데 걸리는 시간을 측정한 In-situ Raman 분석 결과로, 200℃로 승온 후 약 1분여 만에 PS_4^{3-} 구조가 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0159] 도 8은 아지로드ایت 결정을 형성하는 과정에서 각 단계의 상태를 고체 핵자기 공명(Solid-state NMR)을 측정한 것이다. 도 8(a)는 ^7Li MAS NMR을 측정한 결과이고, 합성직후(즉 전구체 형성 후) 약 2.5, 1.7, 1.08, -0.35, 및 -0.99 ppm에서 피크가 나타났고, 이 중 1.08 및 -0.35 ppm에서 나타나는 피크는 Cl 이온(할로젠 이온)이 전구체 결정구조안에 포함되어 있음을 의미한다. 또한 열처리 후에는 약 1.53 ppm에서 피크가 발견되었고, 이는 아지로드ایت 결정이 형성되었음을 의미한다. 도 8(b)는 ^{31}P MAS NMR을 측정한 결과이고, 합성 직후(즉 전구체 형성 후) 약 86.6 ppm의 피크가 나타나 PS_4^{3-} 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한 열처리 이후 약 85.1, 83.6, 및 81.6 ppm에서 나타나는 피크는 $\text{PS}_3\text{Cl}^{2-}$, $\text{PS}_2\text{Cl}^{21-}$, 그리고 PSCl^3 에 해당하는 구조가 형성된 것을 의미한다.

다. 이런 피크는 열처리 이후에 S^{2-}/Cl^{-} 이온이 치환되어 있는 것을 의미한다. 또한 도 8(c)는 ^{35}Cl MAS NMR을 측정한 결과이고, 약 9.5ppm 및 -58.8ppm 주변에서 피크가 발견되는 것을 확인할 수 있고, 이는 S^{2-}/Cl^{-} 이온이 치환된 것을 의미한다. 도 9는 도 8과 비교하여 저온 합성으로 경우와의 차이를 보여주는 그래프이다. 도 9(a) 및 (b)의 전구체에 대한 피크에서 PS_4^{3-} 구조가 잘 형성되지 않고 열처리 이후에도 S^{2-}/Cl^{-} 이온의 치환이 적게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 9(b)에서 피크가 업필드(up-field)로 쉬프트되고, 도 9(c)에서 ~58.8ppm에서 피크의 강도가 작게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 종합적으로 짧은 합성 시간에도 불구하고 저온합성으로 합성된 경우에 비하여 음이온 치환이 잘 이루어져 아지로드ایت 구조가 잘 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0160] 도 10 및 11는 제조된 고체 전해질을 이용하여 전지를 제조하고 그 특성을 분석한 결과이다.

[0161] 도 10(a)에서 이온 전도도가 2.2mS/cm으로 나타나고, 도 10(b)에서 전기 전도도가 1.2×10^{-7} S/cm으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 도 10(c)는 온도에 따른 이온전도도를 측정하고, 아레니우스 방정식(Arrhenius Plot)을 이용하여 활성화 에너지를 계산한 것이다. 온도가 높아질수록 이온전도도가 좋아지고, 활성화 에너지는 0.26eV로 계산되었다.

[0162] 도 11는 전지의 갈바노스태틱 충/방전 곡선(Galvanostatic charge/discharge) 곡선을 나타낸 것이다. 도 11(a), (b)에서 전지가 0.1, 0.2, 0.3, 및 0.5 C (1C = 180 mAh/g)에서 각각 177.2, 165.2, 154.3, 및 137.2 mAh/g의 용량을 가지는 것으로 나타났다. 또한 도 11(c)에서 대칭셀(symetric cell) 분석을 한 결과 2000시간 이상 장시간에도 리튬 금속과의 계면 안정성을 나타냈다.

[0163] 2. 실시예 1-2 내지 실시예 1-4

[0164] 실시예 1-1의 전구체 형성 단계에서 최종 온도 및 유지 시간을 조절하여 전구체 형성 여부를 관찰하였고, 도 12 및 13에 결과를 나타냈다.

[0165] 도 12은 최종 온도를 다르게 설정하고, 최종 온도 도달 후 10분 동안 유지한 후 전구체가 합성되었는지 여부를 라만 분광으로 확인한 것이다. 428.5 cm^{-1} 에서의 피크는 PS_4^{3-} 와 아세토나이트릴 분자가 결합된 상태를 나타내는 피크이고 $\sim 418\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 PS_4^{3-} 의 형성만을 의미하는 피크이다. 따라서, 온도가 올라감에 따라 독립된 PS_4^{3-} 구조가 형성됨이 확인할 수 있다.

[0166] 도 13은 최고 온도를 200℃로 설정하고 10분간 유지한 후 형성된 전구체 및 이를 열처리한 아지로드ایت 결정에 대한 분석 결과이다. 도 13(a)는 전구체의 XRD를 나타내고 도 13(b)는 이를 열처리한 아지로드ایت 결정의 XRD를 나타내는데, 최고 온도로 10분동안 유지된 경우에도 전구체에서도 PS_4^{3-} 의 구조가 형성되고 이를 열처리하여 아지로드ایت 결정이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 13(c)는 이 아지로드ایت 결정이 1.69 mS/cm의 이온 전도도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 도 13(d)는 이 아지로드ایت 결정이 2.4×10^{-9} mS/cm의 전기전도도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 실시예 1-1보다 최고 온도가 유지된 시간이 적지만 실시예 1-1과 전도 특성면에서 유의미하게 큰 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0167] 3. 실시예 1-5

[0168] 도 14는 할로젠 원소로서 요오드(I)를 이용하여 아지로드ایت 결정을 합성하고 이에 대한 특성을 나타낸 것이다.

[0169] 도 14(a), (b)는 아지로드ایت 결정의 XRD 및 라만 분광 그래프이고, 실시예 1-1에서의 결과와 유사한 피크를 보여 아지로드ایت 결정이 형성된 것을 나타낸다. 도 14(c)는 아지로드ایت 결정의 이온전도도가 0.0016 mS/cm으로 나타나는 것을 확인할 수 있고, 도 14(d)는 아지로드ایت 결정의 전기전도도가 3.98×10^{-9} S/cm으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0170] 따라서 요오드(I)를 이용한 경우에도 아지로드ایت 결정이 성공적으로 합성되는 것을 확인할 수 있다.

[0171] **[실험예 2]**

[0172] 실시예 2에서 합성된 아지로드ایت 결정 및 제조된 전지를 분석하여 도 15 및 16에 도시하였다.

[0173] 도 15(a), (b)는 테트라하이드로퓨란(THF) 용매를 사용하여 합성한 아지로드ایت 결정의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 아세트나이트릴을 용매로 사용한 경우와 마찬가지로 결정이 잘 형성된 것을 볼 수 있다.

[0174] 도 15(c)는 합성된 직후(즉 전구체, 아래)와 열처리한 이후(위)의 XRD 분석 결과이고, 열처리한 이후에는 전구체와는 다른 피크가 나타나 아지로드ایت 결정이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0175] 또한 도 16에서 THF를 용매로 이용하여 합성한 고체 전해질을 포함하는 전지의 이온 전도도가 2.6mS/cm으로 나타나고(도 16(a)), 전기 전도도가 5.5×10^{-6} S/cm으로 나타나는 것(도 16(b))을 확인할 수 있다.

[0176] **[실험예 3]**

[0177] 실시예 3에서 P, S 및 할로젠 원소의 자리를 다른 원소로 치환하여 제조한 고체 전해질의 특성을 분석하였다.

[0178] 1. 실시예 3-1 내지 실시예 3-3

[0179] 실시예 1-5에서 인(P) 자리의 일부가 주석(Sn)으로 치환된 아지로드ایت 결정 및 이를 이용한 전지를 제조하였고, 그에 대한 특성을 도 17에 도시하였다.

[0180] 도 17(a)는 각각의 실시예에 대한 XRD 결과이고, 주석의 치환 여부나 함량에 관계없이 동일한 피크가 나타나고, 아지로드ایت 결정이 안정적으로 형성되는 것을 보여준다. 다만 주석이 치환된 경우 도 17(b)에서 약 $2\theta=24.3$ 의 피크가 쉬프트되었다. 이와 같이 쉬프트되는 것은 Sn($1.40 \text{ \AA}$)이 P($1.10 \text{ \AA}$)보다 더 큰 이온 반경을 가지고 있기 때문에 전체적인 유닛셀(unit cell)의 부피가 커지기 때문이다. 또한 5가 양이온인 인(P) 대신의 4가의 양이온인 주석(Sn)이 치환됨으로써 생기는 공공(vacancy)을 리튬 이온(Li^+)이 추가적으로 채워주기 때문에 결정구조내의 리튬 이온의 양이 증가해 이온전도도가 증가한다. 도 17(c) 및 (d)는 각 실시예들의 이온 전도도 및 전기 전도도를 나타내고, 이를 표 3에 정리하였다. 주석이 치환되지 않은 경우에 비하여 이온전도도가 향상되었고, 특히 이온전도도가 주석의 치환 정도가 증가할수록 증가하는 양상을 보여줬다.

표 3

	이온전도도(mS/cm)	전기전도도(mS/cm)
실시예 1-5	0.0016	3.98×10^{-9}
실시예 3-1	0.03	6.7×10^{-7}
실시예 3-2	0.1	3.2×10^{-5}
실시예 3-3	0.18	8.0×10^{-6}

[0182] 2. 실시예 3-4도 18은 실시예 1-5에서 인(P) 자리의 일부가 저마늄(Ge)으로 치환된 아지로드ایت 결정 및 이를 이용한 전지의 특성을 나타낸 것이다.

[0183] 도 18(a)는 실시예 1-5와 XRD 결과를 비교한 것이고, 저마늄으로 치환된 경우에도 피크가 거의 유사하게 나타나는 것으로 보아 아지로드ایت 결정이 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 18(b) 및 도 18(c)는 전지의 이온전도도 및 전기전도도를 보여주고, 각각 3.18mS/cm 및 1.8×10^{-9} S/cm으로 나타났다. 저마늄이 치환된 경우에 이온전도도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0184] 3. 실시예 3-5 및 실시예 3-6

[0185] 도 19은 실시예 1-5에서 인(P) 자리가 안티몬(Sb)과 저마늄(Ge)으로 치환된 아지로드ایت 결정 및 이를 이용한 전지의 특성을 나타낸 것이다.

[0186] 도 19(a)는 XRD 피크이고 안티몬으로만 치환된 경우 및 안티몬과 저마늄이 함께 치환된 경우에 두 피크가 유사하게 나타났다. 도 19(b) 및 (c)는 전지의 이온전도도 및 전기전도도를 나타내는 그래프이고 결과를 표 4에 나타냈다. 두 경우 모두 저마늄이 치환된 경우에 이온전도도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

표 4

	이온전도도(mS/cm)	전기전도도(S/cm)
실시예 3-5	0.001	1.6×10^{-9}
실시예 3-6	0.03	1.4×10^{-9}

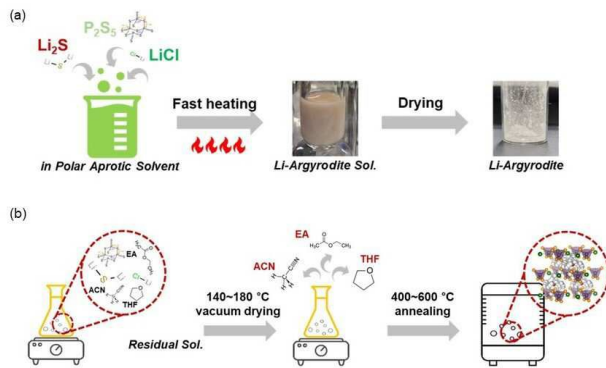
[0187]

[0188]

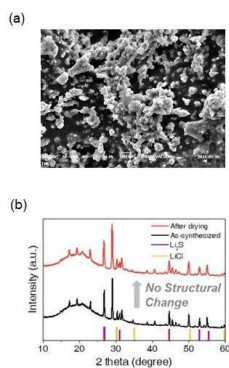
본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

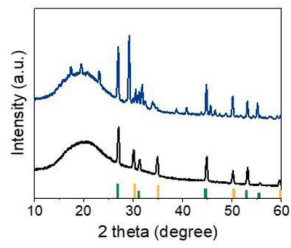
도면1



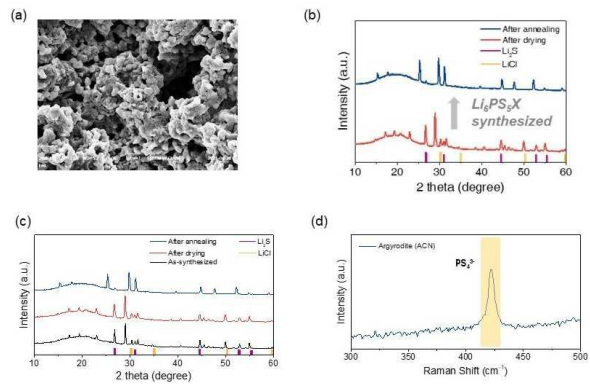
도면2



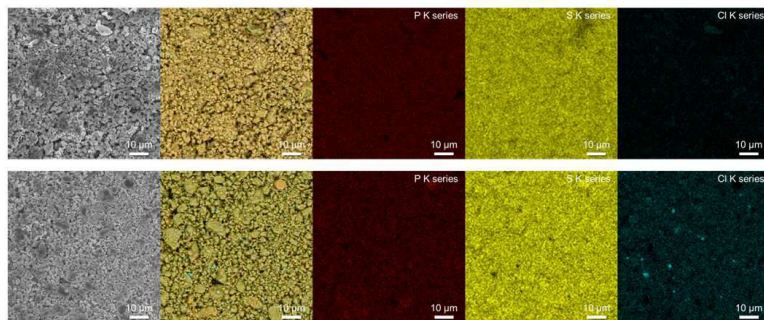
도면3



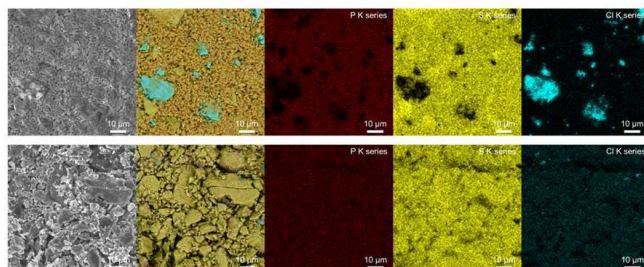
도면4



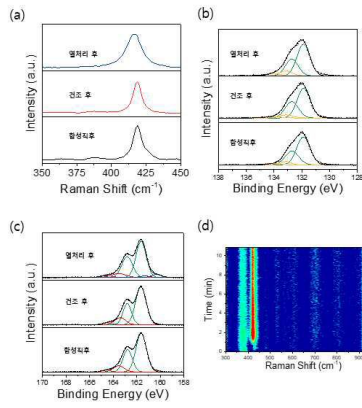
도면5



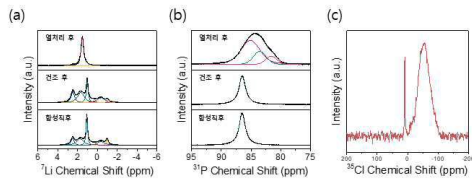
도면6



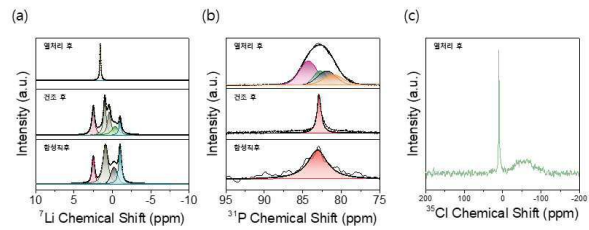
도면7



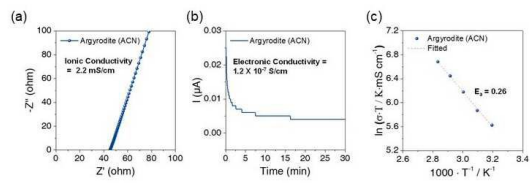
도면8



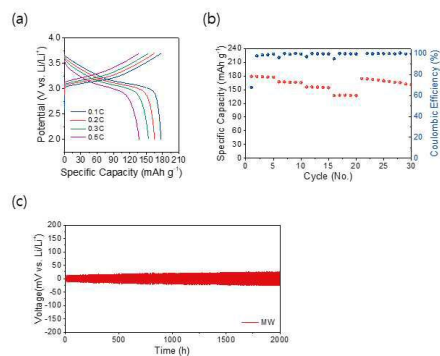
도면9



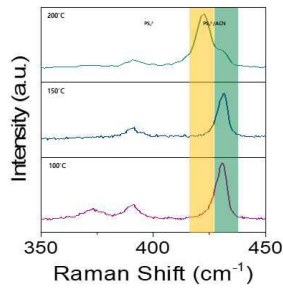
도면10



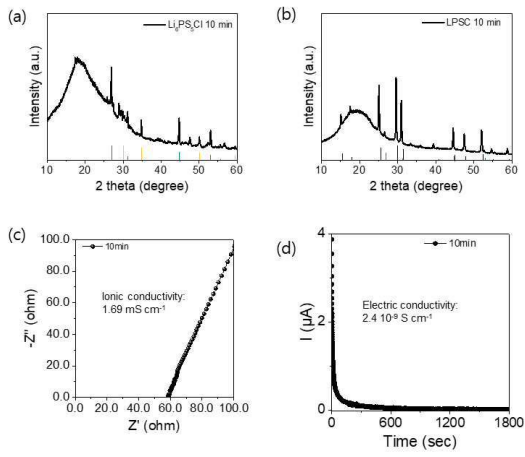
도면11



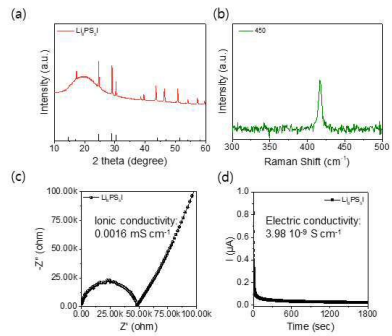
도면12



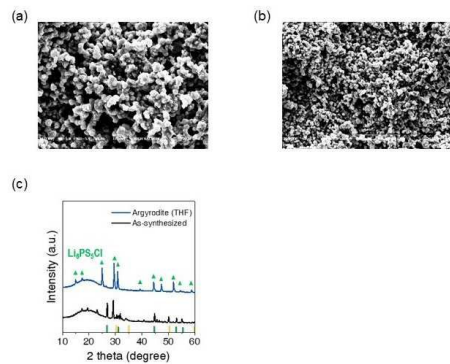
도면13



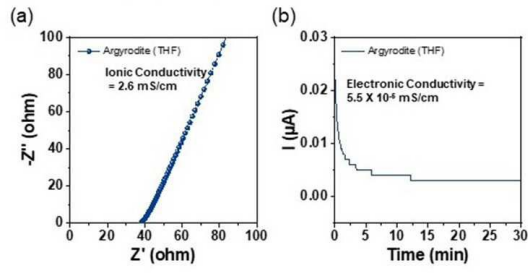
도면14



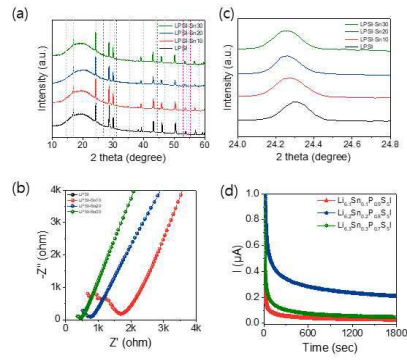
도면15



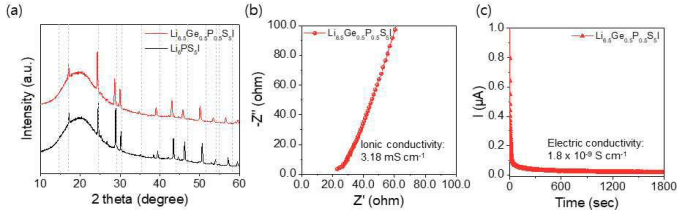
도면16



도면17



도면18



도면19

