



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0160069
(43) 공개일자 2023년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0059646
(22) 출원일자 2022년05월16일
심사청구일자 2022년05월16일

(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 대학로121번길 24 (무거동)
수브라마니안 유브라
울산광역시 남구 신북로5번길 7-1 (무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

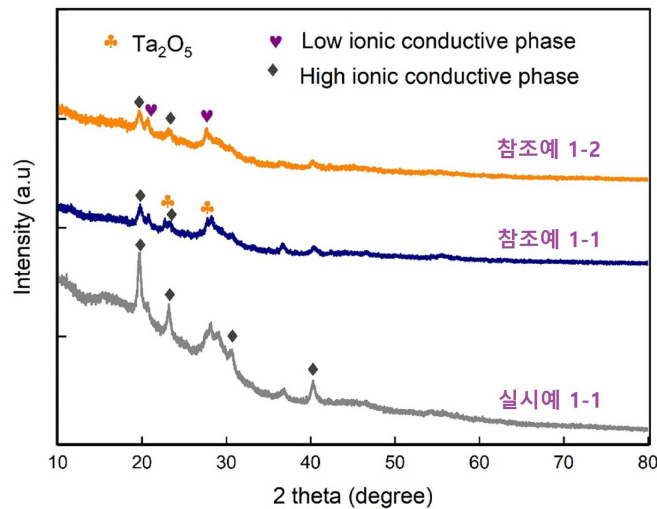
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 황화물계 고체 전해질, 이를 포함하는 전고체 리튬 전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 출원의 일 실시예에 따르면, L, P 및 S 사이트 중 복수의 사이트에 도핑을 수행하여, 우수한 물성을 나타내는 황화물계 고체 전해질, 이를 포함하는 전고체 리튬 전지 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' , 금속산화물 및 준금속산화물을 몰비로서 $(3+a):(1-b):(1-c):c:b:d$ 로 혼합하되, X 및 X' 는 각각 할로젠이며, a 는 -1 내지 1이고, b , c , 및 d 는 0 내지 1인 단계;

혼합물을 200 내지 500 rpm으로 6 내지 24시간 동안 볼밀링하는 단계; 및

볼밀링된 분말을 160 내지 220℃에서 소결하는 단계를 포함하는 황화물계 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

볼 밀링에 의해 혼합물이 비정질화되는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

소결에 의해 분말이 결정화되는 제조 방법.

청구항 4

$\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-c}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서,

X 및 X' 는 각각 할로젠이며, M 및 M' 은 각각 금속 또는 준금속이고, a , b , c , d , e , f , 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

금속 또는 준금속이 Li 및 P 사이트 중 적어도 하나의 사이트에 도핑된 황화물계 고체 전해질.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

O 가 S 사이트에 도핑된 황화물계 고체 전해질.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

금속산화물 또는 준금속산화물이 포함된 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 LiX' 의 고용체가 포함된 황화물계 고체 전해질.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

^{31}P MAS NMR 측정시 77 ± 3 ppm 에서 피크가 관측되는 황화물계 고체 전해질.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

금속 또는 준금속이 도핑되지 않는 황화물계 고체 전해질과 비교하여, 금속 또는 준금속이 도핑된 황화물계 고

체 전해질에서 ${}^7\text{Li}$ MAS NMR 피크의 시프트가 관측되는 황화물계 고체 전해질.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

이온 전도도가 $7.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상인 황화물계 고체 전해질.

청구항 11

음극재;

$\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및

양극 복합재를 포함하는 배터리.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

음극재는 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 배터리.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

양극 복합재는 Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}5Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 배터리.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

양극 복합재는:

1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}5Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나;

2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및

3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

청구항 15

음극재층;

양극 복합재층; 및

음극재층과 양극 복합재층 사이에 위치한 전해질층을 포함하고,

음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나,

전해질층은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질을 포함하거나,

양극 복합재층은 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X' 는 각각 할로젠이며, M 및 M' 은 각각 금속 또는 준금속이고, a , b , c , d , e , f , 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

청구항 16

1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재;

2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X' 는 각각 할로젠이며, M 및 M' 은 각각 금속 또는 준금속이고, a , b , c , d , e , f , 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및

3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 양극 복합재.

청구항 17

음극재;

$\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X' 는 각각 할로젠이며, M 및 M' 은 각각 금속 또는 준금속이고, a , b , c , d , e , f , 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층;

황화물계 고체 전해질 및

양극 복합재를 포함하는 배터리.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

황화물계 고체 전해질은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X 는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 배터리.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

양극 복합재는

1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재;

2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X 는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및

3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

음극재층은 Li , In , 스테인리스강, TiS , SnS , FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나,

계면 전해질층은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X' 는 각각 할로젠이며, M

및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나,

전해질층은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로겐)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나,

양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로겐)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

청구항 21

음극재;

황화물계 고체 전해질;

$\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로겐이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층; 및

양극 복합재를 포함하는 배터리.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나,

전해질층은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로겐)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나,

계면 전해질층은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로겐이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나,

양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로겐)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 황화물계 고체 전해질, 이를 포함하는 전고체 리튬 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 L, P 및 S 사이트 중 복수의 사이트에 도핑을 수행하여, 우수한 물성을 나타내는 황화물계 고체 전해질, 이를 포함하는 전고체 리튬 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

최근 리튬이온전지는 각광받는 전기화학적 에너지 저장장치로서 하이브리드 자동차, 전기자동차, 현대식 전자기기 등에서 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 반복되는 폭발과 화재사고로 인해 향후 LIB의 활용에 제한이 있다. 또한, 무기 고체 전해질 기반의 전고체 리튬 전지(ASSB)는 높은 안전성과 높은 에너지/전력 밀도로 인해 큰 주목을 받고 있다. 특히, 전고체 리튬 배터리는 넓은 온도 작동 안정성으로 인하여 주목받고 있다.

- [0004] 제안된 무기 고체 전해질은 유기 액체 전해질(10^{-2} S cm $^{-1}$)과 비교하여 10^{-3} 내지 10^{-2} S cm $^{-1}$ 정도의 높은 이온 전도도를 나타내야 한다. 구체적으로, 황화물계 고체 전해질은 더 큰 이온 반경과 황 이온의 낮은 전기 음성도로 인해 높은 이온 전도도와 넓은 전기화학적 안정성을 나타낸다. 또한, 황화물계 고체 전해질은 적절한 전해질-전극 계면을 형성하는 데 도움이 되는 황의 소프트한 특성으로 인해 우수한 기계적 특성을 나타낸다.
- [0005] 그러나, 고체 전해질의 사용은 아래와 같은 단점으로 인해 제한적일 수 밖에 없다. 첫째, 황화물계 고체 전해질의 이온 전도도는 액체 유기 전해질과 비슷하지만, 기존의 리튬 이온 배터리와 유사하거나 더 나은 성능을 달성하려면 여전히 개선되어야 하는 문제점이 있다. 둘째, 황화물/산화물계 고체 전해질과 산화물계 활성(음극) 물질 간의 전위차로 인해 ASSB에서 용량 감소를 안정화하는 것이 상당히 어렵다. 한편, 황화물계 고체 전해질, 특히 Li₂S-P₂S₅계 고체 전해질은 수분에 민감하고 흡습성으로 인해 불활성 분위기에서 불안정하다. 또한, 황화물계 고체 전해질은 대기 중에서 가수분해되어 구조적 변화를 통해 유독가스인 H₂S 가스를 방출한다. 그리고, Li₂S-P₂S₅형 고체 전해질에서 발생하는 H₂S의 양은 주로 유리 구조와 유리 조성에 따라 다르다. 따라서, 황화물계 고체 전해질의 이점을 향상시키기 위해 이물질/화합물을 도핑하거나 혼합할 필요가 있다.
- [0006] [선행문헌]
- [0007] 미국 특허 출원 공개 번호: US20180233775A1
- [0008] 미국 특허 출원 공개 번호: US20160028104A1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 출원의 일 실시예에 따르면, L, P 및 S 사이트 중 복수의 사이트에 도핑을 수행하여, 우수한 물성을 나타내는 황화물계 고체 전해질, 이를 포함하는 전고체 리튬 전지 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 출원의 일 측면은 황화물계 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0013] 일 예시로서, 상기 제조 방법은 Li₂S, P₂S₅, LiX, LiX', 금속산화물 및 준금속산화물을 물비로서 (3+a):(1-b):(1-c):c:b:d로 혼합하되, X 및 X'는 각각 할로젠이며, a는 -1 내지 1이고, b, c, 및 d는 0 내지 1인 단계; 혼합물을 200 내지 500 rpm으로 6 내지 24시간 동안 볼밀링하는 단계; 및 볼밀링된 분말을 160 내지 220℃에서 소결하는 단계를 포함한다.
- [0014] 일 예시로서, 볼 밀링에 의해 혼합물이 비정질화된다.
- [0015] 일 예시로서, 소결에 의해 분말이 결정화된다.
- [0016] 본 출원의 다른 일 측면은 황화물계 고체 전해질에 관한 것이다.
- [0017] 일 예시로서, 상기 황화물계 고체 전해질은 Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이다.
- [0018] 일 예시로서, 금속 또는 준금속이 Li 및 P 사이트 중 적어도 하나의 사이트에 도핑된다.
- [0019] 일 예시로서, O가 S 사이트에 도핑된다.
- [0020] 일 예시로서, 금속산화물 또는 준금속산화물이 포함된 Li₂S, P₂S₅, LiX 및 LiX'의 고용체가 포함된다.
- [0021] 일 예시로서, ³¹P MAS NMR 측정시 77±3 ppm 에서 피크가 관측된다.
- [0022] 일 예시로서, 금속 또는 준금속이 도핑되지 않는 황화물계 고체 전해질과 비교하여, 금속 또는 준금속이 도핑된 황화물계 고체 전해질에서 ⁷Li MAS NMR 피크의 시프트가 관측된다.

- [0023] 일 예시로서, 이온 전도도가 $7.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상이다.
- [0024] 본 출원의 또 다른 일 측면은 배터리에 관한 것이다.
- [0025] 일 예시로서, 상기 배터리는 음극재; $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및 양극 복합재를 포함한다.
- [0026] 일 예시로서, 음극재는 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0027] 일 예시로서, 양극 복합재는 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0028] 일 예시로서, 양극 복합재는: 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나; 2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함한다.
- [0029] 일 예시로서, 상기 배터리는 음극재층; 양극 복합재층; 및 음극재층과 양극 복합재층 사이에 위치한 전해질층을 포함하고, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 전해질층은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질을 포함하거나, 양극 복합재층은 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함한다.
- [0030] 본 출원의 또 다른 일 측면은 양극 복합재에 관한 것이다.
- [0031] 일 예시로서, 상기 양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함한다.
- [0032] 일 예시로서, 음극재; $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층; 황화물계 고체 전해질 및 양극 복합재를 포함한다.
- [0033] 일 예시로서, 황화물계 고체 전해질은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0034] 일 예시로서, 양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로

이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

[0035] 일 예시로서, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 계면 전해질층은 $Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_{(1-g)}X'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나, 전해질층은 Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 양극 복합재는 1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

[0036] 일 예시로서, 음극재; 황화물계 고체 전해질; $Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_{(1-g)}X'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층; 및 양극 복합재를 포함할 수 있다.

[0037] 일 예시로서, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 전해질층은 Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 계면 전해질층은 $Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_{(1-g)}X'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나, 양극 복합재는 1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0039] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0040] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 리튬에 안정적인 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0041] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 이온 전도도가 우수한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0042] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 전기화학적 안정성이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

[0043] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 수분/공기 안정성이 우수한 황화물계 고체 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 실시예 1-1, 참고예 1-1 및 참고예 1-2에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 보여주는 도면이다.

도 2는 실시예 1-2, 참고예 1-1 및 참고예 1-2에서 얻은 고체 전해질의 이온 전도도 값을 나타내는 도면이다.

도 3은 실시예 2-1, 참고예 2-1 내지 참고예 2-4에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.이다.

도 4는 실시예 2-1, 참고예 2-1, 참고예 2-3 및 참고예 2-4에서 얻은 고체 전해질의 ⁷Li MAS NMR 및 ³¹P MAS NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 5는 실시예 2-1, 참고예 2-1 내지 참고예 2-4에서 얻은 고체 전해질의 이온 전도도 값을 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예 2-1, 참고예 2-1 및 참고예 2-2에서 얻은 고체 전해질의 DC 그래프를 나타내는 도면이다.

도 7은 참고예 3-1 및 참고예 3-2에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 시스템의 이온 전도도와 공기 안정성을 높이기 위해 다양한 금속 산화물이 도핑/혼합할 수 있다. Doping/mixing 과정에서 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 시스템은 Li-ion 전달 경로가 넓어짐과 함께 점 결함이 발생하여 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 한편, HSAB 이론에 따르면 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 시스템에 금속 산화물을 첨가하면 공기 분위기에서 H_2S 가스의 형성을 억제한다. 또한, 금속 산화물의 첨가는 전해질과 산화물 활물질 사이의 계면 저항도 감소시킨다.
- [0049] 다양한 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 중 Li_3PS_4 고체 전해질은 수분 및 리튬 금속 음극에 안정하다. 산화물계 무기 고체 전해질은 리튬 금속 음극에 대한 안정성이 높지만 이온 전도도가 낮고 전해질과 전극의 계면 접촉이 좋지 않아 향후 적용에 어려움이 있다. Li_3PS_4 고체 전해질과 유사하게, $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 고체 전해질은 수분에 안정한 Li^+ 및 PS_4^{3-} 이온의 존재로 인해 다른 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질에 비해 리튬 금속 양극에 대해서도 안정하다. 또한, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 고체 전해질은 전도성이 높은 리튬 argyrodite 형 고체 전해질에 필적하는 높은 이온 전도도를 얻기 위해 저온 열처리가 필요하다. $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 유형 고체 전해질의 이온 전도도, 공기 안정성 및 리튬 금속 안정성을 증가시키기 위해 조성 튜닝, 구조 변경, 할로젠, 금속/준금속 및 금속/금속 황화물을 포함한 다양한 원소/화합물 도핑을 수행할 수 있다.
- [0050] 본 출원은 황화물계 고체 전해질의 높은 이온 전도도와 안정성을 동시에 향상시키고자 한다. 본 출원은 Li 사이트 또는 P 사이트에 금속/준금속이 도핑되고 S 사이트에 O가 도핑된 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 계 황화물계 고체 전해질을 제공하고자 한다.
- [0051] 즉, 본 출원의 황화물계 고체 전해질은 금속 또는 준금속 산화물이 도핑된 Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' 로 이루어지며, 상기 복합 고체 전해질은 25개의 지르코니아 볼(직경 1 cm) 80 ml 알루미늄 볼 밀 용기를 담고 볼 밀링을 수행한 후 수득한 비정질 재료를 200℃에서 5시간 동안 2℃/min의 열속도로 열처리한다. 높은 이온 전도도를 얻기 위해 최적화된 열처리가 사용되었으며, 기계적 밀링 결과 형성된 비정질 재료와 결정화는 열처리를 통해 제공할 수 있다.
- [0052] 본 출원인은 X 및 X'(할로젠)을 다양한 조합으로 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질에 첨가하여 높은 이온 전도성을 갖는 최상의 고체 전해질을 확인하였다. 그런 다음 이온 전도성, 안정성 및 전기 화학적 성능을 향상시키기 위해 선택된 고체 전해질에 다양한 금속 또는 준금속 산화물을 첨가하였다.
- [0053] 제안된 황화물 고체 전해질은 본질적으로 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 구성된다. 전해질은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 구성될 수 있다. $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 전해질의 이온 전도도는 실온에서 $7.5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상일 수 있다.

- [0054] 더불어, P-원자의 존재는 ^{31}P MAS NMR 분석에 따라 2b-사이트에서 확인할 수 있다.
- [0056] 이하, 본 출원의 황화물계 고체 전해질의 제조 방법, 고체 전해질, 양극 복합재, 및 배터리에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0058] 먼저, Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' , 금속산화물 및 준금속산화물을 몰비로서 $(3+a):(1-b):(1-c):c:b:d$ 로 혼합한다. 여기서 X 및 X'는 각각 할로겐이다. 다만, 바람직하게는 X 및 X'는 상이한 할로겐이다. a는 -1 내지 1이고, b, c, 및 d는 0 내지 1이다.
- [0059] 그리고, 혼합물을 200 내지 500 rpm으로 6 내지 24시간 동안 볼밀링하고 볼밀링된 분말을 160 내지 220℃에서 소결한다. 예를 들어, 예를 들어, 80ml 알루미늄아 볼 밀 용기 내의 25개의 지르코니아 볼(직경 1cm)로 400rpm으로 12시간 볼 밀링하여 제조할 수 있고, 볼 밀링 공정 후, 비정질 물질을 200℃에서 5시간 동안 열처리하며, 이 최적화된 열처리 온도는 높은 이온 전도도를 달성하기 위해 적용되고, 기계적 밀링을 통해 비정질화하고, 열처리(소결)를 통해 결정질화한다.
- [0061] 본 출원의 다른 일 측면은 황화물계 고체 전해질에 관한 것이다.
- [0062] 상기 황화물계 고체 전해질은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-c}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로겐이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이다.
- [0063] 상기 고체 전해질은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-c}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 의 단일상 또는 다중상일 수 있다. 이러한 결정상은 고체 전해질의 결정상은 분말 X선 회절 분석으로 확인할 수 있다.
- [0064] 여기서, 금속 또는 준금속이 Li 및 P 사이트 중 적어도 하나의 사이트에 도핑된다. 또한, O가 S 사이트에 도핑된다. 예를 들어, Li 사이트 및 S 사이트에 도핑이 되거나, P 사이트 및 S 사이트에 도핑이 되거나, Li 사이트, P 사이트 및 S 사이트 모두에 도핑이 될 수 있다.
- [0065] 일반적으로 S 사이트에 O가 도핑되는 경우 이온전도도가 낮아지는데, 본 출원은 Co-doping시스템을 통하여 높은 이온 전도도를 확보할 수 있는 것이다.
- [0066] 또한, 금속산화물 또는 준금속산화물이 포함된 Li_2S , P_2S_5 , LiX 및 LiX' 의 고용체가 포함된다.
- [0068] ^{31}P MAS NMR 측정시 77 ± 3 ppm 에서 피크가 관측된다. 또한, P-원자의 존재는 ^{31}P MAS NMR 분석에 따라 2b-사이트에서 확인되고, 레이저 라만 분광 분석에 따라 금속/준금속-황 결합이 관측되고, 이는 P-사이트에서 성공적인 금속/준금속 도핑을 의미한다.
- [0069] 또한, 금속 또는 준금속이 도핑되지 않는 황화물계 고체 전해질과 비교하여, 금속 또는 준금속이 도핑된 황화물계 고체 전해질에서 ^7Li MAS NMR 피크의 시프트가 관측된다.
- [0070] 전술한 전해질의 이온 전도도가 $7.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상이다. 이는 co-doping 시스템을 통하여 높은 이온 전도도를 확보할 수 있는 것이다.
- [0072] 본 출원의 또 다른 일 측면은 배터리에 관한 것이다.
- [0073] 본 출원의 배터리는 고체 전해질 펠렛의 양면 중 일면에 음극재 또는 음극 복합재가 위치하고, 다른 일면에 양극재 또는 양극 복합재가 위치한 형상일 수 있다.
- [0074] 상기 배터리는 음극재; $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-c}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로겐이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체

전해질; 및 양극 복합재를 포함한다.

- [0076] 여기서, 음극재는 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0077] 여기서, 양극 복합재는 Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함한다.
- [0078] 또한, 양극 복합재는: 1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나; 2) Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함한다.
- [0079] 다른 예시에서, 상기 배터리는 음극재층; 양극 복합재층; 및 음극재층과 양극 복합재층 사이에 위치한 전해질층을 포함하고, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 전해질층은 Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질을 포함하거나, 양극 복합재층은 1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 황화물계 고체 전해질; 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함한다.
- [0081] 또한, 배터리는 음극재, 고체 전해질 및 양극 복합재 외에 계면 전해질층이 추가로 포함될 수 있다. 일 예시로서, 음극재, 계면 전해질층, 고체 전해질 및 양극 복합재의 순서로 형성되거나, 다른 일 예시로서, 음극재, 고체 전해질, 계면 전해질층 및 양극 복합재의 순서로 형성될 수 있다. 여기서 계면 전해질층은 Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이다.
- [0082] 하기에 다양한 예시를 제시한다.
- [0083] 음극재; Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층; 황화물계 고체 전해질 및 양극 복합재를 포함한다.
- [0084] 일 예시로서, 황화물계 고체 전해질은 Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0085] 일 예시로서, 양극 복합재는 1) Li₂S, S, LiMn₂O₄, LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, LiCoO₂, LiFePO₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, 및 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.5}O₂으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li₃PS₄, Li₆PS₅X, Li₇PS₆, Li₇P₃S₁₁, 및 Li₇P₂S₈X(단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.
- [0086] 일 예시로서, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS₂, 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 계면 전해질층은 Li_{7+a}M_bM'_cP_{2-d}S_{8-e}O_fX_(1-g)X'_g로 표시되는 황화물계 고

체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나, 전해질층은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

[0087] 일 예시로서, 음극재; 황화물계 고체 전해질; $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1인 계면 전해질층; 및 양극 복합재를 포함할 수 있다.

[0088] 일 예시로서, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 전해질층은 Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하거나, 계면 전해질층은 $\text{Li}_{7+a}\text{M}_b\text{M}'_c\text{P}_{2-d}\text{S}_{8-e}\text{O}_f\text{X}_{(1-g)}\text{X}'_g$ 로 표시되는 황화물계 고체 전해질로서, X 및 X'는 각각 할로젠이며, M 및 M'은 각각 금속 또는 준금속이고, a, b, c, d, e, f, 및 g 각각은 0 내지 1이거나, 양극 복합재는 1) 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 양극재; 2) Li_3PS_4 , $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, Li_7PS_6 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ (단, X는 할로젠)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물계 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

[0089] 1.5418Å 파장의 Cu K α 방사선을 사용하여 X선 회절계(XRD, Rigaku-Ultima(IV))로 고체 전해질 물질의 결정 구조 및 결정상을 확인할 수 있다. 전해질 분말은 공기 및 습기 노출을 피하기 위해 아르곤으로 채워진 글로브 박스의 밀폐 XRD 홀더에 로드되고, XRD 분석은 0.01 s $^{-1}$ 의 step size로 10 내지 80°의 2 θ 내에서 수행한다. 핵자기 공명 분광법(NMR, VARIAN, VNMRs 600)을 사용하여 ^7Li 및 ^{31}P 화학적 이동을 확인한다. 분석을 위해 40kHz 주파수가 사용된다.

[0090] 고체 전해질의 이온 전도도는 Biologic SP 300을 사용하여 상온(25℃)에서 7MHz 내지 1Hz의 주파수 사이에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 측정한다. 샘플(250mg)은 수압을 사용하여 직경 10mm, 두께 0.12 내지 0.18mm의 펠릿으로 압축한다. 펠릿의 양면에 50 μm 의 인듐 포일을 부착하여 높은 접촉을 보장하고, 압력 셀에 조립한다.

[0091] 임계전류밀도 분석을 위해, MACCOR- 배터리 분석 시스템을 이용하여 듀티 사이클 30분으로 전류밀도 0.05 mA cm $^{-2}$ 내지 0.8 mA cm $^{-2}$ 으로 아르곤이 채워진 글로브 박스에서 2032형 코인셀을 제작하였다. 측정 전에 전해질 펠릿(0.2g, 16mm 직경 및 ~1mm 두께)을 2032형 Li/고체 전해질/Li 대칭 코인 셀로 조립된 리튬 금속 양극 사이에 배치하였다.

[0093] 결과적으로, 77 ppm에서 ^{31}P MAS NMR 피크는 2b-부위에 P의 존재를 확인시켜준다. 또한, ^7Li MAS NMR 피크 이동은 금속 또는 준금속 도핑 후에 관찰된다. 또한, 레이저 라만 분광법 분석에 의해 금속/준금속-황 결합의 형성을 확인할 수 있다. 또한, 레이저 라만 분석에 의해 ~340 cm $^{-1}$ 에서의 피크가 P-원자의 M-원소로의 부분 치환에 상응함을 확인할 수 있다.

[0095] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[0096] [실시예 1-1]

[0097] $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 고체 전해질의 제조 출발 물질로 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), $3 \text{ P}_2\text{S}_5$ (99%, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 사용하여 고에너지 건식 볼 밀링 공정으로 샘플을 제조하였다. 먼저, 0.6895g의 Li_2S , 1.1113g의 P_2S_5 및 0.6692g의 LiI 를 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 그 다음, 혼합물을 막자사발과 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고, 80ml 알루미늄 유성 볼 밀 용기로 옮겼다. 이 후, 지르코니아 볼(25개)을 추가하고 밀봉하였다. 이 후, 알루미늄 용기를 글로브 박스에서 꺼내 볼 밀 기계(Pulverisette, Fritsch)에 장착하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 과정에서, 과열을 방지하고 균일한 혼합/밀링을 위해 10분 휴식 후 30분마다 회전 방향을 변경하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고, 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다.

[0098] [참조에 1-1]

[0099] 출발 물질로서 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), $3 \text{ P}_2\text{S}_5$ (99%, Sigma Aldrich), LiI (99.999%, Sigma Aldrich) 및 Ta_2O_5 (99%, Sigma Aldrich)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. 0.6895g의 Li_2S , 1.0836g의 P_2S_5 , 0.6692g의 LiI 및 0.0552g의 Ta_2O_5 를 3:0.975:1:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Ta}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.875}\text{O}_{0.125}\text{I}$ 이었다.

[0100] [참조에 1-2]

[0101] 출발 물질로서 Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), $3 \text{ P}_2\text{S}_5$ (99%, Sigma Aldrich), LiI (99.999%, Sigma Aldrich) 및 Nb_2O_5 (99%, Sigma Aldrich)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. 0.6892g의 Li_2S , 1.0836g의 P_2S_5 , 0.6692g의 LiI 및 0.0332g의 Nb_2O_5 를 3:0.975:1:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Nb}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.875}\text{O}_{0.125}\text{I}$ 이었다.

[0103] [실험예 1-1]

[0104] 실시예 1-1 및 참고예 1-1 내지 참고예 1-2로부터 제조된 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 각각의 고체 전해질의 XRD 패턴 결과를 도 1에 도시한다. 200°C 의 저온 열처리에서, 실시예 1-1에 따라 제조된 고체 전해질에 대해 19.8° , 23.4° , 29.1° 및 40.6° 에서 피크를 관찰하였다. 실시예 1-1의 방법에 따라 제조된 고체 전해질은 참조 특허 US20180233775A1에 따라 주로 높은 이온 전도성 상을 갖는다. 특성 피크 위치는 $\pm 0.5^\circ$ 로 약간 변경될 수 있다. 참고예 1-1에 따른 Ta_2O_5 도핑/혼합 고체 전해질은 실시예 1-1과 유사한 XRD 패턴을 나타내었다. 또한, 22.6° 및 27.7° 에서 Ta_2O_5 불순물 피크(마이너 피크)가 관찰되었다. 참고예 1-2에 따른 Nb_2O_5 도핑/혼합 고체 전해질의 경우, XRD 패턴은 참고예 1-1과 유사하였고, 또한, 참조 특허 US20180233775A1에 따라 낮은 이온 전도도 상에 속하는 20.6° 및 27.6° 에서 더 강한 두 가지 특성 피크가 관찰되었다. 다만, Nb_2O_5 에 속하는 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

[0106] [실험예 1-2]

[0107] 실시예 1-1 및 참고예 1-1 내지 참고예 1-2에서 제조된 고체 전해질에 대해 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 수행하였다. 얻어진 나이퀴스트 스펙트럼으로부터 고체 전해질의 이온 전도도를 계산하였다. 참고예 1-1에 따라 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 Ta_2O_5 를 첨가한 후 6.2 mS cm^{-1} 로 증가되었다. 이는 도핑/혼합 공정으로 인한 결정 구조 교란 때문이다. 다만, Nb_2O_5 를 첨가한 후에는 낮은 이온 전도도의 형성으로 인해 이온 전도도가 약간 감소하였다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 2 및 표 1에 나타내었다.

표 1

	열처리 온도(°C)	이온전도도(mS cm^{-1})
실시예 1-1	200	5.2
참조예 1-1	200	6.2
참조예 1-2	200	5.9

[실시예 2-1]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI 및 LiBr 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI 및 LiBr 을 3:1:0.75:0.25의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[참조예 2-1]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Sn_2O_5 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Sn_2O_5 을 3.25:0.975:0.75:0.25:0.05의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.9}\text{O}_{0.1}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[참조예 2-2]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Ta_2O_5 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Ta_2O_5 을 3:0.975:0.75:0.25:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Ta}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.875}\text{O}_{0.125}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[참조예 2-3]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Nb_2O_5 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 Nb_2O_5 을 3:0.975:0.75:0.25:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{Nb}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.875}\text{O}_{0.125}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[참조예 2-4]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 WO_3 (99.9%, Sigma Aldrich)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr 및 WO_3 을 3:0.975:0.75:0.25:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2°C min^{-1} 의 열속도로 200°C 에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{6.95}\text{W}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.85}\text{O}_{0.15}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[실험예 2-1]

실시예 2-1 및 참조예 2-1 내지 참조예 2-4로부터 제조된 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 각각의 고체 전해질의 XRD 패턴 결과를 도 3에 도시한다. 실시예 2-1 및 참조예 2-1 내지 참조예 2-4에 따르면, 고체 전해질은 19.8° , 23.4° , 29.1° 및 40.6° 에서 특징 피크를 갖는 높은 이온 전도성 상으로 구성되었다. 다만,

도핑/혼합 금속 산화물에 따라 불순물 피크는 상이하였다. 실시예 2-1 및 참고예 2-3의 제조방법에 따라 제조된 고체 전해질의 경우, 불순물 피크가 관찰되지 않았다. 그러나 SnO₂ 도핑/혼합 고체 전해질은 Li₂S 불순물 피크를 보였다. 반면에, Ta₂O₅ 및 WO₃ 도핑/혼합 고체 전해질은 상응하는 금속 산화물 불순물 피크를 나타내었는데, 이는 크기가 큰 금속 양이온의 존재 때문이었다

[0122] [실험예 2-2]

[0123] 화학적 사이트의 형성은 제조된 고체 전해질이 NMR 분석을 이용하여 확인하였다. 실시예 2-1, 참고예 2-1, 참고예 2-3 및 참고예 2-4에 따라 제조된 고체전해질의 ⁷Li 및 ³¹P NMR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. ⁷Li MAS NMR 스펙트럼에서 금속산화물 도핑/혼합 후 피크 이동을 관찰할 수 있었다. 예를 들어, 더 낮은 원자가(4+) 양이온 도핑에 의해 피크가 오른쪽으로 이동하는 것이 관찰되었고, 더 높은 원자가(6+) 양이온 도핑에 의해 피크가 왼쪽으로 이동을 관찰되었다. 이 피크 이동은 도핑된 금속 양이온이 제안된 결정 시스템에서 화학적 사이트와 결합을 방해함을 시사한다. ³¹P MAS NMR 스펙트럼에서 각각 89.5ppm 및 77ppm에서 두 개의 주요 피크가 관찰되었다. 첫 번째 특징 피크는 US20160028104A1의 특허 참조에 따라 γ-Li₃PS₄상에 해당하는 PS₄³⁻에 기인하고, 77ppm에서의 두 번째 특징 피크는 2b-사이트에서 P 원자의 존재에 해당한다.

[0124] [실험예 2-3]

[0125] 실시예 2-1 및 참고예 2-1 내지 참고예 2-4로부터 제조된 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도를 측정하였다. 실시예 2-1에 따라 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 $6.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이다. 참고예 2-2 및 참고예 2-3에 따라 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 실시예 2-1에 따라 제조된 고체 전해질보다 더 높았다($\sim 7.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). 이 경우 유사한 원자가로 인해, 도핑된 금속(산화물) 양이온이 P 사이트를 대체/점유할 수 있기 때문이다. 다만, 참고예 2-1 및 참고예 2-4에 따른 금속 산화물 도핑/혼합 고체 전해질의 저원자가(3+) 또는 고원자가(5+) 금속 양이온은 낮은 이온 전도도를 나타낸다. 이것은 도핑/혼합 농도를 변경하여 해결할 수 있다. 특히, 참고예 2-1에 따른 SnO₂ 도핑/혼합 고체 전해질은 불순물 피크 및 상변화를 나타내지 않았다. 따라서, 도핑/혼합 농도는 이온 전도도 감소의 원인이 될 수 있다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 5 및 표 2에 나타내었다.

표 2

	열처리 온도(℃)	이온전도도(mS cm ⁻¹)
실시예 2-1	200	6.1
참조예 2-1	200	5.6
참조예 2-2	200	7.3
참조예 2-3	200	7.2
참조예 2-4	200	5.7

[0128] [실험예 2-3]

[0129] 실시예 2-1, 참고예 2-1 및 참고예 2-2에서 제조된 고체 전해질의 임계 전류 밀도 분석을 DC 분극법을 이용하여 리튬 금속에 대한 안정성을 평가하였다. 실시예 2-1, 참고예 2-1 및 참고예 2-2에 따라 제조된 고체 전해질의 측정된 임계 전류 밀도 값은 각각 0.3, 0.45 및 0.6 mA cm⁻² 이었다. 이는 금속 산화물의 첨가가 리튬 금속에 대한 고체 전해질의 안정성을 상당히 향상시켰음을 시사한다. 실시예 2-1, 참고예 2-1 및 참고예 2-2로부터 제조된 고체 전해질의 DC 사이클 안정성을 도 6에 나타내었다.

[0131] [참조예 3-1]

[0132] 출발 물질로서 Li₂S, P₂S₅, LiI, LiBr 및 ZnO(99.99%, Sigma Aldrich)를 사용하는 것을 제외하고는 참조예 2-2과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S, P₂S₅, LiI, LiBr 및 ZnO를

2.95:1:0.75:0.25:0.05의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2℃ min⁻¹의 열속도로 200℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{6.9}\text{Zn}_{0.05}\text{P}_{2.95}\text{S}_{7.95}\text{O}_{0.05}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[참조예 3-2]

출발 물질로서 Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr , ZnO 및 Nb_2O_5 를 사용하는 것을 제외하고는 참조예 3-1과 동일한 절차에 따라 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S , P_2S_5 , LiI , LiBr , ZnO 및 Nb_2O_5 을 2.95:0.975:0.75:0.25:0.25:0.025의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 2℃ min⁻¹의 열속도로 200℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{6.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_{7.825}\text{O}_{0.175}\text{I}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$ 이었다.

[실험예 3-1]

참고예 3-1 및 참고예 3-2에서 제조된 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 6에 나타내었다. 참고예 3-1의 방법에 따라 제조된 고체 전해질은 참고 특허 US20180233775A1에 따른 저 및 고 이온 전도성 상의 조합을 갖는다. 이는 참고예 2-1 내지 참고예 2-4에 따른 P-사이트 도핑과는 다른 특성이 다. 이는 Li 사이트 도핑이 낮고 높은 이온 전도성 상을 형성하는 것이다. 낮은 이온 전도성 상의 농도는 도핑 농도를 변경하여 감소시킬 수 있다. 한편, P 사이트에 고가 양이온을 도핑함으로써 고 이온 전도성 상의 형성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 참고예 3-2에 따라 제조된 $\text{Zn}(\text{Li-Site})$ 및 $\text{Nb}(\text{P-site})$ 가 함께 도핑된 고체 전해질은 매우 적은 양의 저이온 전도상으로 높은 이온 전도상을 나타낸다.

[실험예 3-2]

참고예 3-1 및 참고예 3-2에서 제조된 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도 분석을 수행하였다. 실시예 3-1에 따라 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 XRD 분석 결과에 따른 이온 전도도가 낮은 상(phase)이 존재하여, 순수 고체 전해질에 비해, 낮은 이온 전도도를 보였다. 참고예 3-2에 따른, P 사이트에 금속산화물(Nb_2O_5) 기반의 동일한 원자의 양이온을 추가로 도핑/혼합한 결과, Nb_2O_5 의 첨가에 의해 높은 이온 전도도의 형성이 촉진되어 이온 전도도가 증가하였다. 참고예 3-1 및 참고예 3-2에서 제조된 전해질의 계산된 이온 전도도를 표 3에 나타내었다.

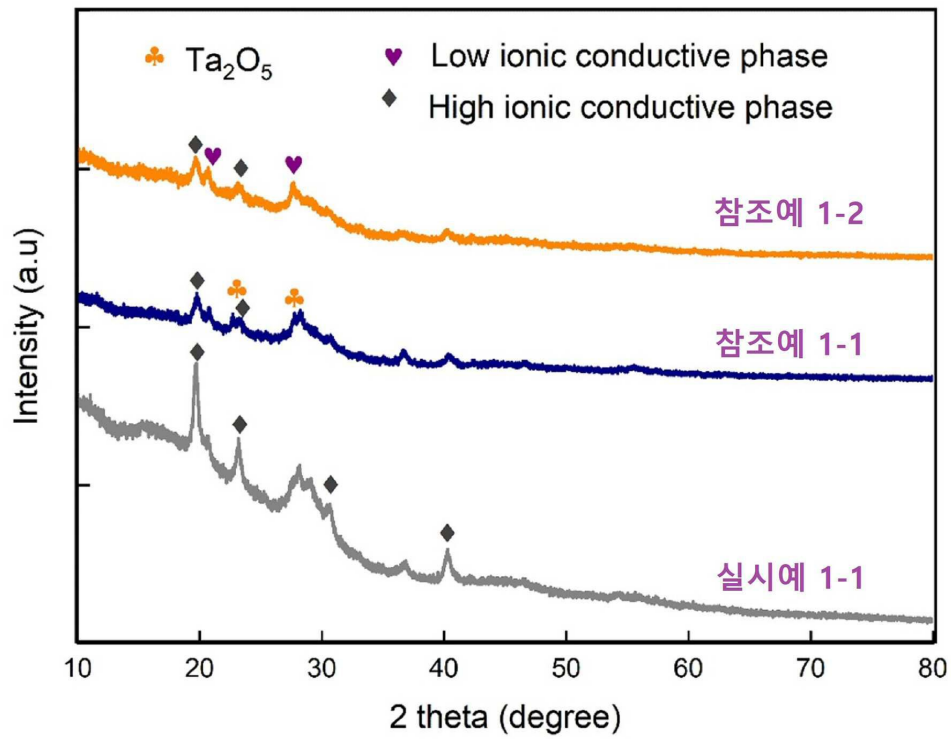
표 3

	열처리 온도(℃)	이온전도도(mS cm^{-1})
참조예 3-1	200	4.4
참조예 3-2	200	6.3

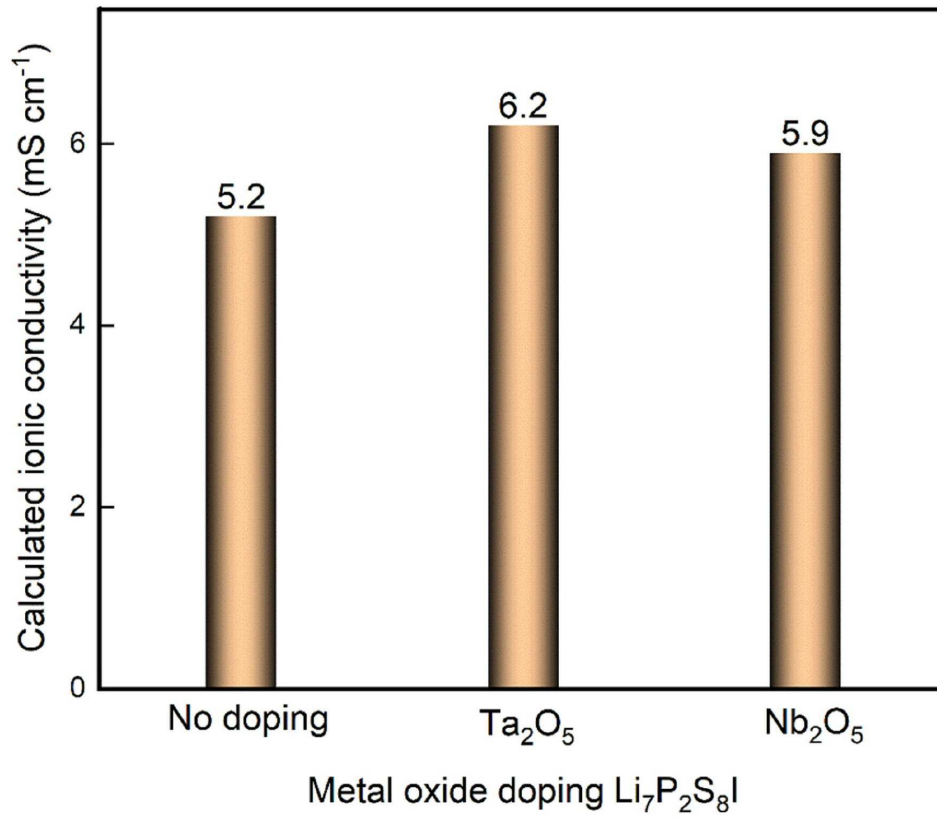
상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

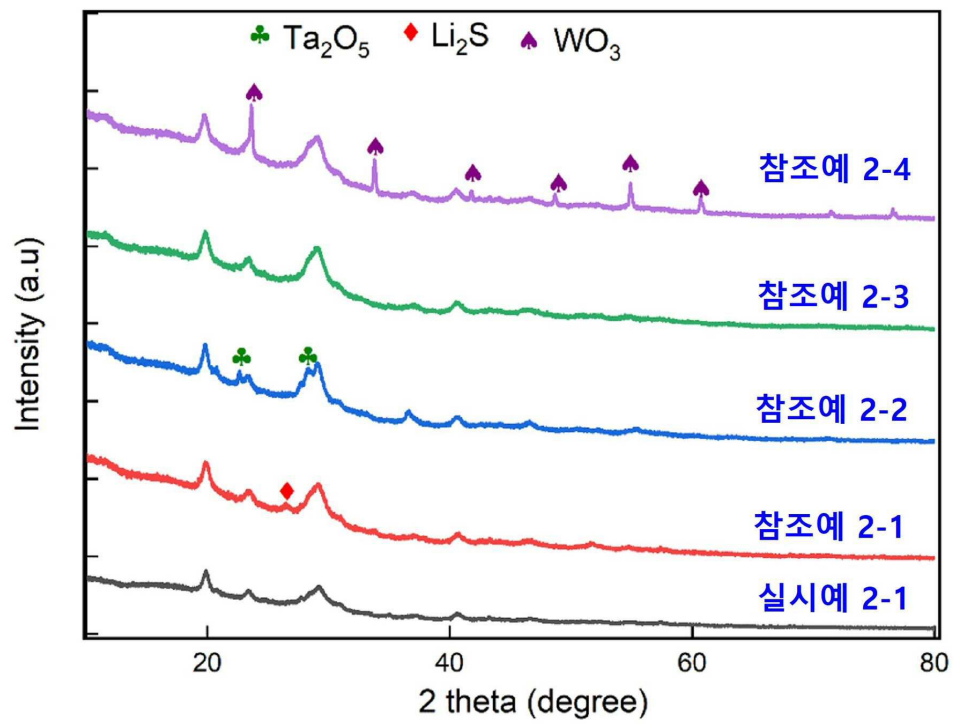
도면1



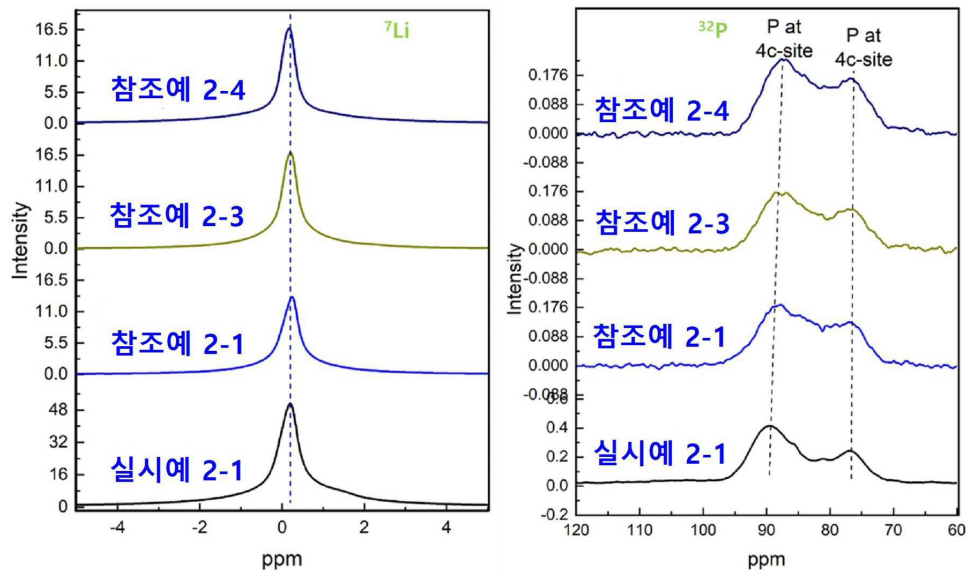
도면2



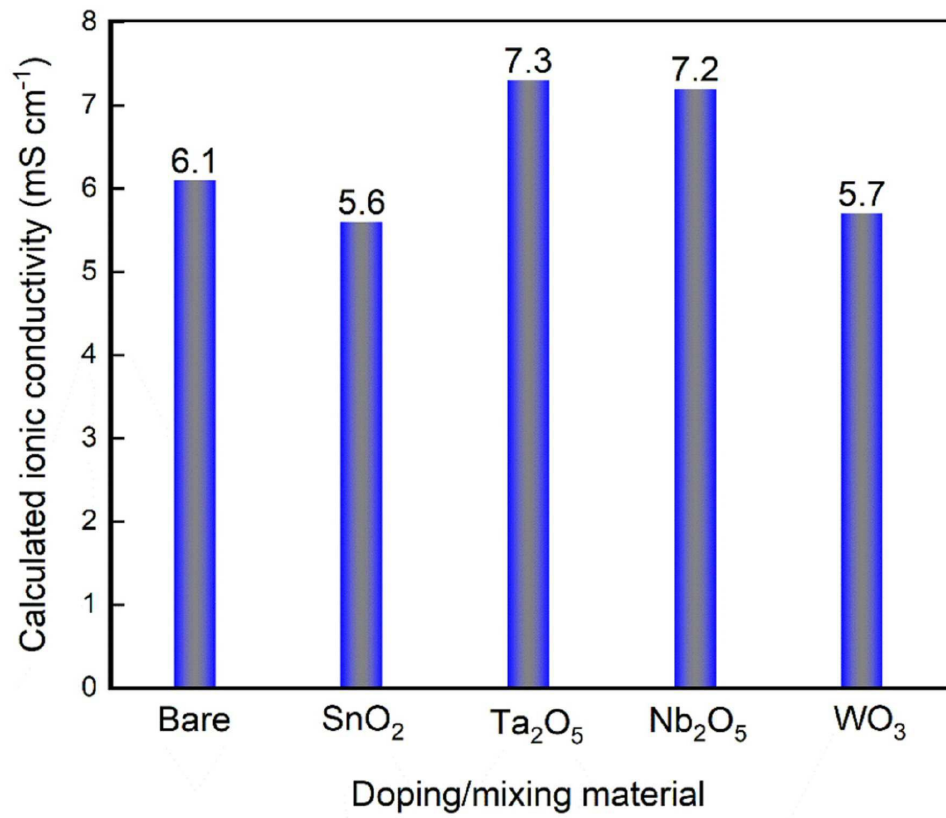
도면3



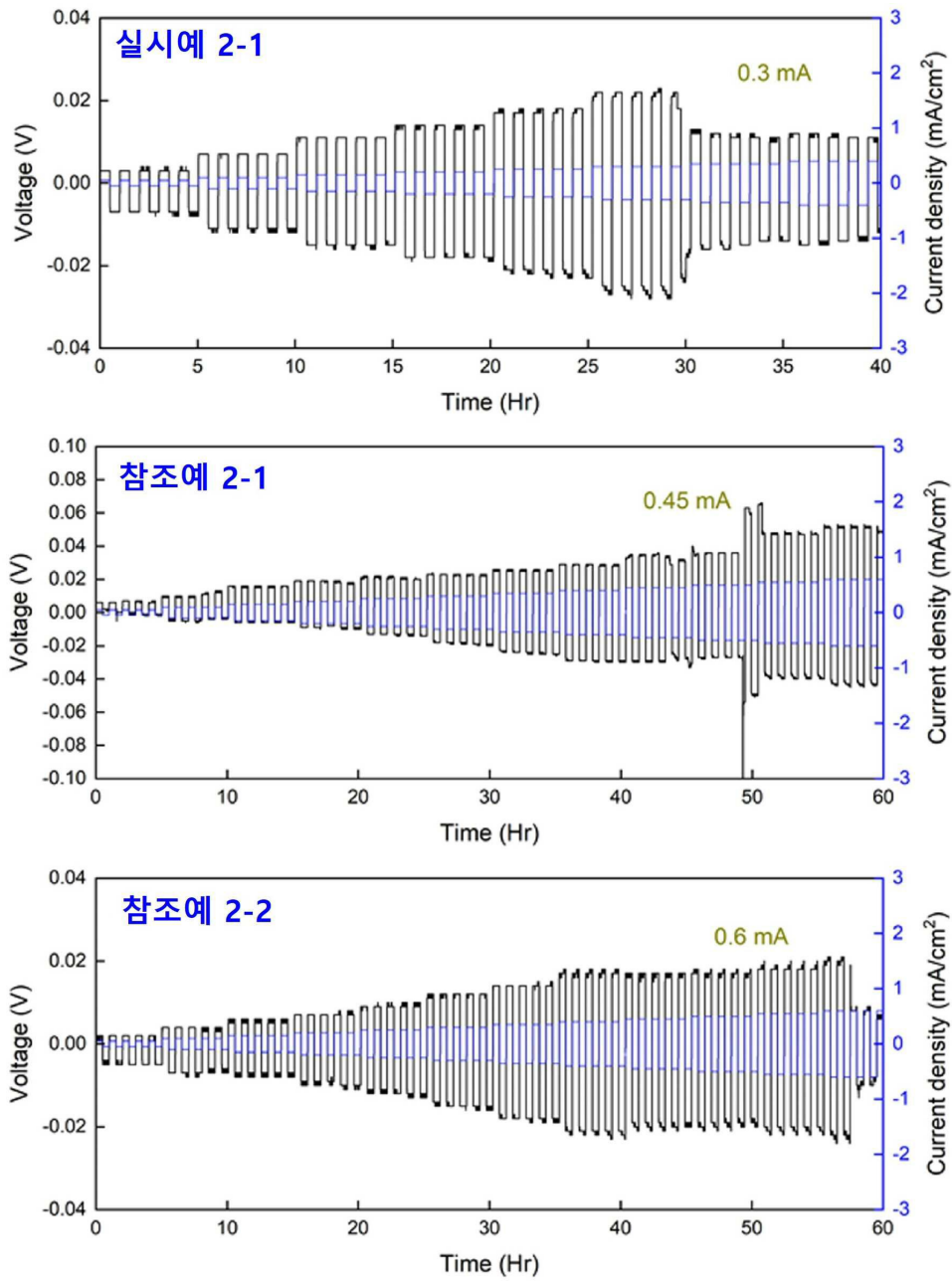
도면4



도면5



도면6



도면7

