



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0117992
(43) 공개일자 2023년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/14 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0014467
(22) 출원일자 2022년02월03일
심사청구일자 2022년02월03일

(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)
(74) 대리인
특허법인다나

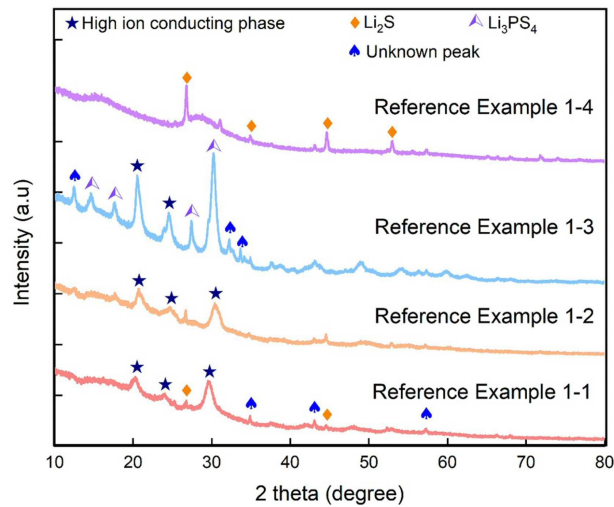
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 복합 음이온을 갖는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 형 고체 전해질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 출원에서는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질 기반의 복합 음이온을 제안하고, 특히, 금속이 도핑된 복합 음이온 기반 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질을 제공하고자 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01B 1/06 (2013.01)

H01M 10/05 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129825
과제번호	2021R1A2C1011809
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
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	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

i) Li_2S , ii) P_2S_5 , iii) LiX , iv) LiX' 및 v) M을 몰비율로 $(3+c) : (1-b) : (1-a) : a : b$ 로 혼합하되, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1 인 단계;

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

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

청구항 2

제 1 항에 있어서,

X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

X'은 OH^- , NO_3^- , SCN^- 및 BH_4^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

볼 밀링에 의해 혼합물이 비정질화되는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

소결에 의해 분말이 결정화되는 제조 방법.

청구항 6

$\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서,

X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

X'은 OH^- , NO_3^- , SCN^- 및 BH_4^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 황화물 고체 전해질.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

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

청구항 10

제 6 항에 있어서,

b가 0인 경우와 비교하여, b가 0이 아닌 경우 ^7Li MAS NMR 측정시 피크의 시프트가 관측되는 황화물 고체 전해질.

청구항 11

제 6 항에 있어서,

라만 스펙트럼 측정시 금속 또는 준금속과 황의 결합이 관측되는 황화물 고체 전해질.

청구항 12

제 6 항에 있어서,

라만 스펙트럼 측정시 340 ± 3 cm^{-1} 에서 피크가 관측되는 황화물 고체 전해질.

청구항 13

제 6 항에 있어서,

이온 전도도가 $4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상인 황화물 고체 전해질.

청구항 14

제 6 항에 있어서,

상기 전해질은 단일상(single phase) 또는 다중상(multiple pahses)인 황화물 고체 전해질.

청구항 15

음극재;

$\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질; 및

양극 복합재를 포함하는 배터리.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

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

청구항 17

제 15 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 18

제 15 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나;
- 2) $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서 X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질; 및
- 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함하는 배터리.

청구항 19

음극재층;

양극 복합재층; 및

음극재층과 양극 복합재층 사이에 위치한 전해질층을 포함하고,

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

전해질층은 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질을 포함하며,

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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나; 2) $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 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 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 의 황화물 고체 전해질 및 이를 포함하는 전고체 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬이온전지(LIB)는 하이브리드 자동차 등 다양한 기기에 적용되어 탁월한 에너지 저장장치로 각광받고 있다. 그러나, LIB는 가연성 유기 액체 전해질로 인해 안전성에 심각한 문제가 있는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하고자 제안된 기술이 전고체 리튬 전지(ASSB)이다. ASSB는 누출이 없는 불연성 무기 고체 전해질로 인해 많은 관심을 받고 있다. 인화물, 질화물, 산화물, 황화물, 고용체와 같은 다양한 무기 고체 전해질 중에서 황화물 기반 고체 전해질은 높은 이온 전도성, 고온 안정성, 기계적 안정성 및 실현 가능한 합성 공정으로 인해 보다 주목받고 있다.

[0004] 그러나, 산화물 기반 고체 전해질은 리튬 음극으로 매우 안정적인데 반하여, 리튬 금속과의 이온 전도도 및 계면 접촉은 황화물 기반 고체 전해질에 비해 불량하다.

[0005] 황화물계 고체 전해질은 기존의 가연성 유기 전해질(10^{-2}Scm^{-1})에 필적하는 높은 이온 전도도(10^{-3} 내지 10^{-2}Scm^{-1})를 나타낼 수 있다. 또한, 황화물 기반의 리튬 이온 이동 수 값은 ~ 1 이며, 이는 유기 전해질에 비해 거의 두 배이다. 황화물계 고체 전해질에서 Li_2S - P_2S_5 형 고체 전해질 시스템(Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Li_7PS_6 등)은 높은 이온 전도도, 조정 가능한 결정 구조 및 소형화로 인해 큰 관심을 받고 있다. 또한, Li_2S - P_2S_5 고체 전해질 시스템

인 Li_4SnS_4 , Li_3SbS_3 의 경우 고체 전해질의 유형이 고유한 특성으로 인해 상당한 주목을 받고 있다.

[0006] 그러나, 상기 언급한 황화물계 고체 전해질은 좁은 전위창, 수분/공기에 대한 낮은 안정성, 높은 전해질-전극 계면 저항 및 리튬 금속 애노드와의 제어할 수 없는 부반응과 같은 몇 가지 단점이 있다. 따라서, 황화물계 고체 전해질의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서는 상기와 같은 문제점을 해결할 필요가 있다.

[0007] 이온 전도성, 공기/수분 안정성, 전해질-전해질 계면 안정성 및 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 다양한 금속 또는 할로젠화물(양이온 및 음이온)이 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 유형 고체 전해질 시스템에 첨가되었다. 이 개념을 바탕으로 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-MS}$ ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, and etc.), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBH}_4$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-MO}$ 등(M = 금속/준금속, X = 할로젠화물)의 고체 전해질이 제안되어 ASSB 제조에 사용되어 왔다.

[0008] 할로젠 혼합/첨가 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 고체 전해질 시스템($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$)은 새로운 결정 구조로 인해 더 나은 이온 전도성 및 전기화학적 성능을 나타냈다. 할로젠 음이온을 첨가하여, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 결정 구조는 S^{2-}/X^- 구조 착물의 형성으로 인해 원래 결정 구조에서 변경되어 새로운 시스템으로 변환된다. 보다 구체적으로, Li_3PS_4 결정 구조는 할로젠 음이온의 첨가 후 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 결정 구조로 전환되고, 이온 전도도는 10^{-4} 에서 10^{-3} Scm^{-1} 로 증가하였다. 흥미롭게도 할로젠 원자와 그 혼합물에 따라 원래의 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 결정 구조는 질서 정연하거나 무질서한 구조 또는 질서 정연하고 무질서한 구조/교란의 조합을 나타내었다. 이러한 구조적 변형은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ 고체 전해질에서 이온 전도성이 향상된 이유이다.

[0009] 한편, 복합 음이온계 고용체 및 혼합물은 적당한 이온 전도도와 낮은 입계 저항으로 리튬 금속 음극에 대해 높은 안정성을 나타낸다. 일반적으로 복합음이온은 상변화로 인해 상온에서 낮은 이온전도도를 나타내고 고온에서는 높은 이온전도도를 나타낸다. 이 고온 단계는 실온에서 리튬 할로젠화물 및/또는 기타 황 시스템과 혼합하는 동안 관찰된다. 특히, 최근 리튬 금속에 대한 안정성을 향상시키기 위해 LiBH_4 복합 음이온계 고체 전해질이 고려되고 있다. 이 LiBH_4 의 이온전도도 및 전기화학적 성능은 LiI , P_2S_5 등을 첨가하면서 증가되는데, 이 중 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 계 고체전해질은 독특한 특성으로 인해 많이 연구되고 있다. 따라서 본 출원은 이러한 특성을 활용하여, 리튬 금속에 대한 안정성을 개선하고 ASSB 장치의 입계 저항을 감소시키기 위해 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 유형 고체 전해질 시스템과 복합 음이온을 혼합하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국 특허 출원 공개 번호: US20180233775A1
(특허문헌 0002) 미국 특허 출원 공개 번호: US20160028104A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 출원에서는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질 기반의 복합 음이온을 제공하고, 특히, 금속이 도핑된 복합 음이온 기반 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 출원의 일 측면은 황화물 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

[0014] 일 예시에서, 상기 제조 방법은 i) Li_2S , ii) P_2S_5 , iii) LiX , iv) LiX' 및 v) M을 몰비율로 $(3+c) : (1-b) :$

(1-a) : a : b로 혼합하되, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 단계; 혼합물을 200 내지 500 rpm으로 6 내지 24시간 동안 볼밀링하는 단계; 및 볼밀링된 분말을 160 내지 220℃에서 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0015] 일 예시에서, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0016] 일 예시에서, X'은 OH^- , NO_3^- , SCN^- 및 BH_4^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 제조 방법.
- [0017] 일 예시에서, 볼 밀링에 의해 혼합물이 비정질화될 수 있다.
- [0018] 일 예시에서, 소결에 의해 분말이 결정화될 수 있다.
- [0019] 본 출원의 다른 일 측면은 황화물 고체 전해질에 관한 것이다.
- [0020] 일 예시에서, 상기 고체 전해질은 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1이다.
- [0021] 일 예시에서, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0022] 일 예시에서, X'은 OH^- , NO_3^- , SCN^- 및 BH_4^- 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함포함할 수 있다.
- [0023] 일 예시에서, ^{31}P MAS NMR 측정시 77 ± 3 ppm 에서 피크가 관측된다.
- [0024] 일 예시에서, b가 0인 경우와 비교하여, b가 0이 아닌 경우 ^7Li MAS NMR 측정시 피크의 시프트가 관측될 수 있다.
- [0025] 일 예시에서, 라만 스펙트럼 측정시 금속 또는 준금속과 황의 결합이 관측될 수 있다.
- [0026] 일 예시에서, 라만 스펙트럼 측정시 $340 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 관측될 수 있다.
- [0027] 일 예시에서, 이온 전도도가 $4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상일 수 있다.
- [0028] 일 예시에서, 상기 전해질은 단일상(single phase) 또는 다중상(multiple pahses)일 수 있다.
- [0029] 본 출원의 또 다른 일 측면은 배터리에 관한 것이다.
- [0030] 일 예시에서, 상기 배터리는 음극재; $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질; 및 양극 복합재를 포함할 수 있다.
- [0031] 일 예시에서, 음극재는 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0032] 일 예시에서, 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0033] 일 예시에서, 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 하나; 2) $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서 X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소 나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.
- [0034] 일 예시에서, 상기 배터리는 음극재층; 양극 복합재층; 및 음극재층과 양극 복합재층 사이에 위치한 전해질층을 포함하고, 음극재층은 Li, In, 스테인리스강, TiS, SnS, FeS_2 , 흑연 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으

로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고, 전해질층은 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질을 포함하며, 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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나; 2) $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 으로 표시되는 황화물 고체 전해질로서, X는 할로젠이고, X'은 복합 음이온이며, M은 금속 또는 준금속이고, a는 0 내지 1, b는 0 내지 1 및 c는 -1 내지 1인 황화물 고체 전해질; 및 3) 활성탄, 슈퍼P, 환원그래핀옥사이드, 탄소나노튜브 및 케첸블랙으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 금속 또는 준금속이 도핑된 황화물 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0037] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 리튬에 안정적인 황화물 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0038] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 이온 전도도가 우수한 황화물 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0039] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 전기화학적 안정성이 황화물 고체 전해질을 제공할 수 있다.
- [0040] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 수분/공기 안정성이 우수한 황화물 고체 전해질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 실시예 1-1 내지 실시예 1-4에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1-1 내지 실시예 1-4에서 얻은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 실시예 2-1 내지 실시예 2-4에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 실시예 2-1 내지 실시예 2-4에서 얻은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 비교예 1-1 및 비교예 1-2에서 얻은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴이다.
- 도 8은 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에서 얻은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타내는 그래프이다.
- 도 9 실시예 2-1 및 실시예 3-1에서 얻은 고체 전해질의 레이저 라만 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1에서 얻은 고체 전해질의 ^7Li MAS NMR 및 ^{31}P MAS NMR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 11 실시예 2-1 및 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1에서 얻은 고체 전해질의 CV 그래프이다.
- 도 12는 실시예 2-1 및 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1에서 얻은 고체 전해질의 DC 그래프이다.
- 도 13은 비교예 2-1 및 비교예 2-3에서 얻은 고체 전해질의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 14는 비교예 2-1 및 비교예 2-3에서 얻은 고체 전해질의 계산된 이온 전도도 값을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 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.

- [0044] 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.
- [0046] 본 출원의 황화물 고체 전해질은 금속 또는 준금속이 Li_2S , P_2S_5 , LiX , LiX' 로 구성되며, 상기 복합 전해질 재료는 예를 들어, 80ml 알루미늄 불 밀 용기 내의 25개의 지르코니아 불(직경 1cm)로 400rpm으로 12시간 불 밀링하여 제조할 수 있다. 불 밀링 공정 후, 비정질 물질을 200℃에서 5시간 동안 열처리한다. 이 최적화된 열처리 온도는 높은 이온 전도도를 달성하기 위해 적용되고, 기계적 밀링을 통해 비정질화하고, 열처리를 통해 결정질화한다.
- [0047] 할로젠 및/또는 복합 음이온을 통해 이온 전도성과 리튬 금속에 대한 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 금속 또는 준금속의 도핑을 통해 이온 전도성과 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 본 출원의 황화물 고체 전해질은 본질적으로 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 또는 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 전해질의 이온 전도도는 상온에서 $1.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이 상이고 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 전해질의 이온 전도도는 상온에서 $4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이상이다.
- [0049] 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.
- [0051] 이하 본 출원의 구성 보다 상세히 설명한다.
- [0052] 본 출원의 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 중 적어도 하나를 포함한다. 바람직하게는 본 출원의 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 중 적어도 하나로 기본적으로 이루어진다. 보다 바람직하게는 본 출원의 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 중 적어도 하나로 이루어진다.
- [0053] 여기서, 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 의 단일상 또는 다중상일 수 있다.
- [0054] 또한, 본 출원의 배터리는 음극재 또는 음극 복합재, 양극재 또는 복합 양극재로 이루어질 수 있으며, 여기서 고체 전해질은 본 출원의 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$, $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}$ 및 $\text{Li}_{7+c}\text{M}_b\text{P}_{2-b}\text{S}_8\text{X}_{(1-a)}\text{X}'_a$ 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0055] 또한, 본 출원의 배터리는 고체 전해질 펠렛의 양면 중 일면에 음극재가 위치하고, 다른 일면에 양극재가 위치한 형상일 수 있다.
- [0057] 고체 전해질 물질의 결정질 특성은 0.01 s^{-1} 의 스캔 크기로 10 내지 80° 의 2θ 내에서 Cu Ka 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 사용하는 Rigaku-Ultima(IV) X선 회절계(XRD)에 의해 확인할 수 있다. 고체 전해질 분말은 공기 및 습기 노출을 피하기 위해 아르곤으로 채워진 글로브 박스의 밀폐 XRD 홀더에 로드한다. 준비된 고체 전해질의 구조 단위는 여기 파장 532 nm, 출력 8 mW의 라만 분광계(Thermo Scientific, DXR Raman)를 이용하여 레이저 라만 분광법을 이용하여 규명할 수 있다. 핵 자기 공명 분광법(NMR, VARIAN, VNMRS 600)을 사용하여 ^7Li 및 ^{31}P 화학적 이동을 확인하며, 상기 분석에는 40kHz 주파수를 사용한다.
- [0058] 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 35 MPa 이하의 수압을 사용하여 직경 10mm, 두께

0.12 내지 0.18mm의 펠릿으로 압축한다. 펠릿의 양면에 50 μm 의 인듐 포일을 부착하여 높은 접착을 보장하고, 압력 셀에 조립한다. 순환 전압 전류 분석을 위해 아르곤이 채워진 글로브 박스에 2032형 코인 셀을 준비하고, Biologic SP 300을 사용하여 1mV s⁻¹의 스캔 속도로 -0.5V 내지 5.0V의 전위 창 사이에서 측정한다. 측정을 위해 전해질 펠릿(0.2g, 직경 16mm, 두께 ~1mm)을 리튬 금속 양극과 스테인리스강(SS) 음극 사이에 놓고 2032형 코인 전지로 제작한다. 유사하게, Li/고체 전해질/Li 대칭 셀도 제작하고, MACCOR 배터리 시스템 분석을 사용하여 30분의 듀티 사이클로 0.05mA cm⁻² 내지 0.8mA cm⁻²의 전류 밀도에서 정전류식 장시간 사이클 테스트를 수행한다.

[0059] 결과적으로, 77 ppm에서 ³¹P MAS NMR 피크는 2b-부위에 P의 존재를 확인시켜준다.

[0060] 또한, ⁷Li MAS NMR 피크 이동은 금속 또는 준금속 도핑 후에 관찰된다.

[0061] 또한, 레이저 라만 분광법 분석에 의해 금속/준금속-황 결합의 형성을 확인할 수 있다.

[0062] 또한, 레이저 라만 분석에 의해 ~340 cm⁻¹에서의 피크가 P-원자의 M-원소로의 부분 치환에 상응함을 확인할 수 있다.

[0064] 이하에서는 다양한 실시예 및 비교예에 의해 황화물계 고체 전해질을 제조하기 위한 상세한 설명을 제공한다. 모든 실험은 특별히 설명된 다른 프로세스가 없는 한 아르곤이 채워진 글로브 박스에서 수행되었다.

[0066] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.

[0067] [실험예]

[0068] [실시예 1-1]

[0069] Li₂S(99.98%, Sigma Aldrich), P₂S₅(99%, Sigma Aldrich) 및 LiOH($\geq$ 99%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하고, 고에너지 건식 볼 밀링 공정을 이용하여 실시예 1을 제조하였다. 먼저, Li₂S 0.6895g, P₂S₅ 1.1113g 및 LiOH 0.119g을 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 막자사발과 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 80ml 유성 볼 밀로 옮기고 25개의 지르코니아 볼이 담긴 알루미늄 용기를 첨가하고 밀봉하였다. 알루미늄 용기를 글로브 박스에서 꺼내서 볼 밀 기계(Pulverisette, Fritsch)에 장착하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 과정에서 과열을 방지하고 균일한 혼합/밀링을 향상시키기 위해 10분 휴식 후 30분마다 회전 방향을 변경하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li₇P₂S₈OH였다.

[0070] [실시예 1-2]

[0071] Li₂S(99.98%, Sigma Aldrich), P₂S₅(99%, Sigma Aldrich) 및 LiNO₃ (99.99%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S 0.6895 g, P₂S₅ 1.1113 g 및 LiNO₃ 0.3444 g 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li₇P₂S₈NO₃였다.

[0072] [실시예 1-3]

[0073] Li₂S(99.98%, Sigma Aldrich), P₂S₅(99%, Sigma Aldrich) 및 LiSCN.xH₂O (Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S (0.6895 g), P₂S₅ (1.1113 g) 및 LiSCN.xH₂O (0.3251 g)를 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동

안 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{CN}$ 였다.

[실시예 1-4]

Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich) 및 LiBH_4 ($\geq 95\%$, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6895 g), P_2S_5 (1.1113 g) 및 LiBH_4 (0.108 g)를 3:1:1의 몰비로 혼합하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200°C 에서 5시간 동안 $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{BH}_4$ 였다.

[평가]

[XRD 분석]

실시예 1-1 내지 실시예 1-4의 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 1에 나타내었다. 제조된 고체 전해질은 모두 우수한 결정 구조를 나타내었고 저온 열처리(200°C)로 양호한 결정질 고체 전해질을 얻을 수 있었다. 실시예 1-1에서 제조된 고체 전해질의 20.3° , 24.0° 및 29.7° 에서 특징적인 피크를 관찰하였다. 관찰된 모든 피크는 참조 선행 특허 문헌 US20180233775A1에 따른 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{Br}$ 구조의 높은 이온 전도도 상에 속한다. 또한 26.7° 와 44.5° 에서 Li_2S 불순물 피크가 관찰되었다. 실시예 1-2에 따라 OH^- 복합 음이온을 NO_3^- 복합 음이온으로 교체하는 동안 Li_2S 불순물 피크가 더 강한 거의 동일한 XRD 패턴이 관찰되었다. 실시예 1-3에서 제조된 고체 전해질의 XRD 패턴은 높은 이온 전도성 상과 Li_3PS_4 상을 포함하는 혼합상을 나타낸다. 20.5° 및 24.5° 에 위치한 XRD 피크는 높은 이온 전도도에 속하고 15.0° , 17.7° , 27.3° 및 30.2° 에 위치한 피크는 Li_3PS_4 상에 해당한다. 실시예 1-4의 BH_4^- 복합 음이온을 포함하는 고체 전해질은 Li_2S 불순물 피크가 강한 비정질상을 나타낸다.

[이온전도성 분석]

실시예 1-1 내지 실시예 1-4의 전해질에 대해 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 분석을 수행하였다. 얻어진 나이퀴스트 스펙트럼으로부터 고체 전해질의 이온 전도도를 계산하였다. 실시예 1-1의 고체 전해질의 이온 전도도는 상온에서 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도 값을 나타내었다. 이러한 높은 이온 전도성은 XRD 분석에 따른 높은 이온 전도상의 존재로 인해 달성되었다. 따라서 저온 처리로 높은 이온 전도도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. NO_3^- 복합 음이온 기반 고체 전해질은 높은 이온 전도상을 나타내지만 이온 전도도는 매우 낮았다($0.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$). 이는 높은 산소 농도의 존재 때문이었다. $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 고체 전해질 시스템에서 복합 음이온을 추가로 변경하면 혼합 및/또는 비정질 상의 존재로 인해 이온 전도도가 낮았다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 2 및 표 1에 나타낸다.

표 1

	열처리 온도($^{\circ}\text{C}$)	이온 전도도($\times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)
실시예 1-1	200	3.4
실시예 1-2	200	0.1
실시예 1-3	200	1.0
실시예 1-4	200	2.0

[실험예 2]

[실시예 2-1]

Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiOH ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제

작하였다. Li_2S (0.6895 g), P_2S_5 (1.1113 g), LiOH , (0.0375 g) 및 LiI (0.5019 g)를 3:1:0.25:0.75의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8(\text{OH})_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[실시예 2-2]

Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiNO_3 (99.99%, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6895 g), P_2S_5 (1.1113 g), LiNO_3 (0.0861 g) 및 LiI (0.5019 g)를 3:1:0.25:0.75의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8(\text{NO}_3)_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[실시예 2-3]

Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), $\text{LiSCN}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6895 g), P_2S_5 (1.1113 g), $\text{LiSCN}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.0812 g) 및 LiI (0.5019 g)를 3:1:0.25:0.75의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8(\text{SCN})_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[실시예 2-4]

Li_2S (99.98%, Sigma Aldrich), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich), LiBH_4 ($\geq 95\%$, Sigma Aldrich) 및 LiI (99.999%, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6895 g), P_2S_5 (1.1113 g), LiBH_4 (0.027 g) 및 LiI (0.5019 g)를 3:1:0.25:0.75의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8(\text{BH}_4)_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[평가]

[XRD 분석]

실시예 2-1 내지 실시예 2-4의 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 3에 나타내었다. 실시예 1-1에 따르면 XRD 회절 패턴은 실시예 1-1과 유사하다. 또한, Li_2S 불순물 피크가 억제되어 27.6° 에서 낮은 이온 전도상 피크가 관찰되었다. 실시예 2-2 및 실시예 2-3의 고체 전해질은 Li_3PS_4 상과 함께 저이온 및 고이온 전도도를 갖는 XRD 피크를 나타내었다. 이 경우 Li_3PS_4 피크는 요오드 도핑에 의해 억제되었다. 실시예 2-4의 고체 전해질에서는 Li_2S 피크의 세기가 감소한 것을 제외하고는 큰 변화는 관찰되지 않았다.

[이온전도성 분석]

실시예 2-1 내지 실시예 2-4의 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도 측정을 수행하였다. 실시예 2-1 내지 실시예 2-4의 이온 전도성 고체 전해질은 각각 실시예 1-1 내지 실시예 1-4보다 높았다. 불순물 피크의 억제 및 높

은 이온 전도성 LiI의 추가를 통해 이온 전도도가 증가하였다. 실시예 2-1의 고체 전해질은 높은 이온 전도상의 존재로 인해 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도 값을 나타내었다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 4 및 표 2에 나타낸다.

표 2

	열처리 온도(℃)	이온 전도도($\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)
실시예 2-1	200	1.60
실시예 2-2	200	0.66
실시예 2-3	200	0.77
실시예 2-4	200	0.92

[실험예 3]

[비교예 1-1]

Li₂S (99.98%, Sigma Aldrich), P₂S₅ (99%, Sigma Aldrich), LiOH ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) 및 LiSCN.xH₂O (Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S (0.6895 g), P₂S₅ (1.1113 g), LiOH, (0.060 g) 및 LiSCN.xH₂O (0.162 g)를 3:1:0.50:0.50의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li₇P₂S₈(OH)_{0.5}(SCN)_{0.5}였다.

[비교예 1-2]

Li₂S (99.98%, Sigma Aldrich), P₂S₅ (99%, Sigma Aldrich), LiOH ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) 및 LiBH₄ ($\geq 95\%$, Sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S (0.6895 g), P₂S₅ (1.1113 g), LiOH (0.060 g) 및 LBH₄ (0.054 g)를 3:1:0.50:0.50의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li₇P₂S₈(OH)_{0.5}(BH₄)_{0.5}였다.

[평가]

[XRD 분석]

비교예 1-1 및 비교예 1-2의 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 5에 나타내었다. 비교예 1-1 및 비교예 1-2의 고체 전해질의 XRD 패턴은 비교예 1-3 및 비교예 1-4와 매우 유사하다. 또한, SCN⁻ 및 BH₄⁻ 음이온 기반 고체 전해질에 OH⁻음이온을 추가해도 결정 구조가 변경되지 않는다.

[이온전도성 분석]

비교예 1-1 및 비교예 1-2의 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도 측정을 수행하였다. 비교예 1-1 및 비교예 1-2에 따라 제조된 이온 전도성 고체 전해질은 각각 비교예 1-3 내지 비교예 1-4의 값에 가깝다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 6에 나타내었다.

[실험예 4]

[실시예 3-1]

[0110] Li_2S , P_2S_5 , LiOH , LiI , SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6949 g), P_2S_5 (1.0835 g), LiOH , (0.0397 g), LiI (0.5019 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.25:0.75:0.05:0.05의 물비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8(\text{OH})_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[0111] [실시예 3-2]

[0112] Li_2S , P_2S_5 , LiNO_3 , LiI , SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6949 g), P_2S_5 (1.0835 g), LiNO_3 (0.0861 g), LiI (0.5019 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.25:0.75:0.05:0.05의 물비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8(\text{NO}_3)_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[0113] [실시예 3-3]

[0114] Li_2S , P_2S_5 , $\text{LiSCN} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, LiI , SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6949 g), P_2S_5 (1.0835 g), $\text{LiSCN} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.0812 g), LiI (0.5019 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.25:0.75:0.05:0.05의 물비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8(\text{SCN})_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[0115] [실시예 3-4]

[0116] Li_2S , P_2S_5 , LiBH_4 , LiI , SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6949 g), P_2S_5 (1.0835 g), LiBH_4 (0.027 g), LiI (0.5019 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.25:0.75:0.05:0.05의 물비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 400rpm으로 12시간 동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링 공정 후, 생성물을 수집하고 15분 동안 분쇄하여 미세한 비정질 고체 전해질 분말을 얻었다. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2°C min^{-1} 의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 $\text{Li}_{7.05}\text{Sn}_{0.05}\text{P}_{1.95}\text{S}_8(\text{BH}_4)_{0.25}\text{I}_{0.75}$ 였다.

[0117] [평가]

[0118] [XRD 분석]

[0119] 실시예 3-1 내지 실시예 3-4의 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 7에 나타내었다. 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에 따르면, XRD 회절 패턴은 피크 강도 변화를 제외하고 실시예 2-1 내지 실시예 2-4와 유사하다. 이는 Sn 원자가 기존 결정 구조에 통합될 수 있음을 시사한다. 또한 SnS 와 S 에 속하는 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

[0120] [이온전도성 분석]

[0121] 실시예 3-1 내지 실시예 3-4의 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도 측정을 수행하였다. 실시예 3-1에 따라 제조된 고체 전해질의 이온 전도도는 다른 고체 전해질보다 높았다. 실시예 3-2 내지 실시예 3-4의 경우, 실시예

2-2 내지 실시예 2-4의 이온 전도도 값과 거의 유사하였다. 실시예 3-1의 고체 전해질은 높은 이온 전도도의 존재로 인해 $4.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도 값을 나타내었다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 8 ? 표 3에 나타내었다.

표 3

	열처리 온도(℃)	이온 전도도($\times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)
실시예 3-1	200	4.30
실시예 3-2	200	0.76
실시예 3-3	200	0.75
실시예 3-4	200	0.89

[구조 및 형태 분석]

고체 전해질 내 Sn 도펀트의 성질/상을 레이저 라만 분석에 의해 분석하였고, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 해당 스펙트럼을 도 9에 나타내었다. 레이저 라만 분석을 통해 모든 고체 전해질이 PS_4^{3-} 의 특징적인 피크를 나타냄을 확인했으며, 이는 Li_3PS_4 결정상의 형성에 해당한다. 또한, 실시예 3-1의 전해질에서도 $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$ 에서 작은 특성 피크가 관찰되었다. 이는 SnS_4^{4-} 의 형성을 의미하며, P-사이트는 Sn 원자가 부분적으로 차지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

제조된 고체 전해질의 화학적 위치 형성은 NMR 분석을 이용하여 분석하였다. 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 ^7Li 및 ^{31}P NMR 스펙트럼을 도 10에 나타내었다. 실시예 2-1 및 실시예 3-1에 따른 I 및 Sn 도핑된 고체 전해질의 ^7Li MAS NMR 스펙트럼의 피크 위치는, 실시예 1의 고체 전해질과 비교하여 각각 0 ~ 0.2 ppm 시프트가 있었다. 이러한 화학적 이동은 높은 이온 전도성 위상과 Sn 이온의 영향으로 인한 것임을 확인할 수 있었다.

^{31}P MAS NMR 스펙트럼에서, 실시예 1-1의 고체 전해질에서 87.3ppm 및 76.5ppm에서 두 개의 주요 피크가 관찰되었다. 첫 번째 특징 피크는 US20160028104A1의 선행 기술 특허에 따라 γ - Li_3PS_4 상에 해당하는 PS_4^{3-} 에 기인한다. 76.5ppm에서 두 번째 특징 피크는 2b-사이트에서 P 원자의 존재에 해당한다. I 및 Sn의 통합 후, ^7Li MAS NMR 스펙트럼과 유사한 피크 시프트를 확인할 수 있었다.

[전기화학적 안정성 분석]

실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 전기화학적 안정성 분석은 소정의 조건으로 순환 전압 전류 분석에 의해 수행되었다. 고체 전해질은 5V까지 전기화학적으로 안정하였다. 리튬 용해 및 증착 피크를 제외하고는 산화 또는 환원 피크가 관찰되지 않았다. 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 CV 그래프를 도 11에 나타내었다. 유사하게, 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 임계 전류 밀도를 DC 분극법을 이용하여 측정하여, 리튬 금속에 대한 안정성을 평가하였다. 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질에 대해 측정된 임계 전류 밀도 값은 각각 0.25, 0.5 및 0.4 mA cm^{-2} 였다. 실시예 1-1, 실시예 2-1 및 실시예 3-1의 고체 전해질의 DC 사이클 안정성을 도 12에 나타내었다.

[실험예 5]

[비교예 2-1]

Li_2S , P_2S_5 , LiOH , SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li_2S (0.6949 g), P_2S_5 (1.0835 g), LiOH (0.119 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.50:0.50:0.05:0.05의 몰비로 혼합하였다. 그

런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li_{7.05}Sn_{0.05}P_{1.95}S₈(OH)였다.

[0134] **[비교예 2-2]**

[0135] Li₂S, P₂S₅, LiOH, LiSCN.xH₂O, SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S (0.6949 g), P₂S₅ (1.0835 g), LiOH (0.060 g), LiSCN.xH₂O (0.162 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.50:0.50:0.05:0.05의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li_{7.05}Sn_{0.05}P_{1.95}S₈(OH)_{0.5}(SCN)_{0.5}였다.

[0136] **[비교예 2-3]**

[0137] Li₂S, P₂S₅, LiOH, LiBH₄, SnS (99.5%, Alfa Aesar) 및 S (99.99%, sigma Aldrich)를 출발 물질로 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 고체 전해질 샘플을 제작하였다. Li₂S (0.6949 g), P₂S₅ (1.0835 g), LiOH (0.060 g), LiBH₄ (0.054 g), SnS (0.0375 g) 및 S (0.008 g)를 3.025:0.975:0.50:0.50:0.05:0.05의 몰비로 혼합하였다. 그런 다음 모르타르와 막자를 사용하여 15분 동안 분쇄하고 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. 다음으로 비정질 고체 전해질을 200℃에서 5시간 동안 2℃ min⁻¹의 열속도로 열처리하였다. 얻어진 고체 전해질은 Li_{7.05}Sn_{0.05}P_{1.95}S₈(OH)_{0.5}(BH₄)_{0.5}였다.

[0138] **[평가]**

[0139] **[XRD 분석]**

[0140] 비교예 2-1 내지 비교예 2-3의 고체 전해질에 대해 XRD 분석을 수행하였다. 고체 전해질의 XRD 패턴을 도 13에 나타내었다. 비교예 2-1 내지 비교예 2-3의 XRD 패턴은 피크 강도 변화를 제외하고 비교예 1-1, 비교예 1-1 및 비교예 1-1과 매우 유사하였다. 이는 Sn 원자가 기존 결정 구조에 통합될 수 있음을 시사한다. 또한, SnS와 S에 속하는 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다.

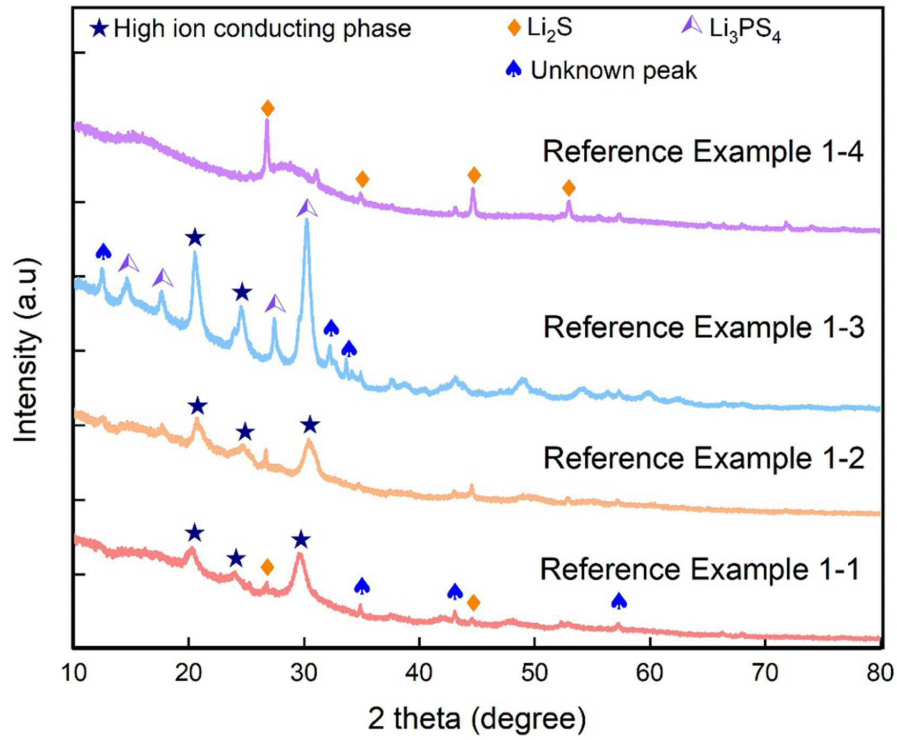
[0141] **[이온전도성 분석]**

[0142] 비교예 2-1 내지 비교예 2-3의 고체 전해질에 대해 리튬 이온 전도도 측정을 수행하였다. 비교예 2-1 내지 비교예 2-3의 이온 전도성 고체 전해질은 각각 실시예 1-1, 비교예 1-1 및 비교예 1-2의 값과 유사하였다. 계산된 전해질의 이온 전도도를 도 14에 나타내었다.

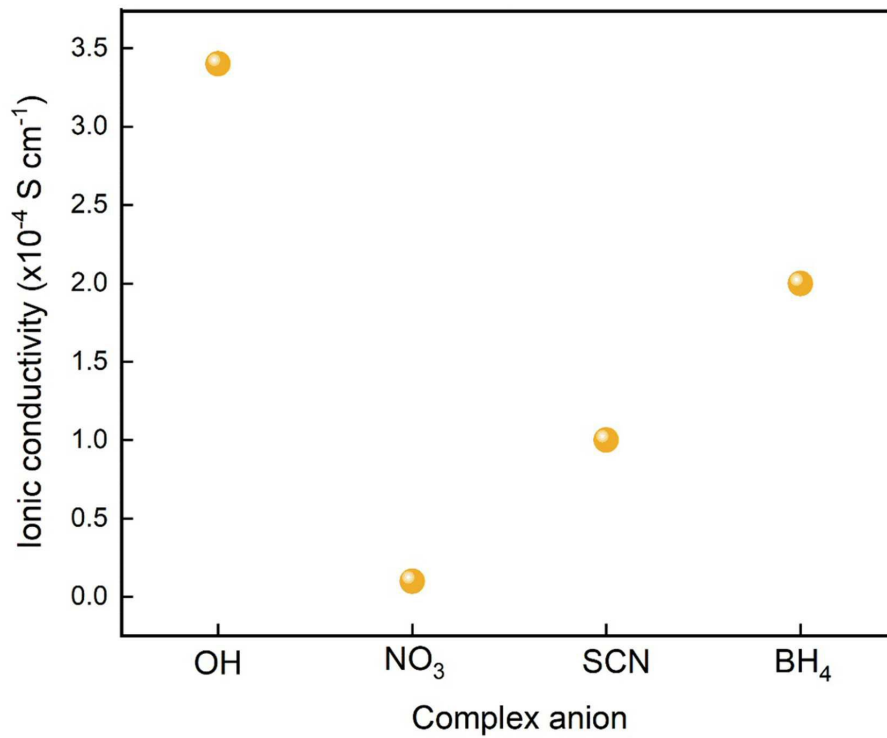
[0144] 상기에서는 본 출원의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 출원을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

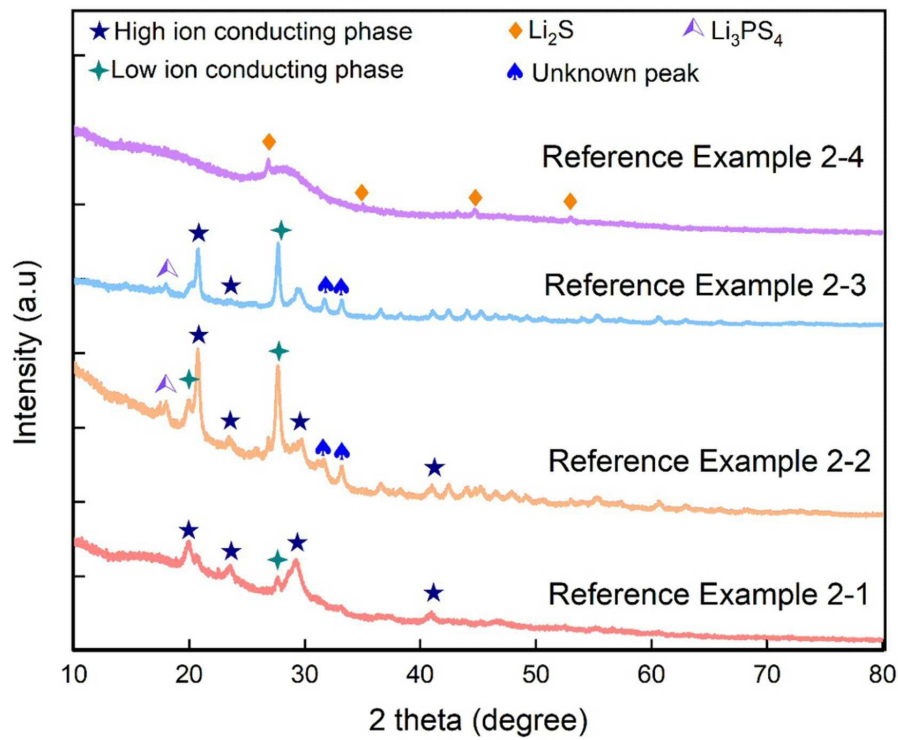
도면1



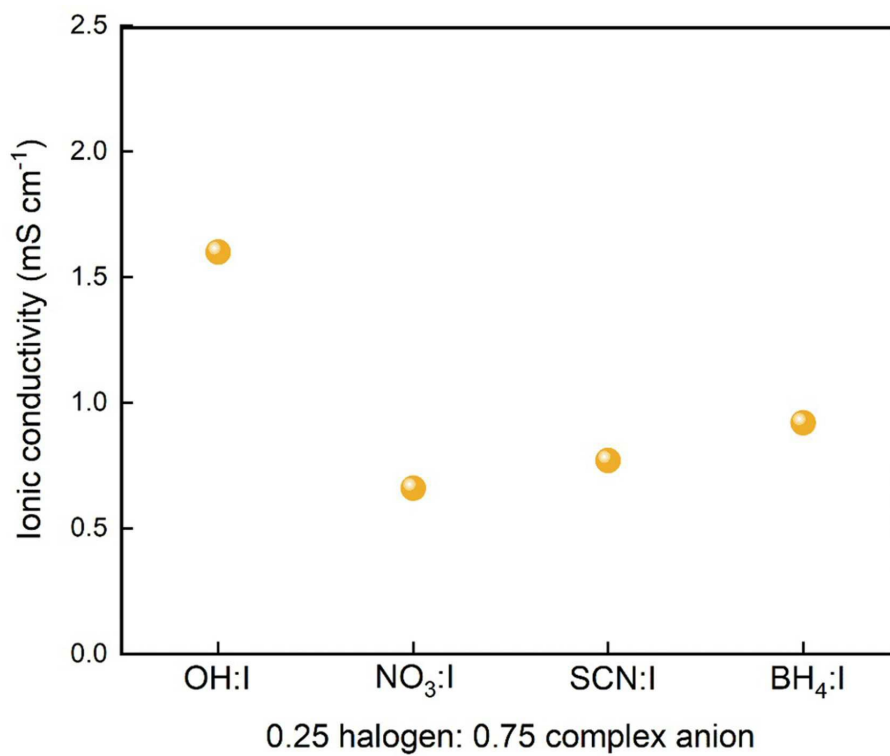
도면2



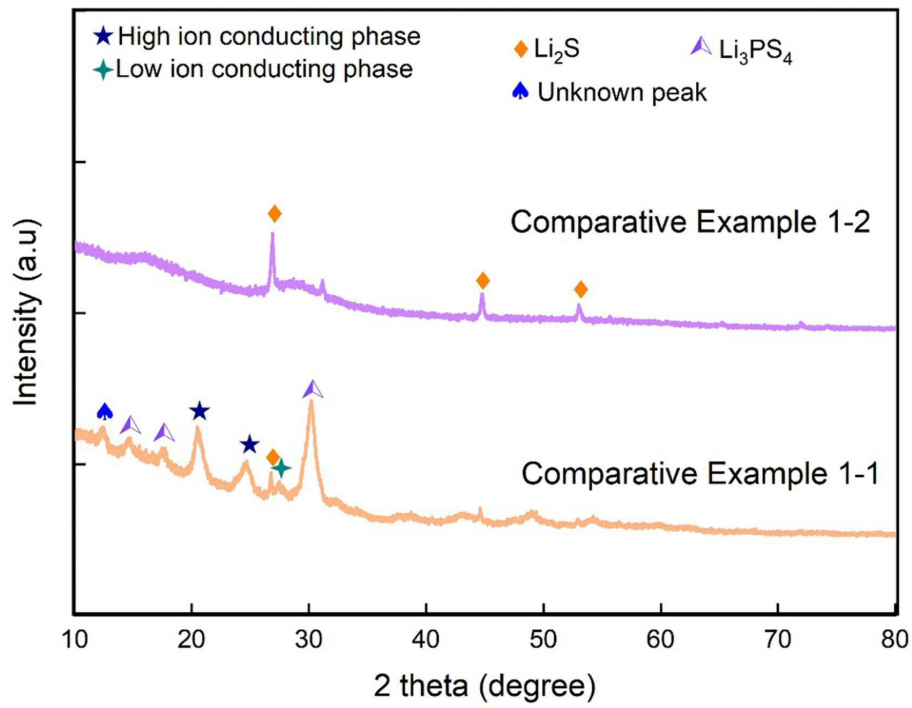
도면3



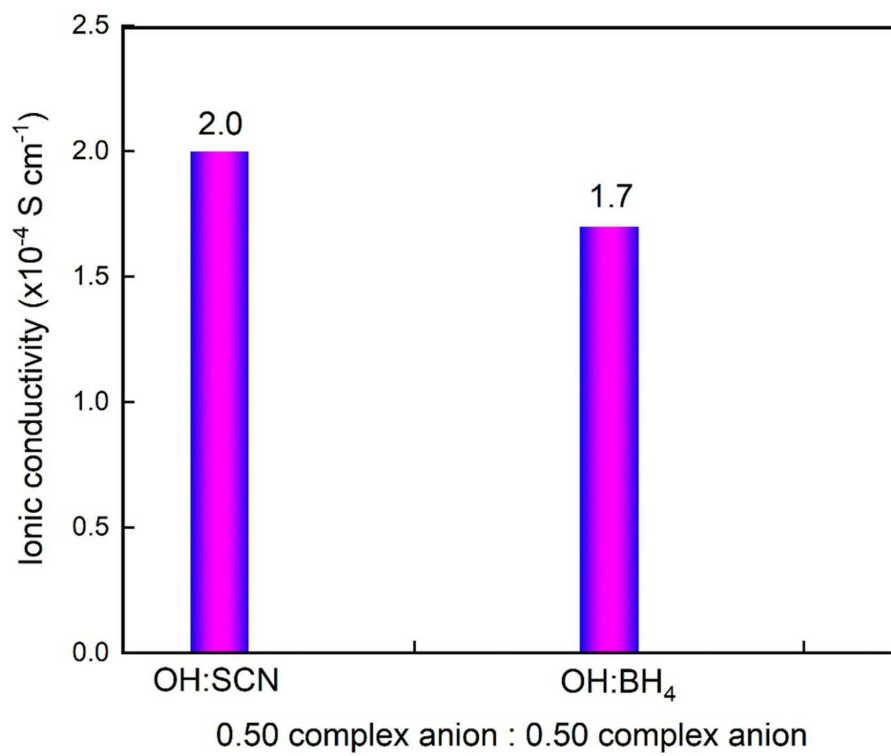
도면4



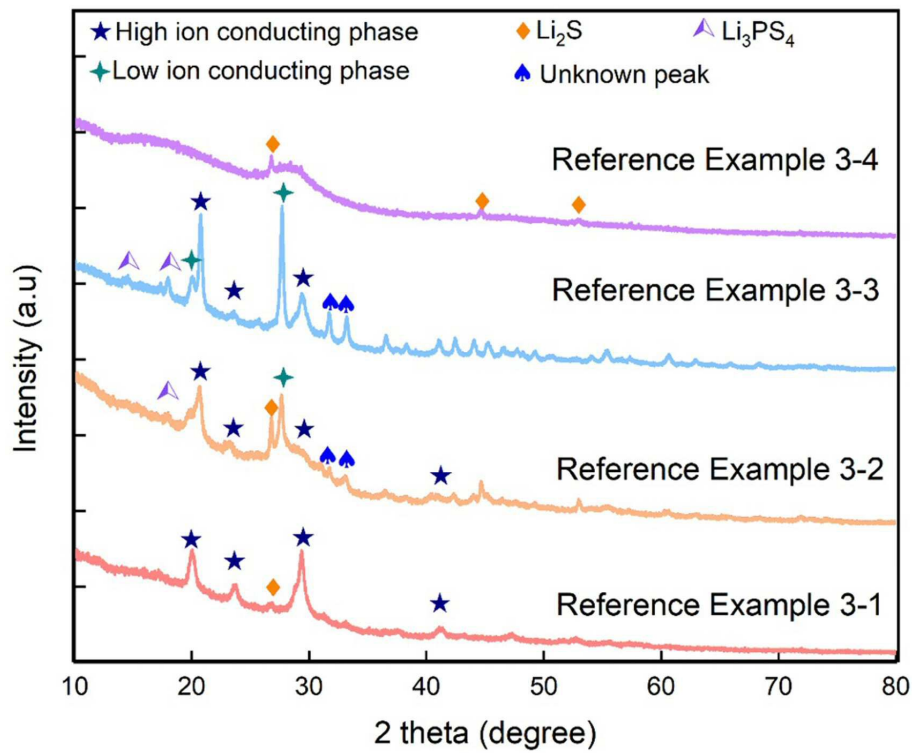
도면5



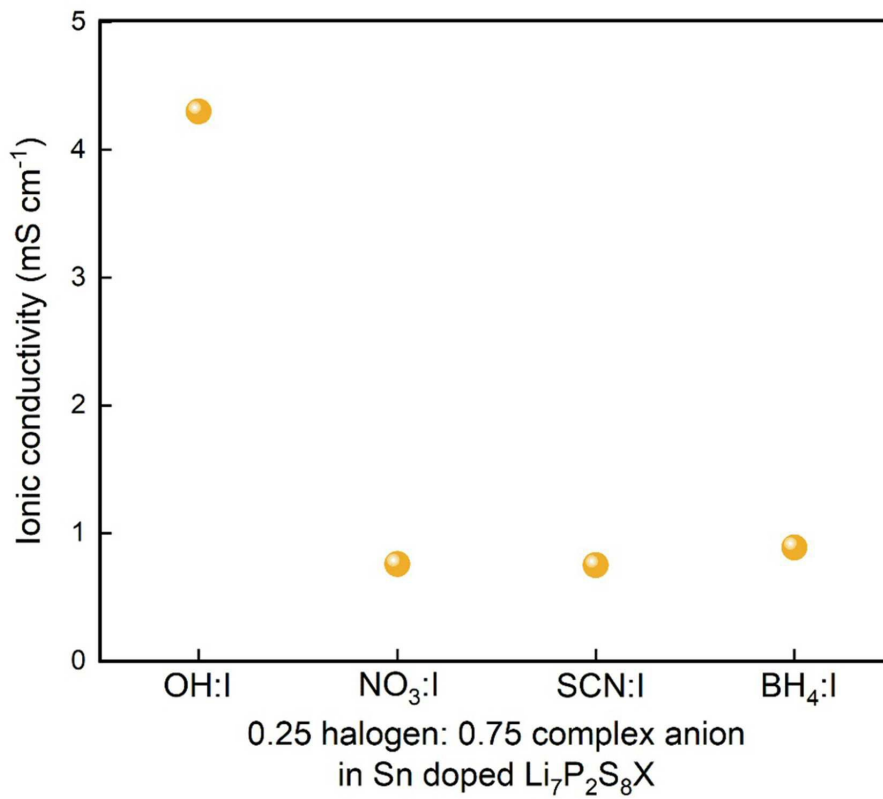
도면6



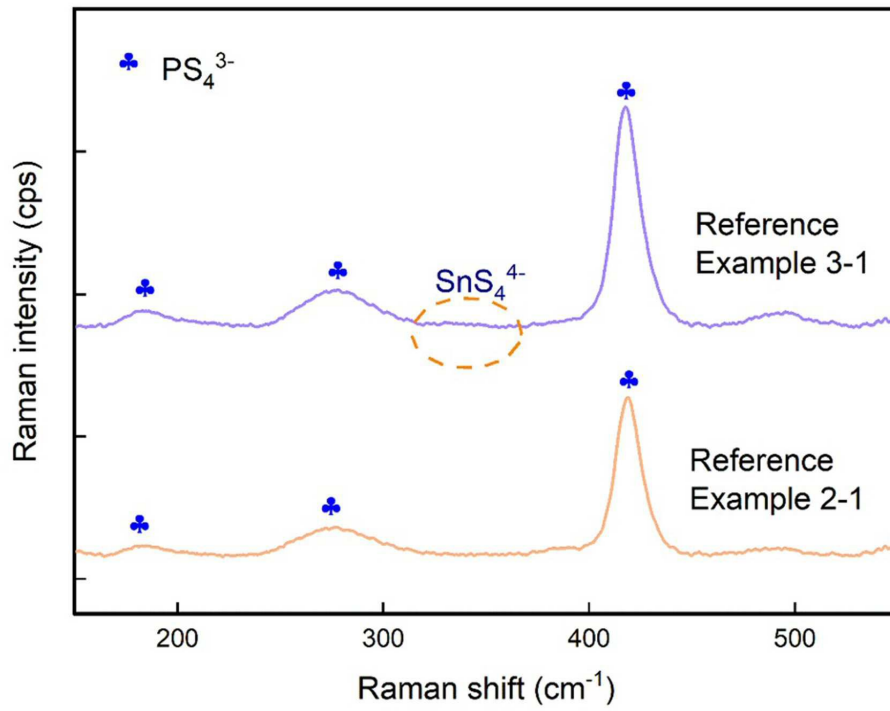
도면7



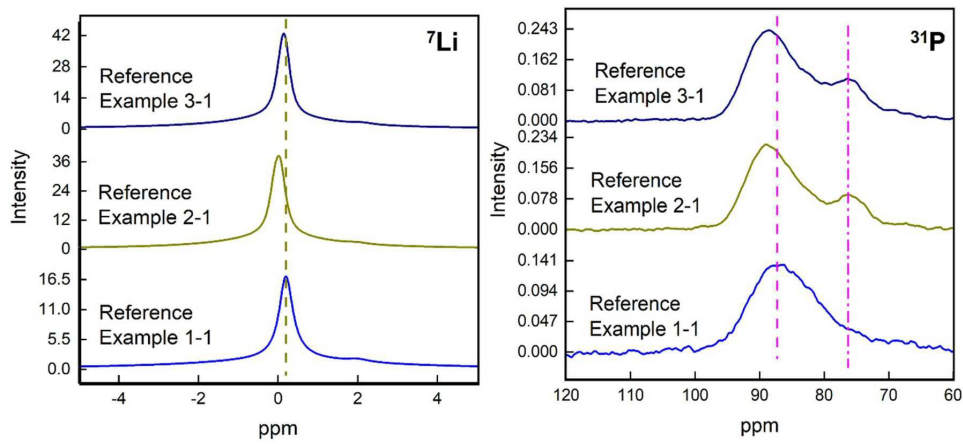
도면8



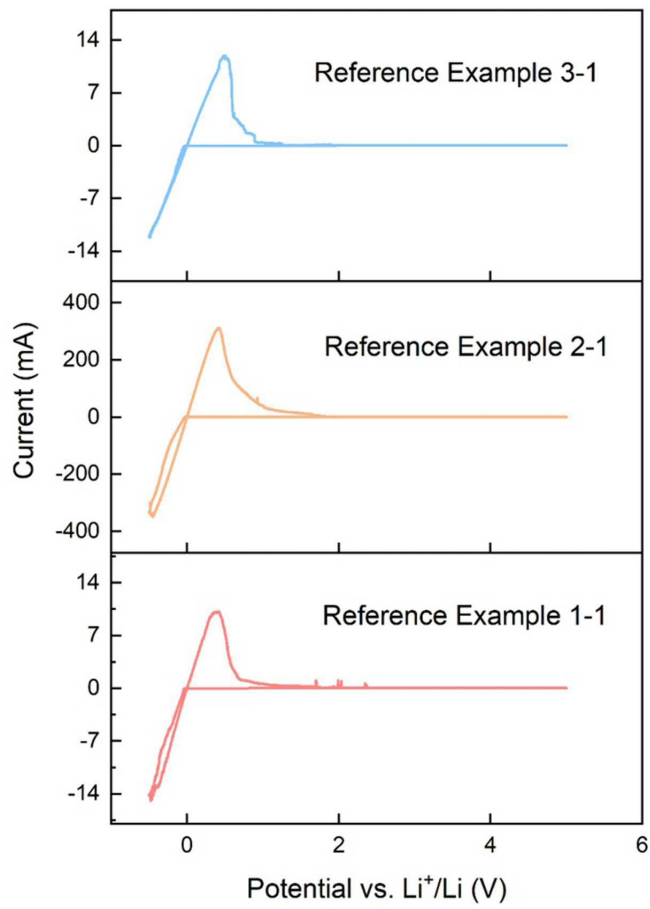
도면9



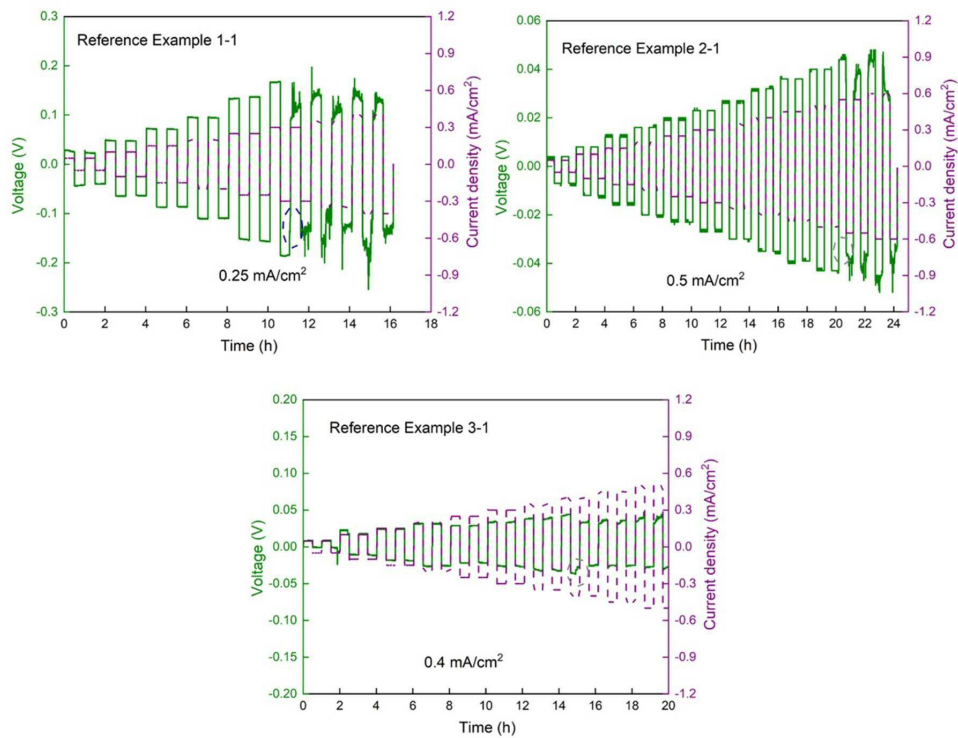
도면10



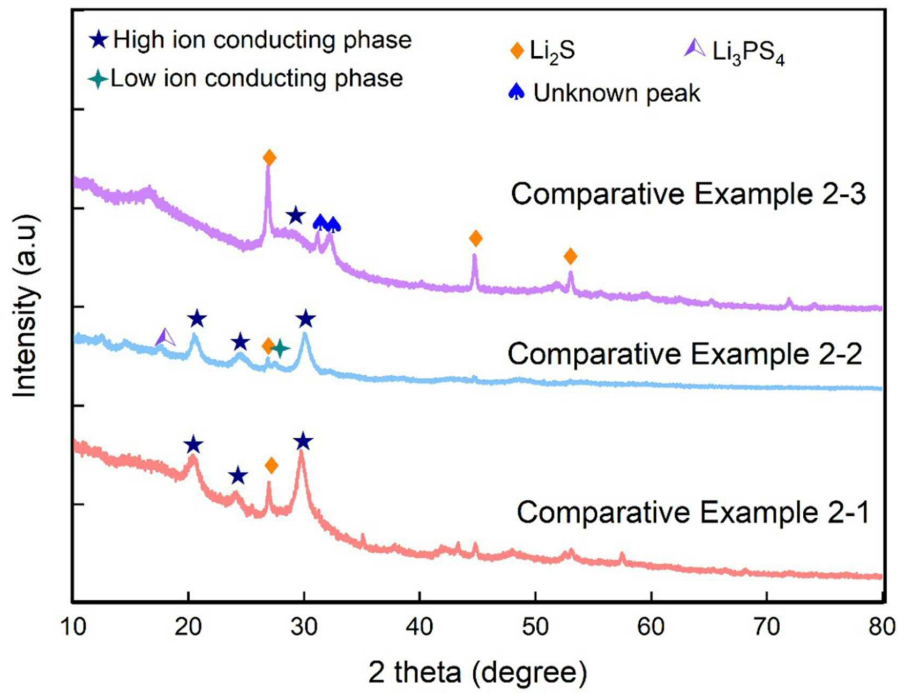
도면11



도면12



도면13



도면14

