



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146828  
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0562 (2010.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 10/0562 (2013.01)  
H01M 2300/0068 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0041891

(22) 출원일자 2023년03월30일  
심사청구일자 2023년03월30일

(71) 출원인  
연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자  
정윤석

서울특별시 강남구 삼성로 150, 208동 109호(대치동, 한보미도맨션)

우제훈

서울특별시 구로구 경서로1나길 5-1, 101호(개봉동)

장보영

전라북도 고창군 고창읍 중거리당산로 108, 1011호 (상원모양맨션)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 전해질의 제조방법 및 이를 포함하는 전지

(57) 요약

본 발명은 해질의 제조방법 및 이를 포함하는 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명은 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 형성한 후 이를 열처리 없이 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 전해질을 제조함으로써 제조공정이 간단하면서도 짧은 시간 내에 전해질의 결정 성장을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 탄소 또는 탄소복합체와 마이크로웨이브 조사를 동시에 수행함으로써 높은 온도에서 짧은 시간 동안 열처리하여 탄화를 억제할 수 있으며, 잔류 유기물을 제거하여 낮은 전자전도성으로 전기적 누출 위험 및 내부 단락 현상을 방지할 수 있다. 이 밖에도 전고체 전지의 충방전 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0071 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2022111075
과제번호	2022M3J1A108539711
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	전지설계기반 600Wh/L급 EV용 대면적 전고체 전지 브릿지 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2022.05.24 ~ 2023.01.23

---

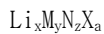
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체;를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;  
상기 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 제조하는 단계; 및  
상기 전구체 분말을 마이크로웨이브 조사하여 하기 화학식 1로 표시되는 전해질을 제조하는 단계;  
를 포함하는 전해질의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는  $4 \leq x \leq 6$ 이고, y는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z는  $3 \leq z \leq 9$ , a는  $0 \leq a \leq 2$ 이고, M은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, N은 S, O 또는 이들의 혼합물이며, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 리튬계 전구체는 LiCl, LiBr, LiI 및  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 황화물계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , FeS,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ , SnS,  $\text{GeS}_2$ , GeS,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$  및  $\text{SiS}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 전구체 용액은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.3 내지 1:2.5 몰비로 혼합된 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 전구체 분말을 제조하는 단계에서 건조는 150 내지 250 °C에서 4 내지 15 시간 동안 수행하는 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 전해질을 제조하는 단계는 상기 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체를 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하는 열탄소충격법을 수행하는 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 탄소복합체는 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite) 및 SiC로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄소 또는 탄소복합체의 담지량은 상기 전구체 분말 100 중량%에 대하여 100 내지 220 중량%인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 마이크로웨이브 조사는 50 내지 1000 W의 출력에서 30초 내지 10분 동안 수행하는 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  및  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전해질은 30 ℃에서 리튬이온전도도가 1.9 내지 5 mS/cm이고, 전자전도성이  $5 \times 10^{-10}$  내지  $1 \times 10^{-6}$  S/cm인 것인 전해질의 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 리튬계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{LiCl}$  또는  $\text{LiI}$ 가 1:1 내지 1:3 몰비로 혼합된 혼합물이고,

상기 황화물계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 2:1 내지 4:1 몰비로 혼합된 혼합물이고,

상기 전구체 용액을 제조하는 단계는 상온에서 11 내지 13 시간 동안 혼합하고,

상기 전구체 분말은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.7 내지 1:1.5 몰비로 혼합된 것이고,

상기 전구체 분말을 제조하는 단계에서 건조는 190 내지 210 ℃에서 6 내지 12 시간 동안 수행하고,

상기 전해질을 제조하는 단계는 상기 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체를 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사

하고,

상기 탄소복합체는 카본블랙이고,

상기 탄소 또는 탄소복합체의 담지량은 상기 전구체 분말 100 중량%에 대하여 155 내지 175 중량%이고,

상기 마이크로웨이브 조사는 100 내지 700 W의 출력에서 2 내지 7 분 동안 수행하고,

상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  또는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 이고,

상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.0 내지 4 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $2 \times 10^{-7}$  S/cm 이고,

상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 53 내지 62 중량%이고,

상기 전해질은 라만 분석 결과에서 D-밴드( $I_D$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_D/I_P$ )이 0.5 내지 0.7이고, G-밴드( $I_G$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_G/I_P$ )이 0.4 내지 0.8이고,

상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.2 내지 0.4인 것인 전해질의 제조방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 리튬계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{LiI}$ 가 1:1 내지 1:2 몰비로 혼합된 혼합물이고,

상기 황화물계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 2.5:1 내지 3.5:1 몰비로 혼합된 혼합물이고,

상기 전구체 분말은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.9 내지 1:1.3 몰비로 혼합된 것이고,

상기 마이크로웨이브 조사는 180 내지 700 W의 출력에서 3 내지 5 분 동안 수행하고,

상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 이고,

상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.1 내지 3.2 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $3 \times 10^{-9}$  S/cm이고,

상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 55 내지 60 중량%이고,

상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.2 내지 0.3인 것인 전해질의 제조방법.

### 청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 전해질로서,

상기 전해질은 리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체;를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 형성된 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 수득된 것인 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, x는  $4 \leq x \leq 6$ 이고, y는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z는  $3 \leq z \leq 9$ , a는  $0 \leq a \leq 2$ 이고, M은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, N은 S, O 또는 이들의 혼합물이며,

X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 탄소복합체는 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite) 및 SiC로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질.

#### 청구항 16

제14항에 있어서,

상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  및  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전해질.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 1.9 내지 5 mS/cm이고, 전자전도성이  $5 \times 10^{-10}$  내지  $1 \times 10^{-6}$  S/cm인 것인 전해질.

#### 청구항 18

제16항에 있어서,

상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 48 내지 70 중량%인 것인 전해질.

#### 청구항 19

제16항에 있어서,

상기 전해질은 라만 분석 결과에서 D-밴드( $I_D$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_D/I_P$ )이 0.5 내지 0.7이고, G-밴드( $I_G$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_G/I_P$ )이 0.4 내지 0.8인 것인 전해질.

#### 청구항 20

제16항에 있어서,

상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.1 내지 0.5인 것인 전해질.

#### 청구항 21

제14항 내지 제20항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 전해질을 포함하는 전고체 전지.

## 청구항 22

제21항에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치.

## 청구항 23

제21항에 따른 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전해질의 제조방법 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 황화물계 고체전해질을 제조하기 위한 합성법으로는 물리적 혼합 또는 볼밀 등 기계적인 힘이 필요한 과정을 포함하는 고상 합성법과 유기 용매를 이용한 습식 합성법이 있다. 고상 합성법은 전구체 또는 원료의 분쇄 및 배합에 필요한 에너지를 많이 필요로 하여 제조비용이 많이 드는 단점이 있다.

[0003] 또한 유기 용매를 이용한 습식 합성법은 교반, 증발, 열처리 과정을 포함하여 고상 합성 방식과 비교하면 전구체 또는 원료 혼합이 용이하고 합성시간이 비교적 짧으며 에너지 소모가 적기 때문에 고체전해질의 대량 제조에 유리한 이점이 있다.

[0004] 그러나 황화물계 고체전해질을 제조하기 위한 습식 합성법은 건조 과정 후에도 잔류 유기물이 남고, 그에 따라 높은 열처리를 필요로 하는 황화물계 고체전해질은 남아있는 잔류 유기물이 함께 탄화되어 불순물을 포함한 탄화된 황화물계 고체전해질을 형성하게 된다. 탄화된 고체전해질은 약 19 mS/cm의 높은 수준의 전자전도성을 나타낸다. 또한 잔류 유기물은 높은 열처리에서  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiX}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  등의 불순물을 발생시킬 수 있다.

[0005] 이러한 전자전도성이 높은 탄화된 황화물계 고체전해질을 전해질층으로 사용하는 경우 전기적 누출 위험이 있고, 내부 단락 현상이 발생하는 문제가 있다. 또한 이를 Ni-풍부(rich) 양극재에 적용 시에는 취약한 성능을 나타내어 한계가 있다.

[0006] 기존에는 사용하는 유기용매를 조절하여 잔류 유기물의 양을 줄이고 그에 따라 전자전도성을 억제하는 연구가 이루어졌으나, 전자전도성은 일부 억제되었으나 잔류 유기물의 완전한 제거가 어려워 근본적인 해결책이 되지 못하였다. 이 밖에도 황화물계 고체전해질의 습식 합성 시 끓는점을 조절하여 잔류 유기물을 줄이는 연구가 시도되고 있으나, 탄화를 막을 수 없었다.

[0007] 따라서 습식 합성법이 가진 문제들을 개선하여 황화물계 고체전해질의 결정성을 증가시키고 잔류 유기물을 제거할 수 있는 새로운 합성법에 대한 연구가 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2018-0055086호

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 탄소 또는 탄소복합체와 마이크로웨이브 조사를 이용하여 전해질의 결정성을 높이는 동시에 잔류 유기물의 제거가 가능한 전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 전해질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체;를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 분말을 마이크로웨이브 조사하여 하기 화학식 1로 표시되는 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016]  $Li_xM_yS_zX_a$
- [0017] (상기 화학식 1에서,  $x$ 는  $4 \leq x \leq 6$ 이고,  $y$ 는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며,  $z$ 는  $3 \leq z \leq 9$ ,  $a$ 는  $0 \leq a \leq 2$ 이고,  $M$ 은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며,  $X$ 는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)
- [0018] 또한 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전해질로서, 상기 전해질은 리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체;를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 형성된 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 수득된 것인 전해질을 제공한다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020]  $Li_xM_yS_zX_a$
- [0021] (상기 화학식 1에서,  $x$ 는  $4 \leq x \leq 6$ 이고,  $y$ 는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며,  $z$ 는  $3 \leq z \leq 9$ ,  $a$ 는  $0 \leq a \leq 2$ 이고,  $M$ 은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며,  $X$ 는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)
- [0022] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지 저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스를 제공한다.

## 발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 전해질은 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 형성한 후 이를 열처리 없이 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 전해질을 제조함으로써 제조공정이 간단하면서도 짧은 시간 내에 전해질의 결정 성장을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명에 따른 전해질은 탄소 또는 탄소복합체의 담지와 마이크로웨이브 조사를 동시에 수행함으로써 높은 온도에서 짧은 시간 열처리하여 탄화를 억제할 수 있으며, 잔류 유기물을 제거하여 낮은 전자전도성으로 전기적 누출 위험 및 내부 단락 현상을 방지할 수 있다. 이 밖에도 전고체 전지의 충방전 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모



든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 전해질의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )에 대하여 Nyquist 플롯, DC 편광(polarization) 곡선 및 선형회귀 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 색 변화를 비교한 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1(파란색 선) 및 비교예 1(연두색 선)에서 제조된 전해질을 이용하여 제조된 전고체 전지에 대하여 충방전 그래프(a) 및 율속 성능(b)을 평가한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명에서 열탄소충격법(Carbothermal shock)이란 높은 유전 손실 상수를 갖는 탄소 또는 탄소 복합체가 마이크로웨이브에 노출되었을 때 순식간에 높은 온도로 올라가고 빨리 식는 것을 이용하여 탄소 또는 탄소 복합체 내에 고체 전해질을 담지하여 높은 온도에서 짧은 시간 열처리하는 것을 의미한다.

[0031] 본 발명은 전해질의 제조방법 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다.

[0032] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 습식 합성법을 이용한 황화물계 고체전해질은 건조 과정 후 잔류 유기물이 남게 되며, 열처리를 통해 잔류 유기물이 함께 탄화되어 불순물을 포함한 탄화된 형태로 합성되어 전자전도성이 높아지게 된다. 높은 전자전도성을 가진 탄화된 황화물계 고체전해질을 전해질층으로 사용 시 전기적 누출 위험이 있으며, 내부 단락 현상이 발생하는 문제들이 있었다.

[0033] 이에 본 발명에서는 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 형성한 후 이를 열처리 없이 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 전해질을 제조함으로써 제조공정이 간단하면서도 짧은 시간 내에 전해질의 결정 성장을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0034] 또한 탄소 또는 탄소복합체의 담지와 마이크로웨이브 조사를 동시에 수행함으로써 높은 온도에서 짧은 시간 안에 열처리하여 탄화를 억제할 수 있으며, 잔류 유기물을 제거하여 낮은 전자전도성으로 전기적 누출 위험 및 내부 단락 현상을 방지할 수 있다. 이 밖에도 전고체 전지의 충방전 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0035] 구체적으로 본 발명은 리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체; 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 건조시켜 전구체 분말을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 분말을 마이크로웨이브 조사하여 하기 화학식 1로 표시되는 전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0036] [화학식 1]

[0037]  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{X}_a$

[0038] (상기 화학식 1에서, x는  $4 \leq x \leq 6$ 이고, y는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z는  $3 \leq z \leq 9$ , a는  $0 \leq a \leq 2$ 이고, M은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, N은 S, O 또는 이들의 혼합물이며, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)

[0039] 도 1은 본 발명에 따른 전해질의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

[0040] 상기 전구체 용액을 제조하는 단계는 유기용매에 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체를 혼합하여 제조할 수 있다.

[0041] 상기 유기용매는 전해질과 반응하지 않는 것으로, 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 에틸프로피오네이트(Ethyl propionate), 에틸아세테이트(Ethyl acetate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), N-메틸포름아미드(N-methylformamide) 및 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 에탄올(Ethanol) 및 메탄올(Methanol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이

에 한정되는 것은 아니다.

- [0042] 바람직하게는 상기 유기용매는 에탄올, 메탄올 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 에탄올 또는 테트라하이드로퓨란일 수 있다.
- [0043] 상기 리튬계 전구체는 LiCl, LiBr, LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, LiCl, LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Li<sub>2</sub>S 및 LiCl의 혼합물일 수 있다.
- [0044] 상기 Li<sub>2</sub>S 및 LiCl의 혼합물은 Li<sub>2</sub>S 및 LiCl이 2:2 내지 2:6 몰비로 혼합된 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 Li<sub>2</sub>S 및 LiCl이 2:2 내지 2:4 몰비로 혼합된 혼합물일 수 있다.
- [0045] 상기 황화물계 전구체는 Li<sub>2</sub>S, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, FeS, MoS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub>, SnS, GeS<sub>2</sub>, GeS, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 및 SiS<sub>2</sub>로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Li<sub>2</sub>S, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 또는 이들의 혼합물이고, 가장 바람직하게는 Li<sub>2</sub>S 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 혼합물일 수 있다.
- [0046] 상기 Li<sub>2</sub>S 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>의 혼합물은 Li<sub>2</sub>S 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>가 2:1 내지 4:1 몰비, 바람직하게는 2.5:1 내지 3.5:1 몰비로 혼합된 혼합물일 수 있다. 이때, 상기 Li<sub>2</sub>S가 2 몰비 미만이면 리튬이온 전도도가 좋지 않을 수 있고, 반대로 4 몰비 초과이면 미반응하여 불순물로 작용할 수 있다.
- [0047] 상기 전구체 용액은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.3 내지 1:2.5 몰비, 바람직하게는 1:0.5 내지 1:2 몰비, 더욱 바람직하게는 1:0.7 내지 1:1.5 몰비, 가장 바람직하게는 1:0.9 내지 1:1.3 몰비로 혼합된 것일 수 있다. 이때, 상기 황화물계 전구체가 0.3 몰비 미만이면 상기 화학식 1로 표시되는 전해질이 충분히 형성되지 않을 수 있고, 반대로 2.5 몰비 초과이면 미반응 황화물계 전구체로 인해 화학식 1로 표시되는 전해질 외에 다른 전해질이 함께 존재할 수 있다.
- [0048] 상기 전구체 용액을 제조하는 단계는 상온에서 9 내지 15 시간, 바람직하게는 10 내지 14 시간, 가장 바람직하게는 11 내지 13 시간 동안 혼합할 수 있다.
- [0049] 상기 전구체 분말을 제조하는 단계에서 건조는 150 내지 250 °C에서 4 내지 15 시간, 바람직하게는 180 내지 230 °C에서 5 내지 13 시간, 가장 바람직하게는 190 내지 210 °C에서 6 내지 12 시간 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 전구체 분말의 제조 시 건조온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 상기 전구체 분말이 충분히 건조되지 않거나 건조 시간이 오래 걸려 공정비용이 증가할 수 있다.
- [0050] 상기 전해질을 제조하는 단계에서는 상기 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하는 열탄소충격법을 수행할 수 있다. 상기 탄소 또는 탄소복합체는 마이크로웨이브를 흡수할 때 열을 발생시키는 특성이 있다. 본 발명에서는 이를 이용하여 상기 전구체 분말을 상기 탄소 또는 탄소복합체에 묻은 상태에서 마이크로웨이브를 인가하게 되면 탄소 또는 탄소복합체가 마이크로웨이브를 흡수하여 고체전해질 주변의 탄소 온도가 급격하게 올라갔다 빠르게 식어 담금질과 같은 효과를 나타낼 수 있고, 전해질의 결정성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 높은 온도에서 짧은 시간동안 열처리함으로써 결정성 향상은 물론 잔류 유기물 제거 및 불순물 형성 억제에 효과적인 이점이 있다.
- [0051] 상기 탄소복합체는 마이크로웨이브 조사 시 유전손실 특성이 우수한 소재를 사용할 수 있는데, 구체적인 예로는 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite) 및 SiC로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 카본블랙, 그래파이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 카본블랙일 수 있다. 여기에서, 유전손실은 특정 주파수에서 상당한 양의 여기에너지(excitation energy)가 흡수되어 열에너지로 전달되는 과정을 의미하며, 유전손실에 의해 소비된 에너지는 그 유전체를 가열하는 특징이 있다.
- [0052] 상기 탄소 또는 탄소복합체의 담지량은 상기 전구체 분말 100 중량%에 대하여 100 내지 220 중량%, 바람직하게는 120 내지 200 중량%, 가장 바람직하게는 155 내지 175 중량%일 수 있다. 이때, 상기 탄소 또는 탄소복합체의 담지량이 100 중량% 미만이면 전해질의 결정 성장 시간이 매우 느려지거나 충분한 결정성을 형성하는 것이 어려울 수 있고, 반대로 220 중량% 초과이면 전해질이 높은 주변 온도로 인해 과도하게 결정 성장되어 불순물 생성이나 과도한 변형이 발생할 수 있고, 일부는 탄화되어 전해질층 또는 전극층으로의 적용이 어려울 수 있다.
- [0053] 상기 마이크로웨이브 조사는 50 내지 1000 W의 출력에서 30초 내지 10 분, 바람직하게는 80 내지 900 W의 출력에서 1 내지 8 분, 더욱 바람직하게는 100 내지 700 W의 출력에서 2 내지 7 분, 가장 바람직하게는 180 내지

700 W의 출력에서 3 내지 5 분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 마이크로웨이브의 조사 출력이 50 W 미만이거나, 조사 시간이 30초 미만이면 합성된 전해질의 결정성이 좋지 않으며, 잔류 유기물이 충분히 제거되지 않아 리튬이온전도도가 좋지 않을 수 있고, 반대로 조사 출력이 1000 W 초과이거나, 조사 시간이 10분 초과이면 잔류 유기물이 탄화될 수 있다.

[0054] 상기 화학식 1로 표시되는 전해질의 구체적인 예로는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  및  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있고, 바람직하게는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  또는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 일 수 있고, 가장 바람직하게는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 일 수 있다.

[0055] 상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 1.9 내지 5 mS/cm이고, 전자전도성이  $5 \times 10^{-10}$  내지  $1 \times 10^{-6}$  S/cm일 수 있고, 바람직하게는 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.0 내지 4 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $2 \times 10^{-7}$  S/cm일 수 있고, 가장 바람직하게는 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.1 내지 3.2 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $3 \times 10^{-9}$  S/cm일 수 있다.

[0056] 기존의 습식공정을 이용하여 제조된 황화물계 고체전해질은 잔류 유기물의 탄화로 전자전도성이 증가하여 전해질층으로 적용 시 전기적 누출 위험과 내부 단락 현상이 발생하는 문제가 있었다. 본 발명의 전해질은 높은 리튬이온전도도를 가지면서도 전자전도성이 매우 낮아 전기적 누출 위험 및 내부 단락 현상을 방지할 수 있다.

[0057] 상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 48 내지 70 중량%, 바람직하게는 51 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 53 내지 62 중량%, 가장 바람직하게는 55 내지 60 중량%일 수 있다.

[0058] 상기 전해질은 라만 분석 결과에서 D-밴드( $I_D$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_D/I_P$ )이 0.5 내지 0.7이고, G-밴드( $I_G$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_G/I_P$ )이 0.4 내지 0.8일 수 있다.

[0059] 상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 0.2 내지 0.4, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.3일 수 있다.

[0060] 바람직하게는 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 전해질의 제조방법에 있어서 하기 14가지 조건들을 달리하여 제조된 전해질을 양극에 적용하고, 통상의 방법에 의해 전고체 전지를 제조하였다. 그 다음 500회 충전 및 방전을 실시한 후 화학적 안정성, 충전밀도 및 전극 안정성을 평가하였다.

[0061] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 11가지 조건을 모두 만족하였을 때 전극 내 양극 활물질과 전해질간의 충전밀도가 우수하여 리튬 휘발로 인한 조성이 파괴되는 현상을 방지할 수 있었으며, 화학적 및 전극 안정성이 매우 우수하였다. 특히 제조된 전해질로  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  또는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 를 적용함으로써 특별한 공정조건 제어 없이도 열 폭주로 인한 전극의 폭발 가능성이 없어서 전극 안정성이 매우 우수한 것을 확인하였다.

[0062] ① 상기 리튬계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{LiCl}$  또는  $\text{LiI}$ 가 1:1 내지 1:3 몰비로 혼합된 혼합물이고, ② 상기 황화물계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 2:1 내지 4:1 몰비로 혼합된 혼합물이고, ③ 상기 전구체 용액을 제조하는 단계는 상온에서 11 내지 13 시간 동안 혼합하고, ④ 상기 전구체 분말은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.7 내지 1:1.5 몰비로 혼합된 것이고, ⑤ 상기 전구체 분말을 제조하는 단계에서 건조는 190 내지 210 °C에서 6 내지 12 시간 동안 수행하고, ⑥ 상기 전해질을 제조하는 단계는 상기 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체를 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하고, ⑦ 상기 탄소복합체는 카본블랙이고, ⑧ 상기 탄소 또는 탄소복합체의 담지량은 상기 전구체 분말 100 중량%에 대하여 155 내지 175 중량%이고, ⑨ 상기 마이크로웨이브 조사는 100 내지 700 W의 출력에서 2 내지 7 분 동안 수행하고, ⑩ 상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  또는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 이고, ⑪ 상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.1 내지 4 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $2 \times 10^{-7}$  S/cm이고, ⑫ 상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 53 내지 62 중량%이고, ⑬ 상기 전해질은 라만 분석 결과에서 D-밴드( $I_D$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_D/I_P$ )이 0.5 내지 0.7이고, G-밴드( $I_G$ )에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_G/I_P$ )이 0.4 내지 0.8이고, ⑭ 상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.2 내지 0.4일 수 있다.

- [0063] 다만, 상기 14가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 150회 충방전 이후부터 전극 내 양극 활물질과 전해질 간의 충전밀도가 좋지 않아 부반응이 발생하였고, 리튬 휘발로 인해 조성이 파괴되었으며, 화학적 안정성이 기대 수준이 미치지 못하였다. 또한 열 폭주로 인해 전극이 폭발되는 현상이 발생하여 전극 안정성도 매우 좋지 않았다.
- [0064] 더욱 바람직하게는 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 전해질의 제조방법에 있어서 위의 14가지 조건들 중에서 하기 8가지 조건들을 더욱 만족하여 제조된 전해질을 양극으로 사용하여 전고체 전지를 제조하였다.
- [0065] 특히 상기 전고체 전지에 전해질로  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 을 적용함으로써 마이크로파와 극성분자와의 마찰열이 더욱 증대되어 전도도가 낮은 성분들이 서로 결정성을 더욱 잘 형성하여 전해질의 치밀도를 현저히 향상시킬 수 있다. 이로 인해 양극 활물질과의 계면저항 및 부반응이 전혀 발생하지 않았고, 충방전 이후에도 전극이 크랙 또는 유실없이 그대로 유지되었다.
- [0066] ① 상기 리튬계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{LiI}$ 가 1:1 내지 1:2 몰비로 혼합된 혼합물이고, ② 상기 황화물계 전구체는  $\text{Li}_2\text{S}$  및  $\text{P}_2\text{S}_5$ 가 2.5:1 내지 3.5:1 몰비로 혼합된 혼합물이고, ③ 상기 전구체 분말은 상기 리튬계 전구체 및 황화물계 전구체가 1:0.9 내지 1:1.3 몰비로 혼합된 것이고, ④ 상기 마이크로웨이브 조사는 180 내지 700 W의 출력에서 3 내지 5 분 동안 수행하고, ⑤ 상기 전해질은  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 이고, ⑥ 상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.1 내지 3.2 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $3 \times 10^{-9}$  S/cm이고, ⑦ 상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 55 내지 60 중량%이고, ⑧ 상기 전해질은  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 측정된  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  분순물에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.2 내지 0.3일 수 있다.
- [0067] 다만, 상기 8가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않은 경우에는 전해질의 치밀도가 낮아 충방전 이후 크랙이 발생하거나 일부 유실되는 현상이 발생하였다. 또한 양극 활물질과의 계면저항 및 부반응이 발생하여 충방전 성능이 급격하게 저하되었다.
- [0068] 한편, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전해질로서, 상기 전해질은 리튬계 전구체; 및 황화물계 전구체 또는 산화물계 전구체;를 포함하는 전구체 용액을 건조시켜 형성된 전구체 분말을 탄소 또는 탄소복합체에 담지시킨 후 마이크로웨이브 조사하여 수득된 것인 전해질을 제공한다.
- [0069] [화학식 1]
- [0070]  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{X}_a$
- [0071] (상기 화학식 1에서, x는  $4 \leq x \leq 6$ 이고, y는  $0.5 \leq y \leq 1.5$ 이며, z는  $3 \leq z \leq 9$ , a는  $0 \leq a \leq 2$ 이고, M은 P, Fe, Mo, Sn, Ge, Al, Sb, Ga, Ti, B 및 Si로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, N은 S, O 또는 이들의 혼합물이며, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)
- [0072] 상기 탄소복합체는 카본블랙(carbon black), 그래파이트(graphite) 및 SiC로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 카본블랙, 그래파이트 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 가장 바람직하게는 카본블랙일 수 있다.
- [0073] 상기 화학식 1로 표시되는 전해질의 구체적인 예로는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  및  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  또는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 일 수 있고, 가장 바람직하게는  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 일 수 있다.
- [0074] 상기 전해질은 30 °C에서 리튬이온전도도가 1.9 내지 5 mS/cm이고, 전자전도성이  $5 \times 10^{-10}$  내지  $1 \times 10^{-6}$  S/cm일 수 있고, 바람직하게는 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.0 내지 4 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $2 \times 10^{-7}$  S/cm일 수 있고, 가장 바람직하게는 30 °C에서 리튬이온전도도가 2.1 내지 3.2 mS/cm이고, 전자전도성이  $1 \times 10^{-9}$  내지  $3 \times 10^{-9}$  S/cm일 수 있다.
- [0075] 상기 전해질 내 황의 함량은 전해질 100 중량%에 대하여 48 내지 70 중량%, 바람직하게는 51 내지 65 중량%, 더욱 바람직하게는 53 내지 62 중량%, 가장 바람직하게는 55 내지 60 중량%일 수 있다.

- [0076] 상기 전해질은 라만 분석 결과에서 D-밴드( $I_D$ )에 대한  $PS_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_D/I_P$ )이 0.5 내지 0.7이고, G-밴드( $I_G$ )에 대한  $PS_4^{3-}$  피크의 세기 비율( $I_G/I_P$ )이 0.4 내지 0.8일 수 있다.
- [0077] 상기 전해질은  $^{31}P$  NMR 분석을 통해 측정된  $Li_3PO_4$  불순물에 대한  $PS_4^{3-}$  피크의 세기 비율이 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 0.2 내지 0.4, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.3일 수 있다.
- [0078] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0079] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지 저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.
- [0080] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 전고체 전지를 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 전기 디바이스를 제공한다.
- [0081] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0082] **실시예 1: 전해질( $CS-Li_6PS_5Cl$ )의 제조**
- [0083] 리튬계 전구체인  $Li_2S$ 와  $LiCl$ 을 2:2 몰비로 에탄올에 투입하고, 상온에서 3 시간 동안 혼합하여 리튬계 전구체 용액을 제조하였다. 또한 황화물계 전구체로  $Li_2S$ 와  $P_2S_5$ 를 3:1 몰비로 테트라하이드로퓨란 용매에 투입하고 상온에서 12 시간 동안 혼합하여 황화물계 전구체 용액을 제조하였다.
- [0084] 그 다음 상기 리튬계 전구체 분말 및 황화물계 전구체 분말을 1:1.1 몰비로 투입하여 전구체 용액을 제조하고, 상온에서 12 시간 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 이어서 상기 전구체 용액을 200 °C에서 6 시간 동안 건조시켜 전구체 분말을 수득하였다. 그 다음 수득한 전구체 분말 100 중량%를 기준으로 탄소복합체인 카본블랙 165 중량%에 담지시킨 후 마이크로웨이브(Microwave)를 700 W의 출력에서 15 분 동안 조사하여  $Li_6PS_5Cl$  구조의 전해질을 제조하였다.
- [0085] **비교예 1: 전해질( $F-Li_6PS_5Cl$ )(Ar)의 제조**
- [0086] 전구체 분말을 아르곤 분위기에서 550 °C에서 6 시간 동안 용광로(furnace)에서 열처리하여  $Li_6PS_5Cl$  구조의 전해질을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0087] **비교예 2: 전해질( $F-Li_6PS_5Cl$ )(Vacuum)의 제조**
- [0088] 전구체 분말을 550 °C에서 6 시간 동안 용광로(furnace)에서 열처리하여  $Li_6PS_5Cl$  구조의 전해질을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0089] **비교예 3: 전해질(dried  $Li_6PS_5Cl$ )의 제조**
- [0090] 탄소복합체의 담지 및 마이크로웨이브 조사를 모두 실시하지 않고, 전구체 용액을 200 °C에서 6 시간 동안 건조시켜  $Li_6PS_5Cl$  구조의 전해질을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0091] **실험예 1: 전해질( $Li_6PS_5Cl$ )의 XRD 분석**
- [0092] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질에 대하여 열탄소층격법 및 열처리에 따른 잔류 유기물의 생성 여부를 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.
- [0093] 도 2는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질( $Li_6PS_5Cl$ )의 XRD 분석 결과 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 열처리 없이 탄소복합체의 담지와 마이크로웨이브 조사를 실시한 열탄소층격법을 적용하여  $Li_2S$  및  $LiCl$  피크가 극히 일부 발견되었을 뿐이며, 일반적인  $Li_6PS_5Cl$  고체전해질과 동일한 피크들을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0094] 반면에 상기 비교예 1 및 2의 경우 전구체 분말을 아르곤 또는 진공 조건에서 열처리함으로 인해 고온에서 오랜



시간 노출된 이유로  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiCl}$  및  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 의 피크들이 다수 발견되었다.

[0095] 또한 상기 비교예 3의 경우 전구체 용액을 건조시킨 경우 잔류 유기물 피크는 결정성이 낮아 발견되지 않았으나, 피크 세기가 매우 약하여  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  고체전해질의 결정성이 좋지 않은 것을 알 수 있었다.

#### [0096] 실험예 2: 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 전자전도성 분석

[0097] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질에 대하여 전자전도성을 확인하기 위해 30 °C의 조건에서 Nyquist 플롯, DC 편광(polarization) 곡선 및 선형회귀 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0098] 도 3은 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )에 대하여 Nyquist 플롯, DC 편광(polarization) 곡선 및 선형회귀 그래프이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 탄소복합체의 담지 및 마이크로웨이브 조사를 모두 실시함으로써 높은 이온전도성을 가짐에도 전자전도성이 낮음을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1 및 2의 경우 전자전도성이 높은 것을 알 수 있었다.

#### [0099] 실험예 3: 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 이온전도성 및 전자전도성 분석

[0100] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질에 대하여 열탄소충격법 및 열처리에 따라 30 °C에서의 리튬이온전도성 및 전자전도성을 각각 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	리튬이온 전도도 (mS/cm)	전자전도성 (S/cm)
비교예 1 (F-LPSCl) (Ar)	1.1	$1.7 \times 10^{-5}$
비교예 2 (F-LPSCl) (vacuum)	1.8	$2.8 \times 10^{-6}$
비교예 3 (Dried LPSCl)	0.12	$9.6 \times 10^{-10}$
실시예 1(CS-LPSCl)	2.5	$2.4 \times 10^{-9}$

[0102] 상기 표 1을 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 상기 비교예 1 내지 3에 비해 결정성 향상 및 탄화 억제로 인해 높은 리튬이온전도도를 가지면서도 전자전도성은 매우 낮은 수치를 나타내었다.

[0103] 반면에 상기 비교예 1 및 2는 잔류 유기물이 탄화하여 전자전도성은 높으면서 리튬이온 전도도는 상기 실시예 1에 비해 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다. 또한 상기 비교예 3의 경우 열처리를 실시하지 않은 이유로 리튬이온전도도 및 전자전도성이 모두 가장 낮은 것을 알 수 있었다.

#### [0104] 실험예 4: 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 색 변화

[0105] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질에 대하여 열탄소충격법 및 열처리에 따른 전해질의 색 변화를 육안으로 확인하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0106] 도 4는 상기 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 전해질( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )의 색 변화를 비교한 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 비교예 1 및 2의 경우 아르곤또는 진공 조건에서 열처리함에 따라 고온에서 오랜 시간 노출된 이유로 잔류 유기물이 탄화되면서 검게 변하여 탄화된 전해질이 얻어진 것을 알 수 있었다. 반면에 상기 실시예 1의 경우 전해질은 탄소복합체가 열원으로 작용하고, 마이크로웨이브 조사를 통해 높은 온도로 짧은 시간 열처리하여 색이 연한 갈색빛을 나타냄으로써 탄화가 발생하지 않은 것을 알 수 있었다.

#### [0107] 실험예 5: 전고체 전지의 충방전 및 율속 성능 평가

[0108] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용하여 통상의 방법에 의해 전고체 전지용 양극을 제조하였다. 상기 양극으로 NCM/Li-In 하프셀을 제조하였다. 상기 양극은 NCM711@LNO : 전해질(LPSCl) : Super C를 70 : 30 : 3 중량비로 혼합하여 제조하였다. 이때, 제조된 전고체 전지는 30 °C, 3.0 내지 4.3V 및  $7.68 \text{ mg/cm}^2$ 의 질량 로딩량 조건에서 충방전 성능을 평가하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0109] 도 5는 상기 실시예 1(파란색 선) 및 비교예 1(연두색 선)에서 제조된 전해질을 이용하여 제조된 전고체 전지에 대하여 충방전 그래프(a) 및 율속 성능(b)을 평가한 그래프이다. 상기 도 5의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 초기 충방전 효율(I.C.E)이 67.9%로 매우 낮은 반면에 상기 실시예 1의 경우 초기 충방전 효율이 77.8%로 우수한 것을 확인하였다.

[0110] 또한 상기 도 5의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 율속 성능이 상기 비교예 1에 비해 각 전압 범위에서 모두 우수한 수치를 나타내었다.

[0111] **실험예 6: 전고체 전지의 원소 분석(Elemental analysis) 평가**

[0112] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용하여 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하여 전고체 전지인 NCM/Li-In 하프셀을 제조하였다. 그 다음 통상의 방법에 의해 원소 분석을 실시하였으며 그 결과는 도 6 및 표 2에 나타내었다.

[0113] 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용한 전고체 전지의 원소 분석 결과 그래프이다.

**표 2**

구분	Carbon	Hydrogen	Sulfur
비교예 1 (F-LPSCI)	0.8566 중량%	0.5082 중량%	45.1 중량%
실시예 1 (CS-LPSCI)	0.7301 중량%	0.4925 중량%	55.6 중량%

[0115] 상기 도 6 및 표 1의 결과에 의하면, 상기 실시예 1의 경우 상기 비교예 1에 비해 열탄소충격법을 이용하여 열 처리한 고체전해질을 적용함으로써 인해 상대적으로 황 손실이 적은 것을 알 수 있었다.

[0116] **실험예 7: 전고체 전지의 라만 분광법(Raman spectroscopy analysis) 분석**

[0117] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용하여 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하여 전고체 전지인 NCM/Li-In 하프셀을 제조하였다. 그 다음 라만 분광법을 이용하여 탄화 정도를 분석하였으며, 그 결과는 도 7 및 표 3에 나타내었다. 비교를 위해 건조된 LPSCI 구조의 전해질을 추가로 실험하였다.

[0118] 도 7은 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용한 전고체 전지의 라만 분석 결과 그래프이다.

**표 3**

구분	$I_D/I_P$	$I_G/I_P$
비교예 1 (F-LPSCI)	1.018	1.017
실시예 1 (CS-LPSCI)	0.616	0.643
$I_P$ : $PS_4^{3-}$ peak intensity ( $420\text{ cm}^{-1}$ 부근) $I_D$ : D- band intensity ( $1350\text{ cm}^{-1}$ 부근) $I_G$ : G- band intensity ( $1580\text{ cm}^{-1}$ 부근)		

[0120] 상기 도 7 및 표 3의 결과에 의하면, 상기 비교예 1의 경우 전해질이 탄화됨으로 인해  $I_D/I_P$ 의 세기 및  $I_G/I_P$ 의 세기가 각각 높은 수치를 나타내어 탄화가 많이 일어난 것을 알 수 있었다.

[0121] 반면에 상기 실시예 1의 경우  $I_D/I_P$ 의 세기 및  $I_G/I_P$ 의 세기가 각각 매우 낮은 수치를 보임으로써 탄화가 억제된 것을 확인하였다.

[0122] **실험예 8: 전고체 전지의  $^{31}\text{P}$  NMR 분석**

[0123] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용하여 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 실시하여 전고체

전지인 NCM/Li-In 하프셀을 제조하였다. 그 다음 NMR 분석법을 이용하여 불순물을 확인하였으며, 그 결과는 도 8에 나타내었다. 비교를 위해 건조된 LPSCI 구조의 전해질을 추가로 실험하였다.

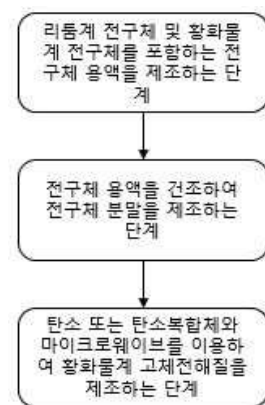
[0124] 도 8은 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전해질을 이용한 전고체 전지의  $^{31}\text{P}$  NMR 분석 결과 그래프이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 열탄소충격법에 의해 열처리한 전해질에서  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  피크 세기에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  (85ppm) 피크 세기 비율이 0.265로 매우 낮은 것으로 보아  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물(impurity)의 생성이 적은 것을 확인하였다.

[0125] 반면에 상기 비교예 1의 경우  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  피크 세기에 대한  $\text{PS}_4^{3-}$  (85ppm) 피크 세기 비율이 0.699로 상기 실시예 1에 비해 상대적으로 높은 수치를 나타내어  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물(impurity)의 생성이 많은 것을 확인하였다.

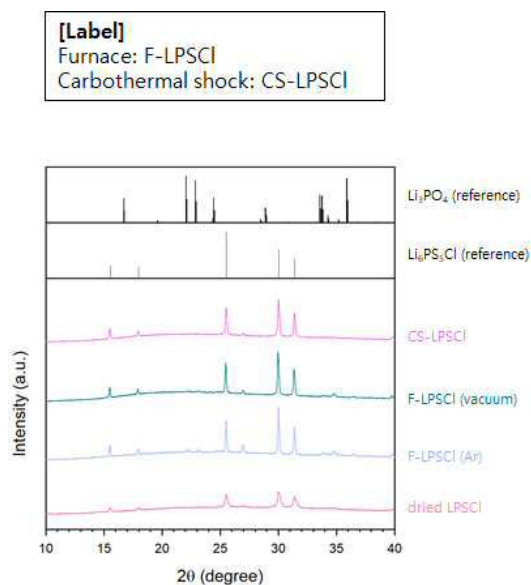
[0126] 이와 같이 상기 실시예 1에서 제조된 전해질은 열탄소충격법을 이용하여 열처리함으로써 황 손실이 적었으며, D-밴드 및 G-밴드의 비율을 확인한 결과 탄화가 억제된 것을 알 수 있었다. 뿐만 아니라  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 통해 확인한  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  불순물 피크가 매우 낮은 것을 알 수 있었다.

## 도면

### 도면1

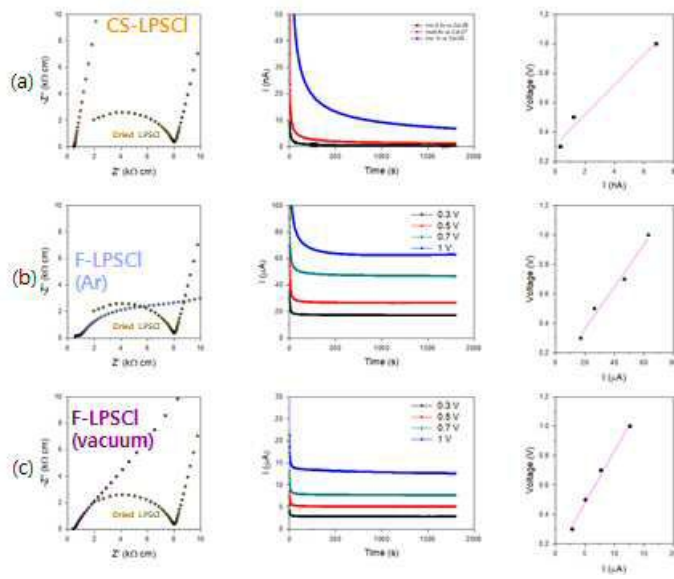


### 도면2

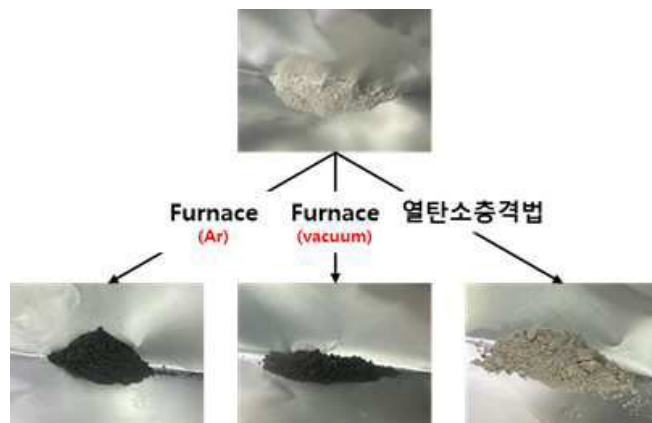




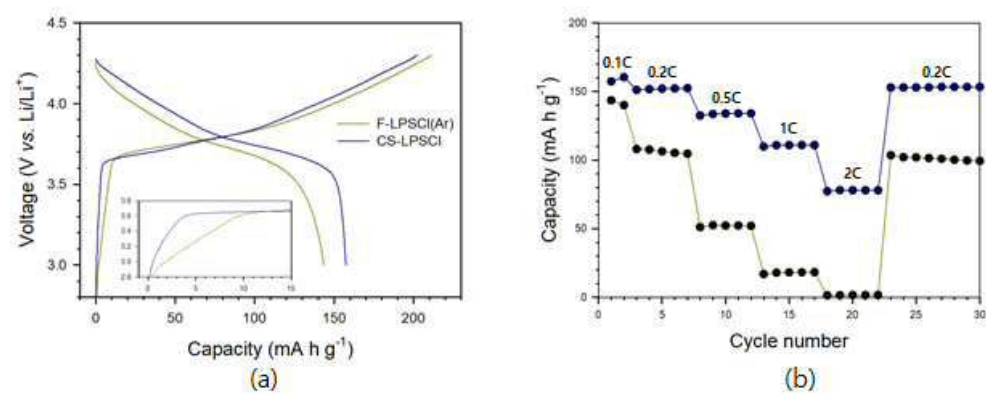
도면3



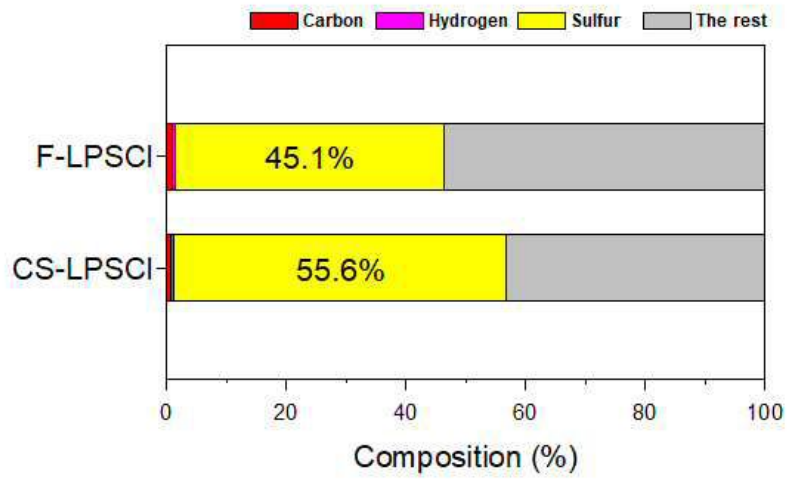
도면4



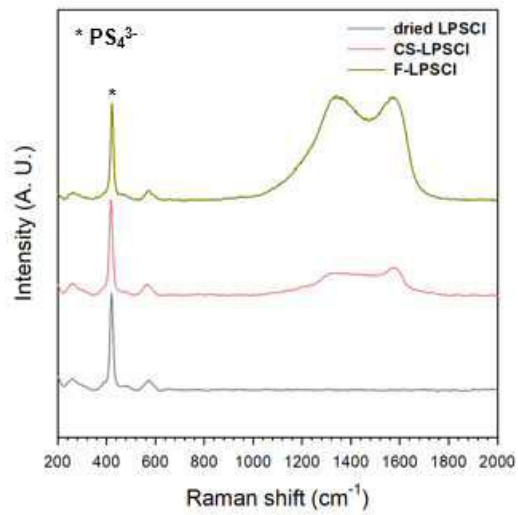
도면5



도면6



도면7



도면8

