



등록특허 10-2657399



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월16일
(11) 등록번호 10-2657399
(24) 등록일자 2024년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01G 25/00 (2006.01)
C01G 27/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01G 25/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0142667
(22) 출원일자 2021년10월25일
심사청구일자 2021년10월25일
(65) 공개번호 10-2022-0139218
(43) 공개일자 2022년10월14일
(30) 우선권주장
1020210045378 2021년04월07일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
W02019135348 A1*
Kern-Ho Park et al., "High-Voltage
Superionic Halide Solid Electrolytes for
All-Solid-State Li-Ion Batteries", ACS
Energy Lett. 2020, 5, 533-539*
W02019135321 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대
학교)
(72) 발명자
정윤석
서울특별시 강남구 삼성로 150, 208동 109호(대치
동, 한보미도맨션)
박주현
서울특별시 성동구 용답25길 8, 302호(용답동)
곽희람
서울특별시 광진구 긴고랑로33길 28, 204호(중곡
동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 15 항

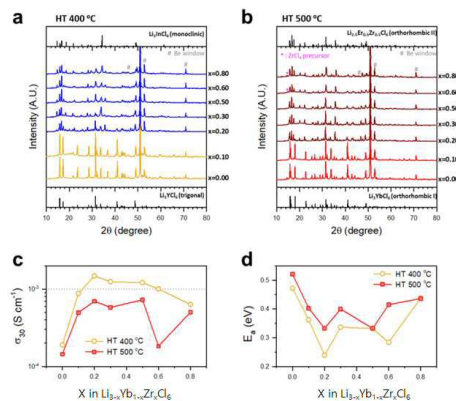
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 리튬할라이드계 고체전해질, 이의 제조방법 및 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬할라이드계 고체전해질, 이의 제조방법 및 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 포함하는 전구체 혼합물을 열처리하여 이중 원자가 치환된 고체전해질을 형성함으로써 단사정계 및 사방정계 II의 결정구조로 상전이 되어 기존 고체전해질에 비해 높은 리튬이온전도도를 가지는 동시에 낮은 활성화 에너지를 나타내어 전기화학적 안정성이 우수한 이점이 있다. 뿐만 아니라 이를 전고체 전지로 적용 시 높은 충방전 성능을 가지며, 전지의 수명특성 및 용량 유지율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C01G 27/006 (2013.01)

H01M 2300/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019000000
과제번호	2019000000001300
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	R2R 타입의 고이온전도 가능성 고체 전해질 막 핵심 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

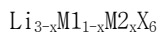
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질.

[화학식 1]



화학식 1에서,

x는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 이고,

M1은 Yb이고,

M2는 Hf 또는 Zr이고,

X는 Cl이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 포함하는 전구체 혼합물을 열처리하여 이중 원자가 치환에 의해 단사정계(monoclinic), 사방정계 II(orthorhombic II) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가지는 것인 리튬할라이드계 고체전해질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열처리는 300 내지 600 °C의 온도에서 3 내지 8 시간 동안 수행되는 것인 리튬할라이드계 고체전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 이온전도도가 1 내지 3 mS/cm이고, 활성화 에너지가 0.1 내지 0.5 eV인 것인 리튬할라이드계 고체전해질.

청구항 10

양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 형성된 고체전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서,

상기 양극층, 음극층 및 고체전해질층 중 적어도 하나는 제1항, 및 제7항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항의 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 11

제10항의 전고체 전지를 포함하는 장치로서,

상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치.

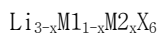
청구항 12

전구체로서 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 제조하는 단계;

를 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

[화학식 1]



화학식 1에서,

x는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 이고,

M1은 Yb이고,

M2는 Hf 또는 Zr이고,

X는 Cl이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 리튬 할로겐화물은 LiCl인 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 전구체 혼합물은 상기 리튬 할로젠화물, M1 금속 할로젠화물 및 M2 금속 할로젠화물이 2 내지 3.3: 0.1 내지 1.5: 0.1 내지 1.2 몰비로 혼합된 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 불활성 가스는 아르곤, 헬륨, 네온 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 고상 혼합은 볼밀, 진동밀, 터보밀, 메카노퓨전 및 디스크밀로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 기계적 밀링에 의해 수행되는 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 기계적 밀링은 400 내지 800 rpm의 회전속도에서 7 내지 15 시간 동안 수행하는 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 열처리온도는 300 내지 600 °C의 온도에서 3 내지 8 시간 동안 수행되는 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 리튬할라이드계 고체전해질은 단사정계(monoclinic), 사방정계 II(orthorhombic II) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가지는 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

청구항 22

제12항에 있어서,

상기 x 는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 이고,

상기 M1은 Yb이고,

상기 M2는 Hf 또는 Zr이고,

상기 X는 Cl이고,

상기 전구체 혼합물은 상기 리튬 할로젠화물, M1 금속 할로젠화물 및 M2 금속 할로젠화물이 2.5 내지 2.7: 0.5 내지 0.7: 0.3 내지 0.5 몰비로 혼합된 것이고,

상기 불활성 가스는 아르곤이고,

상기 고상 혼합은 불밀의 기계적 밀링에 의해 수행되고,

상기 기계적 밀링은 550 내지 650 rpm의 회전속도에서 9 내지 11 시간 동안 수행하고,

상기 열처리하는 400 내지 500 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 수행되고,

상기 리튬할라이드계 고체전해질은 단사정계(monoclinic) 및 사방정계 II(orthorhombic II)의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가지고,

상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 이온전도도가 1.3 내지 1.5 mS/cm이고, 활성화 에너지가 0.26 내지 0.35 eV인 것인 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬할라이드계 고체전해질, 이의 제조방법 및 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지(LIB)는 운송의 전기화에 혁명을 가져 왔으나, 안전성과 에너지 밀도 측면에서 한계가 있어 이에 대한 획기적인 발전이 필요한 상황이다. 리튬이온전지는 안정성 및 에너지 밀도를 높이기 위해 불연성 무기 초이온 전도체로 전해질을 응고시킨 고체전해질(SE)을 이용하는 방법이 있다. 이에 높은 이온 전도도, 기계적 소결성 및 전기화학적 안정성의 다양한 요구 사항을 충족할 수 있는 새로운 고체전해질(SE)의 개발은 실용적인 전고체 리튬전지(all-solid-state Li batteries, ASLBs)의 핵심이다.

[0003] 고체전해질 중 산화물계 고체전해질은 10^{-4} 내지 10^{-3} S/cm의 Li^+ 전도도를 가지며, 우수한 전기화학적 안정성을 가짐에도 불구하고 통합 벌크형 ASLB에 적용하기 위해서는 유해한 고온 소결 공정이나 고분자 전해질과의 혼성화가 요구된다.

[0004] 또한 황화물계 고체전해질은 기계적인 소결이 가능하고 최대 10^{-2} S/cm의 높은 전도성을 가지고 있으나, 전기 화학적 불안정성이 크다는 단점이 있다. 뿐만 아니라 황화물계 고체전해질은 주변 공기에 노출되면 독성 H_2S 가스를 방출하고, 고유한 전기화학적 산화 안정성 한계가 2 내지 3V (vs. Li/Li^+)로 낮은 문제가 있다. 특히 황화물계 고체전해질과 쌍을 이루는 코팅되지 않은 적층형 LiMO_2 음극 재료는 큰 계면 저항으로 인해 전기화학적 성능이 좋지 않다.

[0005] 또한 수소화붕소계 고체전해질은 기계적 소결성을 나타내는 또 다른 종류의 초이온 전도체이나, 복잡한 합성 프로토콜, 고가의 전구체 및 제한된 양극 안정성을 해결해야 하는 문제가 있다.

[0006] 따라서 기존의 산화물계, 황화물계 및 수소화붕소계 고체전해질이 가진 고분자 전해질과의 혼성화, 이온전도도, 계면 저항, 전기화학적 안정성을 개선할 수 있는 새로운 고체전해질에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2021-0054129호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소가 +4의 산화수를 갖는 금속 원소로 이중 원자가 치환되어 높은 리튬이온전도도를 가지는 동시에 낮은 활성화 에너지를 나타내는 리튬할라이드계 고체전해질을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 상기 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 상기 전고체 전지를 포함하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 제공한다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $Li_{3-x}M_{1-x}M_2X_6$
- [0016] (상기 화학식 1에서, x 는 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 이고, M1은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소이고, M2는 +4의 산화수를 갖는 금속 원소이고, X는 할로젠 원소이다.)
- [0017] 또한 본 발명은 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 형성된 고체전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층, 음극층 및 고체전해질층 중 적어도 하나는 본 발명의 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0018] 또한 본 발명은 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치를 제공한다.
- [0019] 또한 본 발명은 전구체로서 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $Li_{3-x}M_{1-x}M_2X_6$
- [0022] (상기 화학식 1에서, x 는 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 이고, M1은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소이고, M2는 +4의 산화수를 갖는 금속 원소이고, X는 할로젠 원소이다.)

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 포함하는 전구체 혼합물을 열처리하여 +3의 산화수를 갖는 금속 원소가 +4의 산화수를 갖는 금속 원소로 이중 원자가 치환된 고체전해질을 형성함으로써 단사정계 및 사방정계 II의 결정구조로 상전이 되어 기존 산화물계, 황화물계 또는 수소화붕소계 고체전해질에 비해 높은 리튬이온전도도를 가지는 동시에 낮은 활성화 에너지를 나타내어 전기화학적 안정성이 우수한 이점이 있다.
- [0024] 또한 본 발명의 리튬할라이드계 고체전해질은 이를 전고체 전지로 적용 시 높은 충방전 성능을 가지며, 전지의 수명특성 및 용량 유지율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0025] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 기존 리튬할라이드계 고체전해질에 대하여 (a, b) 삼방정계(Trigonal) Li_3MCl_6 (M = Y, Tb-Tm), (c, d)

사방정계(orthorhombic) Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$), (e, f) 사방정계 $\text{Li}_{2.5}\text{M}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$) 및 (g, h) 단사정계(monoclinic) Li_3InCl_6 에 대한 단위셀과 해당 Li^+ 하위 구조 윤곽이 그려진 결정 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1-1 및 2-1에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)(Li_3YbCl_6)에 대한 고해상도 싱크로트론 방사선 x선 Rietveld 정제 프로파일(a)과 Li^+ 전도도의 아레니우스(arrhenius) 플롯(b) 그래프를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 상기 비교예 1-1, 1-2 및 실시예 1-5 및 2-5에서 제조된 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 에 대하여 열처리 온도 변화에 따른 (a) 30 °C에서 Li^+ 전도도 및 활성화 에너지 그래프와 (b) 다양한 온도에서의 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ XRD 패턴 결과 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 3-1 내지 3-6 및 실시예 4-1 내지 4-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 6 시간 동안 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 XRD 패턴 그래프, (c) 400 °C 또는 500 °C에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 따른 상변화를 보여주는 개략도, (d) 30 °C에서 Li^+ 전도도 그래프 및 (e) $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 활성화 에너지 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 3-1 내지 3-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 에 대한 다양한 온도에서의 Nyquist 플롯 그래프 및 (b) 400 °C에서 열처리된 Li^+ 전도도의 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 의 Arrhenius 플롯 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 3-1 내지 3-6에서에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 400 °C에서 제조된 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 의 시간대전류법(Chronoamperometry, CV) 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1-4, 1-6 및 1-7에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여, HRXRD로 측정된 단사정계 구조의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0.4 \leq x \leq 0.8$)에 대한 격자 매개변수 그래프이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 1-1, 1-2, 1-5 내지 1-7 및 실시예 2-1, 2-2, 2-5 내지 2-7에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0.8$)에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0.4 \leq x \leq 0.8$)의 XRD 패턴 그래프와 (c) 30 °C에서의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 Li^+ 전도도 및 (d) $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 활성화 에너지 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 3-4 및 실시예 4-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 에 대한 관찰 및 계산된 고해상도 싱크로트론 방사선 x선 Rietveld 정제 프로파일 그래프이다. 상기 도 9의 (b)에서 브래그 위치(Bragg position)는 격자 매개변수가 다른 사방정계 II 상을 나타내었다.

도 10은 본 발명에 따른 3-4, 4-4 및 비교예 2-1, 2-2에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C에서 열처리 여부에 따라 볼 밀링하여 제조된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 의 XRD 패턴 그래프이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 3-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 고배율 및 (b) 저배율에서의 냉간 압착 펠릿에 대한 SEM 이미지이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 3-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 을 이용한 단일 NCA88 전극에 대하여 (a) 0.5 C(0.64 mA/cm^2) 및 30 °C에서 단일 NCA88/Li-In 전고체 전지 내 단일 NCA88 전극의 사이클링 성능 그래프와 (b) 해당 충방전 전압 프로파일 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.
- [0028] 본 발명은 리튬할라이드계 고체전해질, 이의 제조방법 및 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.
- [0029] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 산화물계, 황화물계 또는 수소화붕소계 고체전해질들은 전해질과의 혼성화가 어렵고, 낮은 이온전도도와 큰 계면 저항으로 인해 전기화학적 안정성이 좋지 않은 문제들이 있었다.
- [0030] 도 1은 기존 리튬할라이드계 고체전해질에 대하여 (a, b) 삼방정계(Trigonal) Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Tb-Tm}$), (c, d) 사방정계(orthorhombic) Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$), (e, f) 사방정계 $\text{Li}_{2.5}\text{M}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$) 및 (g, h) 단사정계(monoclinic) Li_3InCl_6 에 대한 단위셀과 해당 Li^+ 하위 구조 윤곽이 그려진 결정 구조를 나타낸 것이다. 상기 도 1의 (a, b)를 참조하면, 삼방정계 구조(공간 그룹 : $P3m1$)는 8 면체 부위가 Li^+ 이온, 금속 이온 및 공극이 차지하는 육각형 폐쇄 패킹(hcp) 음이온 프레임 워크를 기반으로 하며, 면-공유 팔면체를 통해 c 축을 따라 1D 우선적인 3D Li^+ 확산 경로를 나타낸다.
- [0031] 이 밖에도 상기 Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$)을 기반으로 한 새로운 구성은 단사정계 Li_3InCl_6 (2 mS/cm), 사방정계 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$, 최대 ~ 1.4 mS/cm), 스피넬 $\text{Li}_2\text{Sc}_2/3\text{Cl}_4$ (1.5 mS/cm)를 포함한 초이온 전도체 및 단사정계 $\text{Li}_x\text{ScCl}_{3+x}$ (최대 3 mS/cm) 및 삼방정계 Fe^{3+} 치환 Li_2ZrCl_6 (최대 ~ 1 mS/cm)를 포함하는 여러 할로겐화물 초이온 전도체들이 있다.
- [0032] 이러한 리튬할라이드계 고체전해질의 리튬 이온전도도는 결정 구조 및 합성 프로토콜과 같은 여러 요인에 의해 크게 변하는 특성을 가질 수 있다. 상기 Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$)의 경우 훨씬 더 높은 리튬 이온전도도를 가지려면 고결정질의 열처리된 고체전해질과 비교하여 리튬 이온(Li^+)의 확산 채널을 넓히는 M 사이트의 무질서 형태가 요구된다. 특히 상기 Li_3InCl_6 과 같이 팔면체-사면체-팔면체 부위를 통해 Li^+ 채널이 형성되는 단사정계 구조($C2/m$)를 형성할 때, 도 1의 (g), (h)에 나타난 입방체 폐쇄 패킹(cubic closed-packed, ccp) 내에서 3D Li^+ 확산 채널을 형성함에 따라 높은 리튬 이온전도도를 가질 수 있다.
- [0033] 한편, 260 °C에서 열처리된 단사정계 Li_2ZrCl_6 는 5.7×10^{-6} S/cm의 불량한 Li^+ 전도도를 나타내어 동일한 조성의 기계 화학적으로 과생된 삼방정계 상(4×10^{-4} S/cm)과 뚜렷한 대조를 이루었다. 이러한 사례는 리튬할라이드계 고체전해질에서 Li^+ 이동에 영향을 미치는 요인의 복잡성을 반영한다. 음이온 격자 구조, M 사이트 무질서, Li 함량, 사면체 Li 점유, 금속 이온의 농도 및 분포를 포함한 여러 요인이 리튬할라이드계 고체전해질의 리튬 이온 이동에 영향을 미칠 수 있다.
- [0034] 이에 본 발명에서는 사방정계 I의 결정구조를 가지는 기존 고체전해질을 열처리에 의해 +3의 산화수를 갖는 금속 원소를 +4의 산화수를 갖는 금속 원소로 이중 원자가 치환(aliovalent substitution)하여 리튬할라이드계 고체전해질을 제조함으로써 단사정계 및 사방정계 II의 결정구조로 상전이 되어 기존 산화물계, 황화물계 또는 수소화붕소계 고체전해질에 비해 높은 리튬이온전도도를 가질 수 있으며, 낮은 활성화 에너지를 나타내어 전기화학적 안정성이 우수한 이점이 있다. 뿐만 아니라 이를 전고체 전지로 적용 시 높은 충방전 성능을 가지는 동시에 전지의 수명특성 및 용량 유지율을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0035] 구체적으로 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 제공한다.
- [0036] [화학식 1]
- [0037] $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-x}\text{M}_2\text{X}_6$
- [0038] (상기 화학식 1에서, x는 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 이고, M1은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소이고, M2는 +4의 산화수를 갖는 금속 원소이고, X는 할로겐 원소이다.)
- [0039] 상기 리튬할라이드계 고체전해질에서 상기 M1은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소를 포함하는데, 상기 +3의 산화수를 갖는 금속 원소는 Cl^- 6개와 팔각형 다면체 MCl_6 를 형성하는 특성이 있다. 상기 M1의 구체적인 예로는 Yb,

Sc, Y, In, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Lu로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Yb 또는 Er일 수 있고, 가장 바람직하게는 Yb일 수 있다.

- [0040] 상기 리튬할라이드계 고체전해질에서 상기 M2는 +4의 산화수를 갖는 금속 원소를 포함하는데, 상기 +4의 산화수를 갖는 금속 원소는 상기 +3의 산화수를 갖는 금속에 비해 매장량이 풍부하여 입수가 용이하고, 단가가 저렴한 이점이 있다. 이로 인해 기존 고체전해질에 비해 제조비용을 절감할 수 있으며, 대량 생산이 가능한 이점이 있다. 상기 M2의 구체적인 예로는 Hf, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 Hf 또는 Zr일 수 있고, 가장 바람직하게는 Hf일 수 있다.
- [0041] 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 상기 +3의 산화수를 갖는 금속 원소인 M1과 상기 +4의 산화수를 갖는 금속 원소인 M2를 함께 사용할 때 리튬 이온전도도를 현저하게 향상시킬 수 있으며, M1과 M2의 전기화학적 안정성을 증대시킬 수 있고 원가를 조절하여 혼합 비율을 취사 선택할 수 있다.
- [0042] 상기 X는 할로젠 원소인 F, Cl 또는 Br일 수 있고, 바람직하게는 Cl 또는 Br일 수 있고, 가장 바람직하게는 Cl일 수 있다. 상기 할로젠 원소는 이온 전도가 잘 이루어지며, 전기화학적 산화 안정성과 변형 가능성을 동시에 향상시키는 이점이 있다.
- [0043] 상기 화학식 1에서 상기 x는 $0.2 \leq x \leq 0.8$, 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.6$, 가장 바람직하게는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 의 범위일 수 있다. 이때, 상기 x가 0.2 미만인 경우 상기 리튬할라이드계 고체전해질이 삼방정계(trigonal) 결정구조를 형성하여 리튬이온이 4면체 위치(tetrahedral site)에 상주하지 못하는 문제가 발생할 수 있고, 리튬이온 통로를 이어주지 못하며, 더 작은 격자 크기를 가져 리튬 이온전도도가 급격하게 저하될 수 있다. 반대로 상기 x가 0.8 초과인 경우 활성화 에너지가 대폭 상승하여 전기화학적 안정성이 저하되고, 열처리 과정에서 물질이 분해될 수 있다.
- [0044] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 x는 $0.3 \leq x \leq 0.6$ 이고, 상기 M1은 Yb 또는 Er이고, 상기 M2는 Hf 또는 Zr이고, 상기 X는 Cl 또는 Br일 수 있다.
- [0045] 가장 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 x는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 이고, 상기 M1은 Yb이고, 상기 M2는 Hf 또는 Zr이고, 상기 X는 Cl일 수 있다.
- [0046] 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 포함하는 전구체 혼합물을 열처리하여 이중 원자가 치환(aliovalent substitution)에 의해 단사정계(monoclinic), 사방정계 II(orthorhombic II) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가질 수 있다. 바람직하게는 단사정계 및 사방정계 II의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가질 수 있다.
- [0047] 즉, 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 상기 M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물의 혼합 사용과 열처리에 의해 +3의 산화수를 갖는 금속인 M1을 +4의 산화수를 갖는 금속인 M2로 이중 원자가 치환시켜 삼방정계(trigonal) 및 사방정계 I(orthorhombic I)의 결정구조에서 단사정계(monoclinic) 및 사방정계 II(orthorhombic II)의 결정구조로 상전이 될 수 있다. 상기 단사정계 또는 사방정계 II의 결정구조는 삼방정계 또는 사방정계 I에 비해 이온 전달이 훨씬 더 유리하여 리튬 이온전도도를 향상시킬 수 있고, 반대로 활성화 에너지는 낮추어 전기 화학적 안정성을 증대시킬 수 있다. 나아가 이를 전고체 전지에 적용 시 우수한 충방전 성능을 가질 수 있다.
- [0048] 상기 열처리는 300 내지 600 °C의 온도에서 3 내지 8 시간, 바람직하게는 350 내지 550 °C의 온도에서 4 내지 7 시간, 가장 바람직하게는 400 내지 500 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0049] 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 이온전도도가 1 내지 3 mS/cm이고, 활성화 에너지가 0.1 내지 0.5 eV일 수 있고, 바람직하게는 리튬 이온전도도가 1.3 내지 1.5 mS/cm, 활성화 에너지가 0.26 내지 0.35 eV일 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명은 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 음극층 사이에 형성된 고체전해질층;을 포함하는 전고체 전지로서, 상기 양극층, 음극층 및 고체전해질층 중 적어도 하나는 본 발명의 리튬할라이드계 고체전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0051] 또한, 본 발명은 전고체 전지를 포함하는 장치로서, 상기 장치는 운송장치 또는 에너지저장 장치인 것인 장치를 제공한다.
- [0052] 또한, 본 발명은 전구체로서 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 불활성 가스 분위기 하에서 고상 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1

로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 제조하는 단계;를 포함하는 리튬할라이드계 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

- [0053] [화학식 1]
- [0054] $Li_{3-x}M1_{1-x}M2_xX_6$
- [0055] (상기 화학식 1에서, x 는 $0.2 \leq x \leq 0.8$ 이고, M1은 +3의 산화수를 갖는 금속 원소이고, M2는 +4의 산화수를 갖는 금속 원소이고, X는 할로젠 원소이다.)
- [0056] 상기 리튬 할로겐화물은 LiCl, LiBr, LiI 및 LiF로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 LiCl일 수 있다.
- [0057] 상기 M1 금속 할로겐화물은 Yb, Sc, Y, In, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Lu로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 M1 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Yb 또는 Er을 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 Yb를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 M2 금속 할로겐화물은 Hf, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 M2 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Hf 또는 Zr를 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 Hf를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 전구체 혼합물은 상기 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물이 2 내지 3.3: 0.1 내지 1.5: 0.1 내지 1.2 몰비, 바람직하게는 2.4 내지 2.8: 0.4 내지 0.8: 0.2 내지 0.6 몰비, 가장 바람직하게는 2.5 내지 2.7: 0.5 내지 0.7: 0.3 내지 0.5 몰비로 혼합된 것일 수 있다. 이때, 상기 M1 금속 할로겐화물 또는 M2 금속 할로겐화물의 몰비가 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 이종 원자가 치환이 제대로 이루어지지 않아 상기 화학식 1의 화합물을 형성할 수 없으며, 적절한 화합물을 형성하지 못하고 리튬 이온 전도성이 낮은 혼합물 상태로 잘못 합성될 수 있다.
- [0060] 상기 불활성 가스는 아르곤, 헬륨, 네온 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아르곤 또는 질소일 수 있고, 가장 바람직하게는 아르곤일 수 있다.
- [0061] 상기 고상 혼합은 볼밀, 진동밀, 터보밀, 메카노퓨전 및 디스크밀로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 기계적 밀링에 의해 수행될 수 있고, 바람직하게는 볼밀 또는 진동밀일 수 있고, 가장 바람직하게는 볼밀에 의해 수행될 수 있다.
- [0062] 상기 기계적 밀링은 400 내지 800 rpm의 회전속도에서 7 내지 15 시간, 바람직하게는 500 내지 700 rpm, 8 내지 13 시간, 가장 바람직하게는 550 내지 650 rpm, 9 내지 11 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0063] 상기 리튬할라이드계 고체전해질을 제조하는 단계는 상기 전구체 혼합물을 열처리하여 +3의 산화수를 갖는 금속인 M1을 +4의 산화수를 갖는 금속 원소인 M2로 이종 원자가 치환시켜 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬할라이드계 고체전해질을 형성할 수 있다.
- [0064] 상기 열처리는 300 내지 600 °C의 온도에서 3 내지 8 시간, 바람직하게는 350 내지 550 °C의 온도에서 4 내지 7 시간, 가장 바람직하게는 400 내지 500 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 이때, 상기 열처리 온도가 300 °C 미만이거나, 열처리 시간이 3 시간 미만인 경우 이종 원자가 치환이 제대로 이루어지지 않아 단사정계(monoclinic) 및 사방정계 II(orthorhombic II)의 결정구조로 상전이 되지 않을 수 있고, 이로 인해 리튬 이온전도도가 현저하게 저하될 수 있다. 반대로 상기 열처리 온도가 600 °C 초과이거나, 열처리 시간이 8 시간 초과인 경우 전구체 물질 중 일부가 분말 안에 안정적으로 합성되지 못하고 승화하여 조성이 달라질 수 있다.
- [0065] 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 상기 M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 혼합 사용하고, 열처리를 수행하는 조건을 모두 만족함으로써 단사정계(monoclinic), 사방정계 II(orthorhombic II) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가질 수 있고, 바람직하게는 단사정계 및 사방정계 II의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가질 수 있다.
- [0066] 만일, 상기 M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물을 혼합 사용하지 않거나, 상기 전구체 혼합물을 열처리하지 않고 기계적 밀링에 의해 합성하여 이종 원자가 치환이 이루어진 경우 결정질을 형성하지 못하여 리튬 이온전도도가 기대 수준에 미치지 못할 뿐만 아니라 내구성이 좋지 않은 단점이 있다.
- [0067] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 리튬할라이드계 고체

전해질의 제조방법에 있어서, 하기 11 가지 조건들을 달리하여 제조된 리튬할라이드계 고체전해질을 적용한 전고체 전지를 제조하였다. 제조된 전고체 전지에 대하여 통상의 방법에 의해 1500회 충방전을 실시한 후 내구성, 산화 안정성, 충방전 용량, 전지 수명특성 및 용량 유지율 시험을 실시하였다.

- [0068] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건들을 모두 만족하였을 때 1500회 충방전 사이클링 후에도 전극과 고체전해질 간의 강한 결합력에 의해 전고체 전지의 내구성 및 산화 안정성이 우수한 것을 확인하였다. 또한 전고체 전지의 충방전 용량이 높은 수준으로 장시간 유지하였으며, 1500회 충방전 후의 출력밀도 감소 비율이 약 16% 이하로 낮았고, 용량 유지율이 80.5%로 높게 유지되는 것을 확인하였다.
- [0069] ① 상기 x 는 $0.4 \leq x \leq 0.5$ 이고, ② 상기 M1은 Yb이고, ③ 상기 M2는 Hf 또는 Zr이고, ④ 상기 X는 Cl이고, ⑤ 상기 전구체 혼합물은 상기 리튬 할로겐화물, M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물이 2.5 내지 2.7: 0.5 내지 0.7: 0.3 내지 0.5 몰비로 혼합된 것이고, ⑥ 상기 불활성 가스는 아르곤이고, ⑦ 상기 고상 혼합은 불밀의 기계적 밀링에 의해 수행되고, ⑧ 상기 기계적 밀링은 550 내지 650 rpm의 회전속도에서 9 내지 11 시간 동안 수행하고, ⑨ 상기 열처리온도는 400 내지 500 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 수행되고, ⑩ 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 단사정계(monoclinic) 및 사방정계 II(orthorhombic II)의 혼합물로 이루어진 결정구조를 가지고, ⑪ 상기 리튬할라이드계 고체전해질은 리튬 이온전도도가 1.3 내지 1.5 mS/cm이고, 활성화 에너지가 0.26 내지 0.35 eV일 수 있다.
- [0070] 다만, 상기 11가지 조건들 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우 900회 충방전 사이클링 후 고체전해질의 일부 유실이 발생하여 전고체 전지의 내구성 또는 산화 안정성이 급격하게 저하되었고, 1500회 충방전 후 출력밀도 감소 비율이 약 40% 이하로 높았으며, 용량 유지율도 50% 이하로 매우 저조하였다.
- [0071] 이상과 같이, 본 발명에 따른 리튬할라이드계 고체전해질은 상기 M1 금속 할로겐화물 및 M2 금속 할로겐화물의 혼합 사용과 열처리 온도 조건을 만족함으로써 이종 원자가 치환에 따라 달라지는 리튬할라이드계 고체전해질의 결정구조 상전이와 그로 인한 높은 리튬 이온전도도와 낮은 활성화 에너지를 가질 수 있다.
- [0072] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0073] **실시예 1-1: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)의 제조**
- [0074] 전구체로서 LiCl, YbCl₃, 및 ZrCl₄ (99.99%, Sigma Aldrich)를 3 : 1 : 0 몰수비로 넣고, Ar 분위기에서 Pulverisette 7 PL (Fritsch GmbH)을 사용하여 15 개 ZrO₂ 볼 ($\phi = 10\text{mm}$)이 있는 50 ml ZrO₂ 바이알에서 600 rpm에서 10 시간 동안 기계적으로 밀링하여 전구체 혼합물 분말을 제조하였다. 그 다음 밀링된 전구체 혼합물 분말을 진공 하에 석영 앰플에 밀봉한 다음 400 °C에서 6 시간 동안 5 °C/min의 가열 속도로 열처리한 후 실온에서 자연 냉각하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0$)를 제조하였다.
- [0075] **실시예 1-2: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.1$)의 제조**
- [0076] 전구체로서 LiCl, YbCl₃, 및 ZrCl₄ (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.9 : 0.9 : 0.1 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.1$)를 제조하였다.
- [0077] **실시예 1-3: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.25$)의 제조**
- [0078] 전구체로서 LiCl, YbCl₃, 및 ZrCl₄ (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.75 : 0.75 : 0.25 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.25$)를 제조하였다.
- [0079] **실시예 1-4: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.4$)의 제조**
- [0080] 전구체로서 LiCl, YbCl₃, 및 ZrCl₄ (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.6 : 0.4 : 0.6 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.4$)를 제조하였다.
- [0081] **실시예 1-5: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.5$)의 제조**
- [0082] 전구체로서 LiCl, YbCl₃, 및 ZrCl₄ (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.5 : 0.5 : 0.5 몰수비로 혼합한 것을

제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.5$)를 제조하였다.

[0083] **실시예 1-6: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.6$)의 제조**

[0084] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 ZrCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.4 : 0.4 : 0.6 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.6$)를 제조하였다.

[0085] **실시예 1-7: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.8$)의 제조**

[0086] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 ZrCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.2 : 0.2 : 0.8 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.8$)를 제조하였다.

[0087] **실시예 2-1 내지 2-7: 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$)의 제조**

[0088] 상기 실시예 1-1 내지 1-7과 동일한 방법으로 실시하여 전구체 혼합물 분말을 형성한 후 500 °C에서 6 시간 동안 5 °C/min의 가열 속도로 열처리한 후 실온에서 자연 냉각하였다. 이때, $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 의 x 값에 따라 실시예 2-1($x = 0$), 실시예 2-2($x=0.1$) 실시예 2-3($x=0.25$), 실시예 2-4($x=0.4$), 실시예 2-5($x=0.5$), 실시예 2-6($x=0.6$), 실시예 2-7($x=0.8$)로 명명하였다.

[0089] **실시예 3-1: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)의 제조**

[0090] 전구체로서 LiCl (99.99%, Sigma Aldrich), YbCl_3 (99.9%, Alfa Aesar) 및 HfCl_4 (99%, Alfa Aesar)를 3 : 1 : 0 몰수비로 넣고 밀링한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)를 제조하였다.

[0091] **실시예 3-2: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.1$)의 제조**

[0092] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.9 : 0.9 : 0.1 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.1$)를 제조하였다.

[0093] **실시예 3-3: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.25$)의 제조**

[0094] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.75 : 0.75 : 0.25 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.25$)를 제조하였다.

[0095] **실시예 3-4: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.4$)의 제조**

[0096] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.6 : 0.6 : 0.4 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.4$)를 제조하였다.

[0097] **실시예 3-5: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.6$)의 제조**

[0098] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.4 : 0.4 : 0.6 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.6$)를 제조하였다.

[0099] **실시예 3-6: 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.8$)의 제조**

[0100] 전구체로서 LiCl , YbCl_3 , 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)를 2.2 : 0.2 : 0.8 몰수비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x=0.8$)를 제조하였다.

[0101] **실시예 4-1 내지 4-6: 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.4, 0.6, 0.8$)의 제조**

[0102] 전구체로서 LiCl (99.99%, Sigma Aldrich), YbCl_3 (99.9%, Alfa Aesar) 및 HfCl_4 (99%, Alfa Aesar)를 $3-x$: $1-x$: x 몰수비로 넣고 밀링하고 상기 실시예 2-1과 동일하게 500 °C에서 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예

3-1 내지 3-6과 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0.8$)를 제조하였다. 이때, $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 x 값에 따라 실시예 4-1($x = 0$), 실시예 4-2($x=0.1$) 실시예 4-3($x=0.25$), 실시예 4-4($x=0.4$), 실시예 4-5($x=0.6$), 실시예 4-6($x=0.8$)으로 명명하였다.

[0103] **비교예 1-1 및 1-2: $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.5$)의 제조**

[0104] 전구체로 LiCl , YbCl_3 및 ZrCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)을 3- x : 1- x : x 몰수비로 넣고, 혼합하여 밀링한 후 200 °C(비교예 1-1), 300 °C(비교예 1-2)에서 각각 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 를 제조하였다.

[0105] **비교예 2-1 및 2-2: $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0.4$)의 제조**

[0106] 전구체로 LiCl , YbCl_3 및 HfCl_4 (99.99%, Sigma Aldrich)을 3- x : 1- x : x 몰수비로 넣고, 혼합하여 밀링한 후 200 °C(비교예 2-1), 300 °C(비교예 2-2)에서 각각 열처리한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-4와 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 를 제조하였다.

[0107] **실험예 1-1: X선 회절(HRAXRD) 및 AC 임피던스 분석**

[0108] 상기 실시예 1-1 및 2-1에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)(Li_3YbCl_6)에 대하여 열처리(HT) 온도변화에 따른 결정 구조를 확인하기 위해 고분해능 X선 회절(HRAXRD) 분석을 실시하였고, Li_3YbCl_6 의 Li^+ 전도도는 직경 6 mm의 Li^+ 차단 Ti/SE/Ti 대칭 셀을 사용하는 AC 임피던스 방법으로 측정하였다. 또한 HT 온도 상승에 따라 삼방정계 구조에서 사방정계 구조로 결정화되는 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 을 사용하여 대조군 실험을 수행하였다. 그 결과는 도 2 및 3과 표 1 내지 3에 나타내었다.

[0109] 구체적인 분말 XRD 패턴(실험실 규모)은 Cu K α 방사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)과 함께 Rigaku MiniFlex600 회절계를 사용하여 수행하였다. 베릴륨 창이 있는 밀폐 밀봉된 고체전해질 샘플을 포함하는 XRD 세포를 XRD 회절계에 장착하고, 40 kV 및 15 mA에서 측정하였다. 포항 가속기 연구소(PAL, 대한민국)의 9B 빔라인에서 단색 X 선($\lambda = 1.5220 \text{ \AA}$)을 사용하여 고해상도 싱크로트론 방사선 X 선 데이터를 수집하였다. 정량적 구조 정보는 FullProf Suite 소프트웨어 패키지를 사용하는 Rietveld 정제 방법으로 얻었다.

[0110] 도 2는 상기 실시예 1-1 및 2-1에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($x = 0$)(Li_3YbCl_6)에 대한 고해상도 싱크로트론 방사선 x선 Rietveld 정제 프로파일(a)과 Li^+ 전도도의 아레니우스(arrhenius) 플롯(b) 그래프를 나타낸 것이다.

[0111] 상기 도 2의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 1-1의 400 °C에서 열처리된 Li_3YbCl_6 의 경우 Li_3MCl_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$)와 같은 hcp 삼방정계(trigonal) 구조로 결정화되었고, 상기 실시예 2-1의 500 °C에서 열처리된 Li_3YbCl_6 의 경우 사방정계(orthorhombic) I 구조를 형성하였다. 이러한 결과는 사방정계 I 상의 형성 에너지가 삼방정계 상의 형성 에너지 보다 약간 더 낮다는 것을 알 수 있었다.

[0112] 또한 상기 도 2의 (b)는 Li^+ 전도도와 해당 활성화 에너지의 Arrhenius 플롯 그래프를 나타낸 것으로, 삼방정계 구조(0.47eV)를 갖는 상기 실시예 1-1(400 °C, Li_3YbCl_6)의 활성화 에너지는 사방정계 I 구조(0.53eV)를 갖는 상기 실시예 2-1(500 °C, Li_3YbCl_6) 보다 낮았다. 또한 상기 Li_3YbCl_6 의 Li^+ 전도도는 상기 실시예 1-2(500 °C)(0.14 mS/cm)에 비해 상기 실시예 1-1(400 °C)(0.19 mS/cm)에 비해 약간 더 높았다. 이러한 결과는 열처리 온도가 400 °C인 경우, 더 높은 결정도 및 더 낮은 입자경계(Grain-boundary) 저항으로 이어지는 점을 고려하여 Li_3YbCl_6 에 대한 사방정계 I 상에 비해 삼방정계 상이 더 우수함을 알 수 있었다.

[0113] 이를 통해, 상기 Li_3YbCl_6 은 400 및 500 °C의 온도에서 열처리(HT)를 통해 각기 다른 결정 구조를 형성함으로써 높은 Li^+ 전도도와 낮은 활성화 에너지를 보이는 것을 확인하였다. 상기 Li_3YbCl_6 은 각각 400 및 500 °C에서 열처리하였을 때 삼방정계(0.19 mS/cm 및 0.47 eV) 및 사방정계 I (0.14 mS/cm 및 0.53 eV) 상을 나타내었다. 이에 따라 상기 Li_3YbCl_6 은 Li^+ 전도도에 대한 결정 구조의 영향을 분리하는 좋은 소재임을 알 수 있었다.

[0114] 도 3은 상기 비교예 1-1, 1-2 및 실시예 1-5 및 2-5에서 제조된 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 에 대하여 열처리 온도 변화에 따른 (a) 30 °C에서 Li^+ 전도도 및 활성화 에너지 그래프와 (b) 다양한 온도에서의 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ XRD 패턴 결과 그래프이다.

[0115] 상기 도 3을 참조하면, 상기 비교예 1-1의 200 °C에서 제조된 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 은 삼방정계 구조를 보였지만, HT 온도가 상승함에 따라 사방정계 II 구조로 진화되었다. 특히, 상기 실시예 1-5 및 2-5의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 Li^+ 전도도는 약간 감소하였고, 활성화 에너지는 증가하였다. 이러한 결과는 사방정계 II 상이 삼방정계 상에 비해 더 유리한 구조임을 알 수 있었다.

[0116] 이를 통해, 상기 Li_3YbCl_6 의 Yb^{3+} 를 Hf^{4+} 또는 Zr^{4+} 의 4가 금속 이온으로 이중 원자가 치환하는 경우 각각 단사정계 및 사방정계 II로의 급격한 상전이가 발생함을 알 수 있으며, 0.26 eV($\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$)의 활성화 에너지로 Li^+ 전도도가 1.54 mS/cm에 도달하는 것을 확인하였다. 특히, 400 °C와 500 °C에서 열처리된 샘플 간에 뚜렷하게 다른 상전이가 발생하고, 이로 인해 높은 Li^+ 전도도와 낮은 활성화 에너지로 이어지는 것을 알 수 있었다.

[0117] 실험예 1-2: 결정성 데이터 및 Rietveld 정제 분석

[0118] 상기 실시예 1-1 및 실시예 2-1에서 제조된 Li_3YbCl_6 에 대하여 상기 실험예 1-1의 고분해능 X선 회절(HRXRD) 분석 데이터에 의한 결정학적 데이터 및 결정성 데이터 및 Rietveld 정제 분석 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

표 1

실시예 1-1(400 °C)의 Li_3YbCl_6					
Crystal System		Trigonal			
Space Group		Pm1 (No. 164)			
Lattice Parameter		a = 11.12683 Å, b = 11.12683 Å, c = 6.01659 Å $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$			
Atom	x	y	z	Occupancy	B_{iso} (Å ² × 10 ³)
Li1	0.33970(0)	0.33970(0)	0.00000(0)	1.000(0)	2.5(0)
Li2	0.33970(0)	0.33970(0)	0.50000(0)	0.500(0)	2.5(0)
Yb1a	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	1.000(0)	1.570(0)
Yb2d	0.33333(0)	0.66667(0)	0.51190(52)	0.964(0)	0.9(0)
Yb2d	0.33333(0)	0.66667(0)	0.00000(0)	0.036(0)	0.9(0)
Cl1	0.11236(43)	-0.11236(43)	0.76277(84)	1.000(0)	0.912(0)
Cl2	0.22169(47)	-0.22169(47)	0.27116(89)	1.000(0)	1.066(0)
Cl3	0.44796(74)	-0.44796(74)	0.75123(107)	1.000(0)	3.004(0)
R_p : 9.09, R_{wp} : 12.7, R_{exp} : 4.12, $\chi^2 = 9.47$					

[0119]

표 2

실시예 2-1(500 °C)의 Li_3YbCl_6					
Crystal System		Orthorhombic			
Space Group		Pnma (No. 62)			
Lattice Parameter		a = 12.87654 Å, b = 11.14343 Å, c = 6.02933 Å $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$			
Atom	x	y	z	Occupancy	$B_{iso} (\text{\AA}^2 \times 10^3)$
Li1	0.11680(0)	0.07660(0)	0.00570(0)	1.000(0)	1.468(0)
Li2	0.13680(0)	0.09140(0)	0.50610(0)	1.000(0)	1.468(0)
Yb	0.37506(14)	0.25000(0)	0.01134(55)	1.333(0)	1.356(25)
Cl	0.20805(123)	0.58052(137)	0.26928(99)	1.333(0)	2.4(364)
Cl	0.45804(143)	0.07605(174)	0.24513(93)	1.333(0)	2.141(469)
Cl	0.04694(82)	0.25000(0)	0.73279(138)	1.333(0)	2.957(610)
Cl	0.20372(194)	0.25000(0)	0.24000(0)	1.333(0)	1.428(639)
$R_p : 8.21$, $R_{wp} : 11.6$, $R_{exp} : 4.07$, $\chi^2 = 8.11$					

[0120]

[0121]

상기 표 1 및 2의 결과에 의하면, 상기 실시예 1-1(400 °C)에서 제조된 삼방정계 구조를 갖는 Li_3YbCl_6 이 Li_3YCl_6 (655.723 Å³) 또는 Li_3ErCl_6 (660.350 Å³)에 비해 3.6 %의 M2-M3 부위 장애와 약간 더 작은 격자 크기 (645.100 Å³)를 가지는 것을 확인하였다. 이는 열처리된 각 고체전해질 시료의 높은 결정질 특성과 Y³⁺ (90pm) 또는 Er³⁺ (89pm) 보다 작은 이온 반경 Yb³⁺ (87pm)를 가지는 것임을 알 수 있었다.

[0122]

실험예 2-1: X선 회절(XRD), 시간대전류(CV), 이온전도도 및 활성화 에너지 분석

[0123]

상기 실시예 3-1 내지 3-6 및 실시예 4-1 내지 4-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 열처리(HT) 온도변화에 따른 구조적 진화, Li⁺ 전도도 및 활성화 에너지를 확인하기 위해 X선 회절(XRD) 분석과 상기 실험예 1과 동일한 방법에 의해 이온전도도 및 활성화 에너지를 측정하였다. 추가로 다른 온도에서의 전형적인 Nyquist 플롯과 Li⁺ 전도도의 아레니우스(Arrhenius) 플롯을 분석하였다. 그 결과는 도 4 내지 6에 나타내었다.

[0124]

도 4는 상기 실시예 3-1 내지 3-6 및 실시예 4-1 내지 4-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 6 시간 동안 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 XRD 패턴 그래프, (c) 400 °C 또는 500 °C에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 따른 상변화를 보여주는 개략도, (d) 30 °C에서 Li⁺ 전도도 그래프 및 (e) $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 활성화 에너지 그래프이다.

[0125]

상기 도 4의 (a), (b) 및 (c)를 참조하면, 상기 실시예 3-1 내지 3-6(400 °C)에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 경우, 삼방정계 구조는 최대 x=0.10까지 보전되었다. 그러나 x > 0.10의 추가 치환은 급격한 상전이를 초래하였고, Li_3InCl_6 에서 관찰된 단사정계의 진화는 x = 0.25에서 진화하기 시작하였다. 0.40 ≤ x ≤ 0.60의 경우, XRD 패턴의 주요 반사는 단사정계에 속하였다.

[0126]

또한 상기 실시예 4-1 내지 4-6(500 °C)에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 경우 사방정계 II 상으로 표시되며, 이는 상기 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 로 제조되었을 때 관찰되었다(x ≥ 0.25, 도 4b). x=0.80에서 순수한 단사정 상이 얻어졌다. 상기 실시예 4-1 내지 4-6(500 °C)의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에서 사방정계 I 구조는 x ≤ 0.10에서 유지되었다. 더 많은 치환 (x ≥ 0.25)은 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ (M = Y, Er, 0.367 < x < 0.6)의 사방정계 상과 등 구조(isostructural)인 사방정계 II 구조를 형성하였다. x=0.80에서 HfCl_4 전구체는 사방정계 II 상의 반사(reflection)를 희생시켜 검

출되었고, 이는 $x < 0.80$ 의 고용체(solid-solution) 한계를 나타내었다.

[0127] 또한 상기 도 4의 (d) 및 (e)를 참조하면, 상기 실시예 3-1 내지 3-6(400 °C) 및 실시예 4-1 내지 4-6(500 °C)의 경우 x 값이 증가함에 따라 Li^+ 전도도 역시 증가하였으며, $x=4$ 일 때 가장 우수한 Li^+ 전도도를 나타낸 후 감소하는 것을 확인하였다. 이와 반대로, 상기 실시예 3-1 내지 3-6(400 °C) 및 실시예 4-1 내지 4-6(500 °C)의 활성화 에너지는 x 값이 증가함에 따라 점차 감소하다가 $x=4$ 일 때 가장 낮은 활성화 에너지를 보인 후 소폭 상승한 것을 확인하였다.

[0128] 도 5는 상기 실시예 3-1 내지 3-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 에 대한 다양한 온도에서의 Nyquist 플롯 그래프 및 (b) 400 °C에서 열처리된 Li^+ 전도도의 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 의 Arrhenius 플롯 그래프이다.

[0129] 도 6은 상기 실시예 3-1 내지 3-6에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 400 °C에서 제조된 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 의 시간대전류법(Chronoamperometry, CV) 결과 그래프이다.

[0130] 상기 도 5 및 6을 참조하면, 상기 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Yb}_{0.60}\text{Cl}_6$ 의 경우 $4.5 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 로 낮은 전자 전도도를 가지는 것을 확인하였고, 이를 통해 좋은 고체전해질로 작용할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 HT 온도에 관계없이, 상기 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 은 $x=0.40$ 일 때, 각각 400 및 500 °C에서 열처리된 각 고체전해질에 대하여 화산 모양의 가장 높은 Li^+ 전도도(1.5 및 1.3 mS/cm)와 가장 낮은 활성화 에너지(0.26 및 0.35 eV)에 해당하는 활성화 에너지의 상반되는 형태를 확인하였다. 이러한 유형의 거동은 이온 또는 공극의 전하 운반체 농도가 전체 이온 전도도를 지배하는 많은 초이온 전도체에서 동일하게 관찰되었다.

[0131] 실험예 2-2: 이온전도도 및 활성화 에너지 분석

[0132] 상기 실시예 1-1, 1-2, 1-5 내지 1-7 및 실시예 2-1, 2-2, 2-5 내지 2-7에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 열처리(HT) 온도변화에 따른 Li^+ 전도도 및 활성화 에너지를 확인하기 위해 상기 실험예 1과 동일한 방법에 의해 이온전도도 및 활성화 에너지를 측정하였다. 실험을 위해 각각 400 °C 및 500 °C에서 LiCl , YbCl_3 , 및 ZrCl_4 를 혼합하여 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에서 x 가 0.2인 경우와 0.3인 경우를 추가하여 분석하였다. 그 결과는 도 7 및 8에 나타내었다.

[0133] 도 7은 상기 실시예 1-4, 1-6 및 1-7에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여, HRXRD로 측정한 단사정계 구조의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0.4 \leq x \leq 0.8$)에 대한 격자 매개변수 그래프이다.

[0134] 도 8은 상기 실시예 1-1, 1-2, 1-5 내지 1-7 및 실시예 2-1, 2-2, 2-5 내지 2-7에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0 \leq x \leq 0.8$)에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ ($0.4 \leq x \leq 0.8$)의 XRD 패턴 그래프와 (c) 30 °C에서의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 Li^+ 전도도 및 (d) $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 활성화 에너지 그래프이다.

[0135] 상기 도 7 및 8을 참조하면, 상기 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ (Zr^{4+} 로 치환된 Li_3YbCl_6)에 대한 활성화 에너지, 구조적 진화 경향 및 Li^+ 전도도는 전술하는 Hf^{4+} 로 치환된 Li_3YbCl_6 의 결과와 동일하였다. 이는 유사한 이온 반경(Zr^{4+} : 72 pm, Hf^{4+} : 71pm)을 고려하였을 때 짐작 가능한 결과임을 알 수 있었다. 특히, 400 °C에서 결정화된 단사정 상은 500 °C에서 결정화된 사방정계 II 상과 비교하여 전체 조성 범위에서 더 높은 Li^+ 전도도와 더 낮은 활성화 에너지를 나타내었다.

[0136] 이러한 결과는 단사정계 구조가 사방정계 구조보다 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에서 Li^+ 확산에 더 유리함을 의미하며, Li^+ 전도도에 대한 결정 구조의 유일한 기여를 확인할 수 있었다. ccp 음이온 배열을 가진 단사정 구조가 hcp 기반 사방정계 구조보다 이온 전도도에서 더 유리함을 확인하였다. 이는 ccp 단사정 구조에 대한 이온 이동 경로인 3D 채널에 의해 더 우수한 이온 전도도를 가지는 것이며, 삼방정계 상 및 사방정계 상과 같은 hcp 구조에 대한 이

방성 이온 이동경로와 대조되었다. 또한, 사면체 사이트에 Li^+ 이온이 존재하면 Li^+ 확산이 더 유리하였다. 이에 따라 500 °C에서 열처리된 사방정계 II 상과의 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 과 비교하여 400 °C에서 열처리된 단사정 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 에 대한 더 낮은 HT 온도에도 불구하고 더 높은 Li^+ 전도도를 가지는 것을 알 수 있었다.

[0137] 이를 통해, 400 °C 및 500 °C에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 의 경우 삼방정계 및 사방정 I의 초기 구조는 $x = 0.40$ 에서 가장 높은 전도도와 최저의 활성화 에너지를 가지는 각각 단사정계 및 사방정계 II의 완전히 다른 구조로 상전이 된 것을 알 수 있었다. 상기 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ (80.6pm)의 금속이온 반경의 평균값은 Li_3InCl_6 의 경우 In^{3+} (80pm) 또는 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ (81pm)의 이온 반경에 가까웠다. 이는 단사정 또는 사방정계 II 구조가 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대해 진화된 구조임을 의미하였다. 특정 구조의 진화에 대한 임계 온도는 구성에 따라 달랐으며, 구체적으로 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 및 $\text{Li}_{3-x}\text{Y}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cl}_6$ 은 서로 다른 온도인 각각 400 내지 500 °C 및 300 내지 400 °C에서 사방정계 II 상으로 결정화되었고, 금속 이온의 크기뿐만 아니라 HT 프로토콜도 상전이에 대한 결정적인 요인임을 알 수 있었다.

[0138] **실험예 3: X선 회절(XRD), 이온전도도 및 활성화 에너지 분석**

[0139] 상기 실시예 3-4, 4-4 및 비교예 2-1, 2-2에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 심층 분석을 위해 HRXRD 패턴에 대해 Rietveld 정제 프로파일을 분석하였다. 그 결과는 도 9, 10 및 표 3 내지 6에 나타내었다.

[0140] 도 9는 상기 실시예 3-4 및 실시예 4-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 400 °C 및 (b) 500 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 에 대한 관찰 및 계산된 고해상도 싱크로트론 방사선 x선 Rietveld 정제 프로파일 그래프이다. 상기 도 9의 (b)에서 브래그 위치(Bragg position)는 격자 매개변수가 다른 사방정계 II 상을 나타내었다.

[0141] 도 10은 상기 실시예 3-4, 4-4 및 비교예 2-1, 2-2에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C에서 열처리 여부에 따라 볼 밀링하여 제조된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 의 XRD 패턴 그래프이다.

표 3

실시예 3-4(400 °C)의 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$					
Crystal System		Monoclinic			
Fraction		70.46%			
Space Group		C2/m (No. 12)			
Lattice Parameter		a = 6.49561 Å, b = 11.21438 Å, c = 6.41623 Å $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.912^\circ$, $\gamma = 90^\circ$			
Atom	x	y	z	Occupancy	B _{iso} (Å ² × 10 ³)
Li1	0.50000(0)	0.00000(0)	0.50000(0)	0.217(0)	2.5(0)
Li2	0.00000(0)	0.16830(0)	0.50000(0)	0.433(0)	2.5(0)
Cl1	0.25235(116)	0.00000(0)	-0.23821(96)	0.5(0)	2.829(162)
Cl2	0.23911(98)	0.16220(0)	0.23501(70)	1.0(0)	4.554(140)
Yb1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.121(0)	1.825(44)
Hf1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)	0.083(0)	1.825(44)
Yb2	0.00000(0)	0.33330(0)	0.00000(0)	0.028(0)	0.690(248)
Hf2	0.00000(0)	0.33330(0)	0.00000(0)	0.019(0)	0.690(248)
$R_p : 8.11$, $R_{wp} : 11.2$, $R_{exp} : 4.06$, $\chi^2 = 7.54$					

[0142]

표 4

실시예 3-4(400 °C)의 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$					
Crystal System		Orthorhombic			
Fraction		29.54%			
Space Group		P n m a (No. 62)			
Lattice Parameter		a = 6.49561 Å, b = 11.21438 Å, c = 6.41623 Å $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.91232^\circ$, $\gamma = 90^\circ$			
Atom	x	y	z	Occupancy	B _{iso}
Li1	0.13180(0)	0.08670(0)	0.07790(0)	0.756(0)	2.500(0)
Li2	0.37980(0)	0.07690(0)	0.09050(0)	0.244(0)	2.500(0)
Li3	0.55820(0)	0.08140(0)	0.08700(0)	0.156(0)	2.500(0)
Cl1	-0.00265(127)	0.59184(174)	0.24041(227)	1.000(0)	2.500(0)
Cl2	0.25557(105)	0.07096(171)	0.43363(343)	1.000(0)	2.500(0)
Cl3	-0.04453(171)	0.25000(0)	0.26267(341)	0.500(0)	2.500(0)
Cl4	0.76549(163)	0.25000(0)	0.65309(406)	0.500(0)	2.500(0)
Yb1	0.37127(40)	0.25000(0)	0.60139(116)	0.300(0)	2.500(0)
Hf1	0.37127(40)	0.25000(0)	0.60139(116)	0.200(0)	2.500(0)
Rp : 8.31, Rwp : 11.3, Rexp : 4.12, $\chi^2 = 7.56$					

[0143]

[0144]

상기 도 9, 10 및 표 3, 4의 결과에 의하면, 400 °C에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 의 경우 단사정계 및 사방정계 II 상이 각각 70.5 % 및 29.5 % 비율을 차지하는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 순수 단사정 상의 Li^+ 전도도는 측정된 값(1.5 mS/cm) 보다 약간 더 높은 것을 짐작하였다. 또한 더 낮은 온도에서 HT를 통해 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 의 순수한 단사정 상을 얻지는 못하였다. 400 °C 미만에서 열처리된 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 은 사방정계 II 상의 특성과 열악한 결정도를 나타내어 정제를 방해하였다(도 10).

표 5

실시예 4-4(500 °C)의 $\text{Li}_{2.80}\text{Yb}_{0.80}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_3$					
Crystal System		Orthorhombic			
Fraction		50.29%			
Space Group		P n m a (No. 62)			
Lattice Parameter, Volume		a = 12.10550 Å, b = 11.18436 Å, c = 6.43896 Å			
Atom	x	y	z	Occupancy	B_{iso}
Li1	0.13180(0)	0.08670(0)	0.07790(0)	0.756(0)	2.500(0)
Li2	0.37980(0)	0.07690(0)	0.09050(0)	0.244(0)	2.500(0)
Li3	0.55820(0)	0.08740(0)	0.08700(0)	0.156(0)	2.500(0)
Cl1	0.01028(72)	0.58416(101)	0.24753(118)	1.000(0)	2.500(0)
Cl2	0.25700(62)	0.08679(91)	0.42217(179)	1.000(0)	2.500(0)
Cl3	0.00110(103)	0.25000(0)	0.23503(166)	0.500(0)	2.500(0)
Cl4	0.75583(88)	0.25000(0)	0.57757(264)	0.500(0)	2.500(0)
Yb1	0.36698(23)	0.25000(0)	0.58957(48)	0.300(0)	2.500(0)
Hf1	0.36698(23)	0.25000(0)	0.58957(48)	0.200(0)	2.500(0)
Rp : 7.26, Rwp : 9.81, Rexp : 3.98, $\chi^2 = 6.07$					

[0145]

표 6

실시예 4-4(500 °C)의 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$					
Crystal System		Orthorhombic			
Fraction		49.71 %			
Space Group		P n m a (No. 62)			
Lattice Parameter, Volume		a = 12.05532 Å b = 11.14857 Å c = 6.41285 Å			
Atom	x	y	z	Occupancy	B_{iso}
Li1	0.13180(0)	0.08670(0)	0.07790(0)	0.756(0)	2.500(0)
Li2	0.37980(0)	0.07690(0)	0.09050(0)	0.244(0)	2.500(0)
Li3	0.55820(0)	0.08140(0)	0.08700(0)	0.156(0)	2.500(0)
Cl1	0.01267(165)	0.58196(231)	0.25336(267)	1.000(0)	2.500(0)
Cl2	0.24481(155)	0.08862(231)	0.33562(312)	1.000(0)	2.500(0)
Cl3	-0.00662(240)	0.25000(0)	0.24855(390)	0.500(0)	2.500(0)
Cl4	0.75097(240)	0.25000(0)	0.60856(673)	0.500(0)	2.500(0)
Yb1	0.36332(57)	0.25000(0)	0.58759(130)	0.300(0)	2.500(0)
Hf1	0.36332(57)	0.25000(0)	0.58759(130)	0.200(0)	2.500(0)
Rp : 7.26, Rwp : 9.81, Rexp : 3.98, $\chi^2 = 6.07$					

[0146]

[0147]

상기 도 9, 10 및 표 5 및 6의 결과에 의하면, 상기 실시예 4-4(500 °C)의 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 에 대한 HRXRD 패턴은 격자 매개변수가 다른 동일한 공간 그룹의 사방정계 II 구조에 속하는 두 개의 상을 형성하는 것을 확인하였다. 즉, 사방정계 II 구조 안에서 격자 크기가 서로 다른 두 개의 상으로 각각 결정화된 것임을 알 수 있었다. 일반적으로 다상 영역은 HT 또는 충전-방전 공정을 통해 적층된 NaMO_2 (M = Fe, Co) 음극 재료의 합성 중에 나타나는 것으로 보고되었다. 또한 결정질 고체전해질 재료의 격자 매개 변수는 열처리 정도에 따라 달라질 수 있는데, 낮은 온도(예 : 400 °C)에서 형성된 서로 다른 상을 가진 분리된 영역은 동일한 사방정계 II 상으로 진화되었지만, 500 °C의 상승된 온도에서 서로 다른 격자 매개 변수를 가지는 것을 확인하였다.

[0148]

실험예 4: SEM 및 충방전 성능 분석

[0149]

상기 실시예 3-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 고체전해질의 단면적을 확인하기 위해 고배율 및 저배율에 따른 냉 압착된 펠릿의 SEM 분석 및 충방전 사이클링 성능을 분석하였다. 이때, 냉간 압착을 위한 인가 압력은 370 MPa이었다. 또한 단일 NCA88 음극 재료에 대해 가장 높은 Li^+ 전도도(1.5 mS/cm, 400 °C에서 제조)를 보여주는 최적 조성 Hf^{4+} 치환 Li_3YbCl_6 ($\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$)의 호환성은 0.5C, 30 °C 및 3.0-4.3V (vs. Li / Li⁺)의 전압 범위에서 하프 셀을 이용하여 평가하였다. 그 결과는 도 11 및 12에 나타내었다.

[0150]

도 11은 상기 실시예 3-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 에 대하여 (a) 고배율 및 (b) 저배율에서의 냉간 압착 펠릿에 대한 SEM 이미지이다.

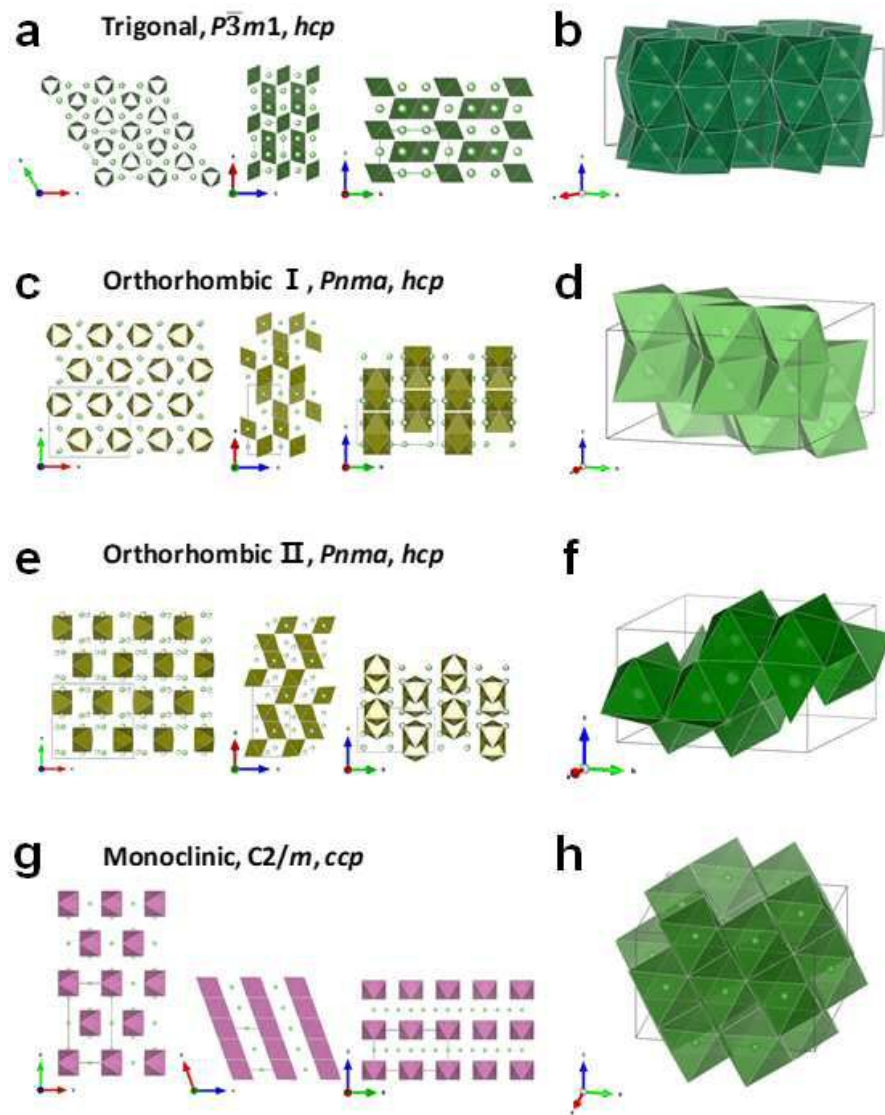
[0151]

도 12는 상기 실시예 3-4에서 제조된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ 을 이용한 단일 NCA88 전극에 대하여 (a) 0.5 C(0.64 mA/cm²) 및 30 °C에서 단일 NCA88/Li-In 전고체 전지 내 단일 NCA88 전극의 사이클링 성능 그래프와 (b) 해당 충방전 전압 프로파일 그래프이다.

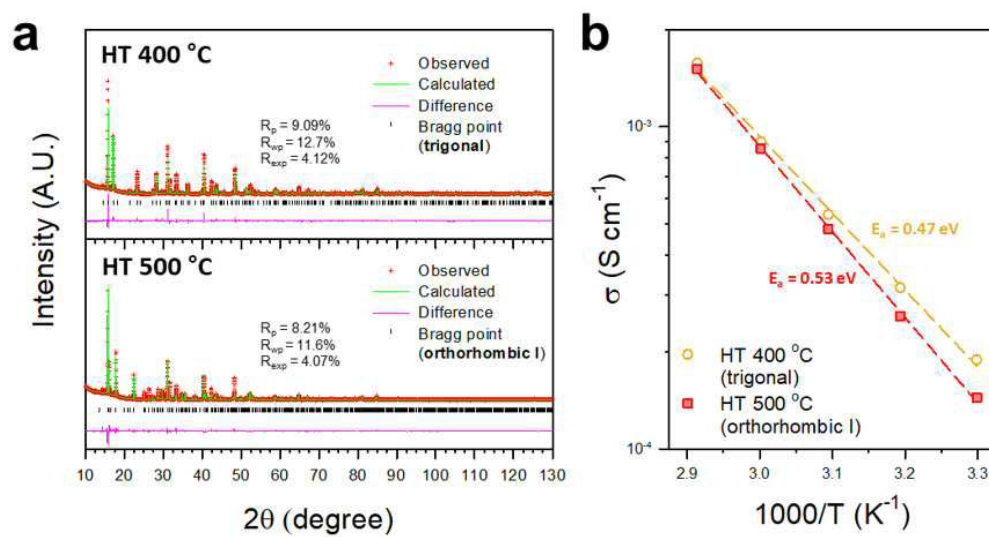
- [0152] 상기 도 11 및 12를 참조하면, 상기 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 의 변형성은 370 MPa의 적용 압력에서 냉간 압착된 펠렛의 평평한 표면을 확인하였다. 2회, 150회, 500회 및 1000회 사이클에서 사이클링 성능과 해당하는 충전-방전 전압 프로파일을 확인한 결과, 전고체 전지는 초기 사이클에서 높은 방전 용량(188 mAh/g)과 쿨롱 효율(84.8 %)을 보여 주었다. 또한 1000회 사이클에서 용량 유지율은 83.6 %로 높은 수준을 유지하는 것을 확인하였다.
- [0153] 이상과 같이, 상기 실시예 1 내지 4를 통해 Hf^{4+} 또는 Zr^{4+} 로 치환된 Li_3YbCl_6 에 대한 구조적 진화와 이에 상응하는 Li^+ 전도도는 400 °C와 500 °C의 두 가지 다른 HT 온도에 따라 달라지는 것을 확인하였다. 치환되지 않은 Li_3YbCl_6 은 400 °C와 500 °C에서 열처리하였을 때 약간 더 높은 Li^+ 전도도 (0.19 vs. 0.15 mS/cm) 및 더 낮은 활성화 에너지(0.47 대 0.53 eV)를 각각 가지는 삼방정계 및 사방정계 I 구조로 다르게 결정화되었다. 또한 Hf^{4+} 또는 Zr^{4+} 로의 이중 원자가 치환 시, Li^+ 전도도는 1.5 mS/cm(0.26eV)로 최대로 증가되었고, 급격한 상전이를 확인하였다. 특히 400 °C에서 HT에 대해 삼방정계에서 단사정계로 500 °C에서 HT에 대해 사방정계 I에서 사방정계 II로 결정화되는 것을 확인하였다.
- [0154] 특히 400 °C의 낮은 온도에서 열처리된 $\text{Li}_{3-x}\text{Yb}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Cl}_6$ ($\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$)의 경우 더 높은 Li^+ 전도도와 더 낮은 활성화 에너지를 나타냈으며, 이는 할로겐화물계 고체전해질에서 Li^+ 확산에 대한 결정 구조의 유일한 효과임을 확인하였다. 즉, 사방정계 구조보다 단사정계 구조에서 더 유리하였다. 구체적으로 고유 전기화학적 산화와 최적 조성 $\text{Li}_{2.60}\text{Yb}_{0.60}\text{Hf}_{0.40}\text{Cl}_6$ 에서 1.5 mS/cm의 가장 높은 Li^+ 전도도를 가지며, 이를 이용한 전고체 전지인 NCA88의 경우 188 mAh/g의 높은 가역 용량과 1000회 사이클에서 83.6 %의 우수한 용량 유지를 나타내었다. 이러한 결과는 전고체 전지에 대한 실제 적용 가능성뿐만 아니라 새로운 할로겐화물 초이온 전도체의 설계 원리 측면에서도 중요함을 확인하였다.

도면

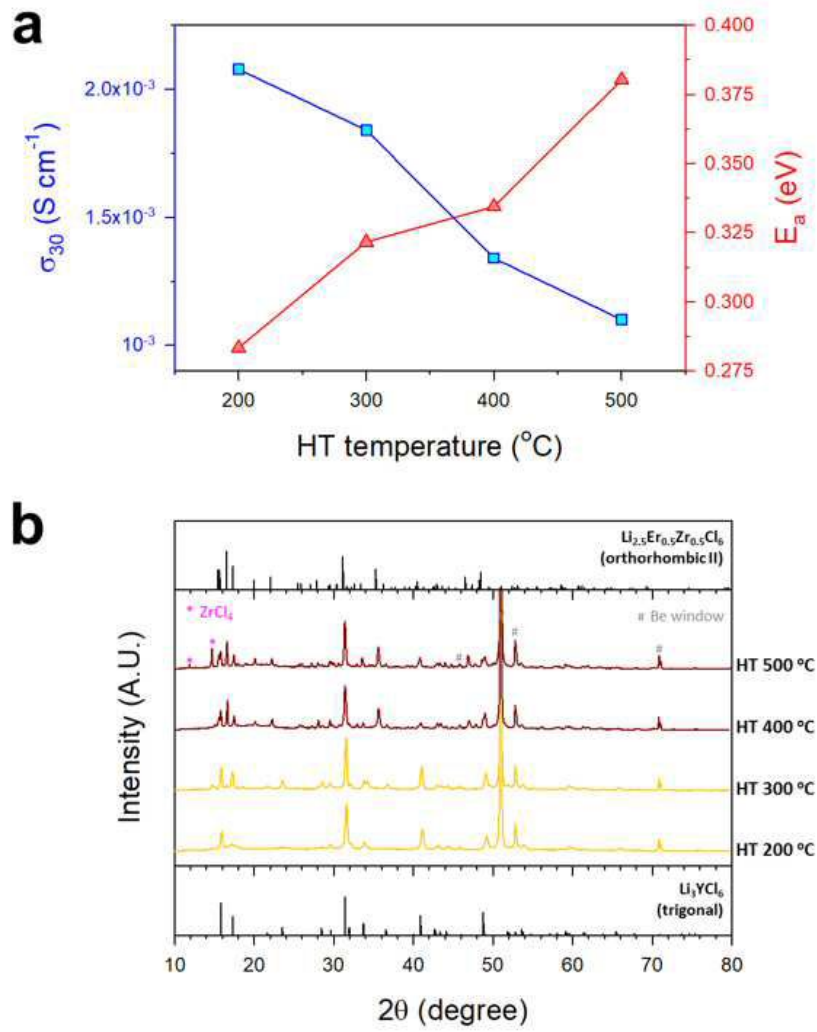
도면1



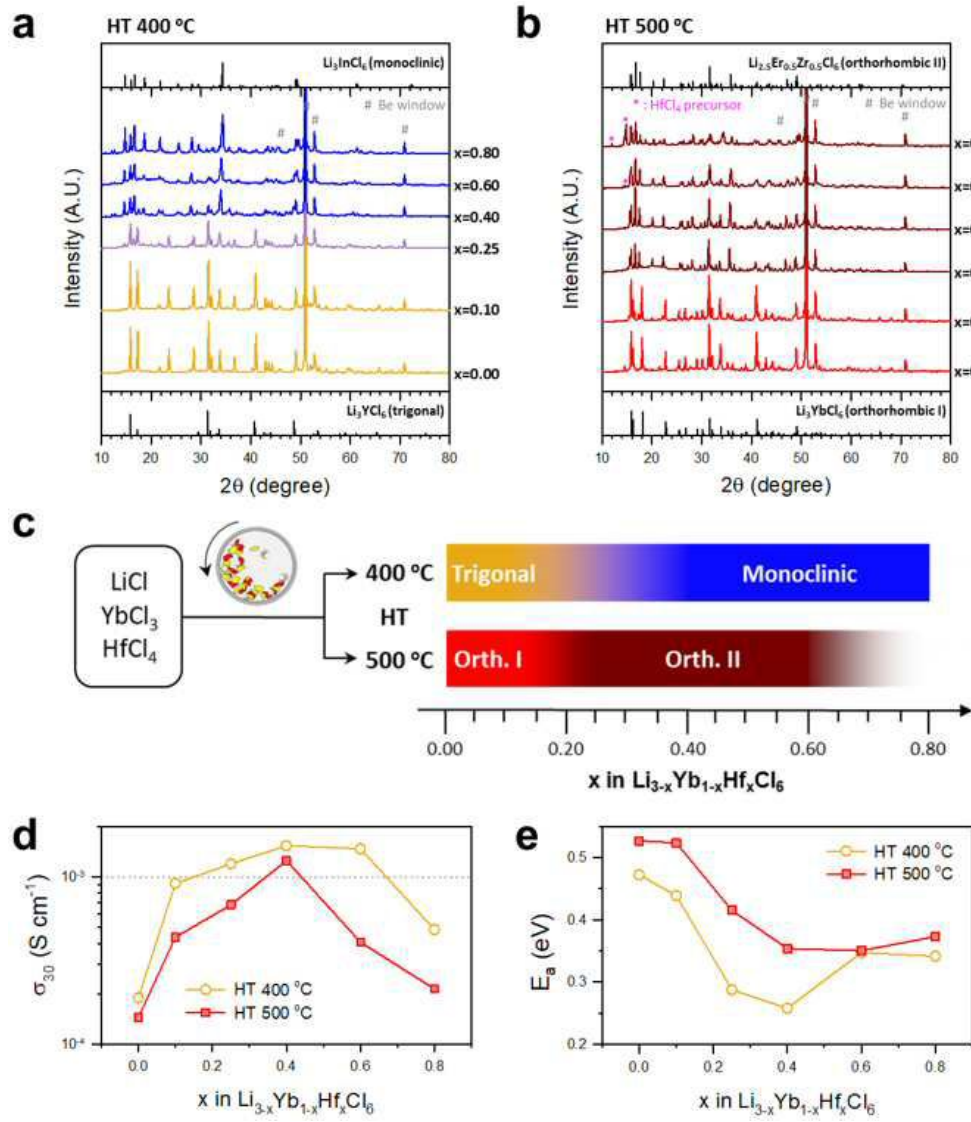
도면2



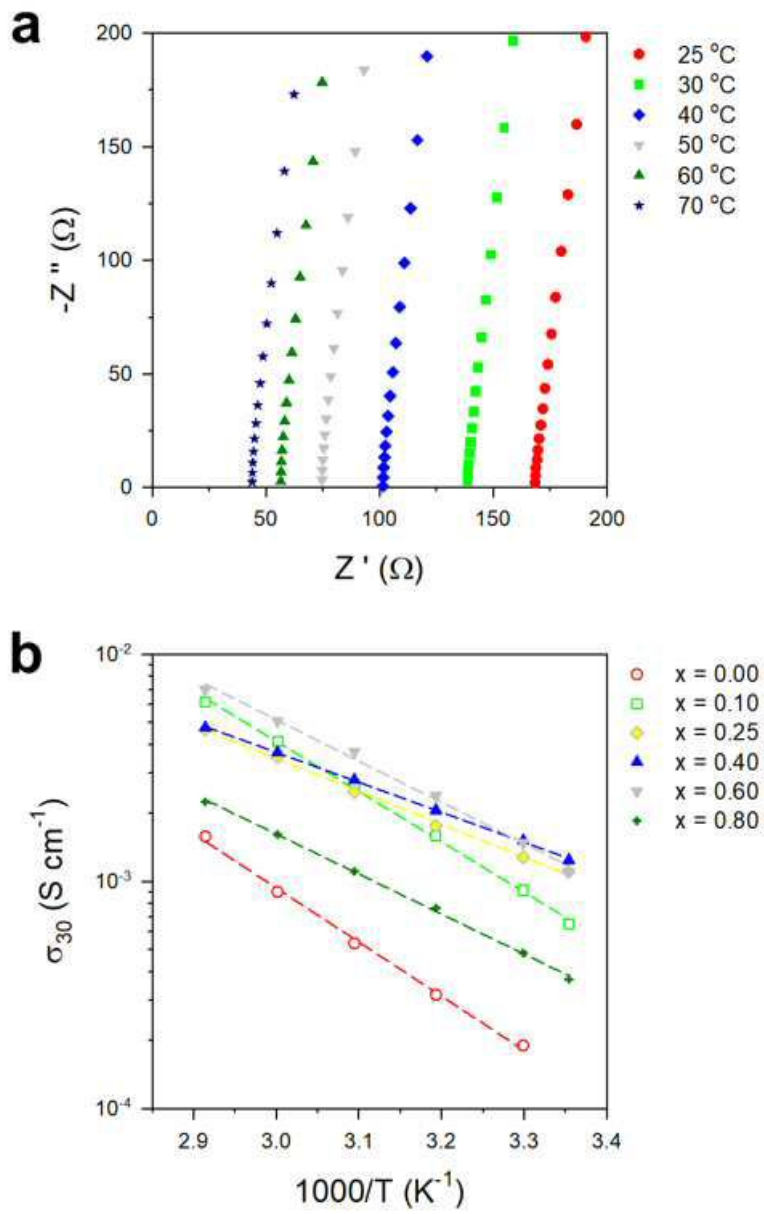
도면3



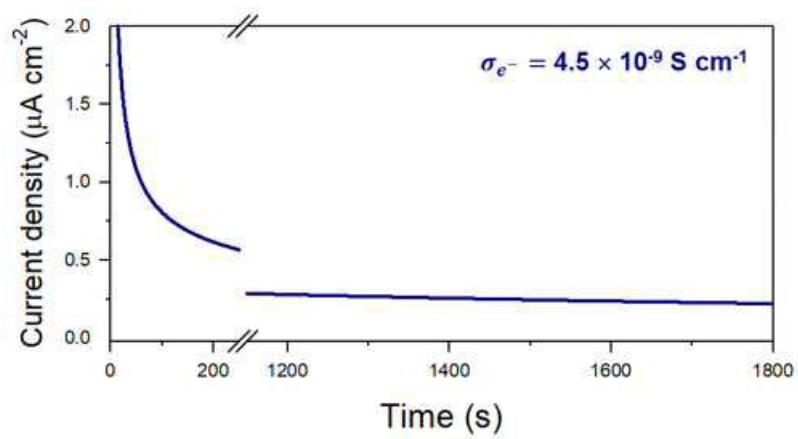
도면4



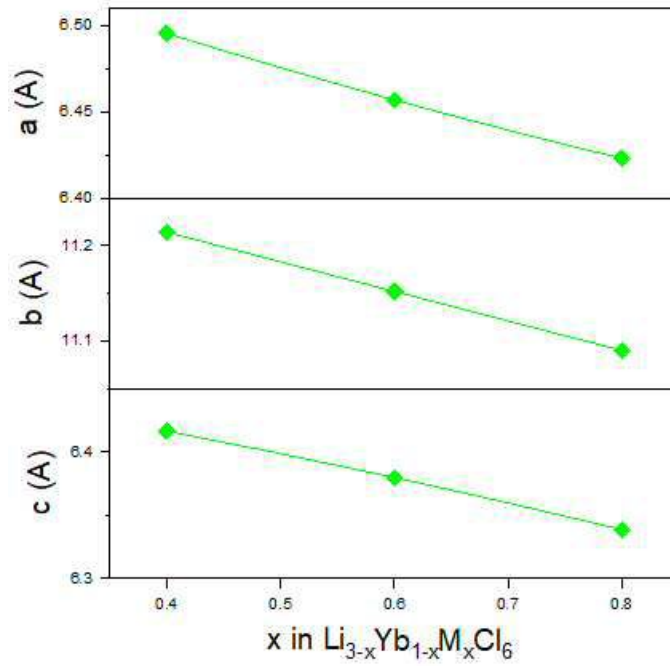
도면5



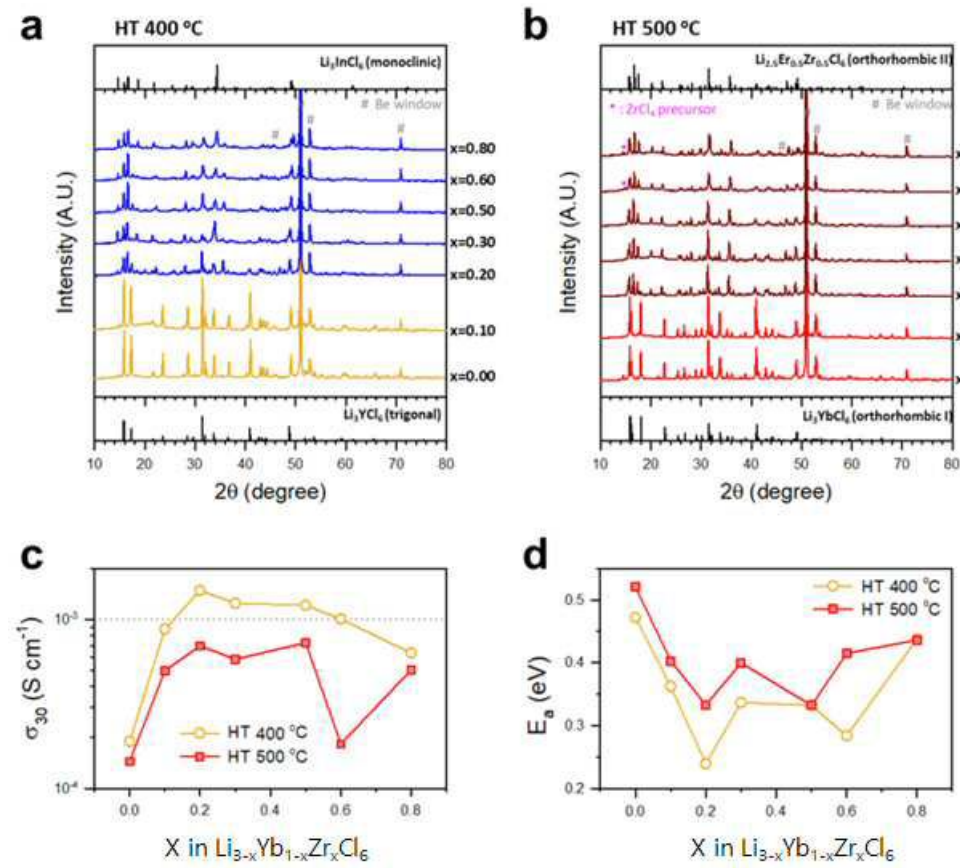
도면6



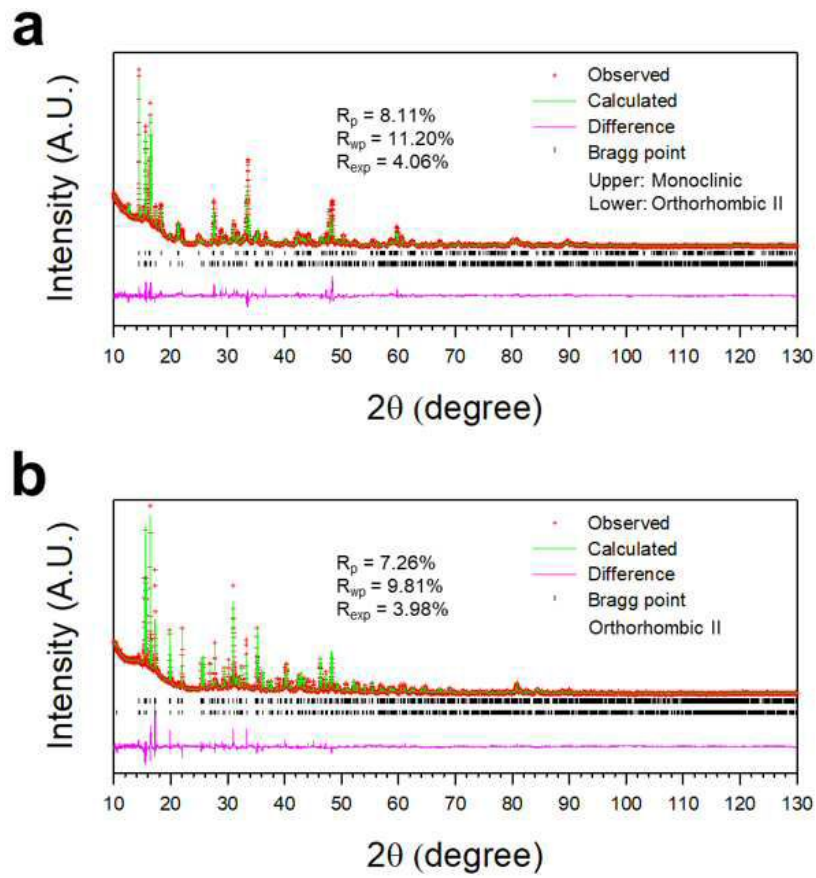
도면7



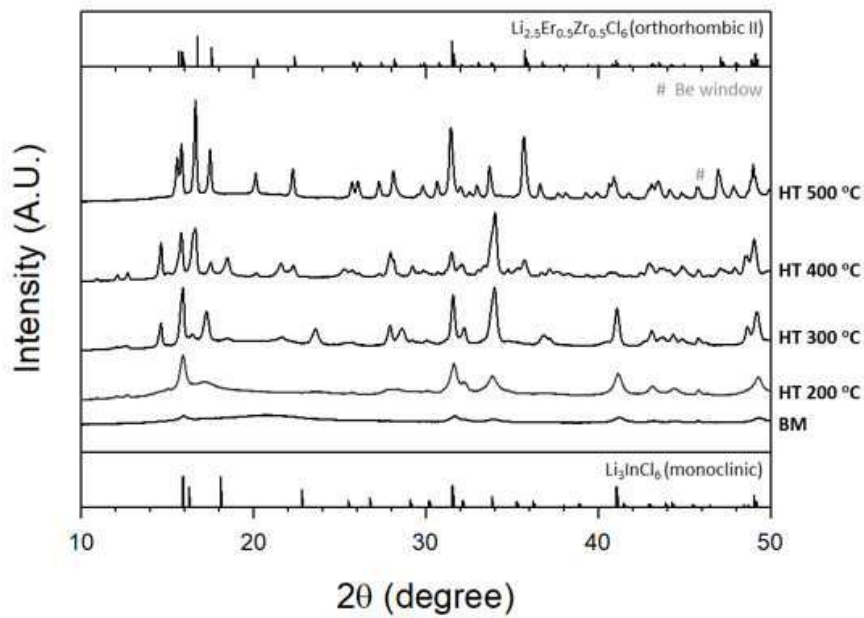
도면8



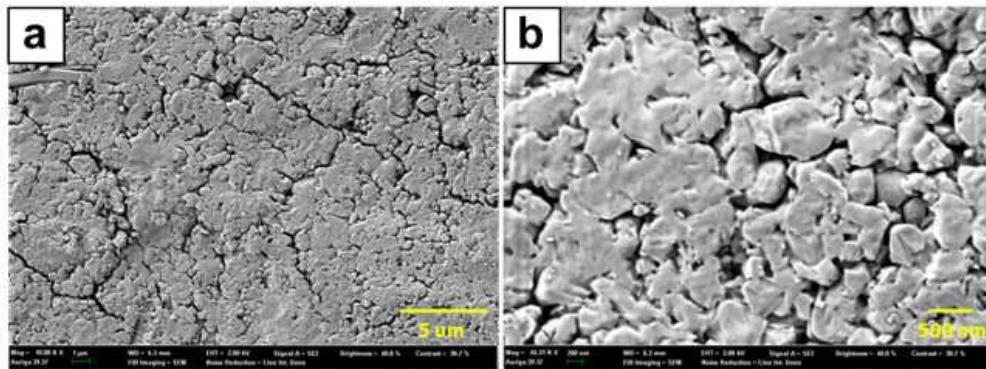
도면9



도면10



도면11



도면12

