



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0137927
(43) 공개일자 2023년10월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01G 5/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) C01G 55/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01G 5/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7026461
- (22) 출원일자(국제) 2021년07월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년08월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2021/041248
- (87) 국제공개번호 WO 2022/159137
국제공개일자 2022년07월28일
- (30) 우선권주장
63/140,570 2021년01월22일 미국(US)

- (71) 출원인
더 플로리다 인터내셔널 유니버시티 보드 오브 트러스티즈
미국 플로리다 33199 마이애미 피셔511 유니버시티 파크
- (72) 발명자
엘-자합, 비랄 엠.
미국 플로리다 33174 10555 웨스트 플래저 스트리트 플로리다인터내셔널 유니버시티 내
아와달라, 오사마
미국 플로리다 33174 10555 웨스트 플래저 스트리트 플로리다인터내셔널 유니버시티 내
하말, 담바
미국 플로리다 33174 10555 웨스트 플래저 스트리트 플로리다인터내셔널 유니버시티 내
- (74) 대리인
조영현

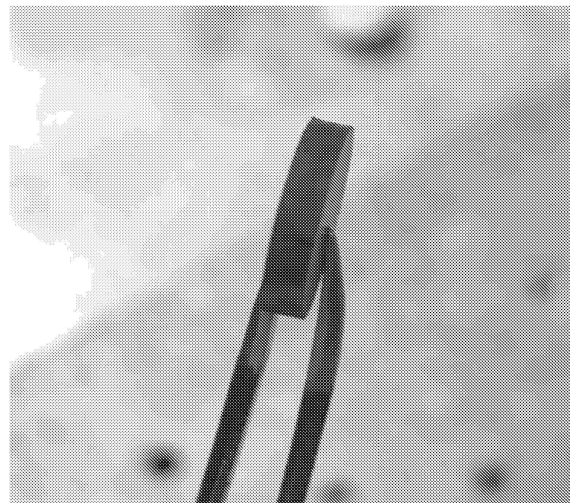
전체 청구항 수 : 총 105 항

(54) 발명의 명칭 **배터리 성능 개선을 위한 고체 전해질**

(57) 요약

리튬 이온(Li 이온) 배터리에 사용하기 위한 고체 전해질(solid-state electrolyte)뿐만 아니라, 이를 합성하는 방법, 이를 막(film)으로 제조하는 방법, 및 Li 이온 배터리에 이를 사용하는 방법이 제공된다. 고체 전해질 펠릿은 용액으로 제조될 수 있고, 합성된 펠릿을 사용하여 막이 형성되고 Li 이온 배터리에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 51/006 (2013.01)

C01G 55/002 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 50/46 (2021.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

배터리에 있어서,

애노드(anode);

캐소드(cathode); 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된 고체 전해질(solid-state electrolyte)을

포함하고,

상기 애노드와 상기 캐소드 중 적어도 하나는 리튬을 포함하고,

상기 고체 전해질은 리튬 팔라듐 설페이트(LPS), 리튬 백금 설페이트, 리튬 로듐 설페이트, 리튬 이리듐 설페이트, 리튬 오스뮴 설페이트, 리튬 루테튬 설페이트, 리튬 은 설페이트, 또는 리튬 코발트 설페이트를 포함하는, 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드는 모두 리튬을 포함하는, 배터리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 캐소드는 인산철리튬(LFP), 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 또는 니켈 망간 코발트(NMC)를 포함하는, 배터리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드는 리튬으로 만들어지는, 배터리.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 LPS를 포함하는, 배터리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 센티미터당 0.10 밀리지멘스(mS/cm)보다 큰 이온 전도도(ionic conductivity)를 갖는, 배터리.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터(separator)를 추가로 포함하고,

상기 고체 전해질은 상기 세퍼레이터 위에 중간층으로서 배치된 막(film)을 포함하는, 배터리.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터를 추가로 포함하는, 배터리.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌 세퍼레이터인, 배터리.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
a) 상기 고체 전해질은 상기 애노드 위에 코팅된 제1 막을 포함하고; b) 상기 고체 전해질은 상기 캐소드 위에 코팅된 제2 막을 포함하고; c) 상기 고체 전해질은 상기 세퍼레이터 위에 코팅된 제3 막을 포함한다는 특징 중 적어도 하나를 포함하는, 배터리.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서,
상기 고체 전해질은 상기 세퍼레이터 위에 코팅된 막을 포함하는, 배터리.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 상기 애노드 위에 코팅된 막을 포함하는, 배터리.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 상기 캐소드 위에 코팅된 막을 포함하는, 배터리.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 배터리는 리튬 이온(Li 이온) 배터리, 리튬-공기(Li-공기) 배터리 또는 리튬-황(Li-황) 배터리인, 배터리.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 배터리는 Li 이온 배터리인, 배터리.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 적어도 20 나노미터(nm)의 두께를 갖는 막의 형태로 배치되어 있는, 배터리.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 최대 100 마이크로미터(μm)의 두께를 갖는 막의 형태로 배치되어 있는, 배터리.

청구항 18

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 약 20 μm 의 두께를 갖는 막의 형태로 배치되어 있는, 배터리.

청구항 19

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질은 적어도 100 μm 의 두께를 갖는 막의 형태로 배치되어 있는, 배터리.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 배터리는 적어도 450 IC 사이클 후에 이론 용량(theoretical capacity)의 50% 이상을 갖는, 배터리.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 배터리는 적어도 200 IC 사이클 후에 이론 용량의 80% 이상을 갖는, 배터리.

청구항 22

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 배터리는 적어도 300 IC 사이클 후에 이론 용량의 80% 이상을 갖는, 배터리.

청구항 23

고체 전해질을 제조하는 방법에 있어서,
분말을 제조하는 단계; 및
상기 분말로부터 상기 고체 전해질의 막을 제조하는 단계를 포함하고,
상기 고체 전해질은 리튬 팔라듐 설펜이드(LPS), 리튬 백금 설펜이드, 리튬 로듐 설펜이드, 리튬 이리듐 설펜이드, 리튬 오스뮴 설펜이드, 리튬 루테튬 설펜이드, 리튬 은 설펜이드, 또는 리튬 코발트 설펜이드를 포함하고,
상기 분말을 제조하는 단계는
a) 제1 염, 리튬 염 및 황원(sulfur source)을 제1 용매에 용해시켜 제1 용액을 형성하는 단계;
상기 제1 용액을 제1 온도에서 제1 시간 동안 가열하여 리튬 및 상기 제1 염으로부터의 제1 성분을 포함하는 설펜이드 화합물을 침전시키는 단계; 및
상기 설펜이드 화합물을 제2 온도에서 제2 시간 동안 건조시켜 상기 분말을 제공하는 단계를 포함하거나;
상기 제1 염은 팔라듐 염, 백금 염, 로듐 염, 이리듐 염, 오스뮴 염, 루테튬 염, 은 염 또는 코발트 염이고,
상기 제1 성분은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트임,
b) 제2 염, 리튬 염 및 황원을 제2 용매에 용해시켜 제2 용액을 형성하는 단계;
상기 제2 용액을 디스크에 침지(soaking)시키고 상기 침지된 디스크(soaked disc)를 양극(positive electrode)과 음극(negative electrode) 사이에 위치시켜 제1 셀(cell)을 형성하는 단계;
리튬 및 상기 제2 염으로부터의 제2 성분을 포함하는 설펜이드 화합물을 상기 음극 위에 침전시키기 위해 상기 제1 셀에서 정전위 작업(potentiostatic operation)을 수행하면서 상기 제1 셀을 제3 온도에서 제3 시간 동안 가열하는 단계; 및
상기 음극으로부터 상기 설펜이드 화합물을 회수하여 상기 분말을 제공하는 단계를 포함하거나;
상기 제2 염은 팔라듐 염, 백금 염, 로듐 염, 이리듐 염, 오스뮴 염, 루테튬 염, 은 염 또는 코발트 염이고,

상기 제2 성분은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트임,

c) 볼밀(ball mill)을 사용하여 리튬 설파이드(Li₂S)와 전이 금속을 포함하는 제2 설파이드를 혼합하여 볼밀 혼합 화합물을 형성하는 단계;

상기 볼밀 혼합 화합물을 제1 속도로 제4 시간 동안 밀링하여 리튬 및 상기 전이 금속을 포함하는 설파이드 화합물을 형성하는 단계; 및

상기 설파이드 화합물을 제4 온도에서 제5 시간 동안 건조시켜 상기 분말을 제공하는 단계를 포함하고;

상기 전이 금속은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 분말을 제조하는 단계는 단계 a)를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 제1 염은 팔라듐 염이고, 상기 제1 성분은 팔라듐이고, 상기 고체 전해질은 LPS를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서,

단계 a)는 상기 설파이드 화합물을 건조시키기 전에, 상기 제1 용액에서 여과 공정에 의해 상기 설파이드 화합물을 회수한 다음, 상기 설파이드 화합물을 세척하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 설파이드 화합물을 세척하는 단계는 탈이온(DI)수로 3회 세척한 다음, 아세톤으로 세척하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 28

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설파이드 화합물을 건조시키는 단계는 상기 설파이드 화합물을 진공 하에 건조시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 a)는 상기 설파이드 화합물을 건조시킨 후, 비활성 분위기 하에 제5 온도에서 제6 시간 동안 상기 설파이드 화합물에 하소(calcination)를 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하고, 상기 제5 온도는 약 400℃이고, 상기 제6 시간은 약 2시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 31

제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,
제1 용매는 물인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 32

제24항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제2 온도는 약 50℃이고, 상기 제2 시간은 약 12시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 33

제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 온도는 약 140℃이고, 상기 제1 시간은 약 24시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 34

제24항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 황원은 티오우레아(thiourea)인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 35

제24항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 리튬 염은 질산리튬(LiNO₃)이고, 상기 제1 염은 상기 제1 성분의 질산염인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 36

제24항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 용액 내의 리튬 대 상기 제1 성분의 몰비는 1:1 내지 24:1의 범위 내에 있는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 37

제24항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 용액 내의 황 대 상기 제1 성분의 몰비는 약 10:1인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 38

제23항에 있어서,
상기 분말을 제조하는 단계는 단계 b)를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서,
상기 제2 염은 팔라듐 염이고, 상기 제2 성분은 팔라듐이고, 상기 고체 전해질은 LPS를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 40

제38항 또는 제39항에 있어서,
상기 디스크는 유리 섬유 디스크인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 41

제38항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극은 알루미늄을 포함하고, 상기 음극은 알루미늄을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 42

제38항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 b)는 상기 설파이드 화합물을 회수한 후, 상기 설파이드 화합물을 세척하여 상기 분말을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 43

제42항에 있어서,

상기 설파이드 화합물을 세척하는 단계는 탈이온(DI)수로 세척한 다음, 아세톤으로 세척하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 44

제38항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 용매는 물인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 45

제38항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제3 온도는 약 80℃이고, 상기 제3 시간은 약 20분인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 46

제38항 내지 제45항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정전위 작업은 1 볼트(V)의 전압에서 수행되는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 47

제38항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황원은 티오아세트아미드인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 48

제38항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리튬 염은 아세트산리튬($C_2H_3LiO_2$)이고, 상기 제2 염은 상기 제2 성분의 아세트산염인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 49

제38항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 용액 내의 리튬 대 상기 제2 성분의 몰비는 1:1 내지 24:1의 범위 내에 있는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 50

제38항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 용액 내의 황 대 상기 제2 성분의 몰비는 약 10:1인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 51

제23항에 있어서,

상기 분말을 제조하는 단계는 단계 c)를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 52

제51항에 있어서,

상기 전이 금속은 팔라듐이고, 상기 고체 전해질은 LPS를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 53

제51항 또는 제52항에 있어서,

상기 불밀은 지르코니아 불을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 54

제51항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 c)는 상기 설파이드 화합물을 건조시킨 후, 비활성 분위기 하에 제6 온도에서 제7 시간 동안 상기 설파이드 화합물에 하소를 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 55

제54항에 있어서,

상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하고, 상기 제6 온도는 약 400℃이고, 상기 제7 시간은 약 2시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 56

제51항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제4 온도는 약 50℃이고, 상기 제5 시간은 약 12시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 57

제51항 내지 제56항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 설파이드 화합물을 건조시키는 단계는 상기 설파이드 화합물을 진공 하에 건조시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 58

제51항 내지 제57항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 c)는 상기 설파이드 화합물을 건조시키기 전에, 상기 설파이드 화합물을 회수한 다음, 상기 설파이드 화합물을 세척하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 59

제58항에 있어서,

상기 설파이드 화합물을 세척하는 단계는 탈이온(DI)수로 3회 세척한 다음, 아세톤으로 세척하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 60

제51항 내지 제59항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 속도는 분당 약 600 회전(rpm)이고, 상기 제4 시간은 약 10시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 61

제51항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불밀 혼합 화합물을 밀링하는 단계는 비활성 분위기 하에 상기 불밀 혼합 화합물을 밀링하는 단계를 포함

하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 62

제61항에 있어서,

상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 63

제51항 내지 제62항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬 설페이트 대 상기 제2 설페이트의 몰비는 2:1 내지 8:1의 범위 내에 있는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 64

제23항 내지 제63항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막을 제조하기 전에, 상기 분말을 비활성 분위기 하에 저장하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 65

제64항에 있어서,

상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 66

제23항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질은 센티미터당 0.10 밀리시멘스(mS/cm)보다 큰 이온 전도도를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 67

제23항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막은 적어도 20 마이크로미터(μm)의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 68

제23항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막은 최대 20 μm 의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 69

제23항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막은 약 20 μm 의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 70

제23항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막은 적어도 100 μm 의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 71

제23항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질의 막을 제조하는 단계는

상기 분말을 분쇄하고 펠릿으로 펠릿화하는 단계;

상기 펠릿을 제7 온도에서 제8 시간 동안 건조시키는 단계; 및
상기 건조된 펠릿을 제8 온도에서 제9 시간 동안 하소하여 상기 막을 제공하는 단계를
포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 72

제71항에 있어서,
상기 펠릿을 건조시키는 단계는 상기 펠릿을 진공 하에 건조시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는
방법.

청구항 73

제71항 또는 제72항에 있어서,
상기 제7 온도는 약 50℃인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 74

제71항 내지 제73항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제8 시간은 약 12시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 75

제71항 내지 제74항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제8 온도는 약 400℃이고, 상기 제9 시간은 약 2시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 76

제71항 내지 제75항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 분말을 분쇄하고 펠릿화하는 단계는 약 75 톤의 힘을 사용하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는
방법.

청구항 77

제71항 내지 제76항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 펠릿은 약 0.5 인치의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 78

제71항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 막을 비활성 분위기 하에 저장하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 79

제78항에 있어서,
상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 80

제23항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질의 막을 제조하는 단계는
상기 분말을 프로브 초음파 처리(probe sonication)를 사용하여 제3 용액에 현탁시켜 현탁액을 제공하는 단계;
상기 현탁액을 기재(substrate) 위에 진공 여과하여 막을 제공하는 단계; 및

상기 막을 제9 온도에서 제10 시간 동안 건조시켜 상기 막을 제공하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 81

제80항에 있어서,
상기 막을 건조시키는 단계는 상기 막을 진공 하에 건조시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 82

제80항 또는 제81항에 있어서,
상기 제9 온도는 약 50℃인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 83

제80항 내지 제82항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제10 시간은 약 12시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 84

제80항 내지 제83항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기재는 세퍼레이터를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 85

제84항에 있어서,
상기 세퍼레이터는 폴리프로필렌 세퍼레이터인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 86

제80항 내지 제85항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제3 용액은 결합제(binder)를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 87

제86항에 있어서,
상기 제3 용액은 5 부피%의 상기 결합제를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 88

제86항 또는 제87항에 있어서,
상기 결합제는 폴리비닐피롤리돈인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 89

제80항 내지 제88항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제3 용액은 테트라하이드로퓨란을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 90

제80항 내지 제89항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 막을 건조시킨 후, 상기 막을 비활성 분위기 하에 저장하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 91

제90항에 있어서,
상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 92

제23항 내지 제70항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 고체 전해질의 막을 제조하는 단계는
상기 분말을 분쇄하고 펠릿으로 펠릿화하는 단계;
상기 펠릿을 제10 온도에서 제11 시간 동안 건조시키는 단계;
상기 펠릿을 사용하여 스퍼터 타겟(sputter target)을 제조하는 단계; 및
상기 스퍼터 타겟을 스퍼터 기재(sputter substrate) 위에 스퍼터링하여 상기 막을 제공하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 93

제92항에 있어서,
상기 펠릿을 건조시키는 단계는 상기 펠릿을 진공 하에 건조시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 94

제92항 또는 제93항에 있어서,
상기 제10 온도는 약 50℃인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 95

제92항 내지 제94항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제11 시간은 약 12시간인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 96

제92항 내지 제95항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 분말을 분쇄하고 펠릿화하는 단계는 약 75 톤의 힘을 사용하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 97

제92항 내지 제96항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 펠릿은 약 2 인치의 두께를 갖는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 98

제92항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스퍼터 타겟을 제조하는 단계는 제11 온도에서 결합제를 사용하여 상기 펠릿을 디스크에 고정시키는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 99

제98항에 있어서,
상기 디스크는 구리 디스크이고, 상기 결합제는 인듐 호일(indium foil)이고/이거나 상기 제11 온도는 약 140℃인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 100

제92항 내지 제99항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터링은 코팅(coating) 및 휴지(rest)의 사이클을 수행하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 101

제92항 내지 제100항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터링은 30초의 코팅 후 30초의 휴지 사이클을 수행하는 단계를 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 102

제92항 내지 제101항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터 기체는 리튬을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 103

제92항 내지 제102항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터 기체는 리튬 호일인, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 104

제92항 내지 제103항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 스퍼터 타깃을 제조한 후, 상기 스퍼터 타깃을 비활성 분위기 하에 저장하는 단계를 추가로 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

청구항 105

제105항에 있어서,

상기 비활성 분위기는 아르곤을 포함하는, 고체 전해질을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 이 출원은 2021년 1월 22일자로 출원된 미국 임시 출원 제63/140,570호의 이익을 주장하고, 그 개시내용은 모든 도(figure), 표(table) 및 도면(drawing)을 포함해서 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 전도성 고체 전해질(solid-state electrolyte) 연구는 주로 리튬 이온 배터리 내의 가연성 액체 전해질에 대한 보다 안전한 대안을 개발할 필요성에 의해 추진되었다. 고체 전해질에 대한 연구는 개선된 에너지 밀도, 율속 특성(rate capability) 및 배터리의 사이클성(cyclability)을 포함하는 이러한 재료의 다양한 이점을 보여주었다. 고체 전해질은 유기 및 무기의 두 가지 주요 범주에 속한다. 유기 고체 전해질은 주로 리튬 이온 전도성 폴리머(conductive polymer)를 포함하고, 무기 고체 전해질은 주로 리튬 이온 전도성 세라믹 및 유리를 포함한다.

[0004] 리튬계 배터리에 고체 폴리머 전해질을 사용하는 것은 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)계 시스템에서 리튬 이온 전도가 발견된 후 1980년대에 시작되었다 (Fenton et al., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), Polymer 14, 589, 1973). 그 이후로 다양한 리튬 이온 전도성 폴리머(예를 들어, 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(메틸 메타크릴레이트) 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드))가 전고체 폴리머 리튬 이온 배터리에 사용하

기 위해 조사되었다.

[0005] 무기 고체 전해질 연구의 사용은 1990년대 오크 리지 국립 연구소에서 리튬 인 옥시질화물(LiPON: lithium phosphorus oxynitride)을 개발하면서 시작되었다 (Dudney et al., Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films, Solid-state Ionics 53-56, 655-661, 1992; Bates et al., Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, Solid-state Ionics 53-56, 647-654, 1992). 그 이후로 페로브스카이트(perovskite), 나트륨 초이온 전도체(NASICON: sodium superionic conductor), 석류석(garnet) 및 설파이드형 재료와 같은 다른 무기 리튬 이온 전도성 재료가 사용되었다 (Kennedy et al., Preparation and conductivity measurements of SiS₂-Li₂S glasses doped with LiBr and LiCl, Solid-state Ionics, 18-19, 368-371, 1986; Kennedy et al., A highly conductive Li+-glass system: (1 - x)(0.4SiS₂-0.6Li₂S)-xLiI, J. Electrochem. Soc., 133, 2437-2438, 1986). 2000년대 이후에 리튬-공기 배터리, 리튬-황 배터리 및 리튬-브롬 배터리와 같은 최근 생겨난 리튬 배터리에 고체 전해질이 사용되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 실시예는 리튬 이온(Li 이온) 배터리에 사용하기 위한 신규하고 유리한 고체 전해질(예를 들어, 리튬 팔라듐 설파이드)뿐만 아니라, 이를 합성하는 방법, 이를 막(film)으로 제조하는 방법, 및 Li 이온 배터리에 이를 사용하는 방법을 제공한다. 실시예의 고체 전해질은 사이클링 수명(cycling life) 동안(예를 들어, 650 사이클 동안) 배터리의 개선된 안정성을 제공할 뿐만 아니라, 배터리가 리튬 애노드 부식에 저항하는 능력 및/또는 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 전해질 침투(크로스오버)를 차단하여 배터리가 단락되지 않도록 방지하는 것을 제공한다. 고체 전해질 펠릿은 용액으로 제조될 수 있고, 합성된 펠릿을 사용하여 막이 형성되고 Li 이온 배터리에 사용될 수 있다. 고체 전해질을 포함하는 배터리는 많은 사이클(예를 들어, 650 사이클)의 수명 동안 더 높은 안정성과 더 낮은 용량 페이드(capacity fade)를 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 실시예에서, 배터리는 애노드(anode); 캐소드(cathode); 애노드와 캐소드 사이에 배치된 고체 전해질을 포함할 수 있고, 애노드와 캐소드 중 적어도 하나는 리튬을 포함하고, 고체 전해질은 리튬 팔라듐 설파이드(LPS), 리튬 백금 설파이드, 리튬 로듐 설파이드, 리튬 이리듐 설파이드, 리튬 오스뮴 설파이드, 리튬 루테튬 설파이드, 리튬 은 설파이드, 또는 리튬 코발트 설파이드를 포함한다. 애노드와 캐소드는 모두 리튬을 포함할 수 있다. 캐소드는, 예를 들어, 인산철리튬(LFP), 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 또는 니켈 망간 코발트(NMC)를 포함할 수 있다. 애노드는, 예를 들어, 리튬 금속 애노드일 수 있다. 고체 전해질은, 예를 들어, 센티미터당 0.10 밀리지멘스(mS/cm) 이상의 이온 전도도(ionic conductivity)를 가질 수 있다. 배터리는 애노드와 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터(separator)(예를 들어, 폴리프로필렌 세퍼레이터)를 추가로 포함할 수 있다. 고체 전해질은 애노드 위에 코팅된 제1 막을 포함할 수 있고; 고체 전해질은 캐소드 위에 코팅된 제2 막을 포함할 수 있고; 및/또는 고체 전해질은 세퍼레이터 위에 코팅된 제3 막을 포함할 수 있다. 배터리는 Li 이온 배터리, 리튬-공기(Li-공기) 배터리 또는 리튬-황(Li-황) 배터리일 수 있다. 고체 전해질은, 예를 들어, 적어도 20 나노미터(nm), 적어도 20 마이크로미터(μ m), 적어도 100 μ m, 최대 100 μ m, 약 20 μ m, 또는 약 100 μ m의 두께를 갖는 막의 형태로 배치될 수 있다. 배터리는 적어도 450 1C 사이클 후에 이론 용량(theoretical capacity)의 50% 이상을 가질 수 있다. 배터리는 적어도 200 1C 사이클 후에 이론 용량의 80% 이상을 가질 수 있다. 배터리는 적어도 300 1C 사이클 후에 이론 용량의 80% 이상을 가질 수 있다.

[0008] 다른 실시예에서, 고체 전해질을 제조하는 방법은 분말을 제조하는 단계; 및 분말로부터 고체 전해질의 막을 제조하는 단계를 포함할 수 있고, 고체 전해질은 LPS, 리튬 백금 설파이드, 리튬 로듐 설파이드, 리튬 이리듐 설파이드, 리튬 오스뮴 설파이드, 리튬 루테튬 설파이드, 리튬 은 설파이드, 또는 리튬 코발트 설파이드를 포함한다. 분말을 제조하는 단계는 제1 염, 리튬 염 및 황원(sulfur source)을 제1 용매에 용해시켜 제1 용액을 형성하는 단계; 제1 용액을 제1 온도에서 제1 시간 동안 가열하여 리튬 및 제1 염으로부터의 제1 성분을 포함하는 설파이드 화합물을 침전시키는 단계; 및 설파이드 화합물을 제2 온도에서 제2 시간 동안 건조시켜 분말을 제공하는 단계를 포함할 수 있고; 제1 염은 팔라듐 염, 백금 염, 로듐 염, 이리듐 염, 오스뮴 염, 루테튬 염, 은 염 또는 코발트 염이고; 제1 성분은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트이다. 분말을 제조하는 단계는 대안적으로 제2 염, 리튬 염 및 황원을 제2 용매에 용해시켜 제2 용액을 형성하는 단계; 제2 용액을 디스크에 침지(soaking)시키고 침지된 디스크(soaked disc)를 양극(positive electrode)과 음극(negative

electrode) 사이에 위치시켜 제1 셀(cell)을 형성하는 단계; 리튬 및 제2 염으로부터의 제2 성분을 포함하는 설파이드 화합물을 음극 위에 침전시키기 위해 제1 셀에서 정전위 작업(potentiostatic operation)을 수행하면서 제1 셀을 제3 온도에서 제3 시간 동안 가열하는 단계; 및 음극으로부터 설파이드 화합물을 회수하여 분말을 제공하는 단계를 포함할 수 있고; 제2 염은 팔라듐 염, 백금 염, 로듐 염, 이리듐 염, 오스뮴 염, 루테튬 염, 은 염 또는 코발트 염이고; 제2 성분은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트이다. 분말을 제조하는 단계는 대안적으로 볼밀(ball mill)을 사용하여 리튬 설파이드(Li₂S)와 전이 금속을 포함하는 제2 설파이드를 혼합하여 볼밀 혼합 화합물을 형성하는 단계; 볼밀 혼합 화합물을 제1 속도로 제4 시간 동안 밀링하여 리튬 및 전이 금속을 포함하는 설파이드 화합물을 형성하는 단계; 및 설파이드 화합물을 제4 온도에서 제5 시간 동안 건조시켜 분말을 제공하는 단계를 포함할 수 있고; 전이 금속은 팔라듐, 백금, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 은 또는 코발트이다. 방법은, 예를 들어, 예에서 본원에 논의된 임의의 특징을 추가로 포함할 수 있다.

[0009] 다른 실시예에서, 배터리를 제조하는 방법은 본원에 개시된 바와 같이 고체 전해질을 제조하는 단계; 및 고체 전해질을 배터리의 애노드 위에 코팅하고, 배터리의 캐소드 위에 코팅하고/하거나 배터리의 세퍼레이터 위에 코팅하여 고체 전해질을 증착시키는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 리튬 팔라듐 설파이드(LPS) 펠릿의 이미지이다.

도 2는 LPS 복합 겔 폴리머 전해질의 측면도 이미지이다.

도 3은 폴리프로필렌 세퍼레이터 표면에 증착된 LPS 복합 겔 폴리머 전해질의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 막은 20 마이크로미터(μm)의 평균 두께를 나타낸다. 스케일 바(scale bar)는 100 μm 이다.

도 4는 반원의 직경으로부터 얻은 벌크 전도도(bulk conductivity)를 나타내는 LPS 펠릿의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다.

도 5는 리튬 대 인산철리튬 배터리에서 LPS 전해질, Celgard의 액체 전해질, 및 LISICON(화학식 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$)를 갖는 전해질을 나타내는 리튬 초이온 전도체) 상용 고체 전해질의 사이클링 성능을 나타내는 방전 용량(그램당 밀리암페어 시간(mAh/g) 단위) 대 사이클 수(cycle number)의 플롯이다. 436 사이클에서 가장 높은 방전 용량 값을 갖는 (적색) 곡선은 LPS에 대한 것이고; 약 200 사이클에서 두 번째로 높은 방전 용량 값을 갖는 (청색) 곡선은 Celgard에 대한 것이고; 약 200 사이클에서 가장 낮은 방전 용량 값을 갖는 (녹색) 곡선은 LISICON에 대한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 수성 황화(aqueous sulfurization) 방법으로부터 생성된 LPS 분말의 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다. 스케일 바는 100 나노미터(nm)이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 기계적 볼 밀링 방법으로부터 생성된 LPS 분말의 SEM 이미지이다. 스케일 바는 1 μm 이다.

도 8은 LPS 화합물에 대한 열 흐름(heat flow)의 시차 주사 열량 측정 온도 기록을 나타내는 열 흐름(그램당 와트(W/g) 단위) 및 중량 백분율(%) 대 온도($^{\circ}\text{C}$ 단위)의 플롯이다.

도 9a는 합성된(as-synthesize) LPS 화합물의 엑스선 회절(XRD) 패턴을 도시한다.

도 9b는 하소된(calcined) LPS 화합물의 XRD 패턴을 도시한다.

도 10은 하소 후 LPS 펠릿의 이미지를 도시한다.

도 11은 코팅된 폴리프로필렌 세퍼레이터의 이미지를 도시한다.

도 12는 추후 폴리프로필렌 세퍼레이터의 상단에 있는 고체 전해질 단면도의 SEM 이미지를 도시한다. 스케일 바는 10 μm 이다.

도 13은 대칭 셀(symmetrical cell)에서 플레이팅/스트리핑 테스트(plating/stripping test)의 전압 프로파일을 나타내는 전압(볼트(V) 단위) 대 시간(시간(h) 단위)의 플롯을 도시한다. 80 h보다 큰 시간에 0.000 V에 더 가깝게 모여 있는 값을 갖는 (녹색) 곡선은 보호된 애노드에 대한 것이고; 80 h보다 큰 시간에 0.000 V로부터 더 멀리 떨어져 있는 값을 갖는 (검은색) 곡선은 보호되지 않은 애노드(검은색)에 대한 것이다.

도 14는 Li 배터리 대 인산철리튬(LFP) 배터리에서 Li 애노드 위에 펠릿이 없는 것과 비교하여 리튬(Li) 애노드 위의 펠릿에 대해 사이클링 동안 용량 유지를 나타내는 초기 용량 퍼센트 대 사이클 수의 플롯을 도시한다. 사이클 200에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 높은 (주황색) 곡선은 'Li 애노드 위의 펠릿'에 대한 것이고; 사이클 200에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 낮은 (청색) 곡선은 'Li 애노드 위에 펠릿 없음'에 대한 것이다.

도 15는 Li 배터리 대 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 배터리에서 코팅되지 않은 Li 애노드와 비교하여 코팅된 Li 애노드에 대해 사이클링 동안 용량 유지를 나타내는 초기 용량 퍼센트 대 사이클 수의 플롯을 도시한다. 사이클 150에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 높은 (주황색) 곡선은 '코팅된 리튬 애노드'에 대한 것이고; 사이클 150에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 낮은 (청색) 곡선은 '코팅되지 않은 Li 애노드'에 대한 것이다.

도 16은 Li 배터리 대 니켈 망간 코발트(NMC 811) 배터리에서 코팅되지 않은 Celgard 세퍼레이터와 비교하여 Li 애노드에 면하는 코팅된 Celgard 세퍼레이터에 대해 사이클링 동안 용량 유지를 나타내는 초기 용량 퍼센트 대 사이클 수의 플롯을 도시한다. 사이클 100에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 높은 (주황색) 곡선은 '리튬 애노드 위의 코팅된 Celgard'에 대한 것이고; 사이클 100에서 초기 용량 값의 퍼센트가 더 낮은 (청색) 곡선은 '코팅되지 않은 Celgard'에 대한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 실시예는 리튬 이온(Li 이온) 배터리에 사용하기 위한 신규하고 유리한 고체 전해질(예를 들어, 리튬 팔라듐 설펜이드)뿐만 아니라, 이를 합성하는 방법, 이를 막으로 제조하는 방법, 및 Li 이온 배터리에 이를 사용하는 방법을 제공한다. 실시예의 고체 전해질은 사이클링 수명 동안(예를 들어, 650 사이클 동안) 배터리의 개선된 안정성을 제공할 뿐만 아니라, 배터리가 리튬 애노드 부식에 저항하는 능력 및/또는 덴드라이트의 형성 및 크로스오버를 차단하여 배터리가 단락되지 않도록 방지하는 것을 제공한다. 고체 전해질 펠릿은 용액으로 제조될 수 있고, 합성된 펠릿을 사용하여 막이 형성되고 Li 이온 배터리에 사용될 수 있다. 고체 전해질을 포함하는 배터리는 많은 사이클(예를 들어, 650 사이클)의 수명 동안 더 높은 안정성과 더 낮은 용량 페이드를 나타낸다.

[0012] 일 실시예에서, 고체 전해질 재료의 분말이 먼저 제조될 수 있다. 리튬 염, 백금족 금속 염 또는 기타 전도성 금속 염 및 황 성분(예를 들어, 티오우레아)은 극성 용매(예를 들어, 아세톤, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드, 또는 바람직하게는 물)와 같은 용매에 용해시킬 수 있다. 성분이 완전히 용해될 때까지 혼합물을 교반한 다음, 가열하고(예를 들어, 열수 반응기(hydrothermal reactor)에서) 미리 정해진 시간(예를 들어, 12시간) 동안 미리 정해진 온도(예를 들어, 140°C)의 오븐 안에 둘 수 있다. 그 다음에, 침전물을 수집하고(예를 들어, 원심분리에 의해), 적어도 한 번(예를 들어, 4회) 세척할 수 있다(예를 들어, 이전에 사용된 동일한 용매로). 예를 들어, 볼텍싱(vortexing) 및/또는 초음파 처리(sonication)를 사용하여 용매에 재현탁한 다음, 원심분리하고 상청액을 폐기함으로써 세척을 수행할 수 있다. 그 다음에, 회수된 고형물을 건조시킬 수 있다(예를 들어, 선택적으로는 진공 하에 설정 온도(예를 들어, 60°C)에서 완전히 건조). 그 다음에, 건조된 고형물은 미세 분말로 분쇄될 수 있다(예를 들어, 선택적으로는 아르곤 분위기와 같은 비활성 분위기 하에 볼 밀링을 사용하여). 얻어진 분말은 고체 전해질 펠릿 및/또는 복합 겔-폴리머 전해질 막을 제조하는 데 사용될 때까지 (예를 들어, 아르곤 하에서와 같은 비활성 분위기에) 저장될 수 있다.

[0013] 리튬염은, 예를 들어, 질산리튬, 탄산리튬, 아세트산리튬, 황산리튬 또는 인산리튬일 수 있지만, 실시예는 이에 제한되지 않는다. 백금족 금속 염 또는 기타 전도성 금속 염은, 예를 들어, 팔라듐 염, 백금 염, 로듐 염, 이리듐 염, 오스뮴 염, 루테튬 염, 은 염 또는 코발트 염일 수 있지만, 실시예는 이에 제한되지 않는다. 백금족 금속 염 또는 기타 전도성 금속 염은 질산염(예를 들어, 질산팔라듐, 질산백금, 질산로듐, 질산이리듐, 질산오스뮴, 질산루테튬, 질산은, 질산코발트), 탄산염, 아세트산염, 황산염 또는 인산염일 수 있지만, 실시예는 이에 제한되지 않는다.

[0014] 일부 실시예에서, 리튬 염은 대체될 수 있고, 나트륨 염 또는 마그네슘 염이 대신 사용될 수 있다(예를 들어, 질산나트륨 또는 질산마그네슘). 나트륨 팔라듐 설펜이드 및/또는 마그네슘 팔라듐 설펜이드와 같은 삼원 화합물이 나트륨 이온 배터리 및/또는 마그네슘 이온 배터리에 적용하기 위해 생산될 수 있다.

[0015] 제조된 분말은 펠릿을 제조하고, 복합 겔 폴리머 전해질을 제조하고/하거나 분말 재료의 막을 증착시키는 데 사용될 수 있다. 펠릿 제조 시, 분말을 프레스 다이에 넣고 미리 정해진 온도(예를 들어, 주위 온도)에서 미리 정해진 시간(예를 들어, 2분) 동안 미리 정해진 압력(예를 들어, 75 MPa)으로 압축할 수 있다. 생성된 펠릿을 회수하고 열 처리(예를 들어, 2시간 동안 질소 하에 350°C에서)를 거쳐 최종 펠릿을 제공할 수 있다. 펠릿은 선택

적으로는 분쇄되고(예를 들어, 볼 밀링에 의해), 재펠릿화되고, 두 번째 열처리될 수 있다.

[0016] 복합 겔 폴리머 전해질 제조 시, 용액이 첨가되는 동안 분말을 용기(예를 들어, 막자사발과 막자(mortar and pestle))에서 혼합할 수 있다. 용액은 적가될 수 있고, 예를 들어, 19.5 부피%의 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Mn ~ 428), 0.5 부피%의 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 및 1 몰/리터(mol/L) 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드를 함유하는 80 부피%의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함할 수 있다. 생성된 슬러리는 기재(substrate)(예를 들어, 유리 기재) 위에 또는 세퍼레이터(예를 들어, Celgard 2400과 같은 폴리프로필렌 세퍼레이터) 위에 직접 (예를 들어, 닥터 블레이드 방법을 사용하여) 코팅될 수 있다. 증착된 층은 막이 자립형 겔로 응고될 때까지 경화될 수 있다(예를 들어, 20분 동안 저출력 자외선 조사를 사용하여). 막의 유연성은 분말 함량에 의해 제어될 수 있다. 분말 함량이 더 높으면 더 딱딱한 막이 생성되고, 분말 함량이 더 낮으면 더 유연한 막이 생성된다. 막의 두께는 제어 가능할 수 있고, 증착된 층의 두께는, 예를 들어, 2 나노미터(nm) 내지 200 μm (예를 들어, 1 μm 내지 100 μm , 예컨대, 20 μm 또는 약 20 μm)의 범위 내에 있을 수 있다.

[0017] 막 증착 시, 열 처리된 분쇄 분말은 미리 정해진 시간 동안 미리 정해진 온도 및 압력에서(예를 들어, 5분 동안 175°C 및 250 kN에서) 결합제(binder)(예를 들어, 인듐 호일(indium foil))를 사용하여 기재(예를 들어, 구리 기재(예를 들어, 1 mm 두께)) 위에 펠릿화되어 스퍼터 타겟(sputter target)(예를 들어, 2 인치 또는 약 2 인치의 스퍼터 타겟)을 얻을 수 있다. 그 다음에, 타겟은 비활성 환경(예를 들어, 아르곤 환경) 하에 플라즈마 코터(plasma coater)에서 사용되어 기재 위에 분말 재료의 막을 증착시킬 수 있다. 막은 (1) 애노드 보호물(anode protection)로서의 애노드; (2) 중간층으로서의 세퍼레이터; 및/또는 (3) 배터리(예를 들어, Li-S 배터리 내의 폴리설파이드 또는 Li-공기 배터리 내의 산소, 질소, 수분 및/또는 이산화탄소)에서 캐소드로부터 이온/중간체 종 누출을 방지하거나 억제하기 위한 캐소드 위에 직접 증착될 수 있다. 막은, 예를 들어, 리튬 팔라듐 설파이드(LPS), 리튬 백금 설파이드, 리튬 로듐 설파이드, 리튬 이리듐 설파이드, 리튬 오스뮴 설파이드, 리튬 루테튬 설파이드, 리튬 은 설파이드, 또는 리튬 코발트 설파이드일 수 있다. 본 발명의 실시예에 따른 고체 전해질의 이온 전도도는, 예를 들어, 센티미터당 0.10 밀리시멘스(mS/cm)보다 클 수 있다.

[0018] 많은 실시예에서, 리튬 이온 배터리는 본원에 기술된 바와 같은 고체 전해질을 포함할 수 있다. 위에 기술된 막은 전해질로서 막을 사용하여 리튬 이온 배터리를 제조하는 데 사용될 수 있다. 캐소드는, 예를 들어, 인산철리튬일 수 있지만, 실시예는 이에 제한되지 않고; 애노드는, 예를 들어, 리튬 금속 애노드일 수 있지만, 실시예는 이에 제한되지 않는다. 캐소드는 선택적으로 액체 전해질로 침지될 수 있다. 리튬 이온 배터리는 450 사이클 이상 동안 우수한 안정성 및 성능(예를 들어, 거의 500 사이클 동안 이론 용량의 50% 이상이고/이거나 50 mAh/g 아래로 떨어지기 전에 약 750 사이클 동안 작동함)을 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예의 고체 전해질(예를 들어, LPS)은 리튬 이온 배터리에서 효과적으로 사용하기 위한 문턱값(threshold)을 초과하는 이온 전도도를 갖는 이온 전도체이다. 이들은 물과 유기 용매에 용해되지 않으므로, 견고하게 유지되어 액상으로 누출되지 않기 때문에 액체 전해질을 함유하는 배터리 시스템에 사용하기에 이상적이다. 고체 전해질은 또한 질소 하에 500°C를 초과하는 온도 안정성을 갖고 매우 안정적이다.

[0020] 본 발명의 실시예의 막은 Li 이온 배터리에서 고체 전해질로 사용될 수 있고, 세퍼레이터 및 액체 전해질을 대체하거나 이들 중 하나 또는 둘 모두와 함께 작용할 수 있다. 이들은 또한 애노드 보호물로 사용될 수 있고, 애노드는, 예를 들어, 리튬 금속, 흑연, 실리콘 또는 이들의 조합일 수 있어서 과도한 고체-전해질 계면 형성 및 덴드라이트 형성을 방지하거나 억제할 수 있다. 이들은 또한 중간층으로서 세퍼레이터 막 위의 층으로 사용되어 다른 배터리 시스템(예를 들어, 리튬-황 배터리 내의 폴리설파이드 또는 리튬-공기 배터리 내의 산소, 질소, 수분 및/또는 이산화탄소)에서 덴드라이트 크로스오버 또는 다른 종의 크로스오버를 방지하거나 억제할 수 있다. 막은 또한 캐소드 측(cathode side)에 사용되어 캐소드로부터 활성 종의 손실(예를 들어, 캐소드로부터 용해된 황 또는 폴리설파이드의 확산)을 방지하거나 억제할 수 있다. 고체 전해질 막은 순수하게 재료(예를 들어, LPS)일 수 있고, 결합제를 포함하거나, 폴리머 전해질과의 복합물이거나, 겔 폴리머 전해질과의 복합물일 수 있다. 고체 전해질 막은 애노드, 세퍼레이터 및 캐소드에 동시에 적용될 수 있고, 리튬 이온, 리튬-황, 리튬-공기, 리튬-실리콘 및 리튬-브롬 배터리를 포함하는 다양한 리튬 배터리뿐만 아니라, 나트륨 이온 배터리 및 마그네슘 이온 배터리에 응용되고 있다.

[0021] 본 발명의 실시예의 합성 방법은 효율적이고 Li₂S, LiOH, LiNO₃, PdNO₃, 티오우레아 및/또는 기타 미반응 또는 부산물을 제거하기 위해 세척에 의해 추가로 정제될 수 있는 매우 순수한 종을 생성한다. 이 방법은 많은 상이한 유형의 고체 전해질(예를 들어, LPS, 리튬 백금 설파이드, 리튬 로듐 설파이드, 리튬 이리듐 설파이드, 리튬

오스뮴 설파이드, 리튬 루테튬 설파이드, 리튬 은 설파이드 및/또는 리튬 코발트 설파이드)을 생산하는 데 사용될 수 있다. 고체 전해질 막은 가압 펠릿, 닥터 블레이드에 의해 코팅된 막, 플라즈마 증착, 화학 증착 및/또는 합성에 사용되는 선구물질(precursor)로부터 배터리 내 원위치 증착(*in situ* deposition)에 의해 제조될 수 있다. 고체 전해질 막의 두께는 2 nm 내지 200 μm 의 범위 내에 있을 수 있고, 막은 비다공성이거나 다공성일 수 있다.

[0022] 범위, 범위의 조합 및 부분 조합(예를 들어, 개시된 범위 내의 부분 범위)이 본원에 사용되는 경우, 그 안의 특정 실시예는 명백히 포함되는 것으로 의도된다. "약"이라는 용어가 수치와 함께 본원에 사용되는 경우, 그 값은 값의 95% 내지 값의 105%의 범위 내에 있을 수 있고, 즉, 그 값은 명시된 값의 +/- 5%일 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, "약 1 킬로그램"은 0.95 킬로그램 내지 1.05 킬로그램을 의미한다.

[0023] "포함하는(comprising)", "포함하다(comprises)" 또는 "포함하다(comprise)"라는 전환 용어(transitional term)는 포괄적이거나 개방형이고, 인용되지 않은 추가 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 대조적으로, "~로 이루어지는"이라는 전환 구(transitional phrase)는 청구범위에 명시되지 않은 임의의 요소, 단계 또는 성분을 배제한다. "구성되는" 또는 "~로 필수 구성되는"이라는 구는, 청구범위가 명시된 재료 또는 단계를 포함하는 실시예 및 청구범위의 기본적인 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 실시예를 포함한다는 것을 나타낸다. "포함하는"이라는 용어의 사용은 인용된 구성 요소(들)로 "이루어지는" 또는 "필수 구성되는" 다른 실시예를 고려한다.

[0024] 본 발명의 실시예 및 이들의 많은 이점은 예시로서 주어지는 다음의 예로부터 더 잘 이해할 수 있다. 다음의 예는 본 발명의 방법, 적용, 실시예 및 변형의 일부를 예시한다. 이들은 물론 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다. 본 발명에 관하여 수많은 변경 및 수정이 이루어질 수 있다.

[0025] 예 1 - 분말 제조

[0026] 질산리튬, 질산팔라듐 및 티오우레아를 2:3:8의 몰비로 극성 용매에 용해시켰다(아세톤, 아세토니트릴, 디메틸 설폭시드 및 물을 포함해서 상이한 용매가 사용되었다). 혼합물을 완전히 용해될 때까지 잘 교반한 다음, 열수 반응기에 첨가하고 12시간 동안 140°C의 오븐 안에 두었다. 반응이 완료된 후에 검은색 침전물을 원심분리에 의해 수집하고, 볼텍싱 및 초음파 처리를 사용하여 용매에 재현탁한 다음, 원심분리하고 상청액을 폐기함으로써 동일한 극성 용매(질산리튬, 질산팔라듐 및 티오우레아를 용해시키는 데 사용된)로 4회 세척하였다. 그 다음에, 회수된 고형물을 진공 하에 60°C에서 건조시켜 완전히 건조시켰다. 그 다음에, 건조된 고형물을 아르곤 분위기 하에 볼 밀링을 사용하여 미세 분말로 분쇄하였다. 얻어진 리튬 팔라듐 설파이드(LPS) 분말은 고체 전해질 펠릿 및/또는 복합 겔-폴리머 전해질 막을 제조하는 데 사용할 때까지 아르곤 하에 저장하였다.

[0027] 예 2 - 전해질 펠릿의 제조

[0028] 예 1에서 제조된 LPS 분말을 사용하여, 50 밀리그램(mg)의 분말을 1/2 인치 펠릿 프레스 다이에 넣은 다음, 주위 온도에서 2분 동안 75 메가파스칼(MPa)로 압축하였다. 생성된 펠릿을 회수하고 2시간 동안 질소 하에 350°C에서 열처리하였다. 그 다음에, 펠릿을 볼 밀링에 의해 분쇄하고, 재펠릿화하고, 2시간 동안 질소 하에 350°C에서 두 번째 열 처리하였다.

[0029] 예 3 - 복합 겔 폴리머 전해질의 제조

[0030] 예 1의 분말을 사용하여, 50 mg의 용액을 적가하면서 150 mg의 LPS 분말을 막자사발과 막자에서 혼합하였고, 이 용액은 19.5 부피%의 트리메틸올프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(Mn ~ 428), 0.5 부피%의 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 및 1 mol/L 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드를 함유하는 80 부피%의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 함유한다. 생성된 슬러리를 유리 기재 위에 또는 폴리프로필렌 세퍼레이터(예를 들어, Celgard 2400) 위에 직접 닥터 블레이드 방법을 사용하여 코팅하였다. 막이 자립형 겔로 응고될 때까지 20분 동안 저출력 자외선 조사를 사용하여 층을 경화시켰다. 막의 유연성은 분말의 함량에 의해 결정되었다. 분말 함량이 더 높으면 더 딱딱한 막이 생성되었고, 분말 함량이 더 낮으면 더 유연한 막이 생성되었다. 막의 두께는 제어 가능할 수 있었고, 일반적인 층 두께는 20 μm 또는 약 20 μm 였다. LPS 복합 겔 폴리머 전해질은 도 2와 도 11에서 볼 수 있고, 폴리프로필렌 세퍼레이터의 표면 위에 증착된 LPS 복합 겔 폴리머 전해질의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 도 3에 도시되어 있다.

[0031] 예 4 - LPS 막의 플라즈마 증착

[0032] 예 1의 LPS 분말을 사용하여, 5분 동안 175°C 및 250 킬로뉴턴(kN)에서 인듐 호일을 결합제(0.1 mm)로 사용하여

구리 기재(1 밀리미터(mm) 두께) 위에 1 g의 LPS를 펠릿화하여 2 인치의 스퍼터 타겟을 얻었다. 그 다음에, 타겟을 아르곤 환경 하에 플라즈마 코터에서 사용하여 기재 위에 LPS를 증착시켰다. 증착된 LPS 층은 증착 2분 후에 두께가 200 나노미터(nm)였다. 스퍼터링된 막은 (1) 애노드 보호물로서의 애노드; (2) 중간층으로서의 세퍼레이터; 및/또는 (3) 배터리(예를 들어, Li-S 배터리 내의 폴리설파이드)에서 캐소드로부터 이온/중간체 중 누출을 방지하거나 억제하기 위한 캐소드 위에 직접 증착시키는 데 사용되었다.

[0033] 예 5 - 이온 전도도 측정

[0034] 예 2의 전해질 펠릿을 스테인리스강의 2개의 블로킹 전극(blocking electrode) 사이에 넣고 2 메가헤르츠(MHz) 내지 0.1 헤르츠(Hz)의 전기화학적 임피던스 분광법을 사용하여 연구하였다. 나이퀴스트 플롯은 도 4에 제공되어 있고, 벌크(bulk), 결정립계(grain boundary) 및 계면 저항(interfacial resistance)을 설명하는 등가 회로 모델을 사용하여 분석되었다. 막의 대부분을 통한 이온 전도도는, 존재하는 경우 나이퀴스트 플롯의 반원 직경으로부터 구하였다. 저항은 10~100 킬로헤르츠(kHz)의 주파수 범위에서 Z_{real} 에 해당한다. 이온 전도도는 다음 방정식을 사용하여 계산되었고:

[0035]
$$\sigma = \frac{L}{Z \cdot A}$$

[0036] 상기 식에서 L 은 센티미터(cm) 단위의 막의 두께이고, Z 는 옴 단위의 벌크 저항이고, A 는 cm^2 단위의 막의 면적이고, σ 는 센티미터당 지멘스(S/cm) 단위의 막의 이온 전도도이다.

[0037] 예 6 - Li 이온 배터리에서 고체 전해질의 사용

[0038] 예 4의 LPS 막은 인산철리튬(LPF) 캐소드, 리튬 금속 애노드 및 LPS(즉, LPS 막)를 전해질로 사용하여 리튬 이온 배터리를 제조하는 데 사용되었다. 캐소드는 여전히 액체 전해질(1M LiPF₆을 함유한 1:1 EC:DMC)로 침지되었다. 배터리를 Celgard 세퍼레이터에 침지된 액체 전해질 및 LISICON 상용 고체 전해질에 침지된 액체 전해질과 비교하였다. 배터리를 C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C 및 5C의 초기 사이클에서 각각 5 사이클 동안 테스트한 다음, 1C로 무한정 사이클을 반복하였다. 도 5는 1C 사이클링에 대한 사이클링 플롯을 도시한다. LPS 함유 셀의 안정성은 뚜렷하였고, 여기서 액체 전해질은 초기의 양호한 성능을 보여준 다음, 사이클 130 이후에 급격히 감소하여 궁극적으로 사이클 300 부근에서 사라진다. LISICON 셀은 그다지 좋지 않았고, 이들의 용량 페이드는 처음부터 더 빠른 속도로 진행되었다. LPS 배터리(120 μm 두께 막)는 거의 500 사이클 동안 이론 용량의 50% 이상으로 기능을 유지하였고, 총 750 사이클 동안 작동된 후에 50 mAh/g 아래로 떨어졌다. LPF 로딩(load)은 제곱 센티미터당 4.85 밀리그램(mg/cm^2)이었다.

[0039] 예 7 - 수성 황화

[0040] LPS 분말은 1:1 내지 24:1(Li:Pd)의 다양한 몰비로 리튬 및 팔라듐의 질산염(LiNO₃ 및 Pd(NO₃)₂)을 사용하고 10:1(S:Pd)의 몰비로 황원 선구물질 티오우레아를 사용하여 합성하였다. 많은 어셈블리에서, 4:1:10의 Li:Pd:S 원자비를 사용하였고, 염과 황원을 물에 용해시킨 다음, 24시간 동안 140°C의 밀봉 반응기에 넣었다. 티오우레아가 분해되어 설파이드(예를 들어, 특히 황화수소)를 생성할 때, 리튬 설파이드와 팔라듐 설파이드의 공침 반응은 LPS의 불용성 삼원 화합물의 형성을 일어나게 한다. 여과에 의해 침전물을 회수하고, 탈이온(DI)수를 사용하여 3회 세척하고 아세톤으로 최종(네 번째) 세척하였다. 그 다음에, 화합물을 12시간 동안 진공 하에 50°C에서 건조시킨 다음, 2시간 동안 400°C에서 아르곤 하에 하소하고, 추가 사용될 때까지 아르곤 하에 저장하였다. 도 6은 나노 및 서브미크론 크기의 박편상 구조(flaky structure)를 보여주는 생성된 건조 분말을 나타내는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다. 출발 선구물질 원자비에 기초하여, 4:1:2(Li:Pd:S) 원자비의 최종 생성물을 얻었다.

[0041] 예 8 - 기계적 볼 밀링

[0042] 볼밀을 사용하여, 리튬 설파이드(Li₂S)와 팔라듐 설파이드(PdS)를 45 ml의 지르코니아에 2:1 내지 8:1(Li₂S:PdS)의 다양한 비율로 혼합하고 아르곤 하에 10시간 동안 분당 600 회전(rpm)으로 밀링하였다. 회수된 화합물을 탈이온(DI)수를 사용하여 3회 세척하고 아세톤으로 최종(네 번째) 세척하였다. 그 다음에, 화합물을 12시간 동안 진공 하에 50°C에서 건조시킨 다음, 2시간 동안 400°C에서 아르곤 하에 하소하고, 추가 사용될 때까지 아르곤 하에 저장하였다. 도 7은 서브미크론 두께를 갖는 박편상 구조를 나타내는 생성된 분말의 SEM 이미

지이다.

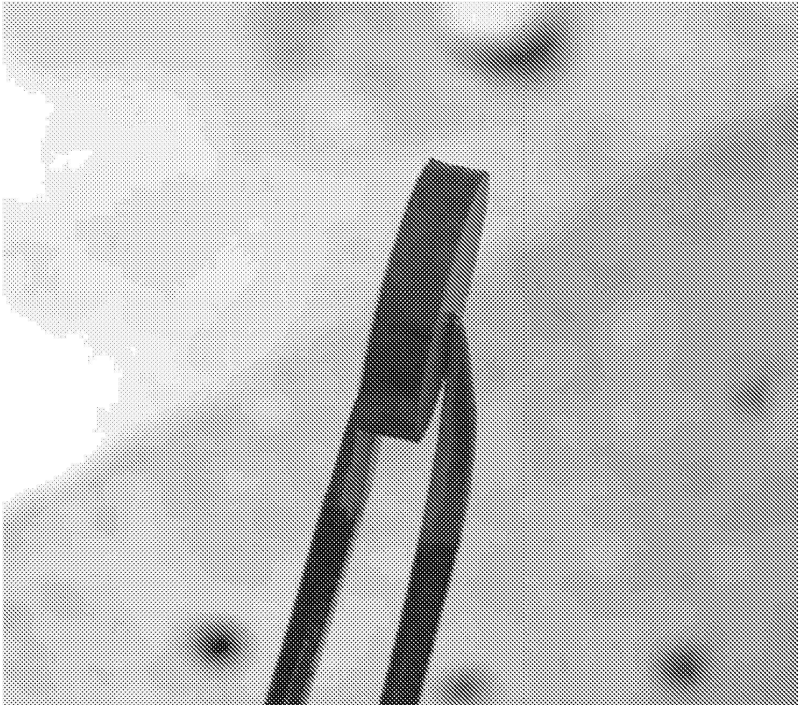
- [0043] 예 9 - 전기화학적 형성
- [0044] 1:1 내지 24:1(Li:Pd)의 몰비로 물에 용해된 리튬 및 팔라듐의 아세트산염($C_2H_3LiO_2$ 및 $C_4H_6O_4Pd$)을 사용하고 티오아세트아미드를 10:1(S:Pd)의 황원으로 사용하여, 혼합된 수용액을 유리 섬유 디스크에 침지시키고 2개의 알루미늄 전극 사이에 두었다. 20분 동안 1 V에서 정전위 작업을 실행하면서 셀을 80°C에서 유지하였다. 음극을 침전된 설파이드로 코팅한 다음, 이를 회수하고 물(예를 들어, 탈이온수)로 행군 다음 아세톤으로 행구고, 아르곤 하에 저장하여 추가 사용을 준비하였다.
- [0045] 예 10 - LPS 화합물의 특징화
- [0046] 예 7~9에서 생산된 LPS 화합물은 시차 주사 열량 측정(DSC) 및 엑스선 회절(XRD)에 의해 특징화되었다. 도 8의 DSC는 흡수된 물의 증량 손실에 해당하는 100°C 미만의 넓은 흡열 피크, 황의 손실에 해당하는 220°C 부근의 흡열 피크, 및 화합물의 결정화에 해당하는 391°C 부근의 발열 피크를 도시한다.
- [0047] 도 9a와 9b를 참조하면, XRD 패턴은 합성 후 테스트된 화합물에 대한 비결정 구조(amorphous structure)를 나타낸다(도 9a). 그러나 아르곤 하에 400°C에서 2시간 하소 후 화합물은 일부 결정 구조(crystalline structure)를 나타내고 피크는 다른 팔라듐 설파이드 화합물과 일치한다(그림 9b).
- [0048] 예 11 - 펠릿화를 통한 막 제조
- [0049] 건조 및 하소된 LPS를 사용하여, 분말(예 7~9)을 미세하게 분쇄하고 75 톤에서 0.5 인치 펠릿으로 펠릿화하였다. 그 다음에, 펠릿을 진공 하에 50°C에서 건조시키고, 2시간 동안 아르곤 하에 400°C에서 하소한 다음, Li 이온 배터리에서 전해질/애노드 보호층으로 추후 사용하기 위해 아르곤 하에 저장하였다. 도 10은 하소 후 LPS 펠릿의 이미지를 도시한다.
- [0050] 예 12 - 세퍼레이터에서 진공 여과를 통한 막 제조
- [0051] 예 7~9의 LPS 분말을 프로브 초음파 처리(probe sonication)를 사용하여 5% 폴리비닐피롤리돈 결합제를 함유하는 75 밀리리터(ml) 테트라하이드로퓨란 용액에 현탁시켰다. 그 다음에, 안정한 현탁액을 12 제곱 센티미터(cm^2) 폴리프로필렌 막에서 진공 여과하여 용액 내 LPS의 mg/ml 로딩에 따라 제곱 센티미터당 제어 가능한 밀리그램(mg/cm^2) 로딩의 공형 막(conformal film)을 생성하였다. 그 다음에, 도 2, 도 11 및 도 12에서 볼 수 있는 막을 50°C에서 진공 하에 건조시키고 추후 분석 및 사용을 위해 아르곤 하에 저장하였다.
- [0052] 예 13 - 호일 상의 스퍼터 코팅을 통한 막 제조
- [0053] 건조 및 하소된 LPS를 사용하여, 분말(예 7~9)을 미세하게 분쇄하고 75 톤에서 2 인치 펠릿으로 펠릿화하였다. 그 다음에, 펠릿을 진공 하에 50°C에서 건조시킨 다음, 160°C에서 인듐 호일을 결합제로 사용하여 펠릿을 구리 디스크에 고정시켜 스퍼터 타겟을 제조하였다. 그 다음에, 생성된 스퍼터 타겟을 추후 사용될 때까지 아르곤 하에 저장하였다.
- [0054] 리튬 기재(예를 들어, 리튬 호일) 위에 LPS를 스퍼터링하기 위해, 30초 코팅 후 30초 휴지의 사이클을 사용하였다. 스퍼터/휴지 사이클의 수에 따라, 막의 다양한 두께가 이루어졌다. 일반적으로 10 사이클의 스퍼터는 약 0.1 μm 의 연속 막을 생성하였다. 애노드의 매끄러움과 깨끗한 구조(pristine structure)는 균일한 층 형성에 필수적이었다.
- [0055] 예 14 - 막의 전기화학적 특징화
- [0056] LPS의 이온 전도도를 결정하기 위해, LPS 펠릿을 Swagelok 어셈블리 내의 2개의 리튬 금속 애노드 사이에 넣고, 2 메가헤르츠(MHz)와 1 헤르츠(Hz) 사이에서 전기화학적 임피던스 분광법 데이터를 수집하여 고주파 반원의 직경을 얻었다. 도 1은 두께가 약 1 밀리미터(mm)인 펠릿의 이미지를 도시한다. 이 직경으로부터 얻은 저항은 다음 방정식을 사용하여 제곱 센티미터당 지멘스($S \cdot cm^{-1}$) 단위의 이온 전도도(σ)를 계산하는 데 사용되었고:
- [0057]
$$\sigma = \frac{L}{Z \cdot A}$$
- [0058] 상기 식에서 L 은 펠릿 두께이고, A 는 펠릿 면적이고, Z 는 고주파 반원의 직경을 사용하여 얻은 실제 저항이다

(도 4 참조). $0.74 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ 의 평균값을 얻었다.

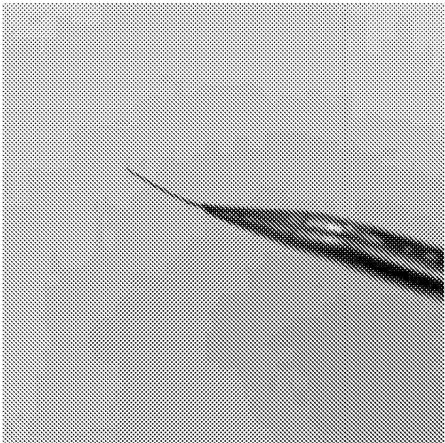
- [0059] 리튬 금속 애노드와 전해질의 용화성(compatibility)을 결정하기 위해, 리튬-리튬 대칭 테스트에서 플레이팅 및 스트리핑을 수행하였다. 대칭 셀은 코팅된 리튬 전극을 갖고, LPS 층을 사용하여 보호되지 않은 대조 셀(control cell)과 비교되었다. 리터당 1 몰(mol/L)의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 함유하는 50:50 에틸렌 카보네이트:디메틸 카보네이트(EC:DMC)에 침지된 Celgard 세퍼레이터는 2개의 전극을 분리하는 데 사용되었다. 셀은 1시간의 플레이팅 및 1시간의 스트리핑 동안 제곱 센티미터당 3 밀리아암페어(mA/cm^2)의 전류 밀도에서 사이클링되었다(또한 도 13 참조).
- [0060] 예 15 - 배터리에서 고체 전해질로서의 LPS 막
- [0061] LPS 막은 리튬 이온 배터리를 제조하고 1C 방전 속도로 다양한 배터리 화학물질에서 이것이 제공한 안정화 효과를 결정하는 데 사용되었다. 배터리는 인산철리튬(LFP), 니켈 코발트 알루미늄(NCA) 및 니켈 망간 코발트(NMC 811) 캐소드 재료 대 리튬 애노드에서 테스트되었다. LFP 셀의 경우, 200 μm 두께의 LPS 펠릿이 애노드 측(anode side)에 사용되고, EC:DMC 전해질에서 용량 유지 성능 대 1M LiPF₆이 입증되었다.
- [0062] 배터리는 펠릿이 리튬 애노드 측에 면하고 캐소드 측은 EC:DMC 전해질에서 1M LiPF₆에 침지된 폴리프로필렌 세퍼레이터를 갖도록 제조되었다. 펠릿 배터리는 1C에서 사이클링 동안 개선된 용량 유지를 나타내었다. 고체 전해질 펠릿을 함유하지 않은 배터리는 사이클 123에서 그 초기 용량의 80%에 도달하고 사이클 141에서는 그 초기 용량의 70%에 도달하였다. 고체 전해질 펠릿이 사용된 경우, 80% 용량 유지 사이클은 270회이고, 70% 용량 유지 사이클은 307회였다(도 14 참조). 고체 전해질 펠릿이 없는 배터리는 성능이 거의 제로 용량 유지(zero capacity retention)로 급격히 떨어졌지만 펠릿을 함유하는 셀은 500 사이클 후에도 그 용량의 약 40%를 계속 유지하는 것이 또한 분명하였다.
- [0063] 약 500 나노미터(nm)의 LPS로 스퍼터링된 리튬을 사용하여, 리튬 애노드는 1C 방전 속도로 리튬(애노드) 대 NCA(캐소드) 배터리에서 사용되었다. 배터리의 용량 유지는 코팅되지 않은 애노드 대비 코팅된 애노드로 분명히 개선되었다. 코팅되지 않은 애노드는 80% 용량 유지까지 139 사이클을 나타내고, 70% 용량 유지까지 146 사이클을 나타내었다. 코팅된 애노드의 경우, 200 사이클까지 84%를 초과하는 용량 유지가 이루어졌다(도 15 참조).
- [0064] 이전에 LPS로 코팅된 Celgard 폴리프로필렌 세퍼레이터는 1M LiPF₆ EC:DMC 전해질과 함께 리튬 금속 애노드와 NMC 811 캐소드를 사용하여 배터리를 제조하는 데 사용되었다. 배터리는 2.5 볼트(V) ~ 4.2 V 범위에서 1C 방전 속도로 사이클링되었다. 코팅되지 않은 Celgard는 80% 용량 유지까지 232 사이클을 갖고 70% 용량 유지까지 236 사이클을 가져서, 200 사이클을 넘어서는 매우 급격한 용량 감소를 나타낸다. 코팅된 Celgard는 80% 용량 감소까지 334 사이클을 갖고 70% 용량 유지까지 388 사이클을 가져서 적어도 500 사이클까지는 비교적 느린 용량 감소를 유지하였다(도 16 참조).
- [0065] 이러한 결과는 본 발명의 실시예의 LPS 화합물이 캐소드 재료에 관계 없이 리튬 배터리에서 리튬 애노드(예를 들어, 애노드 위의 코팅 또는 펠릿으로서 또는 애노드에 면하는 세퍼레이터 위의 코팅으로서)에 매우 유리하다는 것을 보여준다.
- [0066] 본원에 기술된 예와 실시예는 단지 예시적인 목적을 위한 것이고, 이에 비추어 다양한 수정 또는 변경이 당업자에게 제안될 것이고 이 출원의 사상 및 범위 내에 포함되어야 하는 것으로 이해해야 한다.
- [0067] 본원에서 언급되거나 인용된 모든 특허, 특허 출원, 임시 출원, 및 간행물은 이 명세서의 명시적인 교시와 일치하는 범위 내에서 모든 도면 및 표를 포함하여 그 전체 내용이 참조로 포함된다.

도면

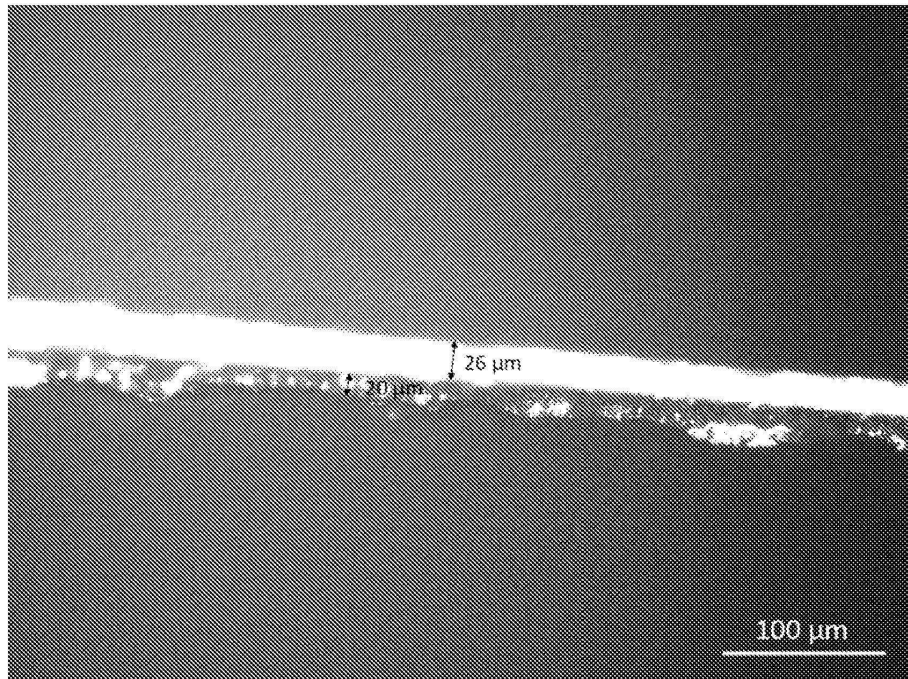
도면1



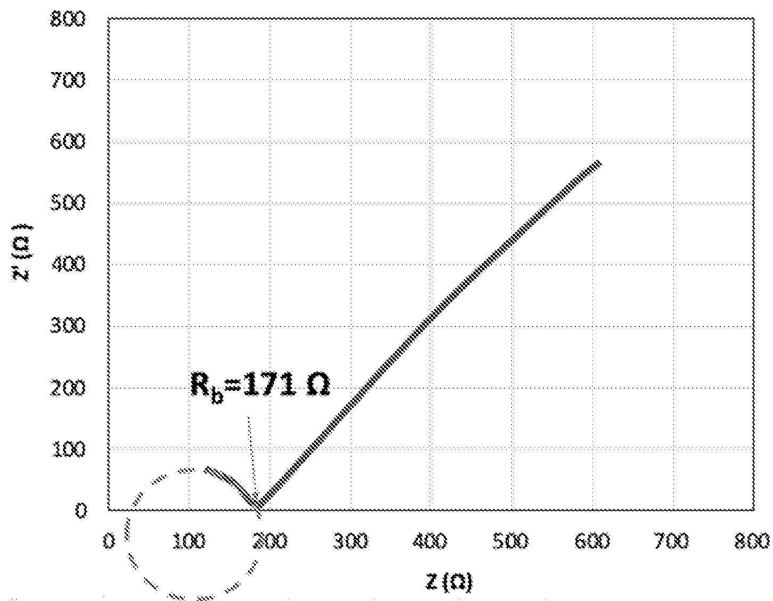
도면2



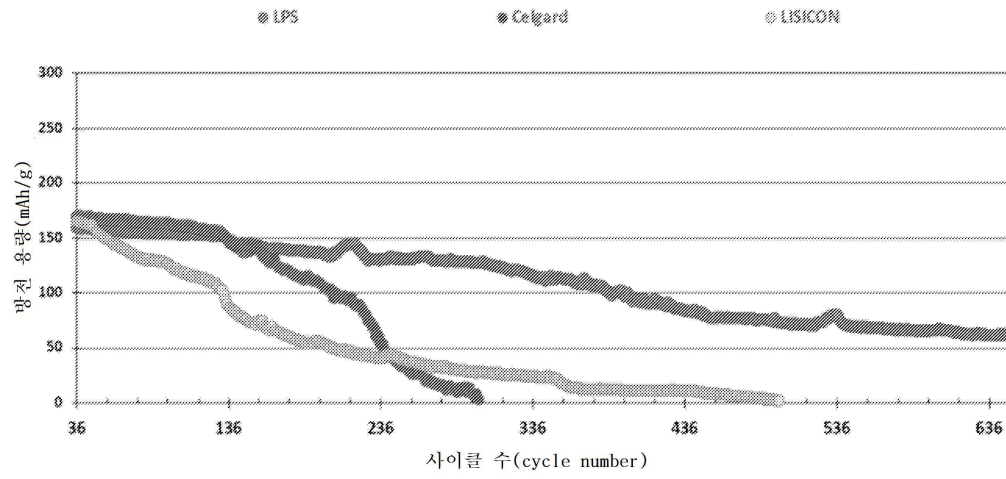
도면3



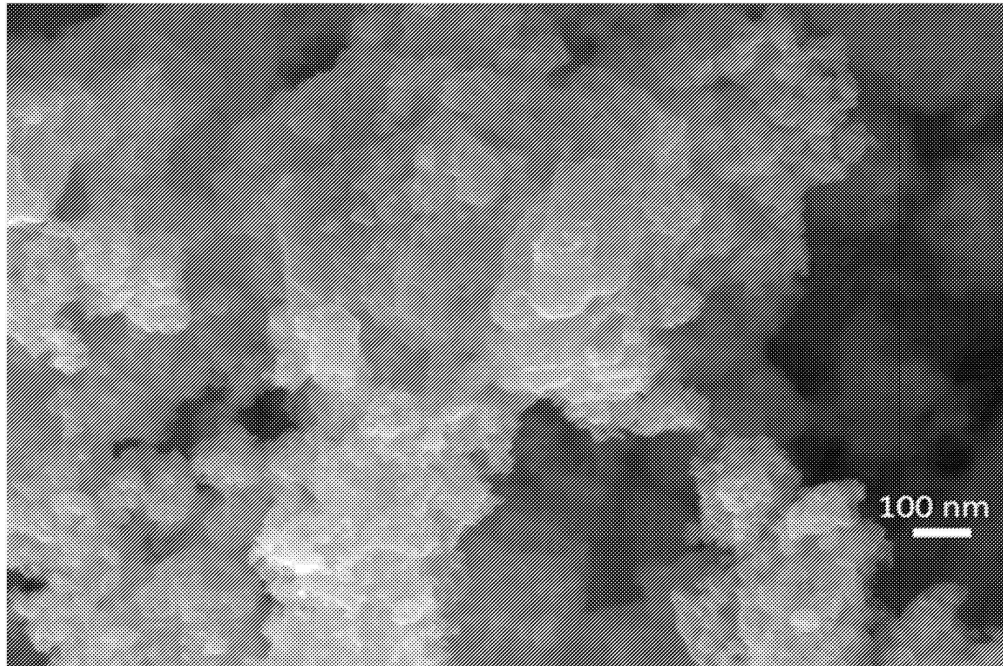
도면4



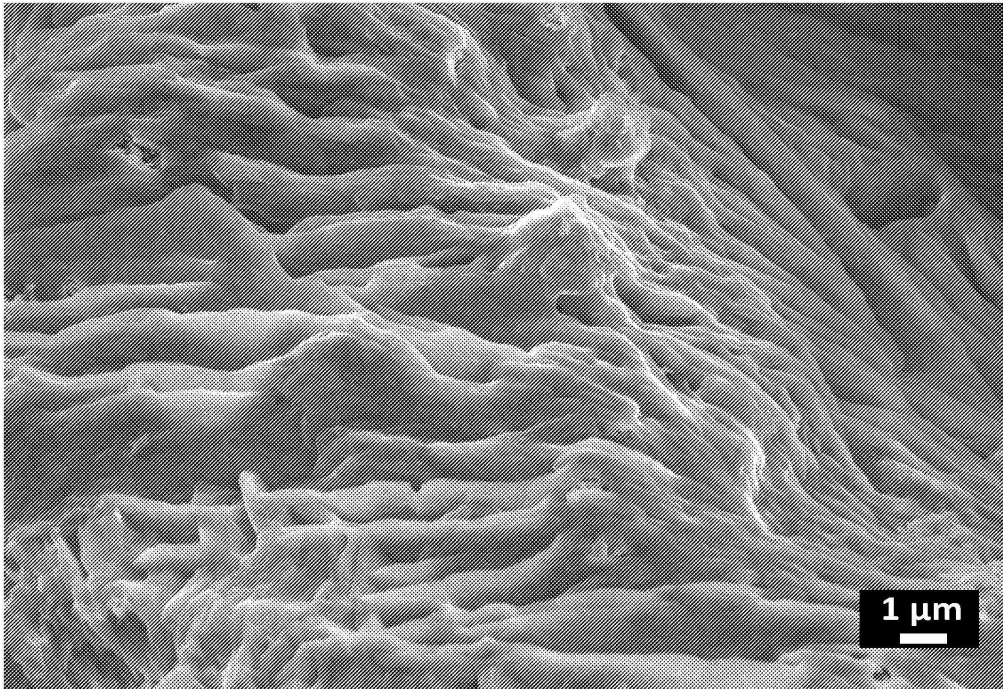
도면5



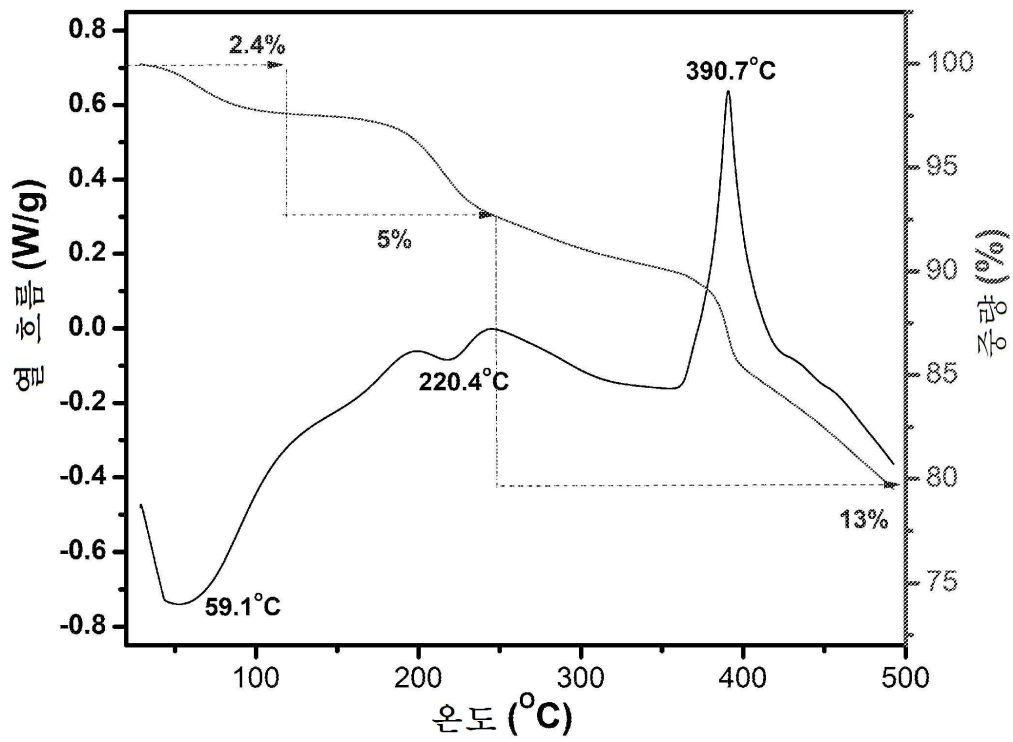
도면6



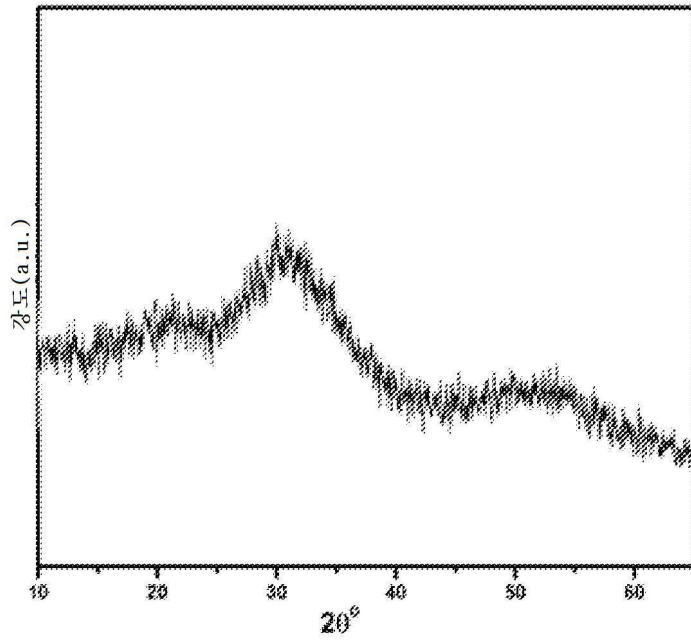
도면7



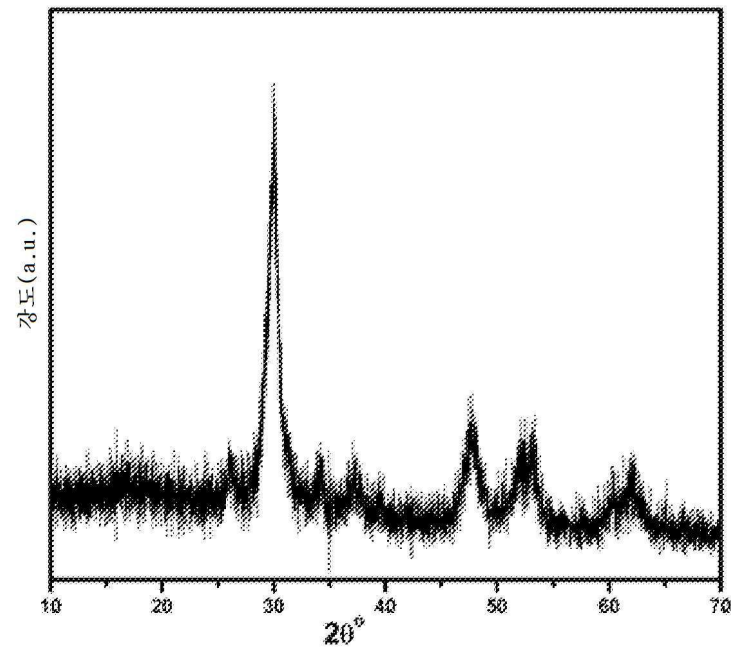
도면8



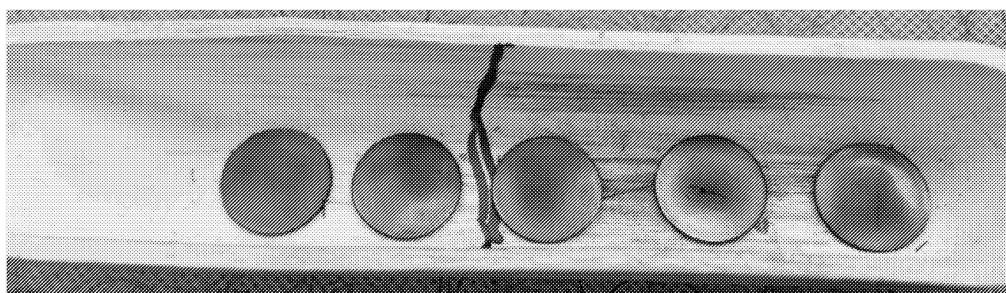
도면9a



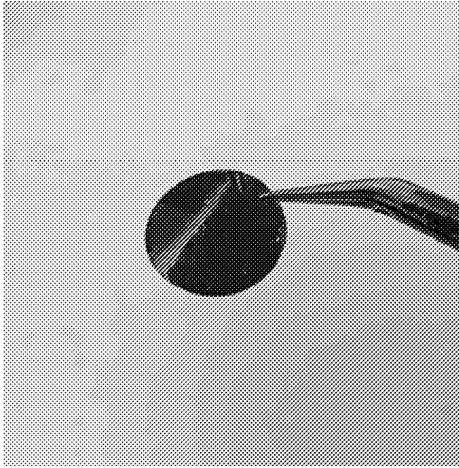
도면9b



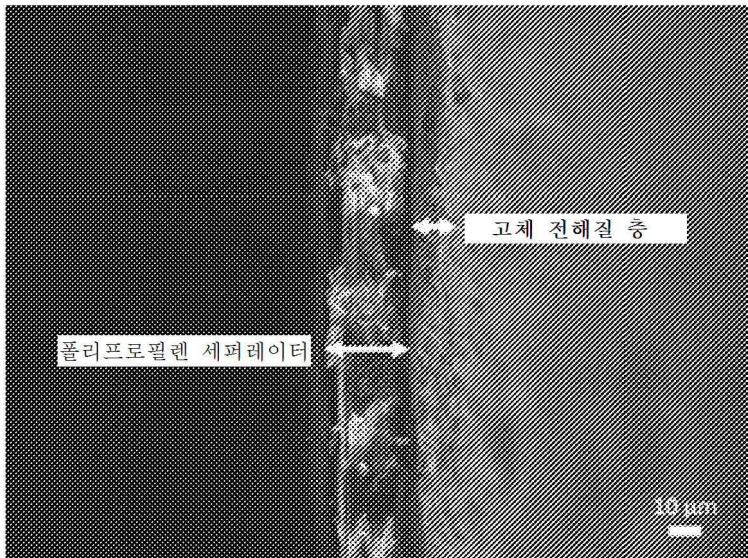
도면10



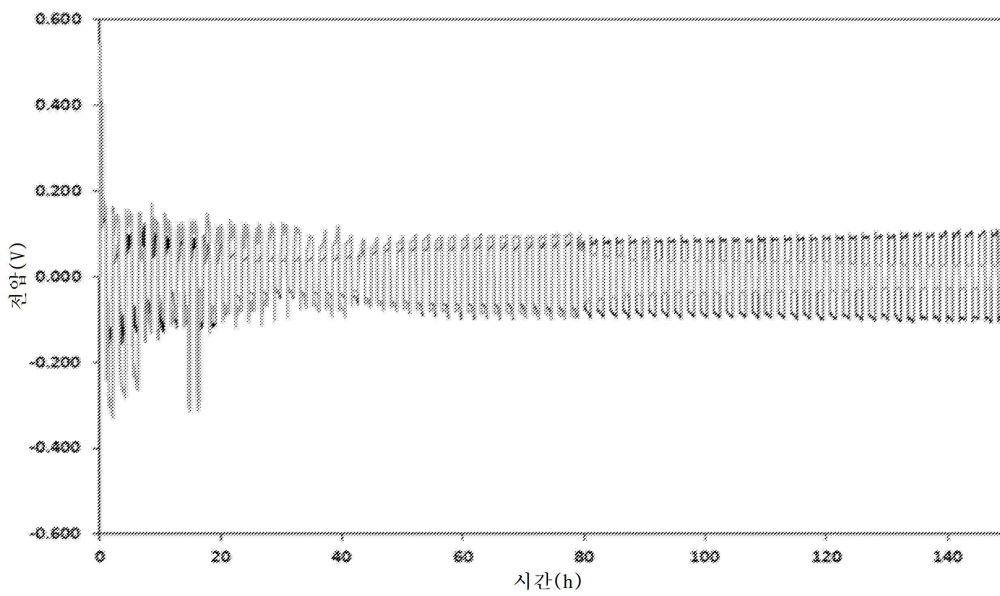
도면11



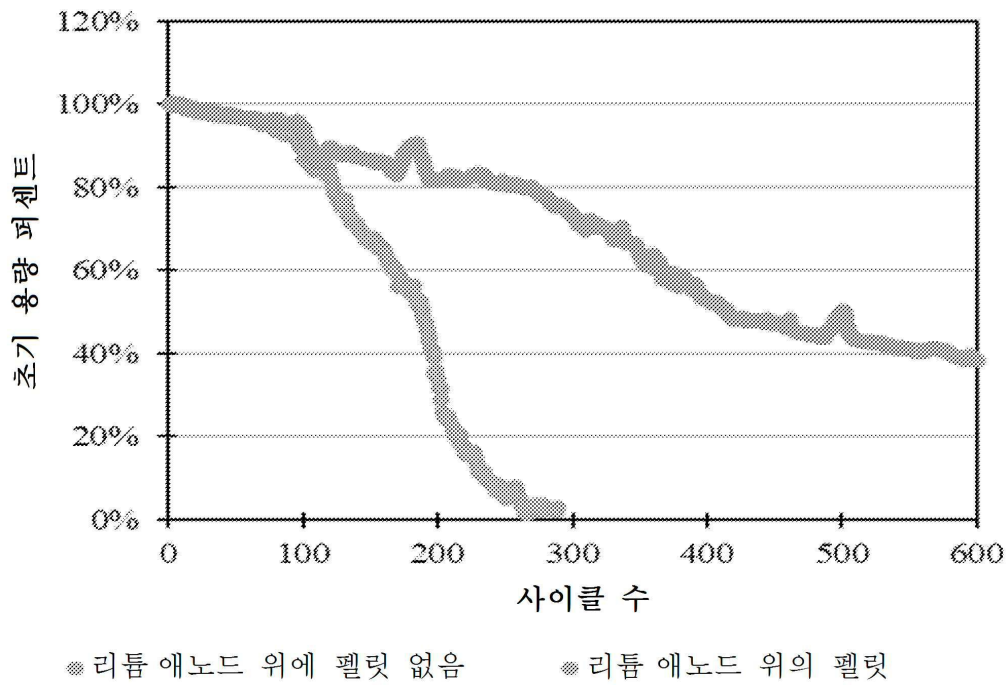
도면12



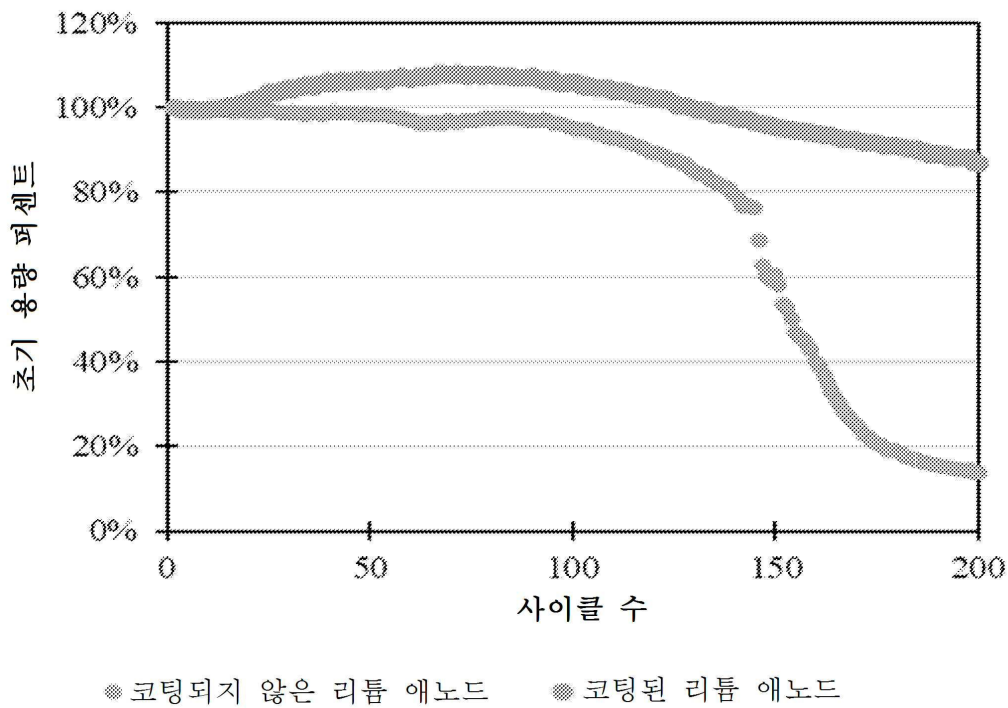
도면13



도면14



도면15



도면16

