

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0036510
(43) 공개일자 2025년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01D 15/00 (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01) C01D 15/06 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01D 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0119085
(22) 출원일자 2023년09월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전기주식회사
경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대
학교)
(72) 발명자
윤두영
경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)
황해진
인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 포함하는 고체 전해질로서, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01D 15/02 (2013.01)

C01D 15/06 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김강산인

인천광역시 미추홀구 인하로 100 (용현동)

김종민

경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

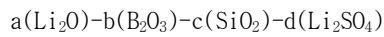
Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 포함하는 고체 전해질로서, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

$3 \leq d \leq 27$ 인 고체 전해질.

청구항 4

제2항에 있어서,

$37 \leq a \leq 48$ 인 고체 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화물은 유리 전이 온도가 410°C 이하인 고체 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화물은 융점이 765°C 이하인 고체 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화물은 비정질 유리 또는 결정화 유리인 고체 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산화물의 이온 전도도가 $0.35 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이상인 고체 전해질.

청구항 9

Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 형성하는 단계; 및

상기 용융물을 급랭시켜 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 형성하는 단계를 포함하고,

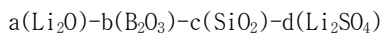
상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 용융시 온도는 900 내지 1050℃인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 급랭시 온도는 0 내지 300℃인 고체 전해질의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 산화물을 형성하는 단계 이후,

100 내지 200℃의 온도에서 어닐링하는 단계를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 산화물을 형성하는 단계 이후,

열처리하여 결정화하는 단계를 더 포함하는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 400℃의 온도에서 수행되는 고체 전해질의 제조방법.

청구항 16

양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 상기 음극층 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하고, 상기 고체 전해질층은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 양극층은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극층은 집전체 및 상기

집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층 또는 상기 음극 활물질층은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 산화물계 고체 전해질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지는 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 소형 전자 기기의 구동용 전원으로 널리 사용되고 있고, 전지 자동차의 구동용 전원, 에너지 저장 장치의 전력 저장용 전원 등으로도 그 응용 분야가 확장되고 있다.

[0004] 고용량 전지의 안전성 문제와 에너지 밀도에 대한 연구가 주목받으며, 전고체 전지가 차세대전지로 각광받고 있다. 상기 전고체 전지는 폭발에 기인하는 액체 전해질을 고체 전해질로 대체함으로써, 전지 내 가연성의 용매를 사용하지 않아, 종래 전해액의 분해반응과 같은 반응에 의한 발화나 폭발이 전혀 발생하지 않기 때문에, 전지의 안전성이 확보되는 전지이다. 또한, 음극 소재로 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있기 때문에, 전지의 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0005] 이러한 고체 전해질은 크게 황화물계, 고분자계, 및 산화물계의 3가지 종류로 분류되는 고체 전해질이 제안되고 있다. 그러나, 황화물계 고체 전해질의 경우 대기 및/또는 LiCoO_2 등의 산화물계 양극 활물질과의 반응성이 높아 그 자체로 취급하기 어려운 물질이며, 고분자계 고체 전해질의 경우 열적 안정성이 취약하여 높은 온도에서 열화하는 문제가 있다.

[0006] 한편, 산화물계 고체 전해질의 경우 이온 전도도가 비교적 낮은 문제가 있다. 또한, 산화물계 고체 전해질은 양극과 함께 혼합하여 소성한 뒤 리튬 이온 전지에 적용하는 것이 일반적인데, 소성 온도가 높아 전고체 전지를 제조할 때 양극에서 리튬(Li)이 증발하거나, 각 계면에서 반응이 유발되거나, 각 소재 간 열팽창 계수의 차이로 인한 탈리되는 등의 문제가 있다.

[0007] 따라서, 이온 전도도가 크고, 전고체 전지 제조시 소성 온도가 낮을 수 있는 산화물계 고체 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 과제는 이온 전도도가 크고, 전고체 전지 제조시 소성 온도가 낮을 수 있는 산화물계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 일 과제는, 이온 전도도가 크고, 전고체 전지 제조시 소성 온도가 낮을 수 있는 산화물계 고체 전해질을 포함함으로써, 전기화학 특성이 향상된 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예는, Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 포함하는 고체 전해질로서, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질을 제공한다.

- [0013] 상기 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $a(\text{Li}_2\text{O})-b(\text{B}_2\text{O}_3)-c(\text{SiO}_2)-d(\text{Li}_2\text{SO}_4)$
- [0016] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.
- [0017] 상기 화학식 1에서, $3 \leq d \leq 27$ 일 수 있다.
- [0018] 상기 화학식 1에서, $37 \leq a \leq 48$ 일 수 있다.
- [0019] 상기 산화물은 유리 전이 온도가 410℃ 이하일 수 있다.
- [0020] 상기 산화물은 융점이 765℃ 이하일 수 있다.
- [0021] 상기 산화물은 비정질 유리 또는 결정화 유리일 수 있다.
- [0022] 상기 산화물의 이온 전도도가 $0.35 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예는, Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 형성하는 단계; 및 상기 용융물을 급랭시켜 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰 수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $a(\text{Li}_2\text{O})-b(\text{B}_2\text{O}_3)-c(\text{SiO}_2)-d(\text{Li}_2\text{SO}_4)$
- [0028] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.
- [0029] 상기 용융시 온도는 900 내지 1050℃일 수 있다.
- [0030] 상기 급랭시 온도는 0 내지 300℃일 수 있다.
- [0031] 상기 산화물을 형성하는 단계 이후, 100 내지 200℃의 온도에서 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 산화물을 형성하는 단계 이후, 열처리하여 결정화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 열처리는 200 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 상기 음극층 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하고, 상기 고체 전해질층은 전술한 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.
- [0036] 상기 양극층은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함할 수 있고, 상기 음극층은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있고, 상기 양극 활물질층 또는 상기 음극 활물질층은 전술한 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0038] 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질은 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 소정의 배합비로 포함하는 산화물로서, 이온 전도도가 향상되고, 전고체 전지 제조시 소성 온도가 낮을 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지는 전기 화학 특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 실시예 3에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.
 도 2는 실시예 5에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.
 도 3은 실시예 8에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.
 도 4는 실시예 14에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.
 도 5는 실시예 15에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.
 도 6은 비교예 2에 따라 제조된 고체 전해질의 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 붙였다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 아울러 첨부 도면에서 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제 크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.
- [0042] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0043] 명세서 전체에서, '적층 방향'이라고 하면 구성요소들이 순차적으로 적층되는 방향이고, 시트상의 구성요소들의 넓은 면(주면)에 수직한 '두께 방향'이 될 수도 있으며, 도면에서는 T축 방향에 해당된다. 그리고 '측방'이라고 하면 시트상 구성요소의 가장자리로부터 넓은 면(주면)에 나란하게 연장되는 방향으로, '평면 방향'이 될 수 있으며, 도면에서는 L축 방향에 해당된다.
- [0044] 본 명세서에서, “고체 전해질”이란, 고체 상태에서 리튬 이온의 이동에 의하여 전류를 통할 수 있는 물질을 말한다.
- [0045] 본 명세서에서, “이온 전도도(Ionic conductivity)”란 물질의 이온전도 경향을 나타내는 척도로서, 이론적으로 이온의 농도, 전하량, 전하의 이동도에 비례하여 증가하게 된다.

[0047] 고체 전해질

- [0048] 고체 전해질은 크게 황화물계, 고분자계, 및 산화물계의 3가지 종류로 분류된다. 다만, 황화물계 고체 전해질은 대기 중의 수분 및/또는 LiCoO_2 등의 산화물계 양극 활물질과의 반응성이 높아 이온 전도도가 급격히 열화되는 문제가 있다. 또한, 고분자계 고체 전해질의 경우 열적 안정성이 취약하여 높은 온도에서 열화하는 문제가 있다.
- [0049] 이에, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질은 산화물계 고체 전해질로서, 산화물을 포함한다. 다만, 산화물계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질에 비해 이온 전도도가 비교적 낮은 문제가 있다. 또한, 산화물계 고체 전해질은 양극 활물질과 함께 혼합하여 소성한 뒤 리튬 이온 전지에 적용하는 것이 일반적이다. 이때 고온의 소성 온도로 인해 전고체 전지를 제조할 때 양극 활물질에서 리튬(Li)이 증발하거나, 각 계면에서 반응이 유발되거나, 각 소재 간 열팽창 계수의 차이로 인한 탈리되는 등의 문제가 발생하며, 결과적으로 전지의 성능이 열화되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0050] 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 구현예에 따른 고체 전해질은 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 포함하는 고체 전해질을 포함한다. 이때, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰수 기준 1 내지 40 mol%이다. Li_2SO_4 의 함량 조절에 따른 기술적 의의는 후술하는 화학식

1의 구성에 대한 설명에서 하기로 한다.

- [0051] 고체 전해질이 상기 조성의 산화물을 포함함으로써, 고체 전해질 제조시 낮은 온도에서 용융이 가능해져, 용융 및 급랭 공정이 신속하게 진행됨으로써 이온 전도도가 향상될 수 있다. 또한, 전고체 전지 제조시 양극 복합체/고체 전해질/음극 복합체로 구성되는 적층형 MLCB를 저온에서 동시 소성할 수 있어 치밀도가 높으면서 우수한 전기화학 특성을 갖는 MLCB를 제공할 수 있다. 이에 따라, 고체 전해질의 이온 전도도 자체가 향상됨에 따른 이점과, 셀 제조시 소성 온도가 낮아짐에 따른 양극 활물질 물성 열화 방지의 이점을 동시에 구현할 수 있고, 결과적으로 전기화학 성능이 다각적으로 개선된 전고체 전지를 제공할 수 있다. 또한, 산화물의 유리 전이 온도 및 용점이 낮아질 수 있다.
- [0052] 보다 구체적으로, 산화물에 Li_2O 가 도입됨에 따라, 유리 또는 결정화 유리 내에 리튬 이온 전도성이 증가하는 효과가 있을 수 있다. 또한, 산화물에 B_2O_3 가 도입됨에 따라, 유리 또는 결정화 유리 망목 구조에서 비가교 산소가 증가함으로써 리튬 이온의 이동도가 향상되는 효과가 있을 수 있다. 또한, 산화물에 SiO_2 가 도입됨에 따라, 유리 또는 결정화 유리 망목 구조가 안정화되어 유리 제조 과정에서 원치 않는 결정화를 억제하는 효과가 있을 수 있다. 또한, 산화물에 Li_2SO_4 가 도입됨에 따라, 유리 또는 결정화 유리 내에 리튬 이온의 함유량을 높임과 동시에 유리 전이 온도와 유리 용융 온도를 낮추는 효과가 있을 수 있다.
- [0053] 상기 산화물은 보다 구체적으로 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0054] [화학식 1]
- [0055] $a(\text{Li}_2\text{O})-b(\text{B}_2\text{O}_3)-c(\text{SiO}_2)-d(\text{Li}_2\text{SO}_4)$
- [0056] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.
- [0057] 상기 화학식 1에서, $1 \leq d \leq 40$, $3 \leq d \leq 27$ 또는 $23 \leq d \leq 27$ 일 수 있다. d 값이 너무 작으면 Li_2SO_4 의 함량이 너무 적어지는 바, 이온 전도도 향상 효과 및 산화물의 유리 전이 온도 및 용점 감소 효과가 미미할 수 있다. d 값이 너무 크면 Li_2SO_4 의 함량이 너무 많아져 산화물의 결정성이 지나치게 커져 이온 전도도가 오히려 감소될 수 있다.
- [0058] 상기 화학식 1에서, $30 \leq a \leq 50$, $37 \leq a \leq 48$ 또는 $37 \leq a \leq 40$ 일 수 있다. a 값이 너무 작으면 Li_2O 의 함량이 너무 적어지는 바, 캐리어의 농도가 감소하기 때문에 이온 전도도가 높은 유리전해질을 제조하기 어렵다. a 값이 너무 크면 Li_2O 의 함량이 너무 많아지는 바, 유리 제조 과정에서 원치 않는 결정화가 발생하기 쉽다는 문제점이 있다.
- [0059] 상기 화학식 1에서, $18 \leq b \leq 45$ 일 수 있다. b 값이 너무 작으면 B_2O_3 함량이 너무 적어지는 바, 유리 망목구조 내에 비가교 산소의 함량이 감소하여 리튬 이온의 이동도가 감소할 수 있어, 결과적으로 이온전도도가 감소하는 문제가 있을 수 있다. b 값이 너무 크면 B_2O_3 함량이 너무 많아지는 바, 유리 망목 구조의 안정성이 감소하는 문제가 있을 수 있다.
- [0060] 상기 화학식 1에서, $3 \leq c \leq 20$ 일 수 있다. c 값이 너무 작으면 SiO_2 함량이 너무 적어지는 바, 유리 망목 구조의 안정성이 감소하는 문제가 있을 수 있다. c 값이 너무 크면 SiO_2 함량이 너무 많아지는 바, 유리 망목 구조 내에 비가교 산소의 함량이 감소하기 때문에 리튬 이온의 이동도 감소의 문제가 있을 수 있다.
- [0061] 상기 산화물은 유리 전이 온도가 410°C 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 350 내지 410°C 일 수 있다. 산화물의 유리 전이 온도가 낮아짐으로써, 상기 산화물의 용점을 낮아지게 되고, 따라서 전해질의 소결 온도를 낮추는 이점이 있을 수 있다. 다만, 유리 전이 온도가 너무 낮으면 유리 제조 후 열처리 과정에서 과도한 결정화로 인하여 원치 않는 결정상들이 생성되기 쉽고, 결과적으로 이온 전도도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [0062] 상기 산화물은 용점이 765°C 이하일 수 있고, 보다 구체적으로는 680 내지 765°C 또는 710 내지 765°C 일 수 있다. 산화물의 용점이 낮아짐으로써, 저온에서 유리를 제조함으로써 제조 비용과 환경에 대한 부담을 저감하는 이점이 있을 수 있다. 다만, 용점이 너무 낮으면 유리 제조 후 결정화 과정에서 과도한 결정화로 인하여 이온 전도도가 감소하는 문제가 있을 수 있다.

- [0063] 상기 산화물은 비정질 유리 또는 결정화 유리일 수 있다. 본 명세서에서, “비정질 유리”란 X선 회절 분석시 결정을 나타내는 회절 피크가 보이지 않는, 즉 결정질 상이 없으면서, 투명도가 높은 물질을 의미한다. 또한, “결정화 유리”란 비정질 유리를 가열 처리하여 결정상을 석출시킴으로써 비정질 상과 하나 이상의 결정질 상을 포함하는 물질로서(즉, 부분적 결정화), 비정질 및 결정질의 특성을 모두 가지고 있다. 특히, 산화물이 결정화 유리일 때, 이온 전도도가 보다 향상될 수 있고, 강도, 고온 안정성, 화학적 내구성이 향상될 수 있으며, 열팽창률은 억제될 수 있다. 결정화 유리의 산화물은 후술하는 바와 같이 비정질 유리의 산화물을 제조한 이후, 추가 열처리를 수행함으로써 획득될 수 있다.
- [0064] 상기 산화물의 이온 전도도는 0.35×10^{-6} S/cm 이상일 수 있다. 이는, 상기 제1 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질층을 사이에 두고, 그 양면에 InGa paste, Ag paste 등을 도포하거나; Au, Pt, Ag 등을 sputter하여 금속 전극을 형성하여 전고체 전지 샘플을 제작한 뒤, jig에 장착해 100mV 기준 주파수 10^{-6} Hz 범위 내에서 EIS 전압을 측정할 수 있다.
- [0066] **고체 전해질 제조방법**
- [0067] 본 발명의 다른 일 구현예는, Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 , 및 Li_2SO_4 를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 형성하는 단계; 및 상기 용융물을 급랭시켜 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 를 포함하는 조성을 갖는 유리질의 산화물을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 Li_2SO_4 의 함량은 상기 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 및 Li_2SO_4 전체 몰 수 기준 1 내지 40 mol%인 고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0068] 이때, 상기 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0069] [화학식 1]
- [0070] $a(\text{Li}_2\text{O})-b(\text{B}_2\text{O}_3)-c(\text{SiO}_2)-d(\text{Li}_2\text{SO}_4)$
- [0071] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.
- [0072] 이하, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 고체 전해질의 제조방법을 각 단계별로 설명한다.
- [0074] 먼저, Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 , 및 Li_2SO_4 를 혼합하여 혼합물을 형성한다.
- [0075] 이때, 상기 Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 , 및 Li_2SO_4 의 배합비는 하기 화학식 1의 조성에 맞도록 배합할 수 있다. 이때, Li_2CO_3 는 Li_2O 의 전구체이다.
- [0076] [화학식 1]
- [0077] $a(\text{Li}_2\text{O})-b(\text{B}_2\text{O}_3)-c(\text{SiO}_2)-d(\text{Li}_2\text{SO}_4)$
- [0078] 상기 화학식 1에서, a 내지 d는 몰분율을 나타내는 실수로서, $30 \leq a \leq 50$ 이고, $18 \leq b \leq 45$ 이고, $3 \leq c \leq 20$ 이고, $1 \leq d \leq 40$ 이다.
- [0079] 상기 화학식 1에서, a 내지 d의 수치 범위에 따른 기술적 의미는 전술한 바와 같으므로, 생략한다.
- [0080] 상기 혼합 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에서 일반적으로 사용하는 혼합 공정 방식으로 수행할 수 있다.
- [0082] 다음으로, 상기 혼합물을 용융시켜 용융물을 형성한다.
- [0083] 이때, 상기 용융시 온도는 900 내지 1050℃일 수 있고, 보다 구체적으로는 940 내지 1030℃일 수 있다. 이와 같이 비교적 저온에서 용융이 진행됨에 따라, 용융 및 급랭 공정이 신속하게 진행될 수 있어 고체 전해질의 이온 전도도가 향상될 수 있다. 보다 구체적으로, 용융시 온도가 너무 낮으면 원료 물질들의 용융이 제대로 일어나지

않아 비정질 유리 고체 전해질을 용이하게 형성할 수 없고, 용체(melt)의 점도가 과도하게 높아 유리를 성형하기 어렵다. 용융시 온도가 너무 높으면 공정비용이 상승할 수 있고, 리튬(Li)과 붕소(B)가 고온에서 증발하기 때문에 목적으로 하는 유리 또는 결정화유리의 조성 제어가 곤란해질 수 있다.

[0085] 다음으로, 상기 용융물을 급랭시켜 산화물을 형성한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 비정질 유리상의 산화물을 형성할 수 있다.

[0086] 이때, 상기 급랭시 온도는 0 내지 300℃일 수 있고, 보다 구체적으로는 130 내지 270℃ 또는 150 내지 250℃일 수 있다. 급랭시 온도가 너무 낮으면 열충격으로 인하여 유리 전해질 ingot이 파손되는 문제가 있을 수 있거나, ingot 표면에 수분 응결로 인한 부효과가 발생할 가능성이 있다. 급랭시 온도가 너무 높으면 충분한 온도 차이가 발생하지 않기 때문에 투명한 유리 ingot을 제조하기 어렵다는 문제가 있을 수 있다. 효과적으로 급랭온도를 낮추기 위해서는 열충격에 강한 금속재질의 트윈롤러 쿨링장비를 사용할 수 있다.

[0088] 필요에 따라 선택적으로, 상기 산화물을 형성하는 단계 이후, 100 내지 200℃의 온도에서 어닐링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0089] 상기 어닐링 공정을 통해, 급랭 공정으로 인해 비정질 유리 산화물 표면에 형성된 응력을 제거할 수 있다.

[0090] 한편, 상기 어닐링은 예를 들어 약 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.

[0092] 필요에 따라 선택적으로, 상기 산화물을 형성하는 단계 이후, 열처리하여 결정화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0093] 상기 열처리를 통해, 비정질 유리상의 산화물에 일부 결정질 상을 석출시켜 결정질 유리를 수득할 수 있다. 이에 따라, 산화물의 이온 전도도가 보다 향상될 수 있고, 강도, 고온 안정성, 화학적 내구성이 향상될 수 있으며, 열팽창률은 억제될 수 있다.

[0094] 상기 열처리는 200 내지 400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 너무 낮으면, 결정화가 충분히 일어나지 않아 이온 전도도 향상 효과가 미미할 수 있다. 열처리 온도가 너무 높으면, 고체 전해질 내 과도한 결정질 상의 성장으로 인하여 오히려 이온 전도도가 감소할 수 있다.

[0096] 전고체 전지

[0097] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 양극층; 음극층; 및 상기 양극층 및 상기 음극층 사이에 위치하는 고체 전해질층을 포함하고, 상기 고체 전해질층은 전술한 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0098] 상기 양극층은 보다 구체적으로, 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 배치되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0099] 상기 양극 활물질층은 예를 들어, 양극 활물질 및 고체 전해질을 포함할 수 있다. 양극 활물질층에 포함되는 고체 전해질은 고체 전해질 시트에 포함되는 고체 전해질과 동일하거나 다를 수 있다.

[0100] 양극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입(insertion) 및 탈리(de-insertion)할 수 있는 물질이다. 양극활물질은 예를 들어 리튬코발트산화물(LCO), 리튬니켈산화물(Lithium nickel oxide), 리튬니켈코발트산화물(lithium nickel cobalt oxide), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬망간산화물(lithium manganate), 리튬인산철산화물(lithium iron phosphate) 등의 리튬 전이금속 산화물, 황화 니켈, 황화 구리, 황화 리튬, 산화철, 또는 산화 바나듐(vanadium oxide) 등이나 만드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 양극활물질로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 양극활물질은 각각 단독이거나, 또한 2종 이상의 혼합물이다.

[0101] 상기 리튬 전이금속 산화물은 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서,

$0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물이다. 이러한 화합물에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다. 이러한 화합물 표면에 코팅층이 부가된 화합물의 사용도 가능하며, 상술한 화합물과 코팅층이 부가된 화합물의 혼합물의 사용도 가능하다. 이러한 화합물의 표면에 부가되는 코팅층은 예를 들어 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함한다. 이러한 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질이다. 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물이다. 코팅층 형성 방법은 양극활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 선택된다. 코팅 방법은 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등이다. 구체적인 코팅 방법은 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0102] 양극 활물질층은 예를 들어 고체 전해질을 포함할 수 있다. 양극층이 포함하는 고체 전해질은 고체 전해질층이 포함하는 고체 전해질과 동일하거나 다를 수 있다.
- [0103] 양극 활물질층은 예를 들어, 바인더를 포함할 수 있다. 바인더는 예를 들어 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(polyethylene) 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0104] 양극 활물질층은 예를 들어, 도전재를 포함할 수 있다. 도전재는 예를 들어 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 켄젠(Ketjen) 블랙, 탄소 섬유, 금속 분말 등이나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 도전재로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0105] 양극 활물질층은 예를 들어, 상술한 양극 활물질, 고체 전해질, 바인더, 도전재 외에 필러(filler), 코팅제, 분산제, 이온 전도성 보조제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0106] 양극 활물질층이 포함할 수 있는 필러, 코팅제, 분산제, 이온 전도성 보조제 등으로는 일반적으로 전고체 이차 전지의 전극에 사용되는 공지의 재료를 사용할 수 있다.
- [0107] 양극 집전체는 예를 들어 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인레스 스틸, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금으로 이루어진 판상체(plate) 또는 호일(foil) 등을 사용할 수 있다. 양극 집전체의 두께는 예를 들어 1um 내지 100um, 1 um 내지 50um, 5 um 내지 25 um, 또는 10 um 내지 20um 일 수 있다.
- [0109] 상기 음극층은 보다 구체적으로, 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 배치되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

- [0110] 상기 음극 활물질층은 예를 들어 음극 활물질 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0111] 상기 음극 활물질은 예를 들어 탄소계 음극 활물질, 금속/준금속 음극 활물질 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소(amorphous carbon)일 수 있다. 상기 비정질 탄소는 예를 들어 카본 블랙(carbon black)(CB), 아세틸렌 블랙(acetylene black)(AB), 퍼니스 블랙(furnace black)(FB), 켓젠 블랙(ketjen black)(KB), 그래핀(graphene) 등이나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 비정질 탄소로 분류되는 것이라면 모두 가능하다. 비정질 탄소는 결정성을 가지지 않거나 결정성이 매우 낮은 탄소로서 결정성 탄소 또는 흑연계 탄소와 구분된다.
- [0113] 금속/준금속 음극 활물질은 리튬(Li), 금(Au), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 실리콘(Si), 은(Ag), 알루미늄(Al), 비스무스(Bi), 주석(Sn) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 리튬과 합금 또는 화합물을 형성하는 금속 음극 활물질 또는 준금속 음극 활물질로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0114] 음극 활물질층이 포함하는 바인더는 예를 들어 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌(polyethylene), 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 등이나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 바인더는 단독 또는 복수의 서로 다른 바인더로 구성될 수 있다.
- [0115] 음극 활물질층이 바인더를 포함함으로써 음극 활물질층이 음극 집전체 상에 안정화된다. 또한, 충방전 과정에서 음극 활물질층의 부피 변화 및/또는 상대적인 위치 변경에 불구하고 음극 활물질층의 균열이 억제된다.
- [0116] 음극 활물질층은 종래의 전고체 전지에 사용되는 첨가제, 예를 들어 필러, 코팅제, 분산제, 이온 전도성 보조제 등을 더 포함할 수 있다.
- [0117] 음극 활물질층은 예를 들어 고체 전해질을 더 포함할 수 있다. 이때, 음극층이 포함하는 고체 전해질은 고체 전해질층이 포함하는 고체 전해질과 동일하거나 다를 수 있다.
- [0118] 전고체 전지는 충전에 의해 음극 집전체와 음극 활물질층 사이에 배치되는 제2 음극 활물질층을 더 포함할 수 있다. 상기 제2 음극 활물질층은 충전 과정에서 음극 집전체 및 음극 집전체 사이에 석출되는 것이거나, 전극 조립시 음극 활물질층 상에 더 배치되는 것일 수 있다. 이러한 제2 음극 활물질층은 리튬 또는 리튬 합금을 포함하는 금속층일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, Li-Al 합금, Li-Sn 합금, Li-In 합금, Li-Ag 합금, Li-Au 합금, Li-Zn 합금, Li-Ge 합금, Li-Si 합금 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 리튬 합금으로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 제2 음극 활물질층은 이러한 합금 중 하나 및/또는 리튬으로 이루어질 수 있거나, 여러 종류의 합금 및/또는 리튬으로 이루어질 수 있다.
- [0119] 음극 집전체는 예를 들어 리튬과 반응하지 않는, 즉, 합금 및 화합물을 모두 형성하지 않는 재료로 구성될 수 있다. 음극 집전체는 예를 들어 구리(Cu), 스테인리스 스틸, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co) 및 니켈(Ni) 등을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 전극 집전체로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 음극 집전체는 상술한 금속 중 1종으로 구성되거나, 2종 이상의 금속의 합금 또는 피복 재료로 구성될 수 있다. 음극 집전체는, 예를 들어, 판상 또는 박상(foil) 형태일 수 있다.
- [0121] 이하, 실시예를 통해서 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0123] **실시예 1**
- [0124] (원재료 준비) 유리 고체 전해질을 제조하기 위하여, Li_2CO_3 , B_2O_3 , SiO_2 , Li_2SO_4 분말을 원재료로 준비하였다.
- [0125] (혼합) 이후, $47.5(\text{Li}_2\text{O})-33.25(\text{B}_2\text{O}_3)-14.25(\text{SiO}_2)-5(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합하여 혼합물을 형성하였다.

- [0126] (용융) 이후, 상기 혼합물을 백금 도가니에 장입한 후, 1000℃의 온도로 가열하여 용융하여 용융물을 형성하였다.
- [0127] (급랭) 이후, 상기 용융물을 200℃로 가열된 흑연 몰드에서 급랭 및 성형하여 비정질 유리상의 고체 전해질을 제조하였다.
- [0128] (어닐링) 이후, 급랭으로 인해 유리 표면에 형성된 응력을 제거하기 위해 150℃에서 3시간 동안 어닐링 하였다.
- [0129]
- [0130] **실시예 2**
- [0131] 어닐링 단계 이후 400℃의 온도로 열처리하여 결정화시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0133] **실시예 3**
- [0134] 혼합 단계에서, 45(Li₂O)-31.5(B₂O₃)-13.5(SiO₂)-10(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0136] **실시예 4**
- [0137] 혼합 단계에서, 45(Li₂O)-36(B₂O₃)-9(SiO₂)-10(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0139] **실시예 5**
- [0140] 혼합 단계에서, 42.5(Li₂O)-29.75(B₂O₃)-12.75(SiO₂)-15(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0142] **실시예 6**
- [0143] 혼합 단계에서, 42.5(Li₂O)-34(B₂O₃)-8.5(SiO₂)-15(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0145] **실시예 7**
- [0146] 혼합 단계에서, 37.5(Li₂O)-22.5(B₂O₃)-15(SiO₂)-25(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.
- [0148] **실시예 8**
- [0149] 혼합 단계에서, 37.5(Li₂O)-26.25(B₂O₃)-11.25(SiO₂)-25(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합하고, 어닐링 단계 이후 300℃의 온도로 열처리하여 결정화시킨 것을 제외하고, 실시예 1
- [0151] **실시예 9**
- [0152] 혼합 단계에서, 37.5(Li₂O)-26.25(B₂O₃)-11.25(SiO₂)-25(Li₂SO₄) [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합하고, 어닐링 단계 이후 300℃의 온도로 열처리하여 결정화시킨 것을 제외하고, 실시예 1

과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0154] 실시예 10

[0155] 혼합 단계에서, $37.5(\text{Li}_2\text{O})-30(\text{B}_2\text{O}_3)-7.5(\text{SiO}_2)-25(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0157] 실시예 11

[0158] 혼합 단계에서, $37.5(\text{Li}_2\text{O})-30(\text{B}_2\text{O}_3)-7.5(\text{SiO}_2)-25(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합하고, 어닐링 단계 이후 300°C 의 온도로 열처리하여 결정화시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0160] 실시예 12

[0161] 혼합 단계에서, $37.5(\text{Li}_2\text{O})-33.75(\text{B}_2\text{O}_3)-3.75(\text{SiO}_2)-25(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0163] 실시예 13

[0164] 혼합 단계에서, $37.5(\text{Li}_2\text{O})-33.75(\text{B}_2\text{O}_3)-3.75(\text{SiO}_2)-25(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합하고, 어닐링 단계 이후 200°C 의 온도로 열처리하여 결정화시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0166] 비교예 1

[0167] 혼합 단계에서, $50(\text{Li}_2\text{O})-30(\text{B}_2\text{O}_3)-20(\text{SiO}_2)-0(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0169] 비교예 2

[0170] 혼합 단계에서, $50(\text{Li}_2\text{O})-35(\text{B}_2\text{O}_3)-15(\text{SiO}_2)-0(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0172] 비교예 3

[0173] 혼합 단계에서, $50(\text{Li}_2\text{O})-40(\text{B}_2\text{O}_3)-10(\text{SiO}_2)-0(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0175] 비교예 4

[0176] 혼합 단계에서, $35(\text{Li}_2\text{O})-24.5(\text{B}_2\text{O}_3)-10.5(\text{SiO}_2)-30(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 몰비에 따라 원재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0178] 비교예 5

[0179] 혼합 단계에서, $30(\text{Li}_2\text{O})-21(\text{B}_2\text{O}_3)-9(\text{SiO}_2)-40(\text{Li}_2\text{SO}_4)$ [mol%]를 목표 조성으로 하여, 화학양론적 물비에 따라 원 재료를 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하여 고체 전해질을 제조하였다.

[0181] 아래 표 1은 상기 실시예 및 비교예의 조성 및 공정 조건, 후술하는 실험예 1 내지 3의 평가 결과를 정리한 표이다.

표 1

	Li_2O (mol%)	B_2O_3 (mol%)	SiO_2 (mol%)	Li_2SO_4 (mol%)	결정화 열처리	이온 전도도 (S/cm)	유리 전이 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	융점 ($^{\circ}\text{C}$)	결정 종 류
비교예 1	50	30	20	0	X	0.23	423	781	비정질 유리
비교예 2	50	35	15	0	X	0.22	419	775	비정질 유리
비교예 3	50	40	10	0	X	0.18	415	771	비정질 유리
실시예 1	47.5	33.25	14.25	5	X	0.37	405	761	비정질 유리
실시예 2	47.5	33.25	14.25	5	0(400°C)	0.44	405	761	결정화 유리
실시예 3	45	31.5	13.5	10	X	0.55	393	745	비정질 유리
실시예 4	45	36	9	10	X	0.58	390	743	비정질 유리
실시예 5	42.5	29.75	12.75	15	X	0.66	381	735	비정질 유리
실시예 6	42.5	34	8.5	15	X	0.76	378	733	비정질 유리
실시예 7	37.5	22.5	15	25	X	1.8	365	722	비정질 유리
실시예 8	37.5	26.25	11.25	25	X	1.1	360	720	비정질 유리
실시예 9	37.5	26.25	11.25	25	0(300°C)	2.2	360	720	결정화 유리
실시예 10	37.5	30	7.5	25	X	1.3	358	718	비정질 유리
실시예 11	37.5	30	7.5	25	0(300°C)	1.8	358	718	결정화 유리
실시예 12	37.5	33.75	3.75	25	X	1.5	353	715	비정질 유리
실시예 13	37.5	33.75	3.75	25	0(200°C)	1.9	353	715	결정화 유리
비교예 4	35	24.5	10.5	30	X	0.1	-	701	결정질
비교예 5	30	21	9	40	X	0.11	-	681	결정질

[0184] 실험예 1: 고체 전해질 이미지 평가

[0185] 실시예 3, 실시예 5, 실시예 8, 실시예 14, 실시예 15 및 비교예 2의 고체 전해질 모습을 관찰하였고, 그 이미지를 순서대로 도 1 내지 도 6에 나타내었다.

[0186] 도 1 내지 도 6을 참조하면, 실시예 3, 실시예 5, 실시예 8 및 비교예 2의 고체 전해질은 육안상 투명한 유리의 모습인 것을 확인할 수 있었다.

[0187] 반면, 실시예 14 및 실시예 15의 고체 전해질은 결정화가 진행되어 불투명한 세라믹의 모습인 것을 확인할 수

있었다.

[0189] **실험예 2: 고체 전해질 전기화학 성능 및 물성 평가**

[0190] **(1) 이온 전도도 평가**

[0191] 실시예 및 비교예의 고체 전해질에 대해, 하기 방법에 따라 전고체 전지 샘플을 제작하고, 이온 전도도를 측정하였다.

[0192] 우선, 유리 또는 결정화유리 ingot으로부터 직경 15mm, 두께 0.5mm의 디스크 타입의 샘플을 취한 뒤, #1,000 SiC 연마지를 이용하여 표면을 연마하여 고체 전해질 샘플을 얻는다.

[0193] 상기 고체 전해질 샘플의 양면에 백금 전극을 스퍼터 방식으로 형성하여 전고체 전지 샘플로 수득한다.

[0194] 이러한 전고체 전지 샘플은 +, - 극 방향은 무관하며 jig에 장착해 전기화학임피던스분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 측정한다. EIS 전압은 100mV 기준 주파수 1Hz에서 1MHz 범위 내에서 측정한다. 실시예 및 비교예의 각 고체 전해질에 대한 저항 값을 측정하고, 고체 전해질 샘플의 전극면적과 두께로부터 이온 전도도를 환산한 값을 표 1에 나타내었다.

[0195] **(2) 유리 전이 온도 평가**

[0196] 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 실시예 및 비교예의 유리 전이 온도를 평가하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

[0197] **(3) 융점 평가**

[0198] 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 실시예 및 비교예의 융점을 평가하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

[0200] 표 1을 참조하면, 산화물 내 Li_2O , B_2O_3 , SiO_2 , Li_2SO_4 의 조성비가 적절히 조절되고, 비정질 유리상이거나 결정화 유리상인 실시예 1 내지 13의 경우 전반적으로 이온 전도도가 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비정질 유리상이나, Li_2SO_4 가 포함되지 않은 비교예 1 내지 3의 경우, 이온 전도도가 실시예에 비해 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 결정상인 실시예 14 및 15의 경우, 이온 전도도가 열화되는 것을 확인할 수 있었다.

[0201] 또한, 유리 전이 온도의 경우 실시예가 비교예에 비해 전반적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 전고체 전지 제조시 저온에서 소결이 가능하여 전고체 전지의 전기 화학 특성 향상 효과가 예견되었다.

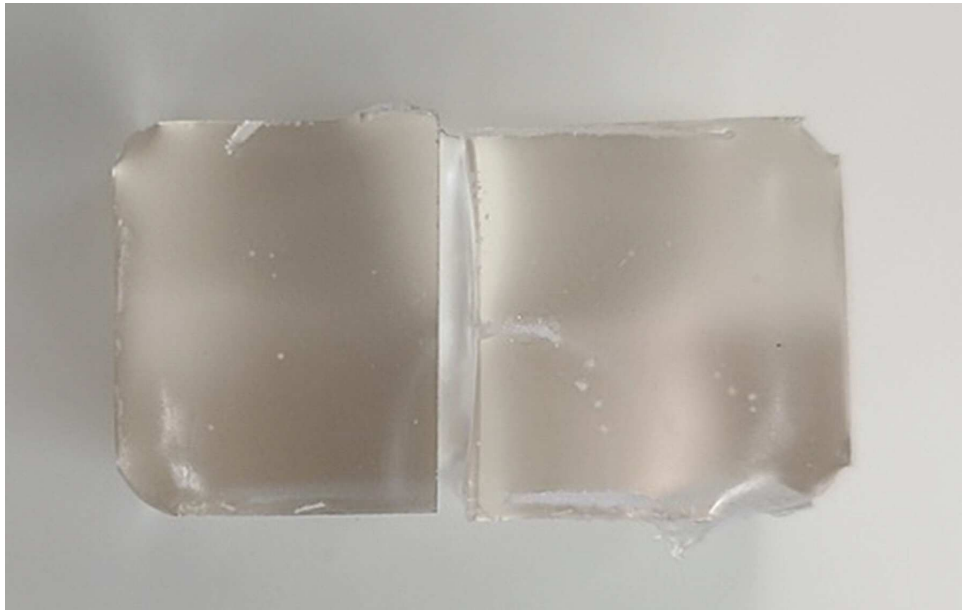
[0202] 또한, 융점의 경우 실시예가 비교예에 비해 전반적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 유리 제조 공정 온도를 낮출 수 있다는 효과가 예견되었다.

[0204] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허 청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

[0205] 따라서, 본 발명의 실질적인 권리범위는 첨부된 특허 청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

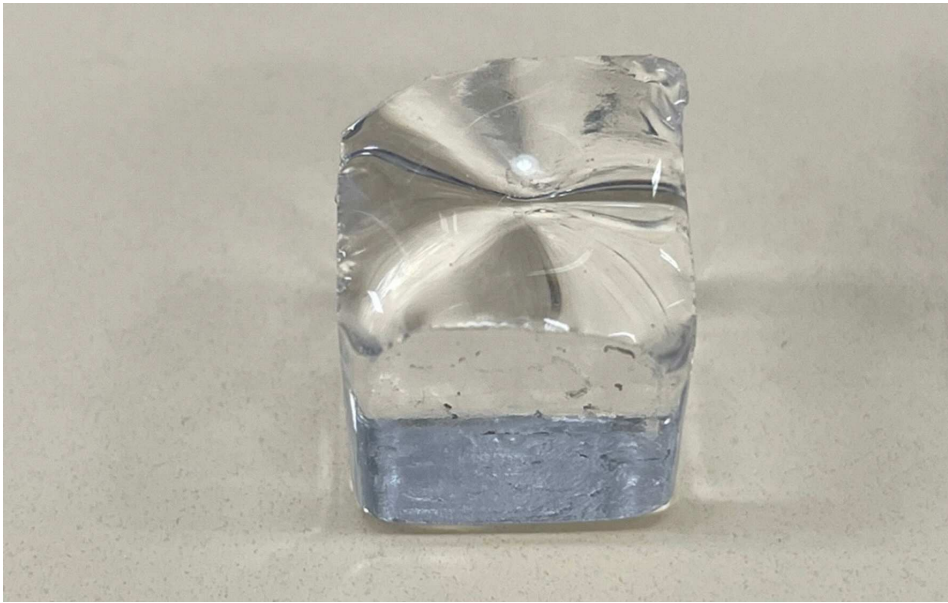
도면1



도면2



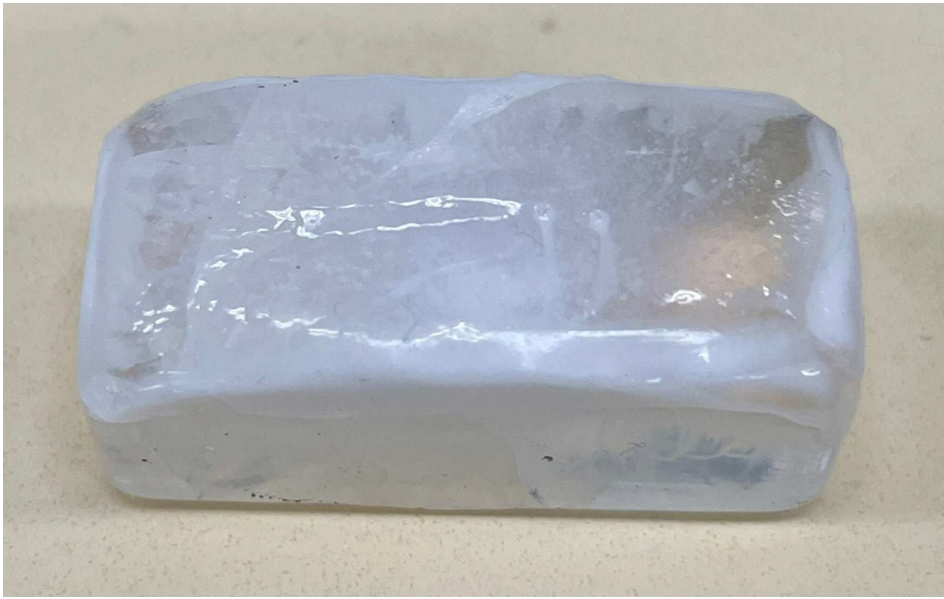
도면3



도면4



도면5



도면6

