(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0107926
(43) 공개일자 2021년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *C03C 3/145* (2006.01)
C03C 3/19 (2006.01) *C03C 3/21* (2006.01)
C03C 4/14 (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)
H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C03C 3/145 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0021917
(22) 출원일자 2020년02월22일
심사청구일자 2020년02월22일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안퀜타빌 103동 601호
최병현
서울특별시양천구목동서로2길 22 (목동, 한신청구아파트) 111동 1205호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이익배

전체 청구항 수 : 총 5 항

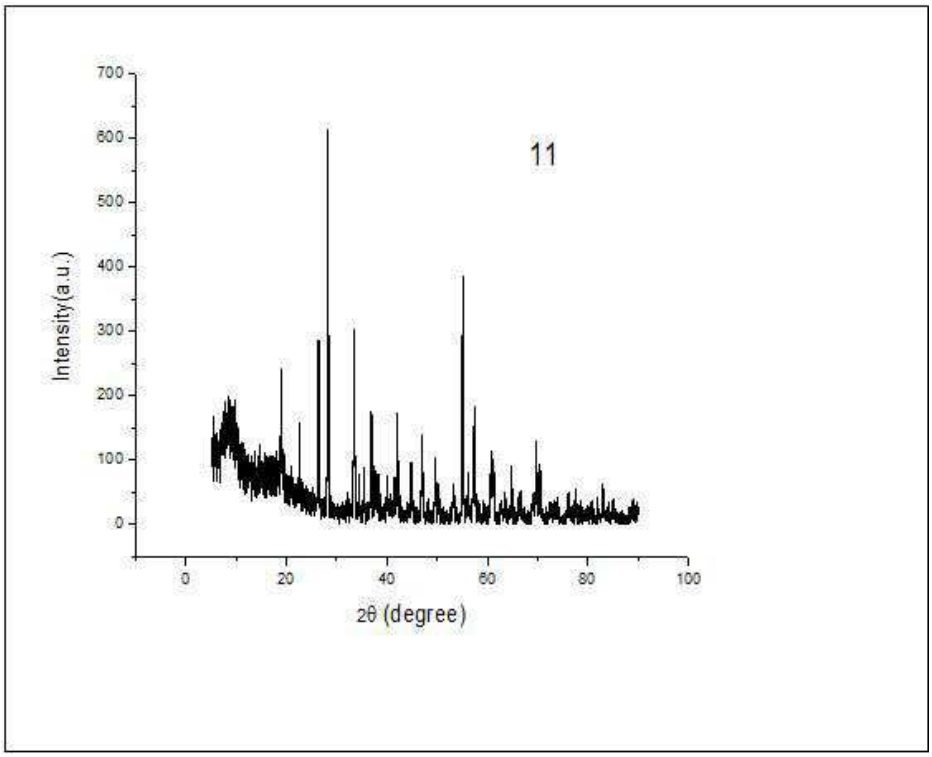
(54) 발명의 명칭 **전해질-전극 저온 동시소결용 유리전해질 및 이를 이용한 전고체 전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차 전고체 전지용 전해질로서 전극과 전해질을 일체화 적층 후 저온에서 동시 소성이 가능한 유리전해질을 제안한다. 구체적으로, $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ 또는 $Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$에 중간산화물 Ti 대신 Fe를, 망목산화물 PO_4 대신 BO_3를 치환하거나 이온전도체인 $Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(A=Sn,Ti)(PO_4)_{1..5}BO_3$에 중간 또는 수

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도11b



식산화물과 망목산화물을 첨가한 후, 슈크로스를 조성에 혼합하여 환원분위기로 용융함으로써, 기존보다 200~300℃ 낮은 온도에서 $\times 10^{-4}$ ~$\times 10^{-5}$ S/cm의 고이온전도도를 갖는 유리전해질로서 리튬 이온전도 특성이 우수한 새로운 유리전해질을 제공한다. 이 유리전해질을 13 ~ 33wt%의 범위로 전해질과 전극에 혼합하여 복합전해질과 복합전극을 제조하고, 복합전해질과 복합전극을 적층하여 일체화시킨 셀을 750~825℃의 저온에서 동시에 소성하여 전고체 전지를 제조할 수 있다. 본 발명에 따르면, 전극과 전해질의 계면반응 없이 전고체 전지를 저온에서 적층 일체화할 수 있고, 새로운 소결조제 겸 유리전해질을 간단하고 저가로 제조할 수 있으며, 전고체 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
C03C 3/19 (2013.01)
C03C 3/21 (2013.01)
C03C 4/14 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/0433 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자
이은정
인천광역시 연수구 원인재로 56 (동춘동, 현대아파트) 109동 503호
정재훈
인천광역시 인하로 47번길 130 (용현동, 홍우캠퍼빌)

전형탁
경기 안산시 상록구 감골2로 12 (사동, 상록수현대2차아파트) 406동1002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415165206
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 ESS용 차세대이차전지(Li-공기/S/전고체등)에 적용 가능한 고체전해질 개발(3차년도)
기 여 율 7/10
과제수행기관명 인하대학교산학협력단
연구기간 2019.05.01 ~ 2020.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711085395
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 핵심연구
연구과제명 전산모사를 통한 고 리튬이온전도성 비정질/결정질 복합산화물 고체전해질 설계 및 전극/전해질 일체형 셀 제조
기 여 율 3/10
과제수행기관명 인하대학교
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$, (여기서, M은 금속 원소, A는 Sn 또는 Ti, 0 < x < 1.5),

$Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ (여기서, 0 < x < 0.3, 0 < y < 3), 또는

$Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ (여기서, 0 < x < 1) 에서 선택되는 어느 하나의 유리계 산화물로서 수식산화물 또는 중간산화물로 SnO, TiO_2, Al_2O_5, Fe_2O_3를, 망목산화물로 P_2O_5나 B_2O_3를 치환 첨가한 것을 특징으로 하는

전고체 전지용 전해질-전극 저온 동시소결용 유리전해질.

청구항 2

$Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$, (여기서, M은 금속 원소, A는 Sn 또는 Ti, 0 < x < 1.5),

$Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ (여기서, 0 < x < 0.3, 0 < y < 3), 또는

$Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ (여기서, 0 < x < 1) 에서 선택되는 어느 하나의 유리계 산화물 원료 물질을 준비하고,

상기 원료 물질의 총 배합량의 5~20wt% 범위로 슈크로스를 혼합하고,

Li 원료 물질은 Li 양에 대해 5 ~10wt% 초과하도록 첨가하고,

혼합된 원료들을 대기분위기에서 900 ~ 1350℃범위로 용융하고,

얻어진 용융물을 분쇄하는 단계를 포함하는

전고체 전지용 전해질-전극 저온 동시소결용 유리전해질 제조방법.

청구항 3

제2항에 따라 제조된 유리전해질과 결정전해질 혼합하여 제조되며,

중량 기준으로 17~33퍼센트의 유리전해질과 67~83퍼센트 결정전해질을 배합하여 구성되고, 이온전도도가 $\times 10^{-4}$ ~$\times 10^{-5}$ S/cm인 것을 특징으로 하는

복합전해질.

청구항 4

제2항에 따라 제조된 유리전해질을 이용한 복합양극으로서,

양극활물질, 결정전해질과 유리전해질, 전도체를 포함하며, 중량비로 양극활물질:결정전해질:유리전해질:전도체의 비율이 50~52 : 22.0~35.5 : 8~20 : 4.5~9 인 것을 특징으로 하는 복합양극.

청구항 5

제2항에 따라 제조된 유리전해질과 결정전해질 혼합하여 제조한 복합전해질과,

제2항에 따라 제조된 유리전해질을 이용한 복합양극으로서 양극활물질, 결정전해질과 유리전해질, 전도체를 포함하는 복합양극을 펠렛형 또는 쉬트형으로 적층하여 일체화시킨 전지 셀을 제조하고,

상기 전지 셀을 750~825℃에서 2~48시간 대기분위기로 소결하여 얻어진 것을 특징으로 하는

전고체 전지

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 전해질에 관한 것으로서, 상세하게는 전극과 전해질을 일체화 적층 후 저온에서 동시 소성이 가능한 유리전해질 및 이 유리전해질을 이용한 복합전해질, 복합전극 및 복합 전지셀을 제안한다.

배 경 기 술

[0003] 최근 리튬 이차전지는 사용 용도가 다양해지고 수요도 증가하고 있다. 특히 HEV, FHEV, EV 등의 전기자동차 전지로 적용되고 있을 뿐만 아니라 에너지저장시스템의 동력원으로도 사용되기 시작하여 고용량화, 경량화, 고에너지화, 저가격화, 고출력화, 대면적화되어가고 있다. 더욱이 전기자동차와 고용량 동력원에 적용되면서 고안전화와 고성능화가 추구되고 있다.

[0004] 기존의 리튬 이차전지에 사용되는 액체전해질은 덴드라이트(Dendrite) 형성, 가연성(Flammability), 누설(Leakage) 등의 문제로 발화 위험성이 있기 때문에 안전성과 성능을 향상하고자 리튬 이차전지에서의 액체전해질을 불연성의 무기 고체전해질로 전환하는 연구가 집중되고 있다. 이러한 무기 고체전해질을 전고체 전지에 사용하면 화재의 위험성이 없고 제조 공정을 단순화할 수 있다. 고체전해질로는 산화물계와 황화물계가 있는데, 산화물계는 리튬과의 접촉 및 대기 중에서 안정하다는 큰 장점이 있으나, 이온전도성이 황화물계보다 낮고, 높은 계면저항 등의 문제가 있다. 황화물계의 경우 이온전도성은 높지만, 양극활물질 또는 음극활물질과 계면반응에 의해 저항성분이 생성되고 수분에 취약하며, 유독가스인 황화수소 가스가 발생하는 문제가 있어 장기간 연구에도 문제를 완전하게 해결하지 못하고 있다.

[0005] 최근, 페로브스카이트(Perovskite)형 이나 가넷(Garnet)형 산화물계 전해질을 고온에서 소결하면 이온전도도가 $\times 10^{-3}$ ~ $\times 10^{-4}$ S/cm 으로 높아 황화물계의 단점을 보완할 수 있다고 보고되고 있다. 이러한 산화물계 전해질 중에 산화(대기)분위기에서 다량으로 합성 가능한 전해질로 $Li_7La_2Zr_2O_{13}$(이하, LLZO)가 있다. LLZO 고체전해질은 900℃ 이상에서 장기간 합성하면 입방정(cubic) LLZO가 합성되지만 치밀화 되기 위해서는 1200~1250℃에서 소결하여야 안정한 입방정 구조를 갖고, 이온전도성도 높게 된다. 그러나 고온 소결에서 Li의 휘발이 일어나고, 소결범위가 좁아 소결이 까다롭다. 한편, 전고체 전지에서 양극으로 주로 사용되는 소재로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $Li[Ni_{0.5\sim0.8}Co_{0.25\sim0.1}Mn_{0.25\sim0.1}]O_2$(이하NCM)등이 최근 널리 사용되고 있다. 이 양극 소재는 850~1000℃에서 합성이 이루어지고 그 이상의 온도에서는 제2상이 생성 되면서 Li이 휘발된다.

[0006] LLZO와 양극을 일체화 적층시켜, 동시 소결하기 위해서는 양극의 합성온도 이하인 850℃ 이하에서 소결해야 전해질과 양극의 반응을 제어할 수 있다. 전해질의 소결온도를 1200~1250℃에서 850℃ 이하로 낮추려면 저온 소결형 소결조제가 필요하고, 양극의 경우에도 소결온도가 합성온도보다 200~300℃ 정도 높기 때문에 850℃ 이하에서 소결하기 위해서는 소결조제가 필요하다.

[0007] 특허공개공보 10-2019-0078804호에 따르면 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(garnet형) 고체전해질에 Li_3BO_3(이하LBO)계 유리프릿을 0.1~25%(중량)혼합하여 성형 후 900~1200℃(바람직하게는 1000~1150℃)에서 소결하였다. 첨가 LBO함량이 중량으로 12~16% 일 때 이온전도도가 $1.18\sim1.28\times10^{-4}$ S/cm 이고, 4~8퍼센트일 때는 $1.12\sim1.54\times10^{-5}$ S/cm이었다. 이때 LBO분말은 킬레이트제(시트르산$C_6H_8O_7$,90~250℃에서 합성, 아미노카르복실산, 폴리인산, 에틸렌디아민$C_2H_4(NH_2)_2$)등)와 용매 에틸렌글리콜, H_2O 및 디메틸에테르로 구성된 혼합물에 리튬 소스와 붕소 소스 물질을 용해한 후, 에스테르화 반응을 행하였다. 이 분말을 600~800℃ 산화분위기에서 하소하여 LBO 유리 프릿을 제조하였다. 이

기술에서는 소결조제로 LBO를 사용하였으나 소결온도가 1000~1150℃로 너무 높은 문제가 있다.

[0008] 등록특허10-0883044호에서는 활물질에 결정성의 제1물질(제1인산화합물)을 포함시키고 고체전해질은 리튬이온전도성을 갖는 결정성의 제2물질(제2인산화합물 : 제2,3인산화합물-$Li_{1+x}M^{III}_{x}Ti^{IV}_{2-x}(PO_4)_3$ (M^{III}은 Al,Y,Ga,In,La, $0 \leq x \leq 0.6$))을 포함하여 활물질층과 고체전해질층으로 이루어지는 적층체를 제조하였다. 활물질층이나 고체전해질층 중 어느 하나에 비정질산화물(연화점이 700~950℃인 것)을 중량퍼센트로 0.1~10% 포함시켜 700~1000℃ 이하에서 적층체를 제조하였다. 또한 양극이나 음극, 전해질중 어느 한 곳에 $Li_4P_2O_7$ 첨가하여 수증기와 분위기 가스 하에서 소결하였다. 이 기술에서 사용한 비정질산화물은 62~72wt.%SiO_2-1~15wt.%Al_2O_3-14~20Na_2O-0~3wt%MgO-0~10wt%CaO-0~15wt%BaO 의 조성으로 연화온도가 높아 소결 온도가 높을 뿐만 아니라 이온전도도도 낮은 단점이 있다.

[0009] Solid State Ionics 118(1999)853 에서는 전고체전지를 제조할 때 전해질과 활물질에 $0.44LiBO_2$-0.56LiF를 소결 조제로서 15wt% 첨가하여, 750℃에서 소결하여 제조하였다. 이 경우 충분히 소결되지 않아 전해질과 활물질 간의 계면 접합이 불충분함으로써 내부저항이 매우 커서 충방전 전류 값이 매우 작은 값을 나타내었다. Solid State Ionics 47(1991),257-264 에서는 NASICON 구조로 높은 이온전도도를 갖는 $LiTi_2(PO_4)_3$ 단독으로 1200℃에서 소결한 경우 소결성이 낮아, 이온전도도가 10^{-6} S/cm 정도 이기 때문에, 소결 조제로 Li_3PO_4나 Li_3BO_3를 첨가하여 $LiTi_2(PO_4)_3$를 800~900℃에서 소결하여 이온전도도를 향상할 수 있다고 보고 하였다. 그러나 소결조제의 이온전도도가 $\times 10^{-6}$ ~ $\times 10^{-7}$ S/cm로 낮으며 소결온도 또한 높은 단점이 있다

[0010] 공개특허공보 10-2017-0008539호 에서는 탄탈(Ta)이 도핑된 가넷(Garnet)구조의 산화물에 비정질 리튬 이온전도체 $50Li_2O \cdot 35.7B_2O_3 \cdot 14.3SiO_2$ 를 1~20중량퍼센트를 첨가하여 700℃에서 3~15시간 소결 시 첨가량에 따라 차이는 있지만 이온전도도가 $\times 10^{-6}$ ~ $\times 10^{-8}$ S/cm 로 낮은 이온전도도를 나타내었다. 전극과 전해질이 반응하는 온도인 900℃에서 소결 시는 이온전도체를 5~20% 첨가하였을 때 전해질의 이온전도도는 $\times 10^{-5}$ ~ $\times 10^{-7}$ S/cm을 나타내었다. 1050℃에서 LLZO에 이온전도체를 1~5% 소량 첨가하여 소결한 경우 $\times 10^{-4}$ ~ $\times 10^{-5}$ S/cm의 이온전도도를 나타내는 전해질을 얻을 수 있었다. 여기에서 이온전도체는 산화물 (Li_2O, B_2O_3, SiO_2, CaO, BaO, MgO, TiO_2, GeO_2, Sb_2O_3)과 인산화합물 또는 황화물 (Li_2S, Li_2SO_4, Li_3PO_4, P_2O_5, P_2O_3, SiS_2, SnS, TaS_2, P_2S_5)등을 3종류 이상이 조합 1000~1250℃에서 3~10시간 동안 열처리한 후 0.5~2㎛ 입자크기로 분쇄한 것이다. 이 기술은 1050℃ 이상의 고온에서 소결하지 않으면 전고체 전지에서 원하는 성능을 얻을 수 없으며, 이온전도체의 이온전도도가 낮을 뿐만 아니라 제조방법도 복잡하다.

[0011] 공개특허공보 10-2017-0034581호에서는 $Li_xLa_yZr_zO_{12}$ ($6 \leq x \leq 9$, $2 \leq y \leq 4$, $1 \leq z \leq 3$)와 $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$ 인 전도성 고체산화물에 1~50 wt%의 소결조제를 첨가 혼합한 후 250~750℃에서 1~4시간에서 소결하여 $2.2\sim3.3\times10^{-4}$ S/cm의 높은 이온전도도를 갖는 고체전해질을 제조하였다고 보고하였다. 소결 조제는 질산리튬, 탄산리튬, 황산리튬, 아세트산리튬이었다. 제조한 전해질을 양극에 혼합하여 저온에서 동시 소결할 수 있을 것인지는 확인되지 않았다. 공개특허공보 10-2017-0133316호에서는 전해질로 산화물 결정(페로브스카이트형-La-Li-Ti-O또는 가넷형- Li-La-Zr-O) 및 유리 세라믹스(glass-ceramics - 인산화합물 LATP,LAGP) 중 적어도 1종의 리튬이온전도체와 소결온도 600℃ 이하이고 이온전도도가 5×10^{-7} S/cm 이상인 게르마늄(Ge), 규소(Si), 붕소(B), 인(P)등의 리튬이온전도체 중 1종을 혼합하여 600℃ 이하의 저온에서 전해질을 제조하여 전극과 적층하여 전지를 제조하였다고 보고하였는데 소결조제로 첨가되는 리튬이온전도체의 이온전도도가 낮은 단점이 있다.

[0012] J.Power Sources 196 (2011) 764-767 에서는 LLZO 펠렛(pellet) 표면 위에 $LiCoO_2$를 박막으로 코팅(deposite)하여 937K 에서 소결하여 전극과 전해질을 일체화할 경우, 열처리 과정 중에 전극 층과 전해질 층 사이에서 도1과 같이 La_2CoO_4 불순물상이 형성되는 문제가 있다고 보고하였다. 또한 J.Power Source, 81-82 (1999) 853-858 에서는 SPS(Spark-plasma-sintering) 방법으로 LTP($LiTi_2(PO_4)_3$)/$LiCoO_2$를 적층 펠렛화한 후 소결하면 소결 과정에서 양자가 반응하여 충방전 반응에 기여하지 않은 제2상이 생성되어 소결계면이 전기화학적으로 불활성화되어 충방전 지속시 전극이 구조적으로 붕괴되는 문제점이 있다고 보고하고 있다. 제2상의 생성은 소결온도에 따라 다른데, 1000℃ 소결의 경우 도 2와 같이 CoO, Co_3O_4 상이, 800℃ 이상의 온도에서 소결한 경우 $CoTiO_3$,

Co_2TiO_4, $LiCoPO_4$상이 생성된다고 보고하였다.

[0013] 이러한 선행기술들은 대부분 전해질만의 소결을 언급하고 있고 소결조제로 사용된 물질은 소결온도만 낮추어 줄 뿐 이온전도도가 낮고, 공정이 복잡하여 제조 단가가 높은 한계를 안고 있다. 또한, 전해질과 양극을 동시에 적층 소결하더라도 소결온도가 850℃ 이상으로 높아, 복합체의 소결 공정에 있어서 전극 활물질과 고체전해질이 대기 중의 산소와 반응하거나, 양극 내 산소를 방출하여 전이금속이 촉매 역할을 하고 서로 반응하게 함으로써 전해질 층 계면에 제2의 다른 화합물이 생성되어 저항이 높아지는 문제를 야기한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 전해질과 양극 복합체를 일체화하여 동시에 850℃ 이하에서 소결할 수 있는 소결조제 겸 고이온전도성을 갖는 유리전해질을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 유리전해질과 결정전해질의 복합화, 유리전해질과 양극의 복합화를 통해 850℃ 이하에서 동시 소결하여 리튬 이차 전고체 전지셀을 제공하는 것이다.

[0017] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 $Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$, (여기서, M은 금속 원소, A는 Sn 또는 Ti, $0 < x < 1.5$), $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ (여기서, $0 < x < 0.3$, $0 < y < 3$), 또는 $Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ (여기서, $0 < x < 1$) 에서 선택되는 어느 하나의 유리계 산화물로서 수식산화물 또는 중간산화물로 SnO, TiO_2, Al_2O_5, Fe_2O_3를, 망목산화물로 P_2O_5나 B_2O_3를 치환 첨가한 것을 특징으로 하는 전고체 전지용 전해질-전극 저온 동시소결용 유리전해질을 제공한다.

[0020] 본 발명은 또한, $Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$, (여기서, M은 금속 원소, A는 Sn 또는 Ti, $0 < x < 1.5$), $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ (여기서, $0 < x < 0.3$, $0 < y < 3$), 또는 $Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ (여기서, $0 < x < 1$) 에서 선택되는 어느 하나의 유리계 산화물 원료 물질을 준비하고, 상기 원료 물질의 총 배합량의 5~20wt% 범위로 슈크로스를 혼합하고, Li 원료 물질은 Li 양에 대해 5 ~10wt% 초과하도록 첨가하고, 혼합된 원료들을 대기 분위기에서 900 ~ 1350℃범위로 용융하고, 얻어진 용융물을 분쇄하는 단계를 포함하는 전고체 전지용 전해질-전극 저온 동시소결용 유리전해질 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명은 또한, 전술한 유리전해질과 결정전해질 혼합하여 제조되며, 중량 기준으로 17~33퍼센트의 유리전해질과 67~83퍼센트 결정전해질을 배합하여 구성되고, 이온전도도가 $\times 10^{-4}$ ~$\times 10^{-5}$ S/cm인 것을 특징으로 하는 복합전해질을 제공한다.

[0022] 본 발명은 또한, 전술한 유리전해질을 이용한 복합양극으로서, 양극활물질, 결정전해질과 유리전해질, 전도체를 포함하며, 중량비로 양극활물질:결정전해질:유리전해질:전도체의 비율이 50~52 : 22.0~35.5 : 8~20 : 4.5~9 인 것을 특징으로 하는 복합양극을 제공한다. 유리전해질과 복합되는 결정전해질은 예를 들어 Al doped LLZO 을 이용할 수 있고, 양극활물질로는 NCM611나 NCM811, 전도체로는 ITO, Ag, Cu, Pd, 케첸블랙, C 를 이용할 수 있다.

[0023] 본 발명은 또한, 전술한 유리전해질과 결정전해질 혼합하여 제조한 복합전해질과, 유리전해질을 이용한 복합양극으로서 양극활물질, 결정전해질과 유리전해질, 전도체를 포함하는 복합양극을 펠렛형 또는 쉬트형으로 적층하여 일체화시킨 전지 셀을 제조하고, 상기 전지 셀을 750~825℃에서 2~48시간 대기분위기로 소결하여 얻어진 것을 특징으로 하는 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 고이온전도도를 가지면서 저온 소결할 수 있는 유리전해질을 제공하며, 리튬 이차 전고체 전지에서 전해질과 전극을 적층 일체화하여 동시에 850℃ 이하로 소성이 가능하다.

[0026] 또한, 고전압 및 고용량을 갖는 전극재료를 사용할 수 있어 이를 최적화하면 LIB보다 공간을 감소할 수 있을 뿐만 아니라 높은 에너지밀도를 제공할 수 있다.

[0027] 한편, 금속산화물을 포함한 유리전해질 원료에 슈크로스 환원제를 첨가하여 대기분위기로 용융하면 금속산화물 성분이 금속성분으로 전이되어 공융점이 낮아져 대기 중에서 용융할 때보다 250℃ 이상 낮은 온도에서 유리전해질을 얻을 수 있고, 용융과정에서 결정의 석출이나 실투를 방지하여 소재의 신뢰성을 높이며, 제조 비용도 낮출 수 있다.

[0028] 뿐만 아니라, 유기전해액을 고체전해질로 대체 사용하게 되면 현재의 리튬 이차전지의 이슈인 폭발, 발화 등의 안전상의 문제도 해결할 수 있고, 고온, 충격, 파손등과 같은 극한 조건 내에서 추가 2차 사고의 위험을 현저하게 낮출 수 있다.

[0029] 또한, 공정의 단순화와 적층화는 저가화, 고용량화, 고출력화를 달성할 수가 있어 중대형 저장장치로도 적용될 수 있다.

[0030] 본 발명에서 제안하는 고체전해질 소재는 리튬 금속과의 반응이 없고 리튬 이온 전도도가 높기 때문에, 리튬금속의 보호층(protective lithium electrode) 또는 덴드라이트 억제층으로도 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1a 및 1b는 $LiCoO_2$/LLZO($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) 계면의 단면 투사전자현미경(TEM) 사진 및 EDS 분석 곡선

도 2a 및 2b는 SPS(Spark-plasma-sintering) 법으로 LTP/$LiCoO_2$를 적층하여 800℃ 이상 소결한 경우 전해질과 양극 사이 계면에 CoO,Co_3O_4, $CoTiO_3$, Co_2TiO_4, $LiCoPO_4$ 제2상이 생성된 사진

도 3은 결정전해질과 전극의 열팽창곡선 (현재 사용하고 있는 전해질로 LCZO는 1000℃ 이상까지 직선적으로 팽창하나, 양극으로 LCO는 820℃, NCM은 870℃, LTO는 950℃ 이상에서 팽창하거나 급격히 감소함을 나타냄)

도 4는 본 발명에서 사용하기 위해 분쇄한 결정전해질(d)과 유리전해질(c)의 입자 크기 및 분포 (평균 입자크기가 유리전해질이 결정질 보다 적은 것으로 사용해야 함)

도 5a 및 5b는 시료2~11의 고온현미경으로 관찰한 연화곡선

도 6은 Li_2O-FeO(TiO_2)-B_2O_3(P_2O_5)계 유리전해질의 impedance 곡선

도 7은 슈크로스 첨가여부에 따른 용융 상태 외관 (슈크로스 첨가 경우가 무첨가보다 유리화 잘 이루어짐)

도 8은 NASICON형 $LiTi_2(PO_4)_3$ 와 $Li_{1.2}Fe_{0.2\sim0.5}Ti_{0.8\sim1.5}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$계 유리전해질의 impedance 곡선

도 9는 $Li_{1.4}Al_{0.1}Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$ 조성의 유리전해질에 대한 고온현미경사진

도 10은 유리전해질을 용융한 후 결정성을 확인하기 위한 엑스선회절 분석 패턴

도 11a 및 11b는 유리전해질 용융 후, 소결 후의 엑스선회절패턴 ((a) 1350℃ 용융 후, (b) 825℃ 소성 후)

도 12은 전해질을 825℃에서 2시간 소결한 후 미세구조

도 13은 테이프성형 방법을 이용 제조한 복합전해질, 복합양극 쉬트를 적층 일체화한 후 800℃에서 24시간 소결 전후 -복합양극면, 복합전해질면-전지셀 형상(복합양극쉬트 6~10장, 전해질1~2장 적층 두께 약150~ 180㎛, 전해질 두께 10~20㎛)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명은 고이온전도도를 가지면서 저온 소결할 수 있는 유리전해질을 제안하며, 이를 이용한 저온 동시 소결

전고체 전지를 제안한다.

[0034] 산화물계인 고체전해질의 경우 리튬과의 접촉 및 대기 중에서 안정하며 이온전도도가 ~x10^{-4} S/cm으로 우수한 장점이 있으나 높은 계면 저항 등의 문제가 있고, 유리산화물계 고체전해질은 전도도가 10^{-4} ~ 10^{-5} S/cm 수준인데 비하여 두께가 0.2~0.5mm 수준으로 두껍기 때문에 Ohmic 저항이 커서 충방전 시 평탄영역이 감소하고 전극 용량까지 감소하여 매우 낮은 에너지밀도를 나타내게 된다.

[0035] 한편, 산화물계 고체전해질을 전고체전지에 적용하기 위해서는 연성이 없고 부서지기 쉬운 특성 때문에 냉간 압착해서 적용하기는 불가능하다. 특히 두께를 제어하기 위해서는 고온에서의 소결 과정이 필수적이다. 상용화된 산하물계 전해질로는 페로브스카이트(perovskite)형의 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$, 나시콘(NASICON)형의 $LiTi_2(PO_4)_3$ 및 가넷(garnet)형의 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$가 있는데, 높은 이온전도도를 나타내게 되는 소결온도는 1200℃ 이상이다. 그러나 고온 소결 시 전극과 전해질 사이에서 불순물상이 형성되는 등의 부반응이 일어나기 쉽다. 또한, 대부분의 양극 소재는 850~1000℃에서 합성이 이루어지고 그 이상의 온도에서는 제2상이 생성되면서 Li이 휘발된다.

[0036] 전해질과 양극 복합체를 동시에 적층 소결할 경우 소결온도가 850℃ 이상으로 높으면 Li의 휘발이 심하고, 또한 복합체의 소결 공정에 있어서 전극 활물질과 고체전해질이 대기 중의 산소와 반응하거나, 양극 내에 있는 산소를 방출하여 전이금속이 촉매 역할을 하여 서로 반응하게 함으로써 전해질 층 계면에 제2의 다른 화합물이 생성되어 저항이 높아지는 문제가 있다. 따라서 850℃ 이하에서 전해질과 전극을 동시 적층하여 소결할 수 있는 소결조제가 필요하다.

[0037] 소결조제로서 현재까지 제안된 것으로는 Li_3BO_3, $Li_4P_2O_7$ 등 제2,3인산화합물, $0.44LiBO_2$-0.56LiF, Li_3PO_4, 62~72wt%SiO_2-1~15wt%Al_2O_3-14~20wt%Na_2O-0~3wt%MgO-0~10wt%CaO-0~15wt%BaO, 산화물(Li_2O, B_2O_3, SiO_2, CaO, BaO, MgO, TiO_2, GeO_2, Sb_2O_3)과 인산화합물 또는 황화물(Li_2S, Li_2SO_4, Li_3PO_4, P_2O_5, P_2O_3, SiS_2, SnS, TaS_2, P_2S_5) 등을 3종류 이상이 조합, 질산리튬, 황산리튬, 아세트산리튬등의 용액, 게르마늄(Ge), 규소(Si), 붕소(B), 인(P)등의 리튬 이온 전도체 중 1종을 혼합하는 것 등이 있다. 일반적으로 Li_3BO_3, $Li_4P_2O_7$ 및 Li_3PO_4 가 사용되는데 이온전도도가 낮은 단점이 있다.

[0038] 한편, NASICON 구조를 갖는 $LiTi_2(PO_4)_3$ 는 높은 이온전도도를 갖고 있으나 1200℃에서도 소결성이 매우 낮아 결정성 전해질과의 소결에 소결조제로서 사용할 수 없다. 또한, $LiTi_2(PO_4)_3$를 용융법으로 제조하기 위해서는 강한 환원성 화합물을 혼합하여 용융하거나, 중성 또는 환원분위기로 1350℃ 이상의 고온에서 용융해야 하며, 제조 시 도가니(백금, 알루미나, 지르코니아 등) 또는 내화물을 심하게 부식시키는 공정상의 문제가 있다.

[0039] 본 발명자들은 전해질과 양극 복합체를 일체화 적층하여 동시에 850℃ 이하에서 소결할 수 있도록 소결조제 겸, 고 이온전도성을 갖는 유리전해질을 개발하고자 하였으며, 이 유리전해질을 전해질과 양극에 일정량을 첨가 혼합하여 850℃ 이하에서 적층시킨 후 동시 소결하여 전고체 전지를 완성하게 되었다.

[0040] 전해질과 전극이 어느 온도에서 반응하는지를 파악하여 반응하는 온도 이하로 소결 온도를 내려야 하므로, 이 반응을 확인하고자 전해질과 전극에 대해 열팽창을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 전해질인 LALZO는 1000℃ 이상에서도 연화점 없이 직선적으로 팽창하고 있다. 양극재인 LCO는 약 820℃ 부근에서 전해질과 팽창 차이를 나타내면서 급격히 팽창을 하고 있는 것으로 보아 LCO의 분해가 시작되는 것으로 보이며, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$(이하$NCM_{811}$)$NCM_{811}$과 NCM_{622}은 850℃ 부근에서 급격히 팽창이 감소하는 것으로 보아 연화가 일어나는 것으로 판단된다.

[0041] 이러한 결과를 기초로, 전해질과 전극을 고려하여 850℃ 이하의 온도에서, 계면반응이 없이 저온 동시 소결이 이루어질 수 있도록 소결 조제이면서 이온전도도가 높아 그 자체가 전해질 역할을 할 수 있는 유리전해질 소재를 개발하였다.

[0042] 구체적으로, 본 발명에서는 일반적으로 알려진 소결조제인 Li_3BO_3 등 결정계 산화물 대신, 유리산화물계 이온전도체로 3mole의 Li_2O 대신 수식 또는 중간산화물인 SnO, Al_2O_3, TiO_2를 0.1~0.6mole, 망목산화물인 P_2O_5를 1.5mole 치환 첨가한 $Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$ (M은 금속원소, A=Sn, Ti) 조성의 유리전해질을 제공한다.

[0043] 또한, 결정계산화물인 나시콘형 $LiTi_2(PO_4)_3$, 페로브스카이트형 Li-La-Ti-O 등을 대신하여, 유리계 산화물로

$Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ 또는 $Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ 조성으로서 TiO_2 중간산화물을 Fe_2O_3로 치환하고, P_2O_5 망목산화물을 B_2O_3로 치환한 유리전해질을 제공한다.

[0044] 유리전해질에 사용된 출발 물질은 1~2mole Li_2O, 0.2~0.5mole Fe_2O_3, 1.5~1.8 mole TiO_2 1~3mole P_2O_5, 1~3mole B_2O_3 이고, 유리전해질로 용융 시 Li의 휘발을 감안하여 Li_2O 소스의 양은 5~10wt% 초과 포함할 수 있다. 또한, 유리질로의 용융성 향상을 위해 환원제로서 슈크로스(sucrose)를 유리전해질 출발물질의 배합량 전체에 대해 5~20wt% 첨가하여 함께 용융할 수 있다.

[0045] 위 조성으로 혼합한 혼합물은 1350℃에서 30분 대기분위기로 용융하여 유리전해질을 제조할 수 있다. 이 유리전해질을 결정전해질과 혼합하여 825℃ 이하로 소결할 수 있는 소결조제 겸 전고체 이차전지의 전해질로 사용할 수 있으며, 현재 보고된 결정질 전해질이나 유리질 전해질과 동등한 $\times 10^{-4}$ ~$\times 10^{-5}$ S/cm의 이온전도도를 갖는 것을 확인하였다. 특히, 기존보다 200~300℃ 낮은 저온에서, 대기분위기로 용융 가능하여 제조 비용을 낮출 수 있고, 또한 결정전해질보다 소결조제 역할을 할 수 있는 유리전해질의 입자 크기를 작게 분쇄함으로써 소결 시 젖음 특성이 우수하도록 하였다.

[0046] 본 발명에 있어서, 유리전해질 제조 시 유리전해질 원료를 천칭 하는 단계, 혼합하는 단계, 용융하는 단계, 결정전해질 보다 입자크기를 작게 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 유리전해질을 이용하여 전고체 전지를 제조하는 방법으로서, 유리전해질과 결정전해질을 혼합하여 복합전해질을 제조하는 단계, 복합전해질과 전극을 혼합하여 복합양극을 제조하는 단계, 복합전해질과 복합양극을 적층하여 일체화하고 825℃ 이하 저온에서 동시 소결 하는 단계를 포함할 수 있다. 복합전해질, 복합양극, 적층 일체화된 전고체 전지는 펠렛(pellet)이나 쉬트(sheet) 등 다양한 형태로 성형될 수 있다.

[0047] 이하에서는 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0049] 유리전해질 제조 I (제조예 1)

[0050] 소결 조제용 유리분말 화학조성으로 $Li_{1.5-x}M_xA_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$ (M=Al, A=Sn, Ti)에 대하여 1.5mole Li_2O 수식산화물에 0.5mole SnO 또는 TiO_2 중간산화물, 0.7mole P_2O_5 와 0.5mole B_2O_3 망목산화물을 사용하여 표 1의 시료 조성과 같이 구성하고 소결조제용 유리전해질을 제조하였다.

[0051] 시료 1-1 ~ 1-3와 같은 화학조성으로 제조하기 위한 원료 물질로서, Li_2O는 $LiOH \cdot H_2O$, SnO는 SnO, TiO_2는 TiO_2, P_2O_5는 H_3PO_4, B_2O_3는 H_3BO_3를 사용하였다. 위 원료를 천칭한 후 혼합하고, 이 유리 혼합물을 날젠병(Nalgene bottle) 안에 Φ5와 10mm인 알루미나 볼과 무수알콜과 함께 넣어 볼밀(ball mill)에서 6시간 혼합하였다. 이때, 시료 1-1 ~ 1-3에 슈크로스(sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$)를 유리 혼합물 전체 중량에 대해 5wt% 첨가하여 혼합하였다. 또한, Li_2O는 고온에서 휘발성이 높기 때문에, Li_2O 조성 소스보다 5wt% 더 추가로 첨가하였다.

[0052] 유리 혼합물에 슈크로스를 첨가하여 혼합한 것은 기존 용융온도보다 낮은 온도로 용융하기 위한 것이며, 슈크로스를 첨가함에 따라 용융분위기를 환원분위기로 만들어 줌으로써 유리에 포함된 금속산화물이 금속으로 전환되면서 공융점(eutectic temperature)이 낮아지게 되며, 대기분위기보다 200~300℃ 낮은 온도에 용융이 가능하다. 슈크로스 첨가는 분위기를 제어해 주는 다른 설비가 필요하지 않아 제조공정이 간단해지는 장점이 있다.

표 1

[0053]

시료	화학조성
1-1	$Li_{1.5}Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$
1-2	$Li_{1.5}Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$
1-3	$Li_{1.4}Al_{0.1}Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$

[0054] 위 유리전해질의 화학조성으로 혼합한 혼합물 시료 1-1 ~ 1-3를 알루미나 도가니 안에 넣고 발열체가 탄화실리

콘(SiC)인 전기로에서 900~1000℃에서 30분간 유지하여 유리 용융물을 제조하였다.

[0055] 유리 용융물은 먼저 조크러셔(Jaw crusher)를 이용하여 큰 입자를 조분쇄한 다음, 젯밀(Jet mill)에서 3㎛ 수준까지 건식으로 미분쇄하고, 그 다음 나노젯밀에서 초미분쇄하여 도 4와 같이 평균 입자크기(D_{50})를 0.245㎛ 이하가 되도록 하였다. 이때, 나노젯밀 분쇄는 무수에탄올 용매와 Φ0.5~0.8mm 지르코니아 볼을 함께 넣은 후 600rpm으로 10시간 분쇄하여 소결조제용 유리전해질을 완성하였다.

[0057] 유리전해질 제조 II (제조예 2)

[0058] 유리전해질 화학조성으로 $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ 또는 $Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{1-x}(PO_4)_x$ 에 대해 TiO_2 중간산화물을 Fe_2O_3로 치환하였고, P_2O_5 망목산화물은 B_2O_3로 치환하여 표 2의 시료 3 ~ 14의 조성과 같이 소결조제용 유리전해질을 제조하였다. 이때, 저온으로 용융하기 위해 각 시료에 슈크로스를 첨가하였고, Li의 휘발을 감안하여 Li 소스는 양을 초과 포함하였다. 슈크로스 양은 유리전해질 출발물질의 혼합물 전체 중량에 대해 10퍼센트 (시료 11은 10퍼센트 외에도, 15퍼센트 및 20퍼센트), Li 초과 양은 Li 원료 소스에 대해 중량 기준 10퍼센트 추가 혼합하였다.

[0059] 시료 3 ~ 14와 같은 화학조성으로 유리전해질화하기 위한 원료로는 $LiOH \cdot H_2O$, α-Fe_2O_3, SnO, TiO_2, H_3PO_4, H_3BO_3를 사용하였다. 표 2의 화학조성에 따라 천칭한 후, 날젠병 안에 알루미나 볼과 무수알콜 넣어 볼밀(ball mill)에서 6시간 혼합하였다.

[0060] 시료 3 ~ 14의 혼합물은 알루미나 도가니에 넣어 최고 사용온도 1500℃용 SiC전기로에서 1350℃에서 30분 유지하여 유리전해질 용융물로 용융하였다. 용융방법과 분말화 방법은 제조예1의 방법과 동일하였다.

표 2

시료	화학조성
3	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$
4	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_2BO_3$
5	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_{1.5}(BO_3)_{1.5}$
6	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)(BO_3)_2$
7	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(BO_3)_3$
8	$Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$
9	$Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.1.5}(PO_4)_2BO_3$
10	$Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)(BO_3)_2$
11	$Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$
13	$Li_2Sn_{0.5}BO_3$
14	$Li_2Sn_{0.5}(BO_3)_{0.5}(PO_4)_{0.5}$

[0061]

[0063] 이온전도도 평가

[0064] 표 1의 조성을 제조예 1과 같이 용융한 소결 조제용 유리 시료에 대해 25℃에서 임피던스장치를 이용하여 이온전도도를 평가하여 표 3에 나타내었다. 평가 결과, 1.5mole Li 과 $Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}$와 $Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}$ 로 구성된 조성은 4.65×10^{-6} S/cm 과 1.70×10^{-5} S/cm 의 이온전도도를 나타내었다. 반면 1.4mole Li 과 $Al_{0.1}Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}$ 로 구성된 조성은 3.82×10^{-6} S/cm의 이온전도도 값을 나타내었다. 유리전해질의 이온전도도는 임피던스 장치로

1Hz~4MHz 조건에서 등가회로방법으로 전체저항(벌크와 계면저항)을 측정하였다. 이온전도도는 $C=R^{(1-n)/n}Q^{1/n}$ 로 계산하였다.

[0065] Li의 치환은 0~1.5mole 의 범위일 수 있고, Li_2O과 치환 가능한 물질로서 중간산화물은 예를 들어 Al_2O_3, 치환양은 0.1mole, 수식산화물 원소로서 Sn, Ti의 함량은 예를 들어 0.4 ~ 0.5mole, 망목산화물인 B의 치환은 예를 들어 1mole로 치환할 수 있다.

표 3

[0066]

시료	이온전도도 (S/cm)
1-1	4.65×10^{-6}
1-2	1.70×10^{-5}
1-3	3.82×10^{-6}

[0068] 고온현미경 관찰 및 이온전도도 평가

[0069] 표 2의 조성을 제조예 2의 방법으로 제조한 시료에 대해 825℃ 이하의 저온에서 동시소결 가능 여부를 확인하고자 고온현미경으로 관찰하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다. 또한 25℃에서 임피던스장치를 이용하여 이온전도도를 평가하여 표 4에 나타내었다.

[0070] 평가 결과, 800℃에서 2차 연화가 일어나는 유리전해질은 시료 11이고, 600℃에서 연화가 시작되어 온도가 상승함에 따라 계속 연화가 있는 시료는 시료 6 과 10이었다. 또한 800℃ 부근에서 연화가 일어나기 시작하여 계속 연화가 되는 조성은 시료 9였다.

[0071] 따라서 본 실시예에서 Li_2O-FeO(TiO_2)-B_2O_3(P_2O_5)계를 동시소결용 유리전해질로 800℃부근에서 사용하려면 시료 6, 10 및 11이 적합하였다.

[0072] 위 화학조성을 갖는 유리 전해질의 이온전도도는 표 4와 도 6을 참조하면 $Li_{1.2}\cdot Fe_{0.2}\cdot Ti_{1.8}\cdot(PO_4)_3$에 BO_3 첨가량을 1.5mole까지 증가할수록 이온전도도는 낮아지다가 PO_4를 1mole 로 하고 BO_3를 2mole 첨가한 경우 10^{-4} S/cm을 나타내었다. 그러나 PO_4 없이 BO_3만 첨가한 경우는 다시 이온전도도가 증가하였다. 한편 Fe_2O_3 양을 0.5mole로 증가시키고, PO_4와 BO_3를 치환 첨가한 경우 이온전도도는 크게 변화하지 않았으나 BO_3만을 첨가한 경우 이온전도도가 증가하는 현상을 나타내었다.

[0073] 이온전도도가 $\times10^{-4}$ S/cm으로 높은 화학조성으로는 $Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)(BO_3)_2$ 와 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$ 이었다. 이온전도도 측정은 실험예 1과 동일하게 측정 계산하였다.

[0074] $Li_{1.2+x}\cdot Fe_{0.2+x}\cdot Ti_{1.8-x}\cdot(PO_4)_{3-y}\cdot(BO_3)_y$ 조성에서 Li의 범위는 1.0~1.5mole, Fe의 양은 0.2~0.5mole, Ti는 1.5~1.8mole, P는 1~3mole, B는 1~3mole로 이루어진 것이 바람직하다.

표 4

시료	이온전도도 (S/cm)
3	2.08×10^{-5}
4	1.20×10^{-6}
5	8.49×10^{-7}
6	2.35×10^{-4}
7	4.67×10^{-6}
8	1.18×10^{-6}
9	1.20×10^{-6}
10	8.26×10^{-6}
11	5.29×10^{-4}
13	7.61×10^{-7}
14	7.84×10^{-7}

[0075]

[0077] 입자크기 분석

[0078] 제조예1과 2의 시료를 1350℃에서 30분간 용융한 후, 용융물을 전기로에서 꺼내 냉각수가 흐르면서 롤링(rolling)이 되는 냉각장치에 부어서 얇은 카렛트(cullet)로 제조하였다. 이 얇은 박편의 카렛트를 텅스텐자(W Jar)가 장착된 조크러셔로 약 1~2㎜가 되게끔 조분쇄한 다음, 앞서 조분쇄된 유리전해질을 알루미나(Al_2O_3) 자(Jar)가 장착된 젯트밀(Jet mill)로 약 3㎛ 수준으로 미분쇄를 행하였다. 약 3㎛정도로 미분쇄된 유리전해질은 나노젯밀(Nano Jet mill)에서 Φ0.5 ~ Φ0.8 ㎜ 알루미나 미디어를 사용, 무수에탄올을 용매로 하여 평균 입자크기가 약 0.245㎛ 되게끔 초미분쇄를 행하였다. 바람직한 평균 입자크기는 0.1~0.5㎛이며, 입자크기분포는 0.01~3㎛ 범위이다. 초미분쇄된 입자크기 및 분포는 나노입자크기 측정기를 이용하여 입자크기 및 분포를 분석하였다.

[0080] 슈크로스의 첨가에 따른 용융 결과

[0081] 유리전해질을 제조하기 위해 용융할 때에 혼합물에 슈크로스의 첨가 유무에 따라 용융온도와 용융물이 어떻게 달라지나를 확인하기 위하여, 제조예1 에서의 유리전해질의 화학조성에 슈크로스를 첨가하지 않은 시료를 1100℃에서, 슈크로스를 첨가한 혼합물은 900℃에서 용융하여 용융된 형상을 비교 시험하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 이때 사용원료, 혼합, 용융은 제조예 1과 동일한 방법으로 행하였다. 슈크로스를 첨가했을 때가 첨가하지 않은 것보다 용융온도는 200℃ 낮았고 용융물의 유리화 상태도 우수하였다.

[0082]

[0083] 슈크로스의 첨가량에 따른 이온전도도

[0084] 유리전해질 혼합물을 용융할 때 혼합물에 슈크로스의 첨가량에 따라 용융물의 이온전도도가 어떻게 달라지는가 확인하였다. $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$ (시료11)에 슈크로스를 중량으로 10퍼센트, 15퍼센트, 20퍼센트 첨가하여 1350℃에서 용융하여 비교하여 보았다. 그 결과는 표 5에 나타내었다. 이때 사용원료, 혼합, 용융은 제조예1과 동일한 방법으로 행하였다. 슈크로스의 첨가량이 중량으로 10와 15 퍼센트에서 20퍼센트로 증가 될 때 이온전도도는

$\times 10^{-5}$ S/cm에서 $\times 10^{-4}$ S/cm으로 향상되었다.

표 5

[0085]

슈크로스 양(%)	이온전도도(S/cm)
10	13.82×10^{-5}
15	2.46×10^{-5}
20	5.29×10^{-4}

[0087] 이온전도도 비교 I

[0088] 기존에 리튬이온전도체로 알려져 있는 Li_3BO_3 리튬이온전도체와 본 발명의 소결조제 겸 리튬이온전도체인 유리전해질의 이온전도 특성을 비교하기 위하여 소결 조제용 유리전해질 화학조성으로 $Li_{1.5}Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$에 대해 이온전도 특성을 비교하였다. Li_3BO_3와 $Li_{1.5}Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$ 화학조성을 제조예1과 동일한 방법으로 칭량, 혼합, 용융하였다. 비교 결과 표 6에서와 같이 Li_3BO_3는 이온전도도가 7.83×10^{-7}S/cm으로 비교적 낮은 값을 나타내었고, $Li_{1.5}Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$는 이보다 2 order 높은 1.70×10^{-5} S/cm 값을 나타내었다.

표 6

[0089]

시료	화학조성	이온전도도(S/cm)
제조1- 2	$Li_{1.5}Ti_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$	1.70×10^{-5}
비교	Li_3BO_3	7.83×10^{-7}

[0091] 이온전도도 비교 II

[0092] 나시콘(NASICON)형 결정구조를 갖는 결정전해질의 조성 $LiTi_2(PO_4)_3$ 와 본 발명 $Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)(BO_3)_2$ 와 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$의 이온전도도를 비교하기 위해, 제조예 2와 동일한 방법으로 혼합, 용융하여 이온전도도를 비교하였다. 그 결과 표 7과 같이, 비교 조성인 $LiTi_2(PO_4)_3$는 7.81×10^{-7}S/cm의 이온전도도를 나타내는 반면에, 본 발명의 $Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)(BO_3)_2$ 와 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$는 도 8에 나타낸 바와 같이 각각 2.35×10^{-4} S/cm와 5.29×10^{-4} S/cm 의 높은 이온전도도 값을 나타내었다.

[0093] 본 발명의 유리전해질의 이온전도도가 높아, 이 유리 전해질을 전고체 전지에 적용하게 되면 우수한 전지특성을 나타내게 될 것으로 판단되었다.

표 7

[0094]

시료		화학조성	이온전도도(S/cm)
제조	6	$Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)(BO_3)_2$	2.35×10^{-4}
	11	$Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$	5.29×10^{-4}
비교		$LiTi_2(PO_4)_3$	7.81×10^{-7}

[0096] 유리전해질의 연화점 분석

[0097] 제조예1에서 화학조성 중에 이온전도체이면서 소결조제인 유리조성으로 $Li_{1.4}Al_{0.1}Sn_{0.5}(PO_4)_{1.5}BO_3$ 을 선정하였다. 수식산화물인 Li_2O 대신 도판트(dopant)로 Al_2O_3를 0.1mole 치환하였고, 이때 Al_2O_3 dopant의 양은 0.05~0.3몰(mole)이며, 바람직한 것은 0.1mole이다. 중간산화물로는 Ti 대신 Sn을 첨가하여 실시하였다. Li_2O-SnO-B_2O_3(P_2O_5)계 유리는 SnO 단독 첨가보다 SnO와 P_2O_5를 함께 첨가한 경우 결정성이 낮게 나타난다. 결정성이 높으면 유리로서 역할을 못할 수 있기 때문에 가급적이면 용융 후에는 결정성이 적은 것이 소결조제로서 적합하다고 할 수 있다.

[0098] 용융 시 슈크로스 첨가, Li의 초과 첨가, 제조방법은 제조예1과 같이 실시하였다. 이때 원료로는 $LiOH\cdot H_2O$, SnO_2, Al_2O_3, H_3PO_4 및 H_3BO_3를 사용하였다.

[0099] 본 실시예의 유리전해질에 대해 고온현미경(5℃/min승온)으로 관찰한 열수축(thermal shrinkage)과 고온현미경 이미지(hot-stage microscope image)를 도 9에 나타내었다. 이온전도도는 낮지만, 매우 낮은 연화점을 나타내었다. 전이점이 670℃ 부근이며 결정화 시작은 710℃이고, 780℃에서 완전한 젖음(wetting)이 일어나고 있다. 따라서 이 계를 소결조제 겸 리튬이온전도체로 사용하게 되면 750~800℃에서 전해질과 전극을 동시 소성하여 일체화시킨 전고체 전지셀을 제조할 수 있다.

[0101] 유리전해질의 결정성 분석 I

[0102] 유리전해질 화학조성으로 $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$에서 TiO_2 중간산화물을 Fe_2O_3로 치환하고, P_2O_5 망목산화물은 B_2O_3로 치환하여 표 2의 시료 3~7과 같이 유리전해질을 제조하였다. 예를 들어 시료 3의 유리전해질 조성 $Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(PO_4)_3$에서 시료 7 유리전해질 조성 $Li_{1.2}Fe_{0.2}Ti_{1.8}(BO_3)_3$ 로 변환시키기 위해 동일구조(망목)를 갖는 3mole의 $(PO_4)_3$ 대신 BO_3를 1mole ~ 3mole로 치환시켰다. 혼합, 용융, 분쇄 방법은 제조예2와 동일하다. 중간산화물과 망목산화물을 치환하여 제조했을 때, 유리와 결정성 변화를 확인한 결과 결정상은 도 10에, 임피던스에 의한 이온전도도 변화는 도 8과 표 4에 나타내었다.

[0103] 결정상 분석을 보면 Li_2O-SnO(TiO_2)-B_2O_3(P_2O_5)계 조성에서 수식산화물이면서 망목산화물이나 중간산화물도 가능한 SnO를 중간산화물인 Fe_2O_3로 0.2mole 대체하고, 망목산화물인 P_2O_5대신 B_2O_3 치환 첨가하여 용융한 경우 B_2O_3 치환 양이 많아지면, 결정성이 낮아지면서 주결정으로 TiO_2로 나타났다. PO_4가 BO_3로 치환되면서 유리화되나 TiO_2 단일 결정도 같이 존재하였다. P_2O_5만 첨가한 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ 의 경우 비정질상으로 나타났다.

[0104]

[0105] 유리전해질의 결정성 분석 II

[0106] 유리전해질 화학조성으로 $Li_{1.2+x}Fe_{0.2+x}Ti_{1.8-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$ 에 대해 TiO_2 중간산화물을 Fe_2O_3로 0.5mole 치환하였고, P_2O_5 망목산화물은 B_2O_3로 1~3mole 치환하여 표 2의 시료8~11 조성과 같이 저온소결용 유리전해질을 제조하였다.

[0107] 시료 8의 유리전해질 조성을 시료 11의 조성으로 변환시키기 위해 중간산화물인 Fe의 양은 0.2mole에서 0.5mole로 증가시키고 그 대신 Li와 Ti양은 감소시킴과 동시 PO_4를 BO_3로 치환시켰을 경우 Fe가 0.5mole인 경우 0.2mole 인 경우에 비해 결정성은 감소하였으나, 이온전도도는 표 4와 도 6에서와 같이 10^{-4}~ 10^{-6}S/cm을 나타내었다. 결정성은 Fe에 영향을 받고, 이온전도도는 Fe의 양보다 PO_4 나 BO_3 양에 영향을 받는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 결정질과의 소결 시에 유리전해질이 저온화를 유도해 양극이 전해질과 반응하지 않은 온도에서 소결 가능할 것으로 예측된다. 결정성이 높으면 유리전해질로서 역할을 못할 수 있기 때문에 가급적이면 용융 후에는 결정성이 적은 것이 동시소결용 유리전해질로서 적합하다고 할 수 있다. 엑스선회절분석 상으로 검토하면 시료 5,6,7,8,9,11이 저온소결 온도에 적당한 유리전해질이었다. 한편, 유리전해질 시료 중에 이온전도도가 10^{-4} ~10^{-5}S/cm로 높게 나타내는 시료는 시료 6,7 및 11이었다. 이온전도도는 PO_4와 BO_3가 1.5mole 될 때까지 낮아지다가 BO_3 양이 2mole, PO_4가 1mole 될 때 이온전도도가 매우 높게 나타났다.

[0109] 유리전해질의 저온소결 가능성

[0110] 유리전해질이 저온소결 가능한지 여부 및 저온소결 시 이온전도도가 유지되는가를 시료 11에 대해 검토하였다. 소결 후 결정상 변화와 이온전도도를 확인하였다. 소결조건은 복합전해질과 동일한 조건인 825℃에서 2시간으로 소결하였다. 그 결과를 도 11에 나타내었다. 소결 전과 후의 결정상을 비교했을 때 소결 후가 소결 전보다 유리상의 생성으로 결정의 intensity 가 낮아졌으나 결정의 상은 그대로였다. 소결 전후 이온전도도는 7.23×10^{-5} ~ 3.63×10^{-5}을 나타내었다. 유리전해질로 소결한 후에도 결정상은 감소하고 동일한 이온전도도를 나타낸 것을 알 수 있다.

[0112] 펠렛형 복합전해질

[0113] 저온에서 소결이 이루어지고 전해질 역할도 할 수 있으면서 안전성이 확보된 전지 개발을 위해 표 8과 같이 초미분말의 유리전해질과 결정전해질을 일정한 배합비로 혼합하여 복합전해질을 제조하였다.

[0114] 825℃ 이하에서 소결되어 일체화가 이루어질 수 있는 배합 조건으로, 유리전해질 시료 11인 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$와 결정전해질인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO, 이천세라믹랜드사)분말을 중량비로 17~33퍼센트 : 67~83퍼센트 배합 비율로 혼합하여 복합전해질을 제조하였다. 유리전해질은 전술한 바와 같이 용융하여 분쇄 가공한 것을 사용하였다.

[0115] 배합된 복합전해질은 지르코니아 볼과 무수에탄올을 함께 날젠병(Nalgene bottle)에 넣고 볼밀(ball mill)에서 48시간 혼합하였다. 혼합된 복합전해질을 Φ15㎜인 금형에 넣어 두께가 0.2 ~ 0.3㎜가 되도록, 200kg_f/m^2 압력으로 펠렛(pellet)을 성형한 후, 성형된 펠렛을 1800바(bar)의 압력으로 냉간정수압(CIP)처리하여 균일한 성형체가 되도록 성형하였다. 성형된 복합전해질 펠렛은 750~825℃에서 2~36시간 동안에 소결이 가능하였는데, 본 실시예에서는 825℃에서 2시간 소결하여 제 물성을 검토하였다.

[0116] 유리전해질 단독과 유리전해질 양과 결정전해질 양을 조정한 복합전해질을 이용하여 펠렛을 제조하여 825℃에서 2시간 소결 후 물성을 표 8에 나타내었다. 유리전해질 양이 증가할수록 수축율이 증가하다가 유리전해질과 결정전해질의 배합비가 중량비로 33:67일 때 수축율이 24퍼센트로 소결이 완료되었다. 유리전해질 단독의 경우(GE) 21퍼센트의 수축을 나타내었다. 한편 이온전도도는 유리전해질 단독이나 유리전해질과 결정전해질의 배합비가 17:83~33:67일 때 $1.62\sim2.59\times10^{-5}$ S/cm 이상으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 이때 소결한 복합전해질의 이온전도도는 임피던스장치로 1Hz~4MHz 조건에서 등가회로방법으로 전체저항(벌크와 계면저항)을 측정하였다. 이온전도도는 $C=R^{(1-n)/n}Q^{1/n}$ 로 계산하였다.

[0117] 한편, 복합전해질 일부에 대해 소결상태 등을 파악하고자 미세구조를 관찰하여 도 12에 나타내었다. 결정전해질에 유리전해질을 혼합한 시료 CG-3경우 그레인(grain)으로의 성장이 잘 이루어진 것으로 관찰되었다.

표 8

복합시료	전해질배합비(%) 결정질 : 유리질	수축율(%)	이온전도도(S/cm)
CG-1	83:17	18.2	1.62E-05
CG-2	75:25	18.4	1.94E-05
CG-3	67:33	24.0	1.84E-05
GE	0:100	21.0	2.59E-05

[0118]

[0119] 이러한 결과로부터, 825℃ 이하의 저온에서 소결 가능한 복합전해질의 결정전해질과 유리전해질의 배합비는 결정전해질이 중량으로 67~83퍼센트, 유리전해질이 17~33퍼센트가 바람직함을 알 수 있다.

[0121] 펠렛형 복합양극 제조

[0122] 리튬 이차 전고체 전지는 양극/고체전해질/음극으로 구성되며, 고체전해질은 높은 이온전도도와 낮은 전자전도도가 요구되고, 양극 내지 음극에 포함되는 고체전해질은 이온전도도와 전자전도도 높아야 하고, 양극도 전해질과 동시 소결과 양극에서 전해질로의 이온이동과 전해질 첨가에 의해 절연화된 양극의 전자 이동을 원활히 이루어지기 위해서는 양극 외에도 이온전도체와 전기전도체를 필수적으로 첨가하여 복합화하여야 한다

[0123] 적층 일체화된 전고체 전지의 복합양극으로서 본 실시예에서는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ 양극(이천세라믹랜드사), Al doped LLZO 결정고체전해질(이온전도도 $\times 10^{-4\sim5}$ S/cm, 이천세라믹랜드사), $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}(BO_3)_3$ 유리전해질(이온전도도 $\times 10^{-4\sim5}$ S/cm), 케첸블랙(ketjenblack) 전자전도체를 표 8과 같은 배합비로 날젠병(Nalgene bottle)에 넣고 혼합하였다. 배합된 복합양극은 볼밀(ball mill)에서 지르코니아볼과 무수에탄올을 함께 넣고 48시간 혼합하였다. 혼합된 복합양극을 이용하여 성형체 제작방법은 실시예 6과 동일하다. 성형된 복합양극 펠렛은 온도가 750~825℃범위에서 2~36시간 열처리하면 소결이 가능하였으며, 본 실시예에서는 825 ℃에서 2시간 소결하여 표 9에 물성을 나타내었다. 유리전해질 양이 증가할수록 수축율과 밀도는 증가하여 유리전해질의 양이 20퍼센트인 시료 CA-4일 때 수축율이 23.1퍼센트로 소결이 완료되었다. 또한, 유리전해질의 함량이 20퍼센트 일 때 어느 정도 소결 밀도도 달성되었다.

표 9

양극시료	배합비(%) CA : CE : GE : TH	수축율(%)	밀도(g/cm3)	비고
CA-1	52 : 35.5: 8 : 4.5	10.9	2.76	※CA: 양극 CE: 결정전해질 GE: 유리전해질 TH:전도체 A ※ 소결온도 및 시간: 825℃,2hrs
CA-2	52 : 33.5: 10: 4.5	15.1	3.06	
CA-3	52 : 28.5: 15: 4.5	17.0	3.27	
CA-4	52 : 23.5: 20: 4.5	23.1	3.81	

[0124]

[0126] 쉬트형 복합전해질

[0127] 소결형 전고체전지에서 전해질과 전극을 적층할 때 전해질 층이 두꺼우면 Li이온이 전해질을 통해 이동하기가 어렵기 때문에 가급적 전해질 층은 치밀하면서도 얇게 적층 되어야만 한다. 현재 비소결 전고체 전지에서 전해질 층의 두께는 50㎛ 이상이어서 충분히 Li이온이 이동하지 못하는 단점이 있다. 반면 본 발명은 소결형으로 전고체 전지를 제공하기 위해 전해질의 두께를 가급적 얇게 후막화한다. 본 실시예에서는 쉬트(sheet)형으로 전해질을 얇게 제작하여 전극 위에 적층함으로써 Li이온이 전해질을 통해 이동이 어려운 문제를 해결하고자 하였다.

[0128] 쉬트를 제작하기 위해 우선 유리전해질 시료 11인 $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}$ $(BO_3)_3$ 와 결정전해질인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (이하 LLZO, 이천세라믹랜드사) 분말을 중량비로 17~33퍼센트 : 67~83퍼센트 배합 비율로 혼합하여 복합전해질을 제조하였다.

[0129] 배합된 복합전해질은 표 10의 비율(분말1에 대한 중량비율)로 혼합하여 점도가400~1000cps가 되도록 슬러리(slurry)화 한 후, 테이프성형(tape casting) 방법으로 쉬트(sheet)를 제조하였다. 이때 1차적으로 분말과 용매 1,2의 절반, 분산제, 그리고 Φ0.5mm 지르코니아 볼을 날젠병(Nalgene bottle)에 넣고 볼밀에서 120rpm으로 48시간 복합전해질 분말을 분쇄 및 분산시켰다. 2차적으로 1차 과정에서 잘 분산된 복합전해질에 용매1,2의 절반, 바인다, 가소제, 소포제를 넣고 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 테이프성형 조건으로 갭(gap)은 45~150㎛로, 폭은 15cm로 하여 실제 쉬트의 두께가 15~30㎛ 되도록 성형하였다. 이때 성형속도는 1m/min.로 행하였다. 성형시 건조는 구간별로 20-30-35-40-50-55-60℃로 하였다.

표 10

[0130]

분말(전해질,양극)	1
용매1(무수에탄올)	0.6
용매2(톨루엔)	0.9
분산제(DisperBYK-111,BirdChem Co. Ltd .(독일))	0.03
바인더(Polyvinyl butyral polymer,BM-SZ,SEKISUI CHEMI.CO.LTD(일본))	0.05
가소제(Dibutyl Phthalate,대정화금)	0.02
소포제(BYT-065)	0.15

[0132] 쉬트형 복합 양극

[0133] 소결형 전고체 전지에서 전해질과 전극을 적층할 때에는 전해질의 지지층으로 전극 층중 양극이 보통 사용된다. 또한 양극 층은 전지의 용량을 충분하게 낼 수 있게 쉬트를 제작하여야 한다. 그런데 앞서 설명한 바와 같이 양극에서 충분한 이온이동을 하기 위해서 전해질을 첨가하면, 양극이 절연화 되어 양극에서의 전자 이동이 원활하지 못해, 이를 위해 양극 외에 전해질과 전기전도체를 첨가하여 복합화하여야 한다

[0134] 복합양극 조성으로 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}$ 양극(이천세라믹랜드 제), Al doped LLZO 결정고체전해질(이온전도도 $\times 10^{-4\sim5}$ s/cm, 이천세라믹랜드사), $Li_{1.5}Fe_{0.5}Ti_{1.5}$ $(BO_3)_3$ 유리전해질(이온전도도 $\times 10^{-4\sim5}$ S/cm), 전자전도체로 아이티오(ITO: indium tin oxide)를 중량비로 52:23.5:20:4.5와 같은 배합비로 날젠병(Nalgene bottle)에 넣고 혼합하였다. 혼합된 복합양극의 쉬트를 제작하기 위해 우선 배합된 복합양극 1에 대해(복합분말1에 대한 중량비율로) 표 10의 비율로 혼합하여 점도가 400~1000cps가 되도록 슬러리화 한 후, 테이프성형법으로 쉬트를 제조하였다. 이때 슬러리 제조, 테이프성형 방법 및 조건은 실시예8과 동일하다

[0135] 전도체는 산화(공기)분위기, 중성분위기 소결이나, 환원소결에서 종류가 다른 전도체가 사용되며, 전도체의 첨가량이나 전도체 종류에 의해 소결밀도와 수축율에 영향을 줄 수 있다. 본 실시예에서 전기전도체로 아이티오를 4.5퍼센트 사용하고 있으나 소결 분위기에 따라 다른 전도체와 함량을 사용할 수도 있다.

[0136] 예를 들면 전도체로는 산화(대기)분위기에서는 ITO와 Ag, Pd를, 중성분위에서는 Ag, Cu, Pd를, 환원분위기에서는 Cu, C, 케첸블랙(ketjenblack)을 사용할 수 있다. 이때 양극에 포함되는 전해질의 양이나 전도체의 종류에

따라 다를 수 있으나 중량으로 3~15퍼센트이다. 산화분위기에는 ITO 이고, 함량은 4.5~9퍼센트가 바람직하다.

[0138] 펠릿형 전지 셀

[0139] 복합양극을 지지층으로 하여 그 위에 전해질을 적층시켜 펠렛을 제조하였다.

[0140] 복합전해질의 배합비는 결정전해질과 유리전해질을 중량비로 75:25로 고정하고, 복합양극의 배합비를 표 11과 같이 유리전해질이나 전도체의 양을 변화시켰다. 배합 방법, 성형, 소결 등은 실시예 6 및 7과 동일하다.

[0141] 복합전해질과 복합양극으로 적층하여 소결한 결과, 적층 펠렛은 이 조건으로 충분하게 소결이 완료된 것으로 판단되었다. 유리전해질 양을 변화시킨 경우 소결 수축율은 크게 변화하지는 않았다. 이는 소결조재로 15퍼센트 이상 첨가하면 충분한 역할을 할 수 있다는 것을 나타낸다. 이때 소결 밀도도 환원분위기 소결을 제외하고 높은 값을 나타낸 것으로 보아 치밀한 소결이 이루어진 것으로 판단되었다.

[0142] 이러한 결과로부터, 복합전해질과 복합전극을 적층하여 전지 셀을 제작할 경우, 결정전해질과 유리전해질의 배합비는 중량비로 75:25, 복합양극에서 양극:결정전해질:유리전해질:전도체의 배합비는 50~52:22~28.5:15~20:4.5~9가 바람직함을 알 수 있다.

표 11

[0143]

시료	전해질배합비(%) CE:GE	양극배합비 (%)CA:CE:GE:TH	수축율 (%)	밀도 (g/cm^3)	비고
COM-1	75:25	52:28.5:15:4.5	18.47	3.54	※CA:양극 CE: 결정전해질 GE:유리전해질 TH: ITO전도체 TH' : Ag전도체 TH'' : 케첸블랙전도체 ※ 소결온도 및시간: 825℃, 2hrs ※COM-7는분위기소결
COM-2	75:25	52:23.5:20:4.5	18.47~23.13	3.41~3.81	
COM-3	75:25	52:23.5:20:4.5	21.24	3.83	
COM-4	75:25	50:22:19:9	15.0	3.49	
COM-5(TH')	75:25	52:23.5:20:4.5	15.67	3.64	
COM-6(TH+TH')	75:25	50:22:19:9	16.47	3.67	
COM-7(TH")	75:25	52:23.5:20:4.5	5.97	2.72	

[0145] 쉬트형 전지 셀

[0146] 실시예 8과 실시예 9에 의해 제조된 복합전해질과 복합전극 쉬트를 이용, 복합전극을 지지층으로 하여 그 위에 복합전해질을 적층 일체화한 후 동시 소결하여 전지 셀로 제작하였다. 이때 쉬트 한장의 조성이나 제조방법은 실시예8과 실시예9와 동일하다. 제조한 복합양극쉬트 6~10장, 복합전해질쉬트 1~2장을, 복합양극 위에 복합전해질 순서로 적층 후, 압착기를 이용하여 5MPa 압력으로 65℃에서 1분간 압착하여 적층하였다. 적층 후 정수압성형기(WIP)를 이용하여 그린상태에서 두께가 150~250㎛ 정도 되도록 적층 일체화시켜 제작하였다. 이때 WIP 조건은 65℃에서 5분간 예열 가열(heating)을 행한 후 23Mpa 압력으로 30분 유지하여 도 13과 같이 적층 일체화된 셀을 제작하였다.

[0148] 저온 동시 소성

[0149] 적층 일체화된 셀을 810~850℃에서 24시간 대기분위기(산화분위기)에서 소결하는 실시 예이다. 소결 결과, 810

℃ 이상에서 24시간 동안 소결한 경우는 수축율로 보아 소결이 완료된 것으로 판단되었다. 810℃ 이상의 온도에서의 수축율은 20.4 ~ 20.8퍼센트로 큰 차이가 없었다.

표 12

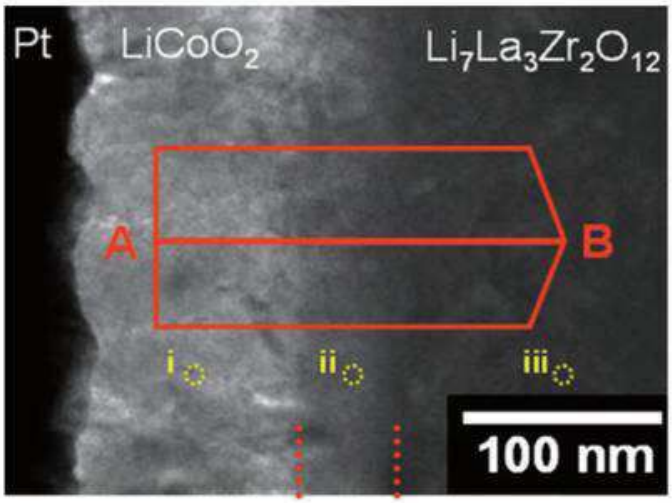
[0150]

적층시료	소결온도(℃) 및 시간(hrs)	수축율(%)	비고
CE-1	850,24	20.8	※적층수는 복합양극쉬트8~9~12장,전해질쉬트1~2장
CE-2	825,12	20.7	
CE-3	810,12	20.4	

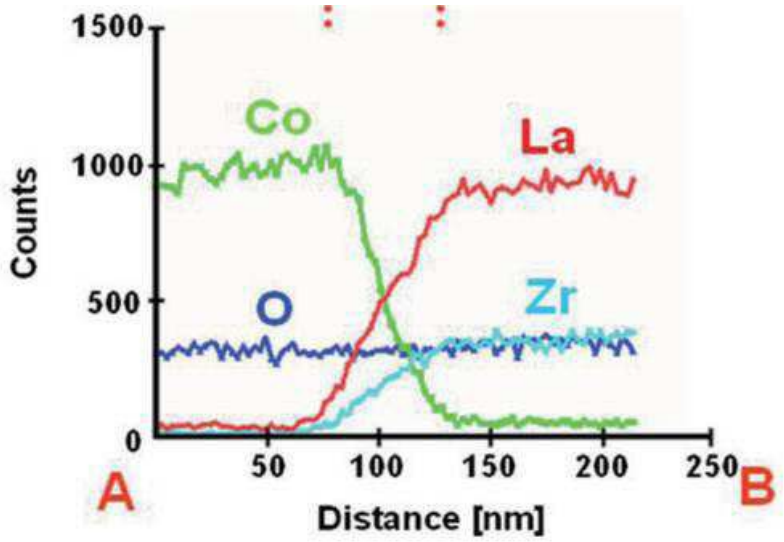
[0152] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

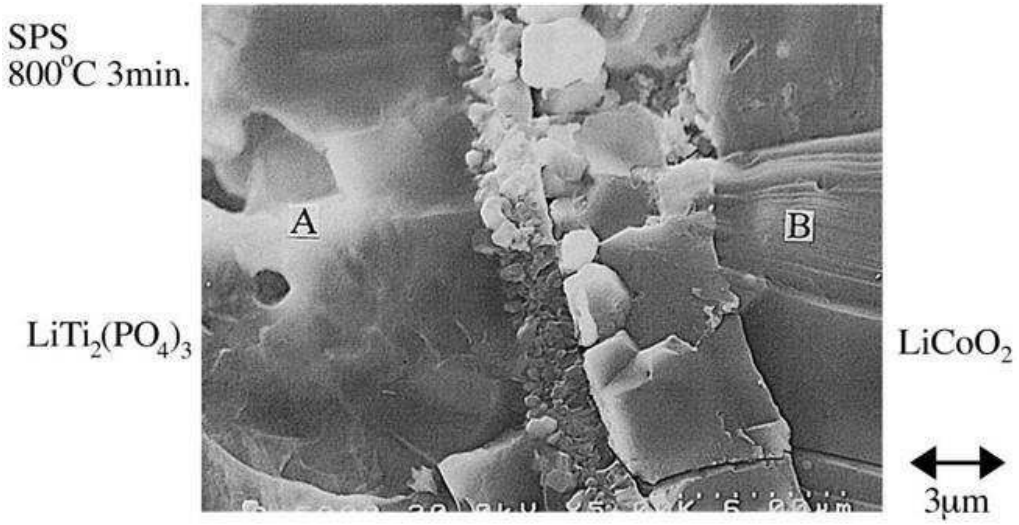
도면1a



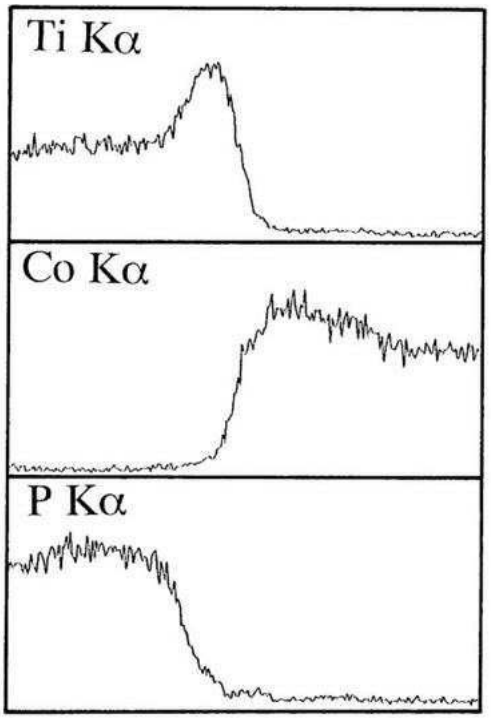
도면1b


1500
1000
500
0
Counts
Co
La
O
Zr
A
B
50
100
150
200
250
Distance [nm]

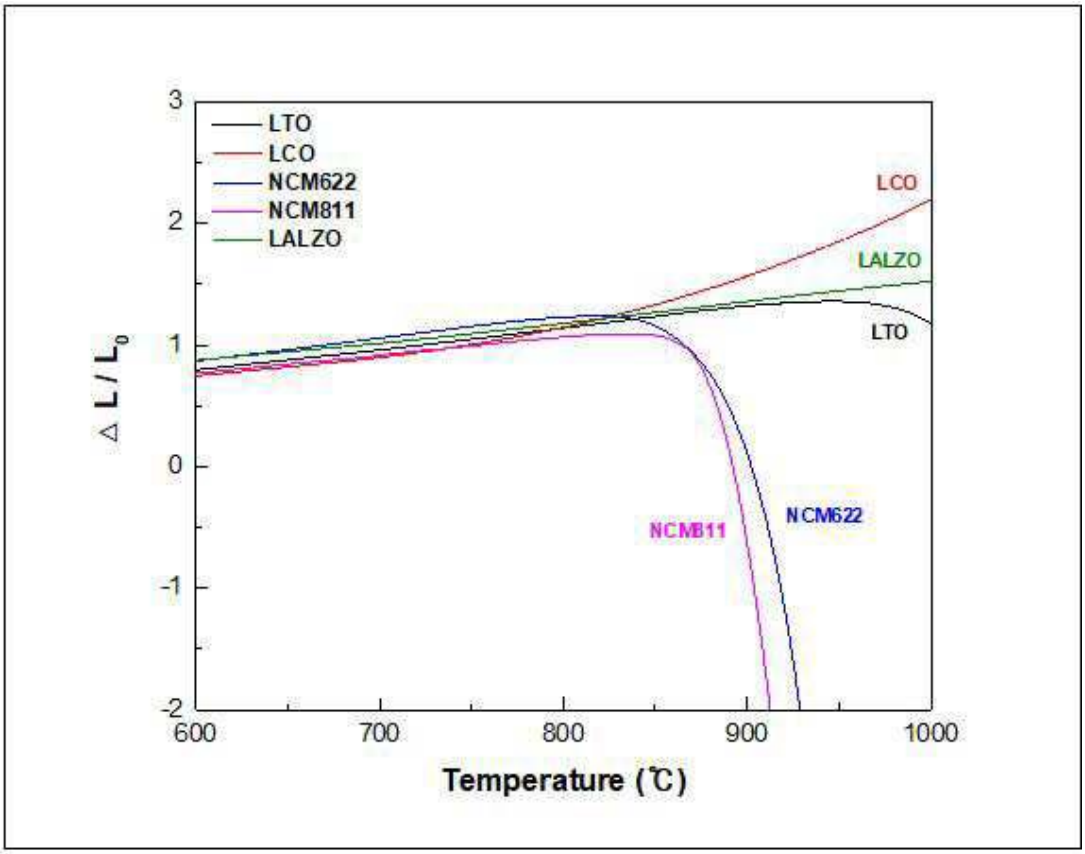
도면2a


SPS
800°C 3min.
A
B
LiTi2(PO4)3
LiCoO2
3μm

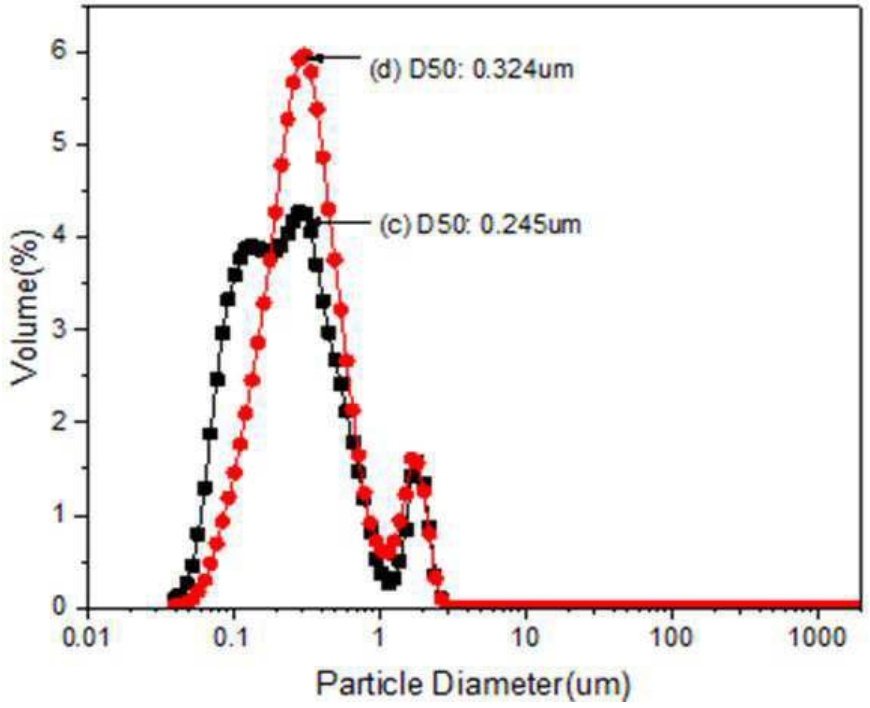
도면2b


Ti Kα
Co Kα
P Kα

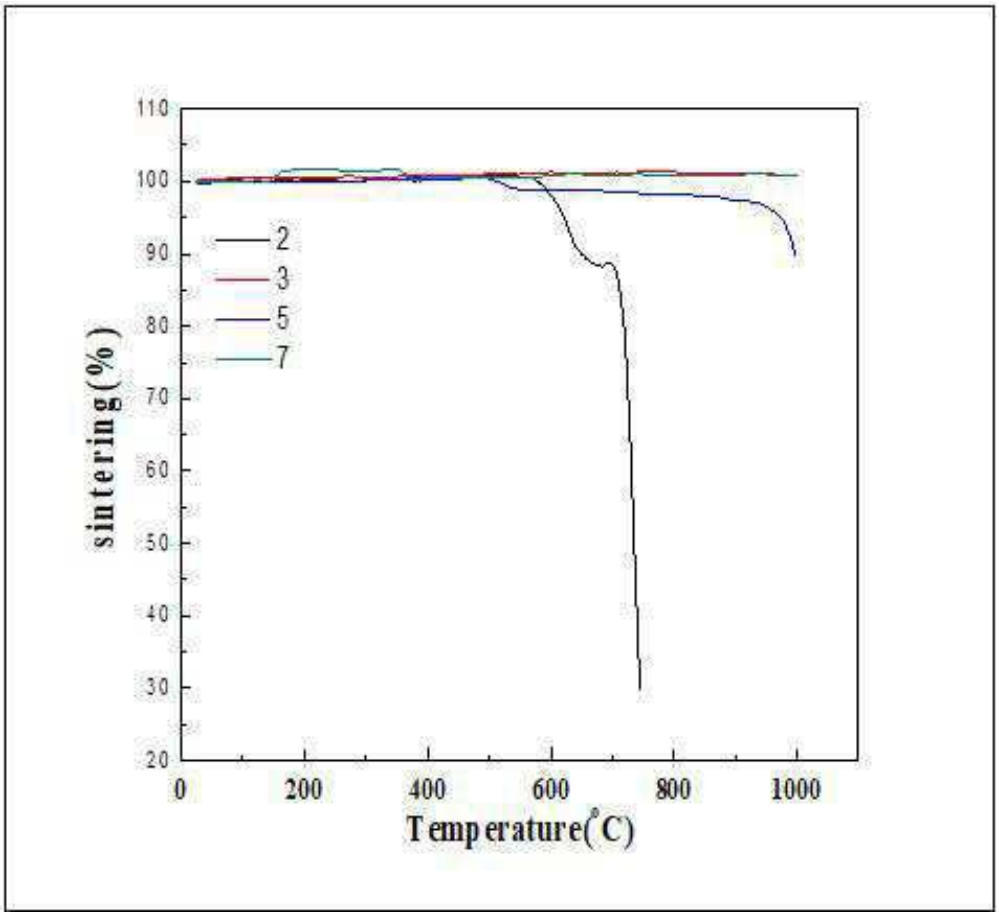
도면3


LTO
LCO
NCM622
NCM811
LALZO
LCO
LALZO
LTO
NCM811
NCM622
△ L / L0
Temperature (℃)
3
2
1
0
-1
-2
600
700
800
900
1000

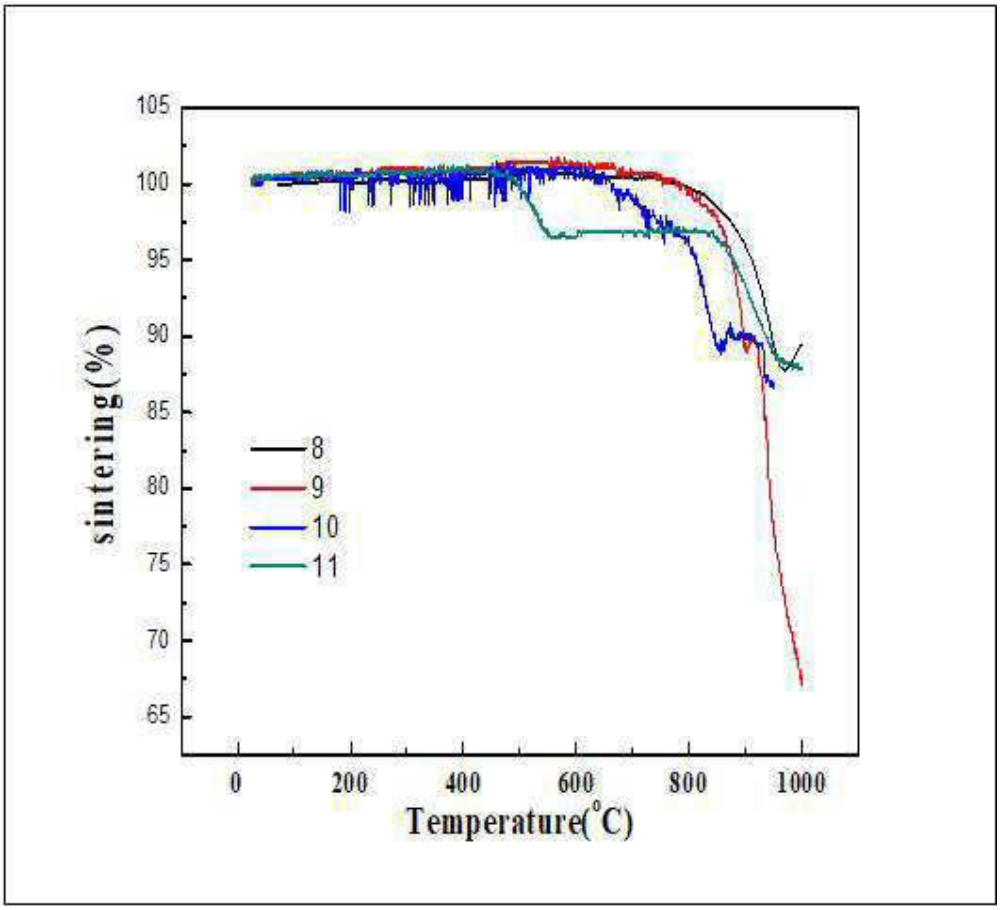
도면4


(d) D50: 0.324um
(c) D50: 0.245um
Volume(%)
Particle Diameter(um)
0
1
2
3
4
5
6
0.01
0.1
1
10
100
1000

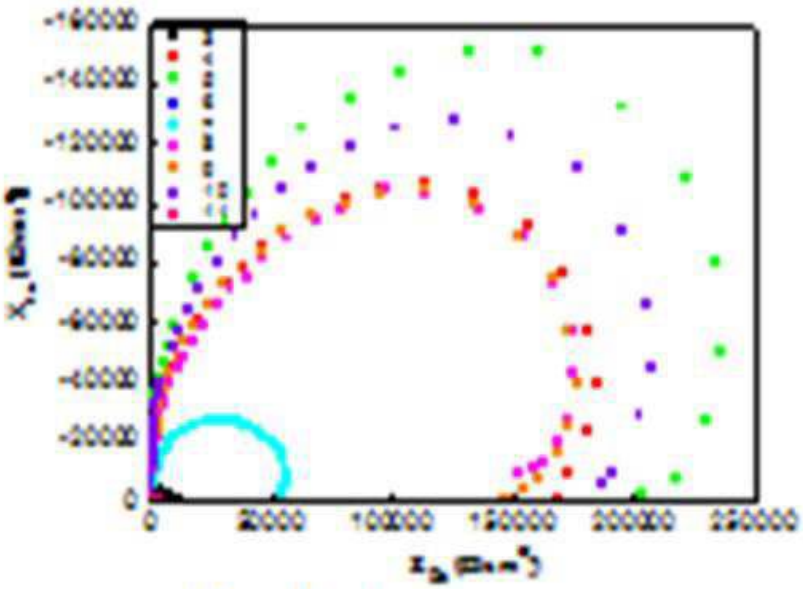
도면5a


2
3
5
7
sintering(%)
Temperature(°C)
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
0
200
400
600
800
1000

도면5b


105
100
95
90
85
80
75
70
65
sintering(%)
8
9
10
11
0
200
400
600
800
1000
Temperature(°C)

도면6

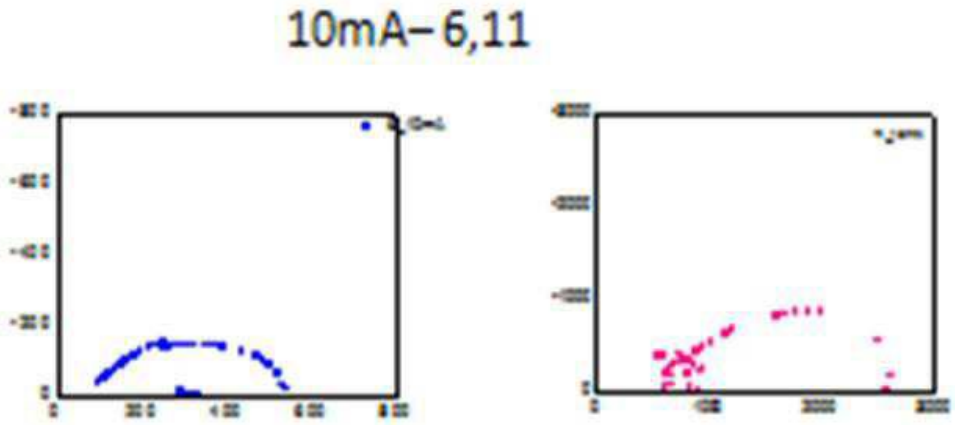


[Amplitud
e : 10mA]

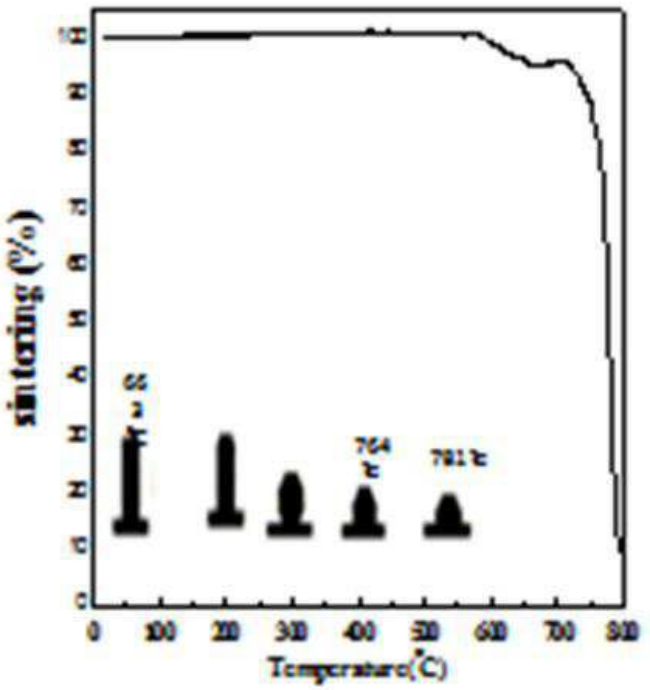
도면7

<table>
<tr><th>슈크로스 무첨가</th><th>슈크로스 첨가</th><th>슈크로스 무첨가</th><th>슈크로스 첨가</th></tr>
<tr><td colspan="2">0.1mole Al doped Li_3BO_3</td><td colspan="2">0.05mole Zr doped Li_3BO_3</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td colspan="2">0.05mole Ti doped Li_3BO_3</td><td colspan="2">0.1mole PO_4 substitutied Li_3BO_3</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td colspan="2">0.05mole La doped Li_3BO_3</td><td colspan="2">Li_3BO_3</td></tr>
<tr><td>  </td><td></td><td>  </td><td>  </td></tr>
</table>

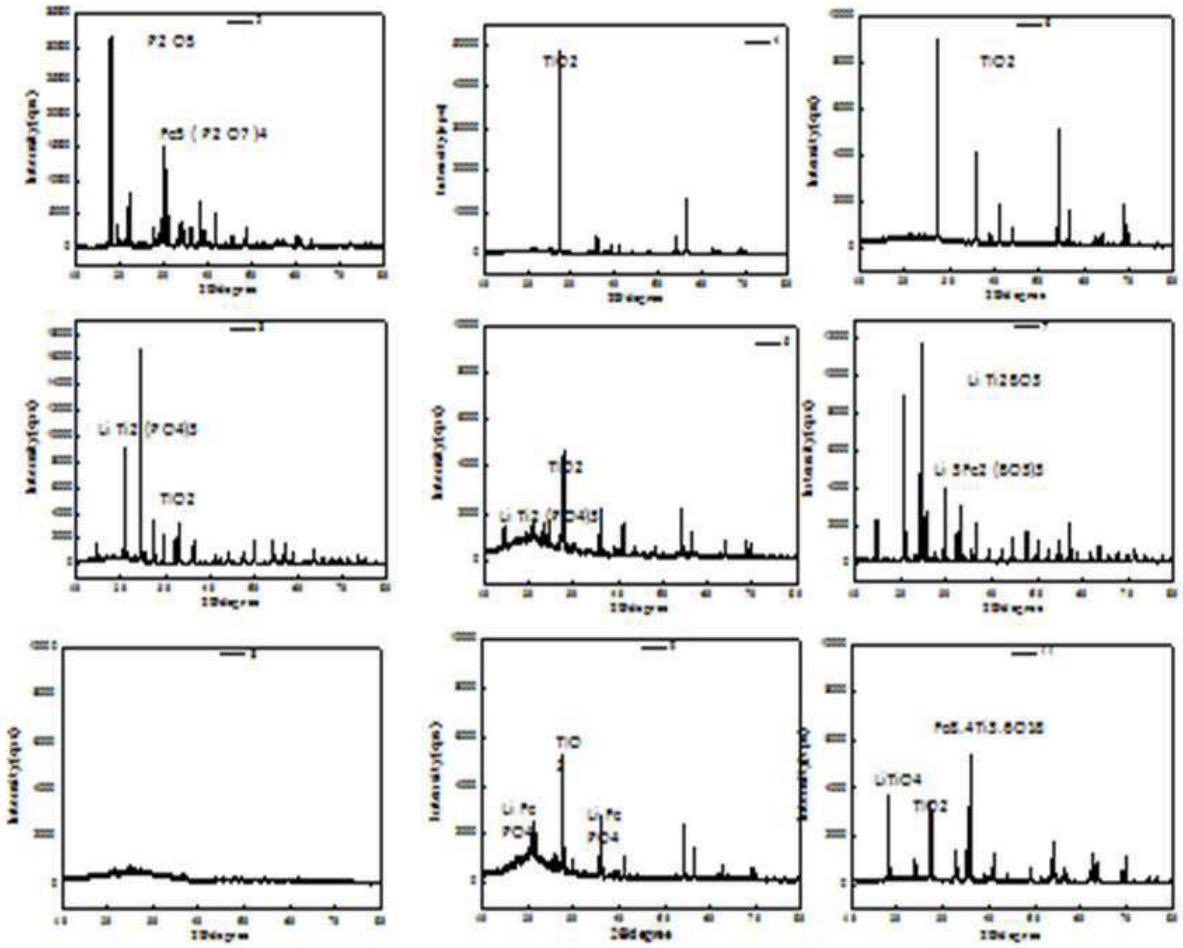
도면8



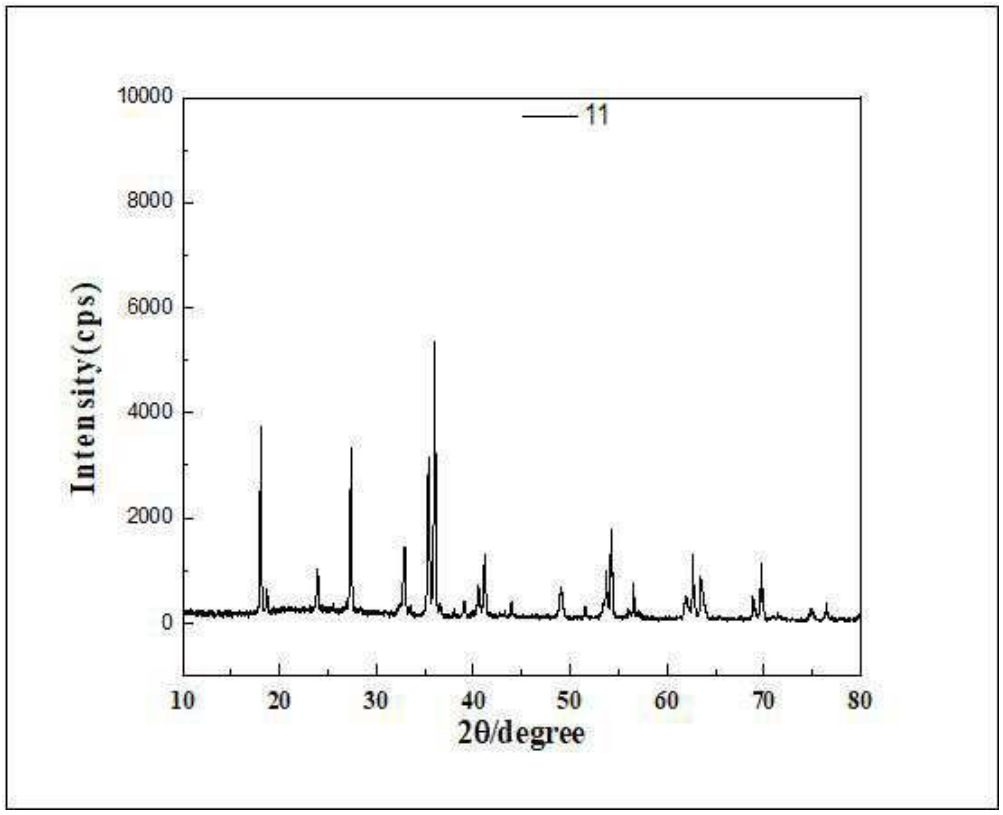
도면9


sintering (%)
764
781
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature(°C)

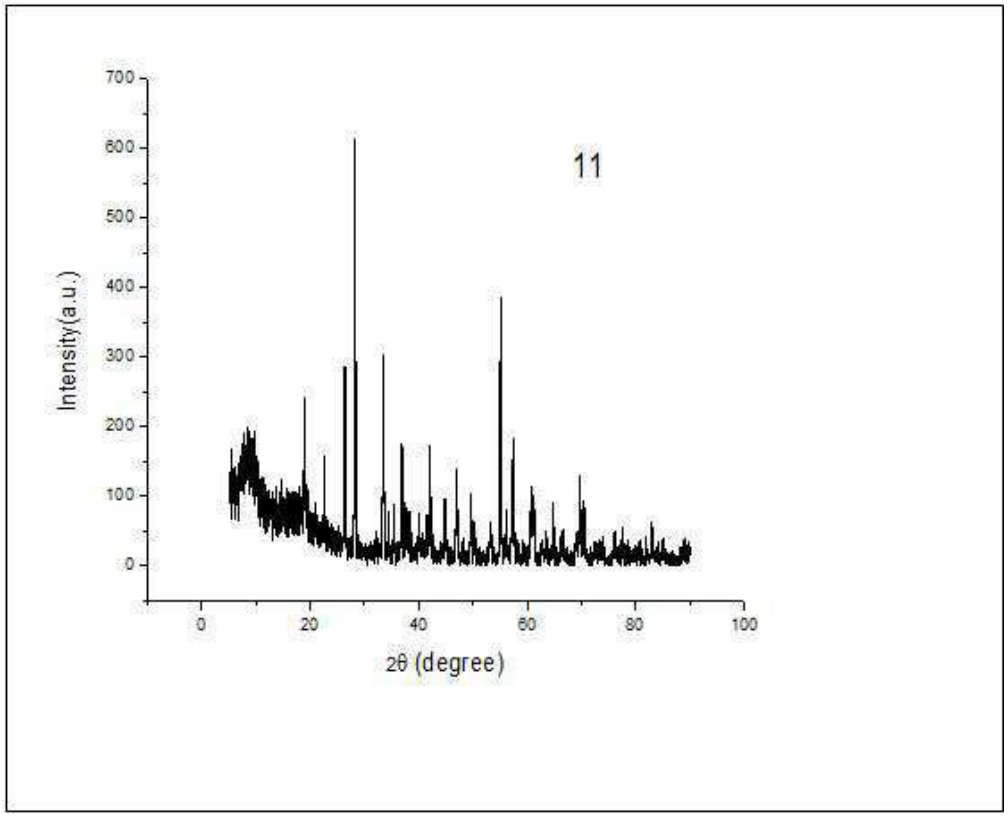
도면10


P2 O5
Pc5 (P2 O7)4
TiO2
TiO2
Li Ti2 (PO4)3
TiO2
TiO2
Li Ti2 (PO4)3
Li Ti2BO3
Li 3Pc2 (BO3)3
TiO
2
Li Pc
PO4
Li Pc
PO4
LiTiO4
TiO2

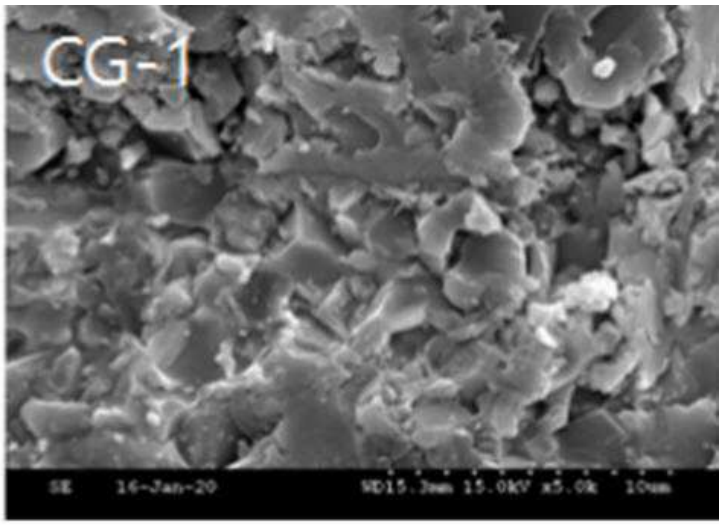
도면11a


11
Intensity(cps)
2θ/degree
10000
8000
6000
4000
2000
0
10
20
30
40
50
60
70
80

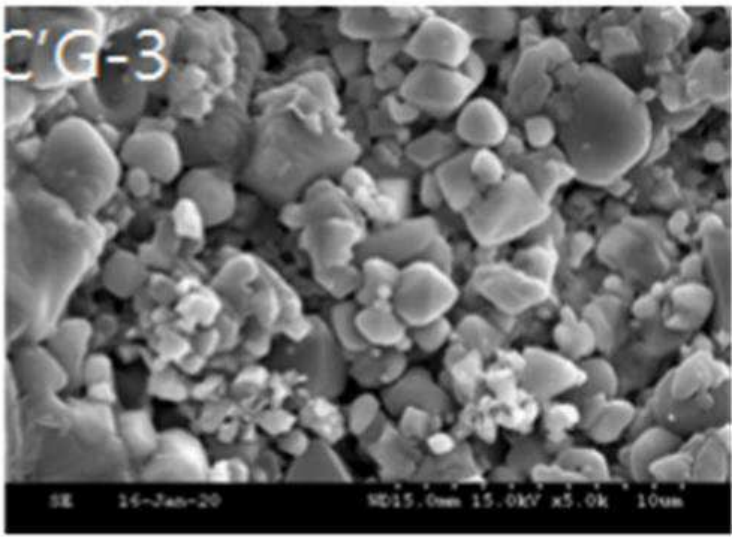
도면11b


11
Intensity(a.u.)
2θ (degree)
700
600
500
400
300
200
100
0
0
20
40
60
80
100

도면12a



도면12b



도면13



소결전그린상태 소결후상태(복합양극면) 소결후 상태(복합전해질면)