

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0097420

(43) 공개일자 2021년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01) C01G 25/00 (2006.01)

C01G 35/00 (2006.01) C03C 3/32 (2006.01)

H01B 1/08 (2006.01) H01B 1/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

C01G 25/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0011093

(22) 출원일자 2020년01월30일

심사청구일자 2020년01월30일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

황해진

서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호

이은정

인천광역시 연수구 원인재로 56 (동춘동, 현대아파트) 109동 503호

박영선

인천광역시 미추홀구 인주대로198번길 19 (용현동) 인하원룸 202호

(74) 대리인

이익배

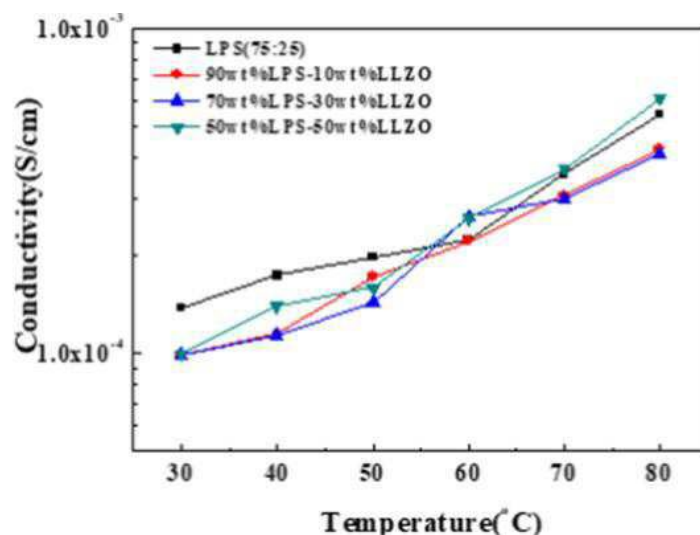
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전도성 복합고체전해질

(57) 요약

본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질로 구성되는 리튬이온전도성 복합고체전해질을 제공한다. 상기 산화물계 결정질 고체전해질 분말은 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_2\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수이며, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수이다. 상기 황화물계 비정질 고체전해질은 일반식 $(100-A)\text{Li}_2\text{S}-\text{AP}_2\text{S}_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, 여기서 A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수이다. 상기 복합고체전해질은 화학적으로 안정하며 기계적강도가 높고, 리튬이온전도성이 우수하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01G 35/006 (2013.01)

C03C 3/321 (2013.01)

H01B 1/08 (2013.01)

H01B 1/10 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711085395

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 핵심연구

연구과제명 전산모사를 통한 고 리튬이온전도성 비정질/결정질 복합산화물 고체 전해질 설계 및

전극/전해질 일체형 셀 제조

기 여 율 5/10

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415165206

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 ESS용 차세대이차전지(Li-공기/S/전고체등)에 적용 가능한 고체 전해질 개발(3

차년도)

기 여 율 5/10

과제수행기관명 인하대학교산학협력단

연구기간 2019.05.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질의 혼합물로 구성되며,

상기 산화물계 결정질 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수이고,

상기 황화물계 비정질 고체전해질은 일반식 $(100-A)\text{Li}_2\text{S}-\text{AP}_2\text{S}_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, 여기서 A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수이고,

상기 황화물계 비정질 고체전해질과 산화물계 결정질 고체전해질의 혼합 비율은 중량비로 5:5 ~ 9:1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는

리튬이온전도성 복합고체전해질.

청구항 2

산화물계 결정질 고체전해질 분말로서, 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수인 분말을 준비하고,

황화물계 비정질 고체전해질 분말로서, 일반식 $(100-A)\text{Li}_2\text{S}-\text{AP}_2\text{S}_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수인 분말을 준비하고,

상기 황화물계 비정질 고체전해질 분말과 산화물계 결정질 고체전해질 분말을 중량비로 5:5 ~ 9:1의 비율로 혼합하고,

몰드에 상기 산화물계 결정질 고체전해질 분말과 황화물계 비정질 고체전해질 분말의 혼합물을 충전시키고, 100 ~ 300 MPa의 압력으로 일축 가압하여 성형하는 단계를 포함하는

리튬이온전도성 복합고체전해질 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화물계 고체전해질 분말의 크기는 5 ~ 20 μm 범위이고, 황화물계 고체전해질 분말의 크기는 1 ~ 10 μm 범위인 것을 특징으로 하는 리튬이온전도성 복합고체전해질 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬이온전도성 고체전해질로서, 산화물계 결정질 세라믹과 황화물계 비정질 세라믹으로 구성되는 복합고체전해질을 제안하며, 전고체전지 등에 활용될 수 있다.

배경 기술

- [0003] 최근 노트북 컴퓨터, 모바일 폰과 같은 휴대용 정보/통신기기 뿐만 아니라 전기자동차(electric vehicles), 개인용 교통수단(Personal mobilities) 등의 급속한 보급이 예측됨에 따라서 상기 장치의 구동용 전원에 사용되는 리튬이차전지의 중요성이 나날이 높아지고 있으며 고에너지밀도와 안전성이 확보된 이차전지의 개발 필요성이 확대되고 있는 상황이다.
- [0004] 현재 시판되고 있는 리튬이차전지는 가연성의 유기용매를 포함하는 전해액을 사용하고 있기 때문에 단락시에 온도상승을 억제하기 위한 안전장치의 설치 또는 단락 방지를 위한 전지 구조 및 소재 측면에서의 개선이 요구되고 있다. 한편 전해액을 고체전해질(solid electrolyte)로 대체하여 전지 소재를 전고체화한 전고체 리튬이차전지는 유기용매를 사용하지 않기 때문에 안전장치의 생략 또는 간략화가 가능하고, 제조 비용 절감 및 생산성이 우수할 것으로 예상된다. 현재 전고체전지용 고체전해질 소재로는 황화물계 세라믹과 산화물계 세라믹 소재의 적용이 검토되고 있다.
- [0005] 황화물계 고체전해질은 리튬이온전도성이 산화물계 또는 고분자계 고체전해질에 비하여 월등하게 높기 때문에 전지의 고출력화에 매우 유리한 반면, 공기중에 포함된 미량의 수분과 접촉했을 때 유독성의 황화수소 가스가 발생하는 문제점이 있다. 따라서 황화물계 고체전해질의 경우 분말 합성 또는 전지 제조 공정에 있어서 대기 중에 노출이 불가하며 작업장의 수분 농도를 수 ppm 이하로 철저히 관리할 필요가 있기 때문에 대량생산을 위한 설비 투자에 막대한 비용이 소요되고 이를 개선하고자 하는 연구가 진행 중이다. 공개특허 10-2018-0094184호에 따르면, 음극층, 양극층 또는 고체전해질층 내에서 입자간의 비점촉 영역에서 발생하는 기공에 의해 저하되는 이온 전도 가능 면적을 개선하기 위하여 황화물계 고체전해질을 적용한 전고체전지 및 이의 제조 방법이 제안된 바 있다.
- [0006] 한편, 산화물계 고체전해질 소재로는 가넷(garnet) 결정구조를 갖는 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)가 리튬이온전도도가 높고 전위창(potential window)이 넓으며 수분 안정성이 우수하다는 점 때문에 전고체전지용 고체전해질 소재로 널리 활용되고 있다. 그러나 LLZO는 난소결성으로 비교적 높은 소결온도가 필요하며 이로 인하여 Li의 일부가 소결중에 휘발하기 때문에 소결조건을 확립하기 어려울 뿐만 아니라 세라믹 특유의 취성을 가지고 있어 박형의 고체전해질 분리막을 제조하는 것이 난제로 거론되고 있는 상황이다. 등록특허 제10-2028362호에서는 가넷형 LLZO 고체전해질 소재의 난소결성을 해결하기 위하여 출발원료 분말에 NaCl/KCl 플럭스(flux)를 첨가하여 저온에서 액상을 형성하여 함으로써 기존의 소결온도보다 낮은 1100℃ 이하에서 고밀도, 고리튬이온전도성 LLZO 소결체를 제조하는 공정을 제시한 바 있다.
- [0007] 고에너지밀도와 고안전성을 확보한 전고체형 리튬이차전지의 중요성을 고려할 때 상온에서 리튬이온전도성이 우수하고 박형의 고체전해질 멤브레인의 제조가 가능할 정도의 유연성을 갖는 물성을 확보하면서도 제조 공정 중에 수분에 민감하지 않으며 황화수소를 발생하지 않는 등 유해성이 없고 작업성이 뛰어나 공정 시간이 단축되고 제조 단가가 저렴한 새로운 소재를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 리튬이온전도성과 기계적강도가 우수한 전고체전지용 리튬이온전도성 고체전해질을 제공하는 것이다
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 유해성이 적고 작업성이 뛰어난 전고체전지용 리튬이온전도성 고체전해질을 제공하는 것이다.
- [0011] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질의 혼합물로 구성되며, 상기 산화물계 결정질 고체전해질은 일반식 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질

이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수이고, 상기 황화물계 비정질 고체전해질은 일반식 $(100-A)Li_2S-AP_2S_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, 여기서 A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수이고, 상기 황화물계 비정질 고체 전해질과 산화물계 결정질 고체전해질의 혼합 비율은 중량비로 5:5 ~ 9:1의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전도성 복합고체전해질을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질 분말로서, 일반식 $Li_{7-3y-z}Al_yLa_3Zr_{2-z}M_zO_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체 전해질이며, M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이고, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수, z는 $0 \leq z < 2$ 의 범위의 임의의 수인 분말을 준비하고, 황화물계 비정질 고체전해질 분말로서, 일반식 $(100-A)Li_2S-AP_2S_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수인 분말을 준비하고, 상기 황화물계 비정질 고체전해질 분말과 산화물계 결정질 고체전해질 분말을 중량비로 5:5 ~ 9:1의 비율로 혼합하고, 몰드에 상기 산화물계 결정질 고체전해질 분말과 황화물계 비정질 고체전해질 분말의 혼합물을 충전 시키고, 100 ~ 300 MPa의 압력으로 일축 가압하여 성형하는 단계를 포함하는 리튬이온전도성 복합고체전해질 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 전고체전지 등에 이용하기 위하여 리튬이온전도성이 우수한 복합고체전해질 소재를 제공할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 기계적 강도가 우수하고 황화수소와 같은 유독가스를 발생하지 않아 유해성이 없고 작업성이 우수하며 제조 단가 및 제조 시간 등의 공정성이 향상된 새로운 복합고체전해질 소재를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 $(100-A)Li_2S-AP_2S_5$ 과 $Li_{7-3y-z}Al_yLa_3Zr_{2-z}M_zO_{12}$ 의 복합이온전도경로를 도식화한 것이다.

도 2는 실시예1의 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 미세구조이다.

도 3은 실시예1 내지 실시예3의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질을 포함하는 복합전해질을 제안한다.

[0021] 산화물계 고체전해질은 대기중에 안정성이 우수하고 비교적 높은 리튬이온전도성을 가지고 있으나 1000℃ 이상의 고온에서 소성하지 않으면 원하는 물성을 얻을 수 없는 단점이 있다. 한편, 황화물계 고체전해질은 액체전해액과 동등한 수준의 매우 높은(수 mS/cm 이상) 리튬이온전도성을 나타냄과 동시에 상온에서도 성형이 가능하지만, 대기중의 수분과 반응하여 유독가스인 황화수소를 발생하는 위험성이 있다.

[0022] 본 발명자들은 산화물계 고체전해질의 입자와 입자 사이의 기공에 황화물계 고체전해질을 복합화함으로써 높은 리튬이온전도성과 상온에서도 우수한 성형성을 나타내는 리튬이온전도성 복합고체전해질을 개발하게 되었다.

[0023] 본 발명에서 제안하는 복합고체전해질은 성형성이 우수하기 때문에 고온 소성없이도 상온에서 전지를 제조할 수 있다. 또한 본 발명에서 제안하는 복합고체전해질은 황화물계 고체전해질이 산화물계 고체전해질을 둘러싸고 있기 때문에 화학적으로 안정하고 황화수소 가스의 발생을 최소화할 수 있다.

[0024] 본 발명에서 제안하는 산화물계 고체전해질은 $Li_{7-3y-z}Al_yLa_3Zr_{2-z}M_zO_{12}$ 로 나타나는 가넷형 고체전해질이며, 여기서 M은 Nb, Ta, W로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이며, y는 $0 \leq y \leq 1$ 의 범위의 임의의 수이며, z는 $0 \leq z < 2$ 인 것이 바람직하다.

[0025] 구체적으로는 $Li_{6.65}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$, $Li_{6.65}La_3Zr_{1.65}Ta_{0.35}O_{12}$, $Li_{6.65}La_3Zr_{1.65}Nb_{0.35}O_{12}$, $Li_{6.4}Al_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{6.05}Al_{0.2}La_3Zr_{1.65}W_{0.35}O_{12}$, $Li_{6.05}Al_{0.2}La_3Zr_{1.65}Ta_{0.35}O_{12}$, $Li_{6.05}Al_{0.2}La_3Zr_{1.65}Nb_{0.35}O_{12}$ 등을 들 수 있으며, 상기 산화물계

고체전해질 중에서 특히 $\text{Li}_{6.65}\text{La}_3\text{Zr}_{1.65}\text{W}_{0.35}\text{O}_{12}$ 가 바람직하다.

[0026] 본 발명에서 제안하는 산화물계 고체전해질 분말의 크기는 5 ~ 20 μm 범위 일 수 있다. 입자 크기가 20 μm 이상 일 경우 황화물계 고체전해질과 혼합하기 어려울 수 있고, 입자 크기가 5 μm 이하일 경우 고체전해질 입자 간의 계면이 증가하여 리튬이온전도도가 감소할 수 있고, 균일한 크기의 분말을 제조하기 위하여 많은 시간이 소요되어 공정시간이 길어지는 문제가 있다.

[0027] 본 발명에서 제안하는 황화물계 고체전해질은 $(100-A)\text{Li}_2\text{S}-\text{AP}_2\text{S}_5$ 로 나타나는 글라스세라믹이며, 여기서 A는 $10 \leq A \leq 40$ 의 범위의 임의의 수이다. 황화물계 고체전해질에서 Li_2S 와 P_2S_5 의 비율은 몰비로 60:40 ~ 90:10의 범위인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 75:25 또는 80:20의 몰비로 혼합되는 것이 좋다.

[0028] 본 발명에서 제안하는 황화물계 고체전해질 분말의 크기는 1 ~ 10 μm 범위 일 수 있다. 입자 크기가 10 μm 이상 일 경우 산화물계 고체전해질 분말로부터 형성되는 기공(틈새)에 들어가기 어려울 수 있다. 입자 크기가 1 μm 이하일 경우 산화물계 고체전해질 분말로부터 형성되는 기공 크기에 비하여 입자 크기가 너무 작기 때문에 기공을 충분히 채울 수 없을 가능성 있으며, 표면이 과도하게 증가하기 때문에 표면구조의 변화를 초래할 수 있다.

[0029] 본 발명의 복합고체전해질 소재는, 상기 산화물계 결정질 고체전해질과 황화물계 비정질 고체전해질의 혼합물로서 중량비로 5:5 ~ 1:9의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 혼합방법은 유발과 유봉, 불밀, 유성밀 등 혼합과정에서 기계적에너지를 부여할 수 있는 혼합방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 복합고체전해질 소재는, 지르코니아 또는 금속 몰드에 산화물계 고체전해질 분말과 황화물계 고체전해질 분말이 균일하게 혼합된 혼합물을 충전시킨 후, 100 ~ 300 MPa의 압력으로 일축가압함으로써 제조할 수 있다.

[0031] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0033] 실시예1

[0034] $(100-A)\text{Li}_2\text{S}-\text{AP}_2\text{S}_5$ 비정질 고체전해질을 얻기 위해, Li_2S 와 P_2S_5 를 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 A=75의 몰비로 몰탈유발에서 혼합하였다. 상기 혼합분말을 완벽히 밀봉이 가능한 80ml 지르코니아 혼합용기에 2mm 지르코니아 구형 볼을 60g과 10mm 지르코니아 구형 볼을 10개를 넣어 밀봉하였다. 밀봉된 지르코니아 혼합용기를 글로브 박스에서 꺼내어 유성밀 장비에 설치하였다. 500RPM의 속도로 20분간 불밀링 후 10분간 휴지하는 과정을 총 48회 실시하였다. 불밀링이 끝난 지르코니아 혼합용기를 글로브 박스내에서 밀봉채결을 해제하였고, 지르코니아 볼을 제외하고 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 분말을 수득하였다.

[0035] $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ 는 고상반응법을 이용하여 제조하였다. $y=0.2$, $z=0.2$, M은 Ta 일 때 Li:Al:La:Zr:Ta의 몰비가 6.2:0.2:3:1.6:0.2의 비율이 되도록 화학정량적으로 계산하여 준비한 시작물질들 무수알코올과 함께 지르코니아 혼합용기에 넣었다. 이때 시작물질과 직경 5mm의 지르코니아 볼과 무수알코올은 부피비로 1:1:1이다. 분말 혼합은 300rpm으로 6시간 동안 진행하였다. 시작물질로는 Li_2CO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 를 사용하였다. 이때 사용된 La_2O_3 는 1000℃에서 1시간 동안 열처리한 후 건식 분쇄하였다. 리튬은 고온에서 소결시 휘발하므로 Li_2CO_3 는 추가로 10wt% 첨가하였다. 혼합이 끝난 시료는 무수알코올을 건조하는 과정을 거친다. 건조된 시료는 직경이 50mm인 원형 디스크 형태로 일축 가압성형하여 900℃에서 6시간 하소를 진행하였다. 하소 후 분말을 불밀로 120rpm, 24시간 분쇄하였다.

[0036] $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS)와 $\text{Li}_{7-3y-z}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{12}$ ($y=0.2$, $z=\text{Ta}=0.2$) (LLZO)를 글로브박스내에서 9:1의 중량비로 몰탈 유발을 이용하여 혼합하였다. 혼합된 분말 100mg을 절연이 가능한 내경 15mm의 지르코니아 금형 몰드에 장입하였다. 120MPa로 일축가압성형 후 압력이 유지된 상태로 금형몰드에 임피던스측정기를 연결하여 이온전도도를 측정하였다. LPS와 LLZO를 혼합하여도 상기 복합체의 전도도가 크게 감소하지 않는 것을 확인하였다.

[0038] 실시예 2

[0039] LPS와 LLZO의 비율을 9:1 중량비로 하는 대신에 7:3의 비율로 수행한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으

로 LPS-LLZO 복합화 고체전해질을 제조하였다.

실시예 3

LPS와 LLZO의 비율을 9:1 중량비로 하는 대신에 5:5의 비율로 수행한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 LPS-LLZO 복합화 고체전해질을 제조하였다

각 실시예에 따라 제조한 고체전해질을 LPS(75:25)와 LLZO의 복합화 비율에 대한 이온전도도를 측정하여 표 1 및 도 3에 나타내었다.

표 1

구분	75Li ₂ S-25P ₂ S ₅ (wt%)	Li _{7-3y-z} Al _y La ₃ Zr _{2-z} M ₂ O ₁₂ (wt%)	측정 온도 (℃)	이온전도도 (S/cm)
실시예 1	90	10	30	0.986
	90	10	40	1.15
	90	10	50	1.72
	90	10	60	2.22
	90	10	70	3.07
	90	10	80	4.25
	90	10	90	5.12
실시예 2	70	30	30	0.995
	70	30	40	1.14
	70	30	50	1.44
	70	30	60	2.64
	70	30	70	2.99
	70	30	80	4.09
	70	30	90	5.12
실시예 3	50	50	30	1.0
	50	50	40	1.4
	50	50	50	1.6
	50	50	60	2.6
	50	50	70	3.7
	50	50	80	6.1
	50	50	90	7.2

온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하였고, 복합화하지 않은 75Li₂S-25P₂S₅와 비슷한 경향을 나타내었다. 또한, Li_{7-3y-z}Al_yLa₃Zr_{2-z}M₂O₁₂의 양이 늘어남에도 이온전도도가 도 3의 그래프에 나타난 바와 같이 크게 변화하지 않았다. 이러한 이유는 도 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이 75Li₂S-25P₂S₅ 매트릭스 내 Li_{7-3y-z}Al_yLa₃Zr_{2-z}M₂O₁₂가 복합화하여도 리튬이온경로를 통해 높은 이온전도도를 유지할 수 있는 것으로 보인다. 또한, 실시예1의 복합화 고체전해질 미세구조에 대한 도 2의 주사전자현미경 사진을 보면 황화물계 고체전해질이 산화물계 고체전해질을 둘러싸며 균일하게 충전되어 안정된 구조를 유지하고 있다.

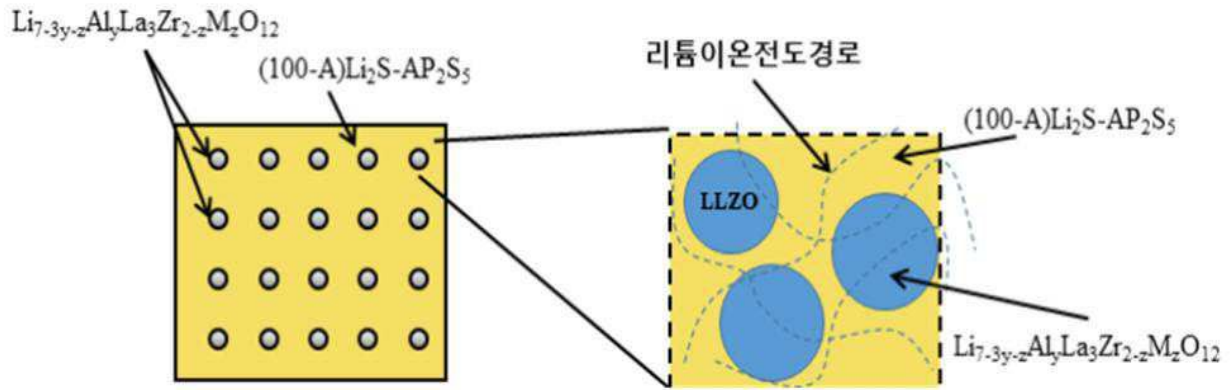
이러한 결과로부터 Li_{7-3y-z}Al_yLa₃Zr_{2-z}M₂O₁₂를 고온에서 소결하지 않아도 75Li₂S-25P₂S₅와 복합화함으로써 이온전도 특성을 유지할 수 있음을 알 수 있다. 본 발명의 복합고체전해질은 전고체전지의 전해질로 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만

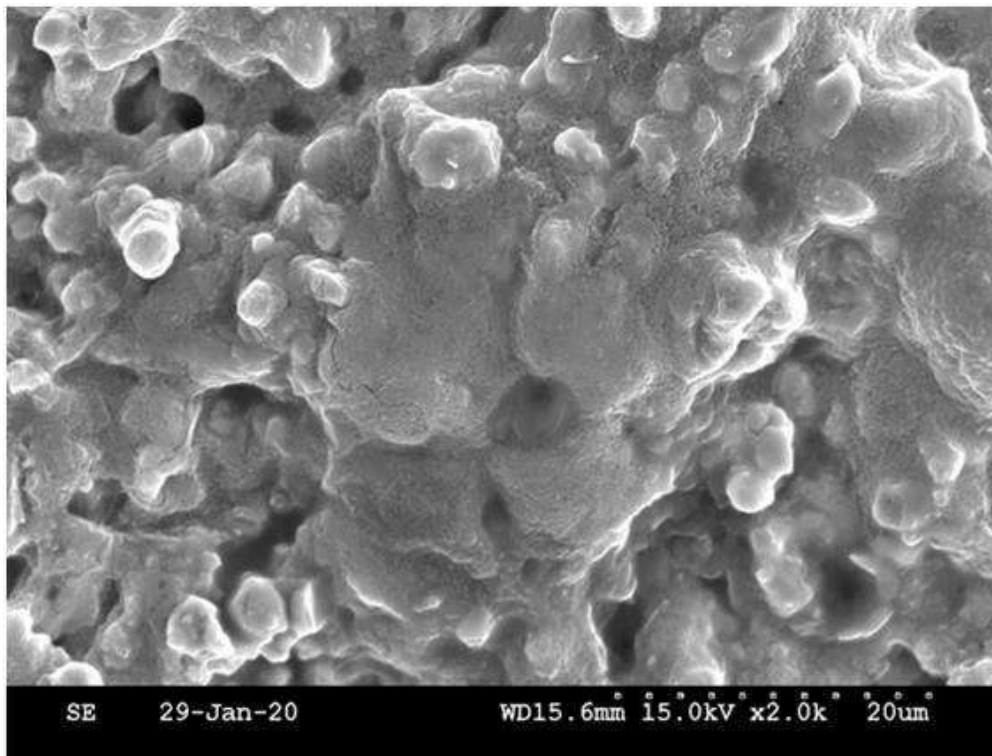
한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

