(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0005394
(43) 공개일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/08* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0068812
(22) 출원일자 2012년06월26일
심사청구일자 2012년06월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤운하
강원도 철원군 갈말읍 삼부연로 51 (철원군청)
최종진
부산광역시 해운대구 마린시티3로 51, 더샾아델리스101동 2701호(우동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 27 항

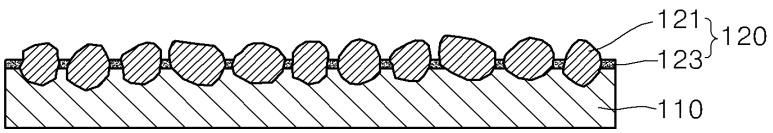
(54) 발명의 명칭 **고이온전도도를 갖는 고체 전해질막, 그 제조 방법 및 그를 이용한 전고체 이차전지**

(57) 요 약

고이온전도도를 갖는 신규한 구조의 고체 전해질막, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전고체 이차전지에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 고체 전해질막은 양극층과 음극층 사이에 개재되는 고체 전해질막으로서, 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자; 및 적어도 상기 복수의 리튬이온통과 입자들 사이에 형성된 전자장벽층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

류정호

경상남도 창원시 성산구 대암로 253 (성주동, 프리빌리지아파트) 111-501

김종우

경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7 (가음동, KIMS재료연구소아파트) 406호

최준환

경상남도 창원시 성산구 동산로 115 (상남동, 대동아파트) 112동 605호

박동수

경상남도 창원시 성산구 대암로 22 (남양동, 우성아파트) 107동 902호

안철우

경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7 (가음동, KIMS재료연구소아파트) 305호

한병동

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79 (성주동, 유니온빌리지아파트) 116동 702호

특허청구의 범위

청구항 1

양극층과 음극층 사이에 개재되는 고체 전해질막으로서,

입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자; 및

적어도 상기 복수의 리튬이온통과 입자들 사이에 형성된 전자장벽층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전자장벽층은

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 크기는

1㎛ 내지 200㎛인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 충진율은

[식 1]로 나타내어지며, 1% 내지 95%인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

[식 1], 입자의 충진율 = [입자의 면적부]/[고체 전해질막의 면적부]

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에 5중량% 이하 함량의 Al_2O_3을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 전자장벽층은

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에 5중량% 이하 함량의 Al_2O_3을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전자장벽층의 두께는

1㎛ 내지 20㎛인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막.

청구항 9

(a) 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자를 입자 각각의 일부분이 매립되는 형태로 양극층 또는 음극층에 형성하는 단계; 및

(b) 적어도 복수의 리튬이온통과 입자를 사이에 전자장벽층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는

상기 양극층 또는 음극층 상에 상기 복수의 리튬이온통과 입자를 분사(Spraying)하는 단계와, 분사된 입자를 프레싱(pressing)하는 단계로 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 분사는

파우더 도포법 또는 스핀 코팅 방법을 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는

테이프 캐스팅(tape casting) 방법을 이용하여 실시되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 테이프 캐스팅 후,

접착용 테이프를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 접착용 테이프는 300℃~500℃의 온도에서 열처리되거나 또는 상기 접착용 테이프를 용해시키는 용매로 녹여서 제거되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는

에어로졸 증착(aerosol deposition) 방법을 이용하여 상기 복수의 리튬이온통과 입자를 물리적으로 직접 분사 및 매립시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

0.1m/s 내지 300m/s의 입자 이동 속도를 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 17

제9항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 18

제9항에 있어서,

상기 전자장벽층은

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 19

제9항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 크기는

1㎛ 내지 200㎛인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 20

제9항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 충진율은

[식 1]로 나타내어지며, 1% 내지 95%인 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

[식 1], 입자의 충진율 = [입자의 면적부]/[고체 전해질막의 면적부]

청구항 21

제9항에 있어서,

상기 전자장벽층은

파우더 도포법 또는 스핀 코팅 방법을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질막 제조 방법.

청구항 22

양극층, 음극층 및 상기 양극층과 음극층 사이에 개재된 고체 전해질막을 포함하며,

상기 고체 전해질막은 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자; 및 적어도 상기 복수의 리튬이온통과 입자들 사이에 형성된 전자장벽층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 전자장벽층은

$Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<X\leq 2)$ 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 중 선택되는 산화물인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자의 충진율은

[식 1]으로 나타내어지며, 1% 내지 95%인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

[식 1], 입자의 충진율 = [입자의 면적부]/[고체 전해질막의 면적부]

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 리튬이온통과 입자는

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에 5중량% 이하 함량의 Al_2O_3을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 전자장벽층은

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에 5중량% 이하 함량의 Al_2O_3을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체 전해질막에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고이온전도도를 갖는 신규한 구조의 고체 전해질막, 그 제조 방법 및 그를 이용한 전고체 이차전지에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 리튬 이온 이차전지는 큰 전기 화학 용량, 높은 작동 전위 및 우수한 충방전 사이클 특성을 갖기 때문에 휴대정보 단말기, 휴대 전자 기기, 가정용 소형 전력 저장 장치, 모터사이클, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 용도로 수요가 증가하고 있다. 이와 같은 용도의 확산에 따라 리튬 이온 이차전지의 안전성 향상 및 고성능화가 요구되고 있다.

[0004] 종래의 리튬 이온 이차전지는 액체전해질을 사용함에 따라 공기 중의 물에 노출될 경우 쉽게 발화되어 안정성 문제가 항상 제기되어 왔다. 이러한 안정성 문제는 전기 자동차가 가시화되면서 더욱 이슈화되고 있다.

[0005] 이에 따라, 최근 안전성 향상을 목적으로 불연 재료인 무기 재료로 이루어진 고체 전해질을 이용한 전고체 이차전지(All-Solid-State Secondary Battery)의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 전고체 이차전지는 안정성, 고에너지 밀도, 고출력, 장수명, 제조공정의 단순화, 전지의 대형화/콤팩트화 및 저가화 등의 관점에서 차세대 이차전지로 주목되고 있다.

[0006] 전고체 이차전지는 양극층/고체 전해질층/음극층으로 구성되는데, 이 중 고체 전해질층의 고체 전해질에서는 높은 이온전도도 및 낮은 전자전도도가 요구된다.

[0007] 이를 만족하는 고체 전해질에는 황화물계, 산화물계 등이 있다. 이 중 LLT($Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3$)계, LLZ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) 등이 산화물계로 널리 알려져 있으며, 이들은 상대적으로 입계 저항이 낮아서 총 전도도가 높기 때문에 유망한 재료로 주목 받고 있다.

[0008] 그러나, LLT 또는 LLZ 고체 전해질은 박막(Thin Film) 또는 후막(Thick Film)으로 제조 시, 벌크(Bulk) 재료의 1/100 수준으로 이온전도도가 뚜렷하게 감소하는 문제점이 있다. 따라서, 막 형태로 제조하더라도 높은 이온전도도를 확보할 수 있는 산화물계 고체 전해질의 신규한 구조가 요구된다.

[0009] 본 발명에 관련된 선행문헌으로는 일본 등록특허공보 특개 10-1027898호(2011.03.31. 등록)가 있으며, 상기 문헌에는 정극/고체 전해질층/부극의 적층구조를 가지며, 편평한 막 형태의 고체 전해질층으로 이루어진 전고체 리튬 이차전지가 개시되어 있다.

[0010]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 하나의 목적은 높은 이온전도도를 갖는 신규한 구조의 산화물 고체 전해질막을 제공하고, 이 고체 전해질막을 채용하여 높은 이온전도도를 갖는 신규한 구조의 전고체 이차전지를 제공하는 데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 높은 이온전도도를 갖는 신규한 구조의 산화물 고체 전해질막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0013]

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막은 양극층과 음극층 사이에 개재되는 고체 전해질막으로서, 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자; 및 적어도 상기 복수의 리튬이온통과 입자들 사이에 형성된 전자장벽층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막 제조 방법은 (a) 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자를 입자 각각의 일부분이 매립되는 형태로 양극층 또는 음극층에 형성하는 단계; 및 (b) 적어도 복수의 리튬이온통과 입자를 사이에 전자장벽층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시 예에 따른 전고체 이차전지는 양극층, 음극층 및 상기 양극층과 음극층 사이에 개재된 고체 전해질막을 포함하며, 상기 고체 전해질막은 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자; 및 적어도 상기 복수의 리튬이온통과 입자들 사이에 형성된 전자장벽층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고체 전해질막은 크기가 최소 1㎛인 복수의 리튬이온통과 입자 및 입자들 사이의 전자장벽층을 포함하는 신규한 구조로서, 리튬이온통과 입자가 리튬 이온의 이동 경로를 제공하므로 높은 이온전도도를 가질 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질막은 $Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3$($0<x\leq2$, LLT) 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 산화물 재질, 혹은 5중량% 이하의 Al_2O_3가 첨가된 LLZ 산화물 재질 뿐만 아니라 모든 리튬 이온 고체 전해질을 사용할 수 있으며, 벌크 소재의 높은 이온전도도를 그대로 채용할 수 있어서 높은 이온전도도를 보인다.

[0019] 이러한 신규한 구조의 고체 전해질막을 채용한 전고체 이차전지는 전지의 안정성 확보와 동시에 고성능화가 가능하여 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차 등에 적용할 수 있어 시장 확대에 따른 고비용 창출이 예상된다.

[0020] 또한, 본 발명에 따르면 기존의 방법을 이용하여 높은 이온전도도를 갖는 신규한 구조의 고체 전해질막을 손쉽게 제작할 수 있다.

[0021]

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 고체 전해질막을 도시한 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도 3 및 도 4는 도 2에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정단면도들이다.

도 5 및 도 6은 도 2에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정평면도들이다.

도 7은 본 발명에 따른 고체 전해질막을 이용하여 제조될 수 있는 전고체 이차전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시 예에 의해 제조된 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - 1중량% Al_2O_3 세라믹스의 이온전도도 특성을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0024] 이하, 본 발명에 따른 고이온전도도를 갖는 신규한 구조의 산화물 고체 전해질막, 그 제조 방법 및 그를 이용한 전고체 이차전지에 관하여 상세하게 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명에 따른 고체 전해질막을 도시한 단면도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 고체 전해질막(120)은 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자(121) 및 적어도 복수의 리튬이온통과 입자 (121)들 사이에 형성된 전자장벽층(123)을 포함한다. 편의상, 이하에서는 리튬이온통과 입자를 입자로 설명한다.

[0027] 여기서, 입자(121)는 산화물 재질, 일례로, $Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3(0<x\leq 2)$(이하, LLT로 칭함) 또는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(이하, LLZ로 칭함) 계열 재료 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 또한, 사용되는 입자(121)는 리튬 이온 고체전해질로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0028] 이들 LLT 및 LLZ는 가장 널리 알려진 산화물 고체 전해질로서, 약 10^{-4}S/cm 이상의 높은 이온전도도를 갖는 물질이다. 이에 따라, 입자(121)가 LLT 또는 LLZ 중 어느 하나로 형성될 경우, 고체 전해질막(120)의 이온전도도를 보다 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0029] 한편, 입자(121)는 LLT 또는 5중량% 이하, 보다 바람직하게 0.5중량% 내지 5중량% 이하의 Al_2O_3가 첨가된 LLZ로 이루어질 수 있다. 이 경우, 입자(121)는 LLT 또는 Al_2O_3이 첨가된 LLZ일 수 있다.

[0030] 여기서, Al_2O_3는 Al^{3+} 이온이 Li^+ 사이트에 치환되면서 리튬(Li) 공공(vacancy)의 형성으로 인해 입자(121)의 이온전도도를 향상시키는 효과를 보인다. Al_2O_3의 첨가에 의해 LLZ의 결정구조가 입방체(Cubic) 구조로 변경된다.

[0031] 이때, Al_2O_3이 0.5중량% 미만으로 LLZ에 첨가될 경우, 이온전도도 향상 효과가 미비할 수 있고, 반면에 5중량%를 초과하여 LLZ에 첨가될 경우, 오히려 입자(121)의 이온전도도가 저하될 수 있다.

[0032] 입자(121)는 양극층(미도시)과 음극층(110) 사이에 개재되어, 이들 사이에서 리튬(Li) 이온의 이동 경로를 제공하며, 이를 만족하도록 입자(121)의 크기는 최소 1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 1㎛ 내지 200㎛의 범위로 형성될 수 있다.

[0033] 입자(121)가 1㎛ 미만의 입자 크기를 가질 경우, 양극층과 음극층(110) 사이에서 충분한 리튬 이온의 이동 경로를 제공하기가 어려울 수 있고, 반면에 200 ㎛를 초과하는 입자 크기를 가질 경우, 고체 전해질막(120)의 박막화가 어려울 수 있다.

[0034] 또한, 입자(121)의 충진율은 하기 [식 1]에 의해 연산되는 값으로 나타내어지며, 고체 전해질막(120)의 면적부에 대해, 입자(121)의 면적부를 가질 수 있다. 입자(121)의 면적부가 높을수록 충진율은 높아지며, 입자(121)의 면적부는 동일한 크기의 입자들 보다는 여러 크기 종류의 입자들이 혼용될 때 높은 충진율을 확보할 수 있다.

[0035] 상기한 입자(121)의 충진율과 고체전해질막(120)의 이온전도도는 하기 [식 2]와 같은 관계를 보이므로, 여러 크기 종류의 입자들을 혼용하여 높은 충진율을 확보할 때, 양극층(미도시)과 음극층(110) 사이에서 입자(121)의 리튬 이온의 이동 경로 제공 효과를 극대화할 수 있다.

[0036] [식 1]

[0037] 입자의 충진율 = [입자의 면적부]/[고체 전해질막의 면적부]

[0038] [식 2]

[0039] 고체 전해질막의 이온전도도 = 입자의 이온전도도 × 입자의 충진율

[0040] 상기에서, 입자(121)의 충진율이 1% 미만일 경우, 고체 전해질막(120)의 이온전도도와 유사하며 이는 양극층과 음극층(110) 사이에서 충분한 리튬 이온의 이동 경로를 제공하기가 어려울 수 있음을 의미한다. 반면에 입자(121)의 충진율이 95%를 초과하는 경우, 고체 전해질막(120)의 박막화가 어려울 수 있으며, 전자장벽층(123)의 제작이 제한될 수 있다.

[0041] 이러한 복수의 입자(121)들은 입자(121) 각각의 일부분이 음극층(110)에 매립되며, 입자(121)들은 양극층과 음극층(110) 사이에서 이들의 단락(Short)을 방지하는 역할도 수행할 수 있다.

[0042] 전자장벽층(123)은 전자 절연 재료를 사용하여 제작되며, 입자(121)와 입자(121) 사이의 음극층(110) 노출부에 형성되어, 양극층과 음극층(110)을 서로 절연시킨다.

[0043] 전자장벽층(123)은 리튬 이온 고체 전해질 박/후막, 일례로, LLT 또는 LLZ 중 어느 하나로 형성될 수 있다. 이 경우, 고체 전해질막(120)의 이온전도도를 보다 향상시킬 수 있는 효과를 가질 수 있다.

[0044] 이러한 전자장벽층(123)은 최소 1㎛ 이상, 보다 바람직하게 1㎛ 내지 20㎛ 범위의 두께 정도로 형성될 수 있다. 전자장벽층(123)을 1㎛ 이하로 제작할 경우 균일한 절연막이 형성되지 않을 수 있고, 20㎛ 이상으로 제작할 경우 리튬 이온의 이동경로가 멀어서 전고체 이차전지에서 양극층과 음극층간의 이온전도성의 저하를 초래할 수 있다.

[0045] 한편, 전자장벽층(123)은 LLT 또는 5중량% 이하, 보다 바람직하게 0.5중량% 내지 5중량% 이하의 Al_2O_3가 첨가된 LLZ로 이루어질 수 있다. 이 경우, 전자장벽층(123)은 LLT 또는 Al_2O_3이 첨가된 LLZ일 수 있다.

[0046] 입자(121)에서와 마찬가지로, Al_2O_3는 Al^{3+} 이온이 Li^{+} 사이트에 치환되면서 Li 공공(vacancy)의 형성으로 인해 전자장벽층(123)의 이온전도도를 향상시키는 효과를 보이며, Al_2O_3의 첨가에 의해 LLZ의 결정구조가 입방체(Cubic) 구조로 변경된다. 이 경우, LLZ에 첨가되는 Al_2O_3의 함량 이유 또한 입자(121)에서 설명한 바와 동일하므로 중복된 설명은 생략한다.

[0047] 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 전해질막(120)은 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 입자(121), 및 적어도 입자(121)들 사이에 형성된 전자장벽층(123)으로 이루어지는 신규한 구조를 가진다.

[0048] 이 신규한 구조의 고체 전해질막(120)은 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 입자(121)를 통해 리튬 이온의 이동 경로를 제공하는 것을 특징으로 하며, 기존 편평한 형태의 LIPON막에 비해 약 60배에 해당하는 약 6×10^{-5}S/cm의 이온전도도를 가짐을 도 8을 통해 확인할 수 있었다.

[0049] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질막(120)은 고이온전도도를 가질 뿐만 아니라 고체 산화물로 이루어지므로 화학적으로 안정하다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 고체 전해질막(120)의 이온전도도는 [식 2]와 같이 입자(121)의 충진율로 정해지며, 실시예와 같이 0.5중량% 내지 5중량% 이하의 Al_2O_3 가 첨가된 LLZ를 입자로 사용할 경우, 3×10^{-6}S/cm 내지 2.8×10^{-4}S/cm 범위의 이온전도도를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 고체 전해질막(120)은 입자(121)의 재료를 LLT 및 LLZ 계열 재료로 한정하는 것이 아니며, 보다 높은 이온전도도를 가지는 고체전해질 재료를 사용할 때, [식 2]에 의해 고체 전해질막(120)의 이온전도도가 정해진다.

[0051] 한편, 도 1에서는 입자(121)와 전자장벽층(123)이 서로 다른 재질로 형성되는 것으로 도시되었으나 이들은 동종의 물질로 형성될 수 있음은 물론이다.

[0052] 또한, 도 1에서는 고체 전해질막(120)의 전자장벽층(123)이 복수의 입자(121)들 사이에 형성되는 것으로 설명하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 도면으로 도시하지는 않았으나, 전자장벽층(123)은 입자(121) 상에도 형성될 수 있음은 물론이다.

[0053] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

[0054] 도 2를 참조하면, 도시된 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막 제조 방법은 음극층 마련 단계(S210), 음극층에 입자의 일부 매립 단계(S220) 및 전자장벽층 형성 단계(S230)를 포함한다.

[0055] 도 3 및 도 4는 도 2에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정단면도들이고, 도 5 및 도 6은 도 2에 따른 고체 전해질막 제조방법을 설명하기 위한 공정평면도들이다. 이하에서는, 도 2 내지 도 6을 참조하여 본 발명의 실시 예에 따른 고체 전해질막 제조 방법을 보다 상세히 설명한다.

[0056] 도 2, 도 3 및 도 5를 참조하면, 음극층(310) 마련 단계(S210)에서는 전고체 이차전지 형성을 위한 음극층(310)을 마련한다.

[0057] 음극층(310)은 음극으로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 음극층(310)으로는 통상적인 리튬을 이용한 전고체 이차전지에 사용되는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 음극층(310)은 음극 활물질 $Li_4Ti_5O_{12}$과 고체 전해질 $LiGe_{0.25}P_{0.75}S_4$를 혼합하여 음극 혼합제로 한 재료가 이용될 수 있다. 음극층(310)의 고체 전해질로 LLT 또는 LLZ 산화물, 혹은 5중량% 이하의 Al_2O_3이 첨가된 LLZ 산화물 등이 이용될 수도 있다. 음극층(310)은 도전성 향상을 위해 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸 블랙(ketjen black), 카본 파이버(carbon fiber), 전도성 금속 등의 전도체를 추가로 함유할 수도 있다.

[0058] 이와는 다르게, 음극층(310)으로는 리튬박(Li foil), 인듐박(In foil), 주석박(Sn foil) 및 이들 중 두 재료의 혼합체 등이 이용될 수도 있다.

[0059] 다음으로, 음극층(310)에 입자(321)의 일부 매립 단계(S220)에서는 입자 크기가 최소 1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 1㎛ 내지 200㎛인 복수의 입자(321) 각각의 일부분을 음극층(310)에 매립한다.

[0060] 구체적으로 음극층(310)에 입자(321)의 일부를 매립하는 것은 후술할 다양한 방법을 이용하여 실시할 수 있다.

[0061] 첫번째, 리튬박(Li foil), 인듐박(In foil), 주석박(Sn foil) 및 이들 중 두 재료의 혼합체 등의 음극층(310) 상에 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 입자(321)를 분사(spraying)한 후 프레싱(pressing)하여 수행한다.

[0062] 이때, 입자(321)를 분사하는 방법으로는 파우더 도포(power coating) 방법 및 스핀 코팅(spin coating) 방법 등을 이용할 수 있다. 이들 중 하나의 방법이 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 혼용되어 사용될 수도 있다.

[0063] 두번째, 통상의 테이프 캐스팅(tape casting) 방법을 이용하여 수행한다.

[0064] 테이프 캐스팅 방법은 통상의 접착용 테이프(미도시)에 입자(321)를 촘촘히 배치하여 부착한 후 입자(321)가 부착된 접착용 테이프(미도시)를 음극층(310) 상에 배치시킨 다음 음극층(310) 상에 배치되어 입자(321)가 부착된 접착용 테이프(미도시)를 프레싱한다. 이로써, 입자(321)의 일부분이 음극층(310)에 매립될 수 있다.

[0065] 한편, 프레싱 후에는 접착용 테이프를 제거해야 하는데, 이 경우, 접착용 테이프는 300℃ 내지 500℃의 온도에서 열처리하거나 혹은 접착용 테이프를 용해시키는 용매로 녹여서 제거할 수 있다. 이때, 열처리 온도가 상기한 범위를 벗어나면, 접착용 테이프의 제거가 불충분하거나 기타 음극층(310)이나 입자(321)의 손상을 초래할 수

있으므로 주의해야 한다.

[0066] 세번째, 에어로졸 증착(aerosol deposition) 방법 등을 사용하여 입자를 물리적으로 직접 분사 및 매립 시킬 수 있다.

[0067] 이 경우, 입자(321)에 가해지는 물리적인 힘에 의해 전술한 다른 방법들과 달리 프레싱 공정을 진행하지 않고도 입자(321)의 일부가 음극층(310)에 매립되게 된다.

[0068] 이때, 에어로졸 증착은 입자 이동 속도를 0.1~300m/s 범위로 하여 실시하는 것이 바람직하다. 입자 이동 속도가 0.1m/s 미만일 경우, 입자(321)에 가해지는 물리적인 힘이 너무 약해서 입자(321)가 음극층(310)에 매립되는 것이 어려울 수 있다. 이에 반해, 입자 이동 속도가 300m/s를 초과하는 경우, 입자(321)의 전부가 음극층(310)에 매립되어 입자(321)가 양극층으로의 리튬 이온의 경로를 제공하지 못하거나, 단락을 방지하는 역할을 제대로 수행하지 못할 수 있다. 따라서, 상기한 범위의 입자 이동 속도를 유지하는 것이 바람직하다.

[0069] 상기한 방법들 모두에서, 입자(321)로는 모든 리튬 이온 고체전해질을 이용할 수 있다. 또한, 입자 크기가 최소 1㎛ 이상, 보다 바람직하게는 1㎛ 내지 200㎛ 범위인 입자(321)를 이용할 수 있다. 또한, 1%~95%의 입자(321) 충진율을 갖도록 음극층(310)에 충진시킬 수 있다. 이러한 입자(321) 형성 물질, 크기 및 충진율 등의 한정 이유는 도 1을 참조하여 설명한 바와 동일하므로 중복된 설명은 생략한다.

[0070] 전자장벽층 형성 단계(S230)에서는 적어도 복수의 입자(321)들 사이의 음극층(310) 노출부에 전자장벽층(323)을 형성한다.

[0071] 일례로, 전자장벽층(323)은 LLT 또는 LLZ 산화물 재질, 혹은 5중량% 이하의 Al_2O_3가 첨가된 LLZ 산화물 재질을 에어로졸 증착 방법 및 스핀 코팅 방법 등을 이용하여 복수의 입자(321)들 사이에 형성할 수 있다.

[0072] 이 과정에서, 입자(321)와 입자(321) 사이의 음극층(310) 노출부 뿐만 아니라 입자(321) 상에도 전자장벽층(323)이 형성될 수도 있음은 물론이다.

[0073] 한편, 본 발명에서는 설명의 편의를 위하여 상기한 방법들에 한정하여 설명하였으나, 입자(321)의 일부를 음극층(310)에 매립할 수 있는 기타 다른 방법들 또한 이용될 수 있음은 물론이다.

[0074] 또한, 음극층(310)에 복수의 입자(321)의 일부분을 매립하는 것으로 설명하였으나, 음극층(310) 대신 양극층(미도시)을 이용할 수도 있으며, 양극층은 도 7을 참조하여 후술되는 양극층(710)과 동일할 수 있으므로, 이에 대해서는 생략한다.

[0075] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 전해질막 제조방법은 기존의 방법들을 이용하여 신규한 구조를 갖는 고이온전도도의 고체 전해질막을 손쉽게 제조할 수 있는 장점을 가진다.

[0076] 도 7은 본 발명에 따른 고체 전해질막을 이용하여 제조될 수 있는 전고체 이차전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0077] 도 7를 참조하면, 본 발명에 따른 전고체 이차전지(700)는 양극층(710), 음극층(720) 및 상기 양극층(710)과 음극층(720) 사이에 개재된 고체 전해질막(730)을 포함한다.

[0078] 양극층(710)은 양극으로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 양극층(710)으로는 통상적인 리튬을 이용한 전고체 이차전지에 사용되는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 양극층(710)은 양극 활물질 $LiCoO_2$와 고체 전해질 $LiGe_{0.25}P_{0.75}S_4$를 혼합하여 양극 혼합제로 한 재료가 이용될 수 있다. 또한, 양극층(710)의 고체 전해질로 LLT 또는 LLZ 산화물, 혹은 5중량% 이하의 Al_2O_3이 첨가된 LLZ 산화물이 이용될 수도 있다. 그리고, 양극층(710)은 도전성 향상을 위해 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 파이버, 전도성 금속 등의 전도체를 추가로 함유할 수도 있다.

[0079] 음극층(720)은 음극으로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 음극층(720)으로는 통상적인 리

튬을 이용한 전고체 이차전지에 사용되는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 음극층(720)은 음극 활물질 $Li_4Ti_5O_{12}$과 고체 전해질 $LiGe_{0.25}P_{0.75}S_4$를 혼합하여 음극 혼합제로 한 재료가 이용될 수 있다. 또한, 음극층(720)의 고체 전해질로 LLT 또는 LLZ 산화물, 혹은 5중량% 이하의 Al_2O_3이 첨가된 LLZ 산화물이 이용될 수도 있다. 음극층(720)은 도전성 향상을 위해 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 파이버 등의 전도체를 추가로 함유할 수도 있다. 이와는 다르게, 음극층(720)으로는 리튬박(Li foil), 인듐박(In foil), 주석박(Sn foil) 및 이들 중 두 재료의 혼합체 등이 이용될 수도 있다.

[0080] 고체 전해질막(730)은 입자 크기가 최소 1㎛ 이상인 복수의 리튬이온통과 입자(731) 및 복수의 입자(731)들 사이에 형성된 전자장벽층(733)으로 이루어지는 것을 특징으로 하며, 약 3×10^{-6}S/cm 내지 2.8×10^{-4}S/cm 범위의 이온전도도를 갖는다.

[0081] 이러한 고체 전해질막(730)은 전술한 도 1의 고체 전해질막(120)을 이용할 수 있으며, 입자(731) 및 전자장벽층(733)의 형성 물질 및 방법 등은 도 1, 4 및 5를 참조하여 설명한 입자(121) 및 전자장벽층(123)과 동일할 수 있으므로, 중복된 설명은 생략한다.

[0082] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전고체 이차전지(700)는 본 발명에 따른 고이온전도도를 갖는 신규한 구조의 산화물 고체 전해질막(730)을 채용함으로써, 고이온전도도를 가질 수 있다. 이에 따라, 전지의 안정성 향상과 함께 고성능화가 가능하여 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차 등에 적용할 수 있어 시장 확대에 따른 고비용 창출이 가능하다.

[0083] **실시예**

[0084] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0085] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0086] **실시예1. LLZ + 1중량% Al_2O_3 고체 전해질막 제조**

[0087] 100㎛의 입자 크기를 갖는 1중량% Al_2O_3 이 첨가된 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 입자를 주석박(Sn foil)으로 이루어진 음극층 상에 분사한 후, 프레스기를 이용하여 300kg/cm^2의 압력으로 프레싱하였다. 이후, 에어로졸 증착 방법으로 LLT 후막을 입자들 사이의 음극층 노출부에 제조하여, LLZ - 1중량% Al_2O_3 세라믹스의 고체 전해질막을 제조하였다.

[0088] **물성 평가**

[0089] 실시예 1에 의해 제조된 고체 전해질막의 이온전도도를 복소 임피던스 분석법(complex impedance spectroscopy)을 사용하여 측정 및 분석하고, 이를 도 8에 나타냈다.

[0090] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - 1중량% Al_2O_3 세라믹스의 이온전도도 특성을 나타낸 그림이다.

[0091] 도 8을 참조하면, 신규한 구조의 LLZ- 1중량% Al_2O_3 세라믹스로 이루어진 실시예 1의 경우, 약 6.37×10^{-5} S/cm의 이온전도도를 가짐을 확인할 수 있었다. 이는 충진율이 약 21% 내지 32% 임을 의미한다.

[0092] 이는, 일반 고체전해질막의 이온전도도에 비해 약 60배 이상 향상된 값이다. 현재 산업체에서 사용하고 있는

LIPON 고체전해질막의 이온전도도가 통상 약 10^{-6}S/cm으로 알려져 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 신규한 구조의 고체 전해질막이 고이온전도도 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0093] 이상에서는 본 발명의 실시예들을 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

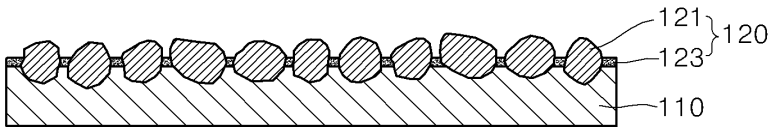
부호의 설명

[0094]

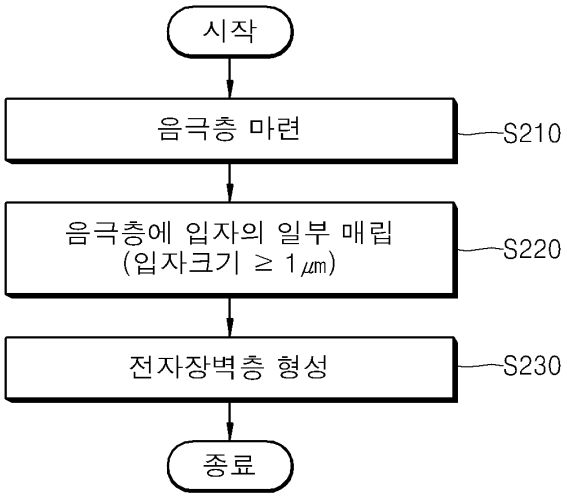
110, 310, 720 : 음극층	120 : 고체 전해질막
121, 321, 731 : 입자	123, 323, 733 : 전자장벽층
700 : 전고체 이차전지	710 : 양극층

도면

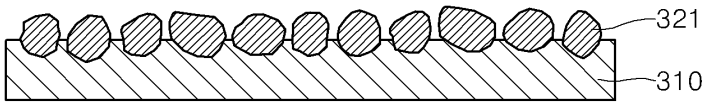
도면1



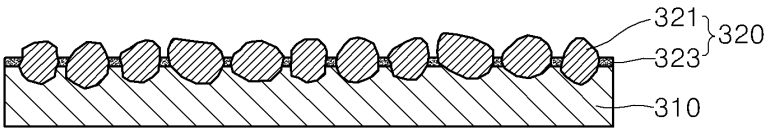
도면2



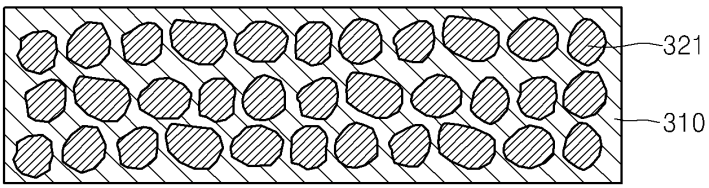
도면3



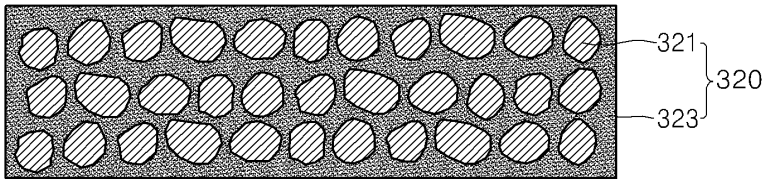
도면4



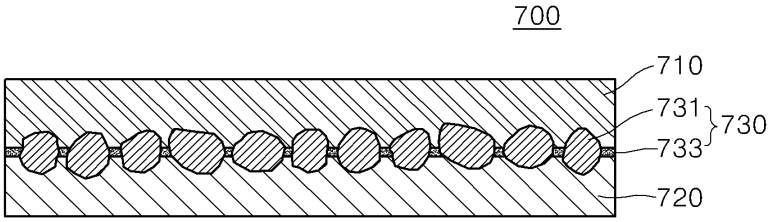
도면5



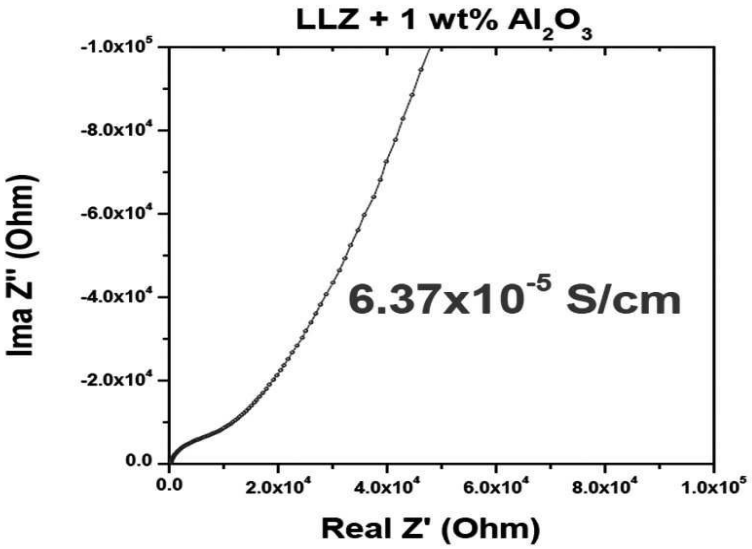
도면6



도면7



도면8


LLZ + 1 wt% Al2O3
-1.0x10^5
-8.0x10^4
-6.0x10^4
-4.0x10^4
-2.0x10^4
0.0
Ima Z'' (Ohm)
6.37x10^-5 S/cm
0.0
2.0x10^4
4.0x10^4
6.0x10^4
8.0x10^4
1.0x10^5
Real Z' (Ohm)