



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일

(11) 등록번호 10-1568468

(24) 등록일자 2015년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0078499

(22) 출원일자 2013년07월04일

심사청구일자 2013년07월04일

(65) 공개번호 10-2015-0005136

(43) 공개일자 2015년01월14일

(56) 선행기술조사문헌

JP2012174659 A

JP2010143785 A

N.Janani.etc. Synthesis of cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂
by modified sol-gel process. Ionics,
Springer-Verlag. 2011.08.01., 17, p575-580

(73) 특허권자

한국생산기술연구원

충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89

(72) 발명자

김호성

광주 광산구 장덕로137번길 39, 110동 1803호 (수
완동, 광주수완코오롱하늘채아파트)

김태원

광주 광산구 산월로 64, 1206동 1301호 (산월동,
첨단6차부영사랑으로)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

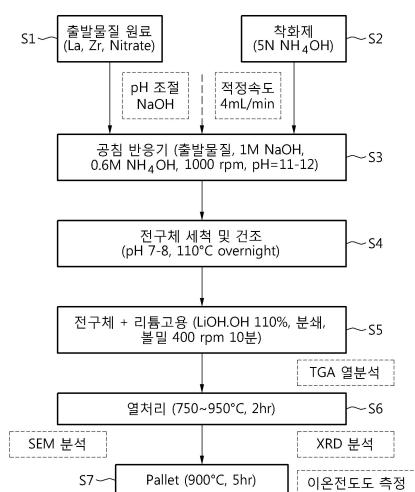
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 전고체 리튬이차전지용 고체 전해질 및 그 제조방법

(57) 요약

공침법에 의해 이온 전도도가 높고 전위 안전성이 우수한 가넷 구조의 나노급 세라믹 고체 전해질인 LLZ 소재를 저가로 합성할 수 있는 리튬이차전지용 고체 전해질의 제조방법이 개시된다. 리튬이차전지용 고체 전해질의 제조방법은, 란타늄 질산염 [La(NO₃)₃ · 6H₂O]과 지르코늄 질산염 [ZrO(NO₃)₂ · 6H₂O]이 3:2의 몰비로 혼합된 출발물질을 제공하는 단계, 상기 출발물질을 용해시켜 수용액을 형성하는 단계, 상기 수용액에 치화제인 암모니아와 반응기의 pH를 조정하는 수산화 나트륨을 투입 및 혼합하여 공침전시켜서 침전물을 형성하는 단계, 상기 침전물을 세척 및 건조하고 분쇄하여 1차 전구체 분말을 형성하는 단계, 상기 1차 전구체 분말에 리튬 분말[LiOH · H₂O]을 혼합 및 볼밀하여 리튬을 고용시킨 2차 전구체 분말을 형성하는 단계 및 상기 2차 전구체 분말을 열처리하여 고체 전해질 분말을 형성하는 단계를 포함하여 구성된다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

장덕례

광주 남구 서문대로654번길 33, 201동 507호 (진월동, 현대아파트2차)

이종호

광주 광산구 월계로 170, 107동 1203호 (산월동, 부영1차아파트)

김경완

광주 광산구 월계로 170, 104동 304호 (산월동, 부영1차아파트)

김민영

광주 동구 남문로724번길 63, 207호 (학동, 소유파크빌)

명세서

청구범위

청구항 1

란타늄 질산염 $[La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 과 지르코늄 질산염 $[ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 의 3:2의 몰비로 혼합된 출발물질을 제공하는 단계;

상기 출발물질을 용해시켜 수용액을 형성하는 단계;

상기 수용액에 쟈화제(NH₄OH) 및 반응기의 pH 조절 용액(NaOH)를 투입 및 혼합하여 공침전시켜서 침전물을 형성하는 단계;

상기 침전물을 세척 및 건조하고 분쇄하여 1차 전구체 분말을 형성하는 단계;

상기 1차 전구체 분말에 리튬 분말[LiOH · H₂O]을 혼합 및 볼밀하여 리튬을 고용시킨 2차 전구체 분말을 형성하는 단계; 및

상기 2차 전구체 분말을 열처리하여 고체 전해질 분말을 형성하는 단계;

를 포함하며, 상기 고체 전해질 분말은 $Li_xLa_yZr_zO_{12}$ 의 조성을 가지며, x=6~9mole, y=2~4mole, z=1~3mole인 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열처리된 고체 전해질 분말을 사용하여 펠렛 시트로 제작하는 단계;

상기 펠렛 시트를 재차 열처리하여 등축정계(Cubic) 구조가 50%를 초과하여 차지하는 결정구조로 변화하는 단계;

를 더 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말은 상기 열처리 온도 조건에 따라 등축정계(Cubic) 구조 및 정방정계(Tetragonal) 구조 중 하나의 구조가 50%를 초과하여 차지하는 지배적인 결정구조로 변화되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 600~1200°C이며, 상기 고체 전해질 분말은 등축정계 (Cubic) 구조 또는 정방정계 (Tetragonal) 구조가 공존하거나, 상기 등축정계 구조 또는 상기 정방정계 구조 중 어느 하나의 구조가 50%를 초과하여 차지하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 열처리 온도는 600~1200°C이며, 상기 등축정계 (Cubic) 구조 또는 정방정계 (Tetragonal) 구조가 상기 열처리 온도와 같거나 높은 조건의 소결 온도 조건에서 구조가 변이하는 특성을 이용하여 물성을 향상시키는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 700~800°C이며, 상기 고체 전해질 분말을 1200°C에서 2~8시간 소결 처리하여 완전한 등축정계(Cubic) 구조 또는 정방정계(Tetragonal) 구조가 50%를 초과하여 차지하는 소재로 변이시키는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말을 1200°C에서 5시간 소결 처리하여, 등축정계(Cubic) 구조가 50%를 초과하여 차지하고, 90% 이상의 상대밀도를 갖는 고밀도 미세구조를 가지는 소재로 변이시키는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 900°C이며, 상기 고체 전해질 분말을 900°C에서 10시간 이상 소결 처리하여 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 900°C이며, 상기 고체 전해질 분말을 900°C에서 2~10시간 소결 처리하여 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말을 900°C에서 5시간 소결 처리하여 정방정계(Tetragonal) 구조가 50%를 초과하여 차지하고, 60% 이상의 상대밀도를 갖는 고밀도 미세구조의 고체 전해질 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 치화제는 5 노르말(N) 농도의 암모니아수가 사용되고,

상기 수용액의 pH가 pH10~11의 용액이 되도록 치화제와 수산화나트륨(NaOH)을 혼합하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 치화제를 혼합하는 단계는, 출발물질을 4ml/min의 속도로 적정하고, 동시에 상기 치화제를 4ml/min의 속도로 적정하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 침전물을 형성하는 단계에서 pH 조절을 위해서 수산화나트륨(NaOH) 용액을 첨가하고,

상기 NaOH 용액은 1몰 농도로 형성되고, 공침 반응이 진행됨에 따라 공침 반응기의 pH 변화에 따라 상기 NaOH 용액이 상기 침전물에 적정되는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질 분말을 1축 압축 성형용 몰드에 투입하여 성형하는 단계;

상기 몰드를 압축하는 단계; 및

상기 압축된 몰드로 성형된 웨렛을 상기 2차 전구체 분말의 열처리 온도와 동일한 온도에서 열처리하여 고밀도의 미세구조를 형성하는 단계;

를 더 포함하는 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지용 전해질로서 이온 전도도가 높고 전기화학적 전위창이 우수한 가넷 구조의 나노급 고체 전해질인 LLZ 소재를 저가로 합성할 수 있는 리튬이차전지용 고체 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료 고갈 및 환경 문제가 부각되면서 신재생 에너지 및 전력저장시스템에 대한 관심이 높아졌다. 이에 따라 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 여러 기술적인 난제에 봉착해 있는 것도 사실이다.

[0003] 예로, 리튬이차전지는 에너지밀도가 높아 휴대폰, 노트 PC 등 소형 IT 기기용뿐만 아니라 전기자동차, 전력저장 등 중대형 전지로 응용이 기대되고 있고, 특히 전기자동차 및 전력저장 등 중대형 리튬이차전지에 요구되는 고안전성의 고에너지밀도를 갖는 리튬이차전지의 개발이 요구되고 있다. 일반적으로 리튬이차전지의 전해질로는 주로 유기 용매가 포함된 액상의 전해질 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 유기 용매가 포함된 액상의 전해질을 이용한 리튬이차전지는 과충전 및 열적 특성에서 전지의 안전성을 확보하는데 어려움이 있다. 특히, 최근 전기자동차 및 전력저장용 중대형 리튬이차전지의 개발이 요구되고 있는 산업계의 요구에 효율적으로 대응하기 위해서는 전지의 고에너지밀도와 더불어 안전성 문제가 가장 중요한 이슈 중 하나이다. 그래서 안전성 확보를 위해 액상 전해질을 고체 전해질로 교체하는 연구가 하나의 대안으로서 주목을 받고 있으며, 전해질의 고체화에 따른 전극과 계면의 미세구조 최적화 연구가 진행되고 있다.

[0005] 고체 전해질의 연구에 관해 조금 더 소개하면, 종래의 고체 전해질 소재는 유기(고분자) 고체 전해질과 무기 고체 전해질로 구분된다. 고분자 고체 전해질은 폴리에칠렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO) 기반의 고분자에 리튬염과 각종 무기 필러 및 첨가제를 적용하여 제조하고, 상온에서 이온 전도율이 약 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ S/cm, 수율이 약 0.5, 그리고 전위창이 약 0~4.5V의 한계성을 보여준다. 따라서, 고분자 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 약 60°C 이상의 사용조건이 필요하다. 그러나, 기존의 고분자 고체 전해질은 리튬염을 사용하기 때문에 근본적으로 완전한 고체 전해질이라 불릴 수 없는 구조이고, 근본적으로 안전성 문제를 해결 하는 데

는 한계가 있다.

[0006] 한편, 무기 고체 전해질은 유기(고분자) 고체 전해질과는 달리 유연성 측면에서 다소 불리하지만 본질적으로 불연성의 특성이 있기 때문에 안전성 면에서 매우 우수하고, Li 싱글(Single) 이온이 전도하는 특성을 가지고 있어서 수율이 거의 1에 근접하고, 소재의 종류 및 특성에 따라 다르지만 고분자 고체 전해질에 비해 보다 넓은 전위창(0~5.5V)의 구간을 유지할 수 있다. 무기 고체 전해질은 결정 재료와 비정질 재료로 분류되며, 대표적인 무기계 고체 전해질의 이온 전도도는 벌크 상태(단결정)에서 약 10^{-3} ~ 10^{-6} S/cm 범위의 이온 전도도를 갖고 있다. 전고체 리튬이차전지용 고체 전해질로서 실용화에 요구되는 이온 전도도는 실온에서 약 10^{-3} S/cm 수준이 요구되며, 현재 이러한 수치를 갖고 있는 것은 황화물계 고체 전해질 및 산화물계 고체 전해질인 페롭스카이트형 및 나신콘형 등이 있다. 이러한 산화물계 고체 전해질의 연구는 2000년 이후 활발해지고 있다. 산화물계 고체 전해질은 초기 이온 전도도가 10^{-13} S/cm 수준에서 최근에는 약 10^{-3} S/cm 수준까지 개선되고 있다.

[0007] 하지만, 이러한 소재의 전기화학적 특성에도 일정한 한계점도 보이고 있는데, 페롭스카이트계 조성((La, Li)TiO₃) 및 나시콘계 조성(LiT₂(PO₄)₃)의 경우 약 10^{-3} ~ 10^{-5} S/cm의 비교적 높은 이온 전도도를 보여주고 있으나, 이러한 조성의 고체 전해질은 전위창이 약 1.5~5.0V 또는 2.5~5.0V의 특성을 보여주고 있어서, 음의 전위에서 매우 불안전한 전기화학적 특성을 보여주고 있다. 따라서, 고전압 특성을 목표로 하는 전고체 리튬이차전지의 구현에는 한계성을 가지게 된다. 즉, 페롭스카이트 및 나시콘형 산화물계 고체 전해질은 이온 전도 및 수율은 비교적 우수한 특성을 가지고 있지만, 전위창의 제한된 특성을 보여서 고에너지밀도 양극소재 및 저전위 고용량 음극소재 채용을 목표로 하는 차세대 중대형 전고체 리튬이차전지에의 적용에는 한계를 가지고 있다.

[0008] 한편, 황화물계 고체 전해질도 약 10^{-3} S/cm까지 이온 전도도가 개선되었고, 특히, Li₂S-P₂S₅ 및 Li₂SSiS 조성의 경우 이온 전도도 특성이 우수함을 알 수 있다. 이뿐 아니라, 최근 황화물계 고체 전해질(Li₁₀GeP₂S₁₂)의 이온 전도도가 약 10^{-2} ~ 10^{-3} S/cm 수준의 우수한 결과를 보여주고 있다. 이러한 황화물계 고체 전해질의 이온 전도 특성은 기존 유기계 액체 전해액과 거의 유사한 수치로서 매우 우수한 결과를 보여주고 있다.

[0009] 그러나, 황화물계 고체 전해질은 기본적으로 4.0V 수준의 고전압 양극소재(리튬)와 강력하게 반응하는 특성이 있어서, 고체 전해질과 전극간 계면반응 제어에 대한 새로운 문제가 크게 발생하여 대부분이 연구가 이러한 분야에 집중되고 있지만 아직까지 상용화에 이르지 못하고 있는 실정이다. 특히, 황화물계 고체 전해질은 높은 순도를 요구하고, 질소 또는 아르곤 분위기 등 특정 조건에서만 취급이 가능하며 환경문제를 유발하기 때문에 친환경 에너지저장 소재로서 적합하지 않다. 즉, 황화물계 고체 전해질은 이온 전도도 자체가 매우 우수함에도 불구하고 전극과의 반응성이 매우 높다. 따라서, 많은 연구 노력에도 불구하고 전극 및 전지의 전기화학적 특성이 발휘되면서, 상업성이 있는 소재로 발전하기 어려운 가장 큰 문제점을 가지고 있다.

[0010] 요약한다면, 앞서 설명한 바와 같이, 상기와 같은 고분자형 고체 전해질의 경우 유연성 및 작업성의 장점에도 불구하고 상온에서 이온 전도도 향상에 대한 한계성, 그리고 이온 전도 수율이 무기계 물질의 절반 수준이라는 점, 그리고 전위창 구간의 저하 및 리튬염의 사용 등으로 응용성의 한계를 분명히 가지고 있으며, 이에 대한 한계를 돌파할 수 있는 새로운 기술적인 제안이 필요한 시점이라 하겠다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 수율이 높고 및 전위창 특성이 근본적으로 안정한 가넷 구조의 산화물계 고체 전해질을 공침법을 이용하여 이온전도성을 보다 향상시키는 방법을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 본 발명의 실시예들에 따른 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법은, 란타늄 질산염 [La(NO₃)₃·6H₂O]과 지르코늄 질산염 [ZrO(NO₃)₂·6H₂O]이 3:2의 몰비로 혼합된 출발물질을 제공하는 단계, 상기 출발물질을 용해시켜 수용액을 형성하는 단계, 상기 수용액에 착화제(NH₄OH) 및 반응기의 pH 조절 용액(NaOH)을 투입하고 혼합하여

공침전시켜 침전물을 형성하는 단계, 상기 침전물을 세척 및 건조하고 분쇄하여 1차 전구체 분말을 형성하는 단계, 상기 1차 전구체 분말에 리튬 분말[LiOH · H₂O]을 혼합 및 볼밀하여 리튬을 고용시켜 2차 전구체 분말을 형성하는 단계 및 상기 2차 전구체 분말을 열처리하여 고체 전해질 분말을 형성하는 단계를 포함하여 구성된다. 이때, 상기 고체 전해질 분말은 LLZ의 조성(LixLa_yZr_zO₁₂)을 갖고, x=6~9mole, y=2~4mole, z=1~3mole일 수 있다.

[0013] 또한, 리튬이차전지용 고체 전해질의 분말은 열처리를 통해 Li_xLa_yZr_zO₁₂의 조성을 가지도록 형성하되 x=6~9mole, y=2~4mole, z=1~3mole이며, 상기 열처리 온도 조건에 따라 지배적인 결정구조가 등축정계(Cubic) 구조 및 정방정계(Tetragonal) 구조로 변화되는 특성을 이용하여 제조된다.

[0014] 여기서, 상기 고체 전해질 분말은 등축정계(Cubic) 구조와 정방정계(Tetragonal) 구조가 상기 열처리 온도 조건에 따라 지배적인 결정구조가 변화되는데, 상기 열처리 온도는 600~1200°C이며, 상기 고체 전해질 분말은 등축정계(Cubic) 구조와 정방정계(Tetragonal) 구조가 공존하게 된다. 또한, 상기 등축정계(Cubic) 구조와 정방정계(Tetragonal) 구조가 상기 열처리 온도와 같거나 높은 조건의 소결온도 조건에서 구조가 변이하는 특성을 이용하여 물성을 향상시킬 수 있다.

[0015] 예를 들면, 상기 열처리 온도는 700~800°C이며, 상기 고체 전해질 분말을 1200°C에서 5시간 정도 소결 처리하면 완전한 등축정계(Cubic) 구조 및 90% 이상의 고밀도 미세구조로 변이시킬 수 있으며, 상기 열처리 온도는 900°C 부근이며, 상기 고체 전해질 분말을 900°C 부근에서 5시간 정도의 소결 처리에 의해 완전한 정방정계(Tetragonal) 및 60% 이상의 상대밀도를 갖는 고밀도 미세구조의 구조로 유지 할 수 있다.

[0016] 제조방법에 있어서는, 상기 착화제는 5 노르말(N) 농도의 암모니아수가 사용되고, 상기 수용액의 pH가 10~11의 용액이 되도록 상기 착화제를 혼합할 수 있다. 예를 들어, 상기 출발물질과 착화제를 혼합하는 단계는, 상기 출발물질을 4ml/min의 속도로 적정하고, 동시에 상기 착화제를 4ml/min의 속도로 적정할 수 있다. 그리고 상기 침전물을 형성하는 단계에서 pH 조절을 위해서 NaOH 용액을 첨가하고, 상기 NaOH 용액은 1몰 농도로 형성되고, 공침 반응이 진행됨에 따라 공침 반응기의 pH 변화에 따라 자동적으로 적정 될 수 있다.

[0017] 일 측에 따르면, 상기 고체 전해질 분말을 1축 압축 성형용 몰드에 투입하여 1차 성형하는 단계, 상기 몰드를 압축하는 단계 및 상기 압축된 몰드에 의해 성형된 펠렛을 열처리하여 고밀도의 펠렛을 형성하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 이상에서 본 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 따르면, 공침법을 이용하여 가넷 구조의 산화물계 고체 전해질(LixLa_yZr_zO₁₂)을 제조할 수 있다.

[0019] 또한, 공침법을 사용함으로써 다양한 열처리 조건에 의해 특정의 고체 전해질 소재의 결정 구조(등축정계 또는 정방정계)를 구현할 수 있으며, 소결 조건 제어에 의해 등축정계 구조 또는 정방정계 구조의 고체전해질을 제조할 수 있다. 또한, 상기 등축정계 구조 또는 정방정계 구조의 고체전해질은 상온에서 약 10⁻³ S/cm 이상의 이온 전도성을 갖는다. 특히 등축정계 구조의 분말을 사용하여 1200°C에서 고밀도 고체 전해질 펠렛 제조가 가능하였으며, 상온에서 2.426 x 10⁻³ S/cm 수준의 매우 높은 벌크 이온 전도도(σ_b)를 갖는 고체 전해질 소재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 고체 전해질의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 2는 제1 실시예에 관한 것으로서, 공침법에 의해 제조된 전구체 및 고상법에 의해 제조된 전구체의 열처리 전의 TGA 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 3은 제2 실시예에 관한 것으로서, 고체 전해질 제조방법에 의해 제조된 전구체의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4는 800, 900°C 열처리 분말의 SEM 분석결과를 보여주는 자료이다.

도 5는 제3 실시예에 관한 것으로서, 1200°C에서의 등축정계(Cubic) 구조를 보여주는 XRD 분석 결과를 보여주는 그라프이다.

도 6은 제3 실시예에 관한 것으로서, 900°C에서의 정방정계(Tetragonal) 구조를 보여주는 XRD 분석 결과를 보여주는 그라프이다.

도 7은 1200°C에서의 등축정계(Cubic) 구조의 이온전도도를 측정한 결과를 나타낸 그라프이다.

도 8은 900°C에서의 정방정계(Tetragonal) 구조의 이온전도도를 측정한 결과를 나타낸 그라프이다.

도 9는 1200°C와 900°C에서 소결한 펠렛 단면의 소성특성을 비교하기 위해 제시한 사진 자료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들을 설명함에 있어서, 공지된 기능 혹은 구성에 대해 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략될 수 있다.

[0022] 본 명세서에 대해 간략히 소개하면, 먼저, 도 1을 통해 본 발명에 따른 공침법 제조과정을 소개하고, 그 후 실시예 1을 통해 열처리전 리튬이 혼합된 공침 전구체와 기존 고상법에 의해 준비된 전구체의 열적 특성의 비교를 통해 본 발명에서 채택한 공침법이 우수함을 설명하며, 실시예 2를 통해 열처리 온도 조건별 합성분말의 지배 결정구조를 파악하며, 실시예 3을 통해 고체전해질의 시트(펠렛)의 지배 결정구조의 조건(열처리 조건)을 보다 세밀히 확인하기로 한다.

[0023] 먼저, 도 1은 공침법에 의한 산화물계 가넷 구조의 고체전해질 소재($\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$)의 제조방법이다.

[0024] 도면을 참조하여 설명하면,

[0025] 우선, 출발물질을 중류수에 용해시켜 출발물질 수용액을 형성한다(S1).

[0026] 여기서, 출발물질은 란타늄 질산염과 지르코늄 질산염으로 구성되고, 상세하게는, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 이 3:2의 몰비로 혼합되어 형성된다. 그리고 출발물질을 중류수 500mL에 용해시켜서 출발물질 수용액을 형성한다.

[0027] 다음으로, 착화제를 준비하고(S2), 공침반응기에서 출발물질 수용액과 준비된 착화제를 혼합하여 공침시킨다(S3).

[0028] 상세하게는, 착화제는 암모니아수(NH_4OH)를 사용할 수 있다. 예를 들어, 착화제는 중류수 500mL에 5 노르말(N) 농도의 암모니아수를 혼합 및 용해시켜서 0.6몰 수용액을 형성한다. 그리고 반응기의 pH 조절을 위해서 수산화나트륨(NaOH) 분말을 용해시켜서 1몰 용액 1000mL를 제조하여 준비한다.

[0029] 공침 반응기에 약 500mL의 중류수와 준비된 NaOH 로 pH를 11 수준으로 조절하고, 공침 반응기의 임펠러 속도를 약 1000rpm으로 설정한다. 공침 반응이 시작되면 출발물질은 약 4mL/min의 속도로 적정하고, 동시에 착화제로 준비된 암모니아수를 동일한 4mL/min의 속도로 적정해 준다. 또한, 공침 반응이 진행됨에 따라 반응기의 pH 조절을 위해서 상술한 바와 같이 준비된 NaOH 1몰 용액을 공침 반응기의 pH 변화에 따라 자동적으로 적정 되도록 장치한다.

[0030] 다음으로, 공침 반응이 종료된 후 24시간 동안 일정한 임펠러 교반 속도(1000rpm)로 추가적인 교반을 수행한다.

[0031] 다음으로, 생성된 전구체를 세척 및 건조하고 분쇄한다(S4).

[0032] 상세하게는, 공침 반응에서 발생된 침전물에 대해서 다수회 중류수를 제공하여 세척하며, pH 7~8 수준이 될 때 까지 세척을 수행한다. 그리고 세척이 완료된 침전물은 일반 건조기에서 약 110°C에서 overnight 건조를 수행

하여 1차 전구체 분말을 제조한다. 이때, 1차 전구체는 리튬이 함유되지 않은 상태로서, $\text{La}_3\text{Zr}_2(\text{OH})_x$ 와 같은 조성 형태로 표기될 수 있다.

[0033] 다음으로, 1차 전구체 분말에 리튬을 고용시켜서 2차 전구체 분말을 형성한다(S5). 상세하게는, 1차 전구체와 리튬 분말($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 일정비율로 측량하고 유성 볼밀을 이용하여 균일하게 혼합하면 2차 전구체 분말을 형성할 수 있다.

[0034] 다음으로, 리튬이 고용된 2차 전구체 분말을, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200°C에서 각각 2시간 열처리(승온 속도 1°C/min)를 실시하면 갈색의 최종 가넷 구조의 고체 전해질 분말 샘플 7종이 제조된다. 여기서, 제조된 고체 전해질 분말은 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$)의 조성을 갖는 LLZ 구조를 갖고, $x=6\sim 9\text{mole}$, $y=2\sim 4\text{mole}$, $z=1\sim 3\text{mole}$ 로 형성된다. 열처리 온도에 따라 제조된 고체 전해질 분말은 ICP 분석을 통해 조성을 확인하고, TGA(Thermogravimetry AnalySiS)/DSC(differential Scanning calorimetry) 열분석, XRD 및 SEM 분석을 통해 합성소재의 구조 및 형상을 확인하였다.

[0035] 실시예 1 및 실험결과를 통해 차차 설명하겠지만, 열처리 온도인 700~800°C 또는 900°C에서 열처리를 통해 얻어지는 분말은 특정 결정구조(후술하겠지만, 800°C에서는 등축정계(Cubic) 구조, 900°C에서는 정방정계(Tetragonal) 구조)가 90% 이상 지배하게 된다. 따라서, 이 온도에서 각각 분말 샘플을 이용하여 펠렛을 제작하여 실험을 수행하게 된다. 펠렛은 일축 압축 성형용 몰드에 각각의 분말을 충진하여 상온에서 약 80MPa 정도의 압력으로 압축함으로써, 직경 20mm, 두께 1.5mm인 펠렛(pe11et)이 제작된다. 참고적으로, 특정 결정구조가 '지배'한다 함은, 분말의 결정구조에서 특정의 결정구조가 차지하는 비율이 50%를 초과하는 것을 의미합니다.

[0036] 이때, 700~800°C에서 열처리하여 얻어진 분말을 이용하여 제작된 펠렛 성형물은 1200°C에서 2시간, 5시간, 10시간 동안 각각 소결하였고, 또한, 900°C에서 열처리하여 얻어진 분말을 이용하여 제작된 펠렛 성형물은 900°C에서 2시간, 5시간, 10시간 동안 각각 소결하여 펠렛 형태로 고체전해질 시트 제작을 완료하였다. 이러한 조건에서 제작된 각각의 고체전해질 펠렛 샘플은 일정한 규격의 시편으로 재가공하여 교류 2단자법(AC 2-Probe 4-wire method)에 의해 제작된 전기화학 측정 셀과, Solar tron 1260 임피던스 측정 장비(AC impedance)를 이용하여 저항 성분을 측정하고 이온전도도는 계산식에 의해 도출하였다. 또한, 이온 전도성은 고체전해질 펠렛의 순수 소재의 별크의 저항(σ_b)과 입자간 계면저항(분극 저항)을 포함하는 종합적인 저항(σ_t)으로 분리하여 측정하였다.

[실시예 1] 고상법과 공침법에 의해 준비된 전구체의 열적 특성 비교

[0038] 먼저, 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명하기 전에, 실시예 1을 통해 열처리전 LLZ전구체 분말을 고상법과 공침법에 의해 각각 준비하고 열적 특성을 비교해 보기로 한다. 도 2는 기존의 고상법과 본 발명의 실시예에 따라 각각의 전구체를 합성하고, 열처리를 하기 전의 전구체에 대한 TGA 열적 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[0039] 도 2를 참조하면, 공침법에 의해 제작된 전구체는 고상법에 의해 제작된 전구체에 비해 매우 다른 하소 과정의 열적 거동을 보여주고 있다. 상세하게는, 공침법에 의해 제작된 전구체는 고상법에 의해 제작된 전구체 보다 상대적으로 낮은 온도에서 하소됨을 알 수 있다. 또한, 고상법에 의해 제작된 전구체는 약 850°C에서 하소가 완료되지만, 공침법에 의해 제작된 전구체는 약 750°C에서 하소가 완료되므로, 공침법에 의해 대략 100°C 정도 하소 온도를 낮출 수 있어서, 입자의 크기와 결정화도를 제어하기 용의함을 알 수 있다. 또한, 도면에는 표시되지 않았으나, 공침 합성 전구체의 DSC 열분석 결과 약 617°C에서 발열 피크가 발생하였으며, 이는 약 600°C의 낮은 온도에서 결정화가 착수되는 우수한 물질임을 확인할 수 있다. 따라서, 기존 고상법 보다는 공침법에 따른 본 발명의 실시예가 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

[실시예 2] 전구체의 열처리 온도별 지배 결정구조의 확인

[0041] 이제부터는 실시예 및 그 결과에 대해 설명하기로 한다.

[0042] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 공침법에 의해 제작된 전구체에 리튬을 고용하기 위한 열처리 온도 조건별 XRD 피크를 보여주는 그래프이고, 표 1은 이에 따른 XRD의 주피크(004, 040)의 면적 비교 분석을 보여주는 표이

다.

[0043] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따라 산화물계 가넷 구조의 고체 전해질소재($\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$)를 공침법으로 제조하고, 여기서, 각각의 조성을 $x=6\sim9\text{mole}$, $y=2\sim4\text{mole}$, $z=1\sim3\text{mole}$ 수준으로 제어한다. 그리고 고체 전해질의 소결 온도는 600~1200°C 구간에서 100°C 간격으로 각각 열처리하여 도 3 및 표 1에 도시하였다.

[0044] 도 3을 참고하면, 최종 열처리된 합성된 전구체 분말은 각각의 열처리 온도 구간에 걸쳐 어떤 특정 온도 구간 (700, 800°C)에는 등축정계(Cubic) 구조가 지배하고, 또한 어떤 특정 온도구간(900, 1000°C)에서는 정방정계(Tetragonal) 구조가 지배하는 특성을 확인하였다. 그리고 어떤 특정 열처리 온도구간(600, 1100, 1200°C)에서는 두개의 결정상이 공존하는 거동을 확인하였다. 즉 가넷구조의 고체전해질($\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$)의 소재의 결정구조는 열처리 온도와 시간 등의 조건에 매우 크게 의존함을 알 수 있었다. 따라서 본 발명에서는 열처리 조건에 따른 각 분말의 XRD 분석 결과 얻어진 $2q$ 구간(26~29°C)에서 (004) 등축정계(Cubic) 구조의 피크와 (040), (004)의 정방정계(Tetragonal) 구조의 피크를 면적 비교하여 분석한 결과, 표 1과 같이 열처리 온도별 등축정계(Cubic) 또는 정방정계(Tetragonal) 결정상의 정량적인 점유율을 확인 할 수 있다. 간격으로 각각 열처리하여 도 3 및 표 1에 도시하였다.

[표1]

Calcination Temperature[°C]	Crystal system	Area (counts×2θ)	Area ratio (%)
600°C	Tetragonal	12.23	82
	Cubic	2.69	18
700°C	Tetragonal	0.92	6
	Cubic	14.79	94
800°C	Tetragonal	0.97	6
	Cubic	15.1	94
900°C	Tetragonal	12.29	94
	Cubic	0.83	6
1000°C	Tetragonal	12.95	90
	Cubic	1.39	10
1100°C	Tetragonal	10.69	84
	Cubic	2.11	16
1200°C	Tetragonal	4.82	60
	Cubic	3.16	40

[0045] 표 1에 도시된 XRD 분석 분석결과, 지배적으로 유지되는 결정상을 선택하여 XRD 리트벨트 분석을 실시하여 각 열처리 온도별 합성 분말의 격자상수 및 결정화 크기에 대해 표 2와 같이 정리 할 수 있다. 도면에서 알 수 있듯이 700~800°C 온도범위는 등축정계(Cubic) 구조의 격자 상수를 유지하고 있으며 800°C에서 900°C로 증가시킬 경우, 격자상수 a 값은 증가하고 c 값은 감소하는 경향이 있으며, 결국 등축정계(Cubic) 구조에서 정방정계(Tetragonal) 구조로 결정구조가 급격히 변하는 거동을 확인 할 수 있다. 또한 동일 온도조건에서 결정자(단결정)의 크기(crystallite size)가 266Å에서 5625Å으로 약 20배 증가하는 특성을 확인 할 수 있다. 그리고 900~1000°C의 열처리 온도에서는 정방정계(Tetragonal) 구조가 지배적으로 유지됨을 알 수 있다. 그러나, 1000°C 이상에서는 정방정계(Tetragonal) 격자구조에서 격자상수 a 값은 감소하고 c 값은 증가하는 경향을 보여 정방정계(Tetragonal) 구조에서 점차 등축정계(Cubic) 구조의 점유율이 다시 증가하는 특성을 보인다.

[0048]

[표 2]

Calcination Temperature [°C]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	c/a	Crystallite size [Å]
600°C	13.11094	13.11094	12.6853	0.97	893
700°C	13.06004	13.06004	13.06004	1	343
800°C	13.03894	13.03894	13.03894	1	266
900°C	13.11628	13.11628	12.66792	0.97	5625
1000°C	13.11276	13.11276	12.67586	0.97	7363
1100°C	13.10015	13.10015	12.68555	0.97	770
1200°C	13.09393	13.09393	12.69302	0.97	612

[0049]

또한, 본 발명의 열처리 온도구간에서 등축정계(Cubic) 구조가 지배적으로 나타나는 800°C 열처리 분말과 정방정계(Tetragonal) 구조가 지배적으로 나타나는 900°C 열처리 분말의 외관을 도면 4와 같이 보여주고 있다. 도 4는 800, 900°C 열처리 분말의 SEM 분석결과를 각각 보여주는 사진 자료로서, 도면에서 알 수 있듯이 본 발명의 분말 입자(2차 입자)는 1차 입자의 응집체로 구성되어 있으며, 등축정계(Cubic) 구조의 800°C에서는 약 1 μm 이하의 1차 입자 분말로 구성되어 있으나, 정방정계 (Tetragonal) 구조의 900°C에서는 약 3 μm 이상으로 구성되어 있다. 즉 열처리 온도가 증가하면 등축정계(Cubic) 구조에서 정방정계 (Tetragonal) 구조로 결정상이 변하면서 1차 입자의 크기가 크게 증가 함을 알 수 있으며, 이는 표 1의 900°C 열처리 분말의 결정자(단결정)의 크기 증가와 연관성이 있음을 확인 할 수 있다.

[0051]

[실시예 3] 등축정계 /정방정계 구조의 열처리 조건

[0052]

실시예 3을 설명하면, 펠렛 성형체(시트)를 제작하는 방법으로서, 전구체의 합성 및 열처리 조건에 따라 등축정계(Cubic) 구조 또는 정방정계(Tetragonal) 구조가 50% 를 초과하여 지배적으로 나타나는 700°C, 800°C 열처리 분말을 펠렛 성형 몰드에 충진하여 일정한 크기와 두께로 성형하고, 1200°C 온도에서 2시간(샘플 #1), 5시간(샘플 #2), 10시간(샘플 #3) 열처리하여 각각의 소결체 펠렛을 제작하였다. 또한, 정방정계(Tetragonal) 구조가 지배적으로 나타나는 900°C 열처리 분말을 이용하여 동일한 방법으로 펠렛을 성형하고 900°C에서 2시간(샘플 #4), 5시간(샘플 #5), 10시간(샘플 #6)의 열처리를 실시하여 펠렛 성형 소결체(시트)를 제작하였다. 상기와 같은 방법으로 제작된 펠렛 소결체 샘플(6종류)는 이온전도성 측정과 동시에 소결체의 결정구조의 특성을 분석(도면 5, 6)하고, 상기 분말 상태의 XRD 분석결과(도면 3, 표 1)와 비교하였다. 여기서, 도 5는 제3 실시예에 관한 것으로서, 1200°C에서의 등축정계(Cubic) 구조를 보여주는 XRD 분석 결과를 보여주는 그래프이며, 도 6은 제3 실시예에 관한 것으로서, 900°C에서의 정방정계(Tetragonal) 구조를 보여주는 XRD 분석 결과를 보여주는 그래프이다.

[0053]

그 결과를 설명하면, 1200°C에서 열처리한 샘플 #1, #2, #3은 모두 100% 완벽한 등축정계(Cubic) 구조의 특성을 보였다. 그러나 이때 2시간 열처리한 샘플 #1은 불순물이 함유된 피크가 관찰되었으며, 5시간 열처리한 샘플 #2는 불순물이 없는 완전한 등축정계(Cubic) 구조로서 피크의 강도가 크게 증가하여 결정성이 증가된 특성이 확인되었다. 그러나 10시간 열처리한 샘플 #3의 경우 결정상은 변화가 없으나 주요 XRD 피크의 강도(intensity)가 샘플 #2에 비해 크게 감소한 것으로 확인 되어 결정자(단결정)의 크기에 변화가 있음을 추정할 수 있다. 또한, 본 발명의 도면에는 기술되어 있지 않으나 1200°C에서 6시간, 8시간 열처리한 샘플에 대해서도 XRD 분석을 실시한 결과, 결정구조에는 변화가 없으나 대부분 La2ZrO3 형태의 불순물이 관찰되고, XRD 피크의 강도(intensity)도 5시간 소결 조건보다 감소하여, 결과적으로 5시간 소결 시간에 의한 등축정계(Cubic) 결정구조 형성이 이온전도도 향상에 가장 바람직함을 확인하였다.

[0054] 또한, 900°C에서 열처리한 샘플 #4, #5의 결정구조의 거동은 상기 샘플 #1, #2, #3의 등축정계(Cubic) 구조의 거동과 매우 상이함을 알 수 있다. 즉 샘플 #4, #5의 경우는 정방정계(Tetragonal) 구조가 거의 100% 지배하는 특성으로 900°C 열처리 분말 형태의 결정 구조(도면 3, 표 1)와 거의 일치하지만, 샘플 #6의 경우 등축정계(Cubic)구조가 약 88% 지배하는 특성을 확인하였다. 즉, 900°C의 정방정계 구조의 합성 고체전해질 분말의 경우 펠렛 성형체를 제작하여 10시간 이상 장시간 충분히 열처리 할 경우 종래의 정방정계(Tetragonal) 구조가 등축정계(Cubic) 구조로 변환됨을 확인할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 의해 최종적으로 제작된 펠렛 성형체 샘플(6종류)에 대해 이온전도성을 측정 한 결과, 1200°C 열처리한 시편(3종류)의 이온전도도는 도면 7과 같으며, 900°C에서 열처리한 시편(3종류)의 이온전도도는 도면 8에 도시하였다.

[0056] 이어서 알 수 있듯이 1200°C, 5시간 열처리 한 등축정계(Cubic) 구조의 펠렛 성형체의 이온전도도(별크, σ_b)는 동일온도에서 10시간 열처리 한 시편에 비해 이온전도도 측정 온도 전구간(상온에서 300°C)에 대해 이온전도성이 우수하므로, 열처리 소결 시간은 5시간 전후가 가장 바람직하다. 또한, 도면 7의 상온과 300°C에서 측정온도에 대해 별크 이온전도도(σ_b) 및 입자간 분극 저항을 포함하는 종합적인 이온전도도(σ_t) 현황을 표 3에 소결 조건별로 정리하였다.

[표 3]

펠렛 소결 조건	25°C		300°C	
	Bulk(S/cm)	Total(S/cm)	Bulk(S/cm)	Total(S/cm)
1200°C, 2Hr	2.087×10^{-3}	8.060×10^{-5}	4.815×10^{-2}	4.606×10^{-2}
1200°C, 5Hr	2.426×10^{-3}	3.197×10^{-4}	6.122×10^{-2}	6.016×10^{-2}
1200°C, 6Hr	1.502×10^{-3}	1.072×10^{-4}	4.165×10^{-2}	4.081×10^{-2}
1200°C, 8Hr	1.522×10^{-3}	6.230×10^{-5}	4.273×10^{-2}	4.036×10^{-2}
1200°C, 10Hr	1.864×10^{-3}	1.383×10^{-5}	2.081×10^{-2}	1.879×10^{-2}

[0058]

[표 4]

펠렛 소결 조건	25°C		300°C	
	Bulk(S/cm)	Total(S/cm)	Bulk(S/cm)	Total(S/cm)
900°C, 2Hr	1.2083×10^{-3}	5.5780×10^{-6}	2.1304×10^{-3}	9.1197×10^{-4}
900°C, 5Hr	1.5766×10^{-3}	9.6084×10^{-6}	4.8039×10^{-3}	3.4086×10^{-3}
900°C, 10Hr	1.8770×10^{-3}	6.6686×10^{-6}	6.0230×10^{-3}	4.6980×10^{-3}

[0060]

[0061] 또한, 동일한 방법으로 900°C에서 열처리한 2시간(샘플 #4), 5시간(샘플 #5) 그리고 10시간(샘플 #6)의 시편에 대한 이온전도도 특성을 표 4에 요약하였다. 따라서 상온에서 두종류의 결정상 구조를 가지는 시편의 이온전도 특성을 비교 할 경우, 1200°C 소결 조건의 등축정계(Cubic) 결정상을 보여주는 전형적인 시편(샘플 #2)의 이온전도도($\sigma_b = 2.426 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)가 900°C 소결 조건의 정방정계 (Tetragonal) 결정상을 보여주는 전형적인 시편(샘플 #5)의 이온전도성($\sigma_b = 1.864 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) 보다 우수한 결과를 보여주고 있다.

[0062] 또한, 도면 8과 표 4에서 알 수 있듯이, 상기 합성 전구체에 대해 900°C에서 1차 열처리 후, 이를 사용하여 펠

렛 시트로 성형 하고, 이를 다시 900°C에서 2차 소결 시간을 10시간 유지했을 경우, 결정구조가 정방정계(Tetragonal)에서 등축정계(Cubic)가 약 88% 지배하는 결정구조로 변환됨을 알 수 있고, 이에 따라 이온전도도 특성도 증가하는 현상을 확인 할 수 있다.

[0063] 또한, 도면 9는 1200°C(5시간) 와 900°C(2시간)의 각 소결 조건에 따른 펠렛 성형체의 단면에 대한 SEM 관찰을 보여준다. 도면 9에서 알 수 있듯이 1200°C(5시간)의 소결 조건에서 보다 치밀한 고밀도의 미세구조를 확인 할 수 있으며, 이러한 고밀도 고체전해질의 소성 특성이 이온전도성의 향상에 보다 결정적인 영향을 주었다고 판단된다. 또한 상기 1200°C에서 2시간, 5시간, 8시간, 10시간 소결한 펠렛의 상대밀도를 측정한 결과 각각 91%, 92%, 98%, 82%로 계산되었으며, 900°C에서 2시간, 5시간, 10시간 소성한 펠렛의 상대밀도는 각각 61%, 68%, 60% 수준으로 상대적으로 낮은 값을 확인하였으며, 이는 상기 펠렛 소결체의 SEM 관찰과 매우 일치하는 결과이다.

[0064] 상기 결과로부터 900°C에서 10시간 소결한 펠렛 시트는 등축정계(Cubic) 구조가 지배하며 상대밀도가 약 60% 수준임에도 불구하고 이온전도도는 증가하는 현상을 확인하였으며, 이로써 본 발명에 의한 고체전해질의 이온전도도는 등축정계(Cubic) 구조가 가장 중요한 인자이며, 상기 SEM 사진에서 관찰했듯이 입계(Grain boundary) 면적이 작고 상대 밀도가 높은 미세구조의 고체전해질 시트 제작 방법이 중요한 인자임을 확인 할 수 있다.

[0065] 따라서, 등축정계(Cubic) 구조 또는 정방정계(Tetragonal) 구조가 혼재하는 700, 800°C 열처리 합성 분말을 사용하여 1200°C의 고온에서 약 5시간 열처리하는 소결 조건으로 펠렛 성형 소결체를 제작 할 경우, 결정 구조가 거의 100% 등축정계(Cubic) 구조이면서 펠렛 소결체의 소성밀도 특성(dense)이 크게 향상되어 전체적으로 이온전도성이 상온에서 별크의 이온전도도(σ_b)가 $2.426 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 수준으로 가장 우수한 결과가 나타나게 됨을 확인할 수 있다. 더욱이 합성분말 계면의 분극 저항을 포함하는 종합적인 이온전도도(σ_t)의 경우 5시간 열처리의 경우 10시간 열처리 한 샘플에 비해 $\sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 이상의 우수한 특성을 보여주고 있다.

[0066] 또한, 정방정계(Tetragonal) 구조가 지배적으로 나타나는 900°C 열처리 분말을 사용하여 펠렛 성형체를 제작하고 동일한 900°C에서 5시간 열처리한 시편의 경우 단결정 크기(Crystallite size)가 매우 증가 하기 때문에 입자내의 결정간 입자 계면 저항이 크게 감소하여 이온전도도가 향상되는 것으로 판단되나, 펠렛의 소결 온도가 상대적으로 낮기 때문에 소결체의 소성 밀도가 크게 감소하여 입자간 분극 저항이 증가함으로 상온에서 종합적인 이온전도도(σ_t)가 약 10^{-6} S/cm 수준으로 상기 등축정계(Cubic) 구조 및 1200°C 소결 조건에 비교하여 상대적으로 크게 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서 정방정계 구조의 펠렛 제작시 소성 밀도를 향상 시킬 수 있도록 펠렛의 두께 및 입자의 크기, 그리고 소결 시간 등의 제어가 요구된다.

[0067] 또한, 본 발명에 의한 등축정계(Cubic) 구조 및 1200°C 소결 조건에 고체전해질 소재는 측정 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하며 약 300°C에서 약 10^{-2} S/cm 수준의 높은 값을 나타내며, 이때 별크의 이온전도도($\sigma_b = 6.122 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)와 입자간 계면 저항을 포함하는 종합적인 이온전도도($\sigma_t = 6.016 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) 특성이 거의 근접한 값으로 나타나게 된다. 또한, 본 발명의 도면에는 기술되어 있지 않으나, 1200°C에서 2시간, 6시간, 8시간 소결한 펠렛에 대해 동일한 방법으로 이온전도도를 측정한 결과, 상기 5시간과 10시간 사이의 값을 나타내었으며, 5시간 소결한 펠렛 샘플의 이온전도도가 가장 우수한 결과로 나타나고 있다. 이는 상기 XRD 구조 해석과 매우 일치하는 결과로서 가넷구조의 고체전해질의 이온전도도는 결정구조와 불순물 정도, 그리고 펠렛의 상대밀도와 미세구조에 크게 의존하는 특성을 확인 할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 도면에는 기술되어 있지 않지만, 공침 합성 분말을 600~800°C 구간의 1차 열처리 온도에서 등축정계(Cubic) 구조 또는 정방정계(Tetragonal) 구조의 분말이 형성될 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 분말의 1차 열처리에서 얻어진 어떠한 형태의 결정구조의 분말을 사용하여 제조된 펠렛 형태의 시트에 대해, 추가적으로 1200°C에서 5시간 정도 2차 열처리 할 경우 매우 완벽한 등축정계 결정구조 및 고밀도의 미세구조가 형상되어 상온에서 최고의 이온전도도가 구현되는 것을 확인 할 수 있다.

[0069] 본 발명의 실시예 1에 따르면,

[0070] 또한, 본 발명의 실시예 2에 따르면, 산화물계 가넷 구조 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시키기 위해, 특정 열처리 조건에 의해 고체 전해질 소재의 결정 구조(등축정계 또는 정방정계)를 구현할 수 있다.

[0071] 또한, 좀더 심화된 본 실시예 3에 따르면, 등축정계(Cubic) 구조에 의한 완전한 결정구조를 구현하기 위한 열처

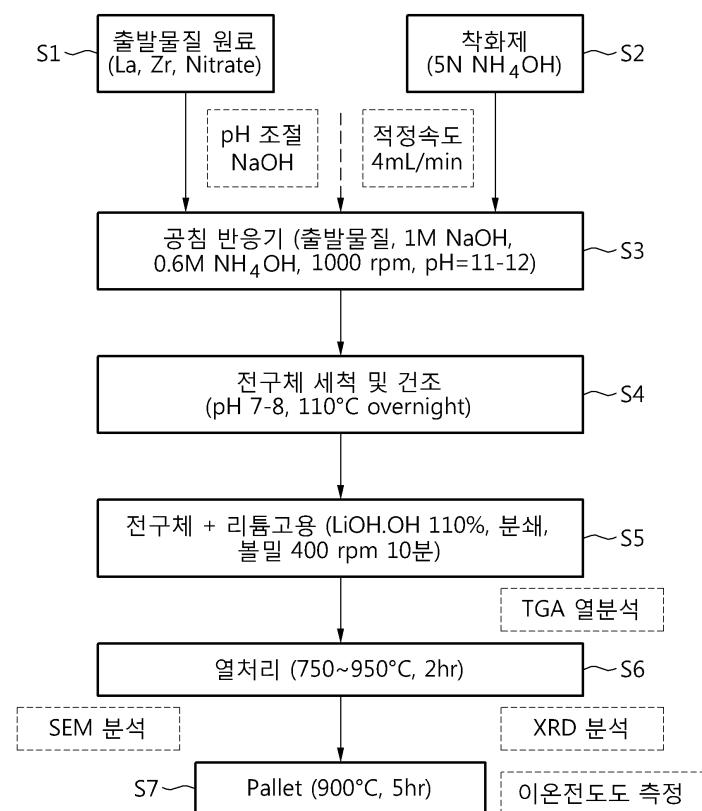
리 조건들을 제시할 수 있어서, 이온전도성 향상이 가능함을 제시할 수 있었다.

[0072] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

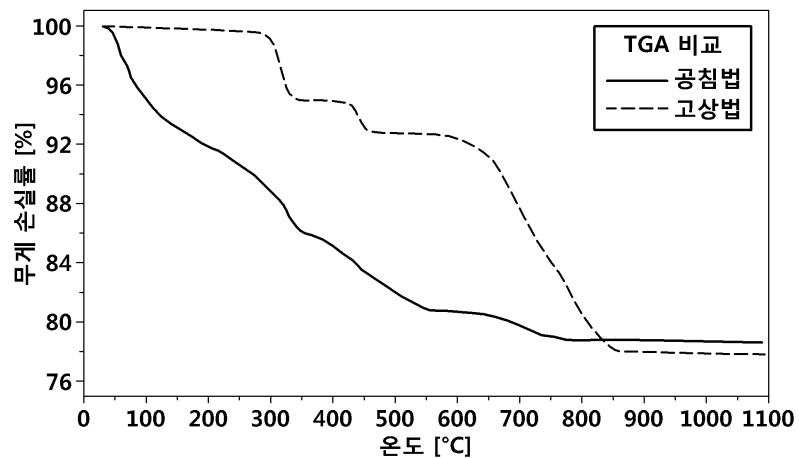
[0073] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

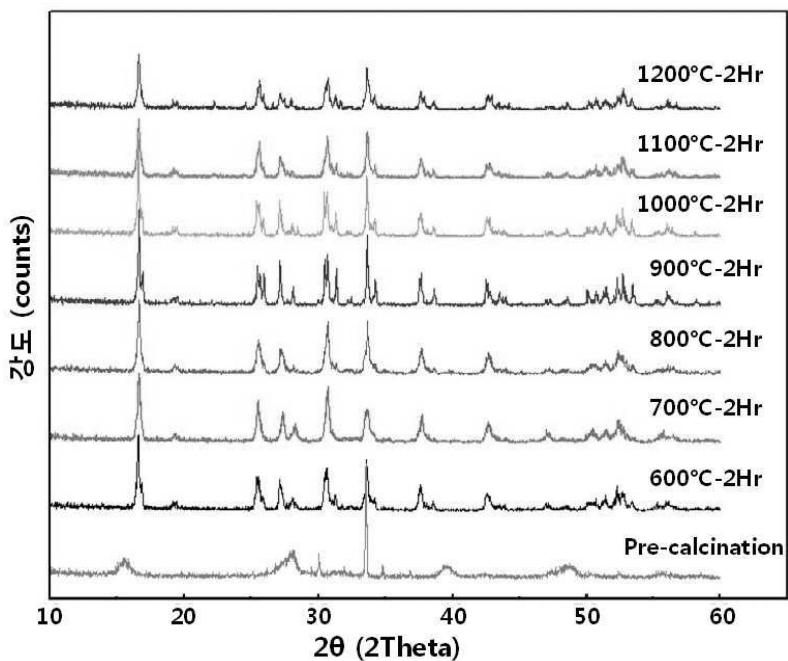
도면1



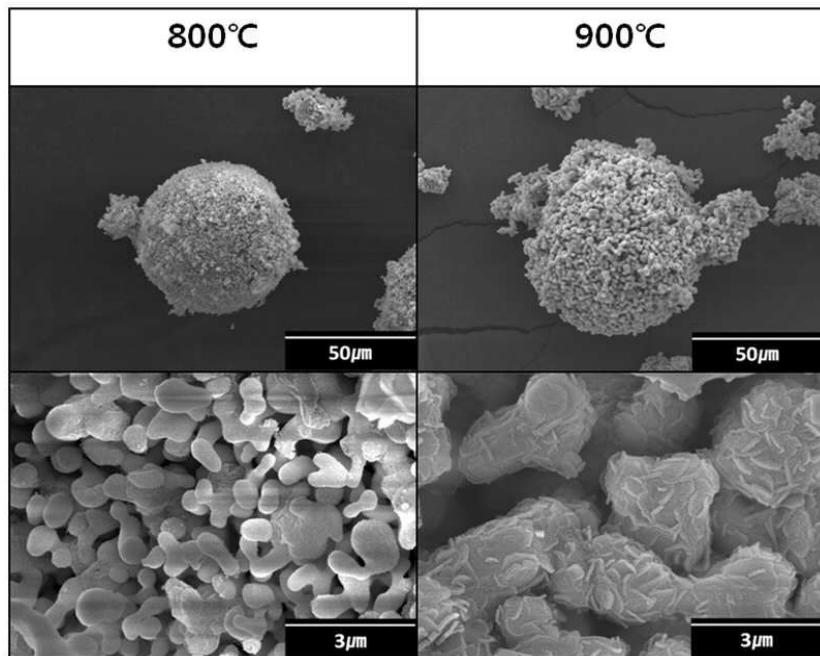
도면2



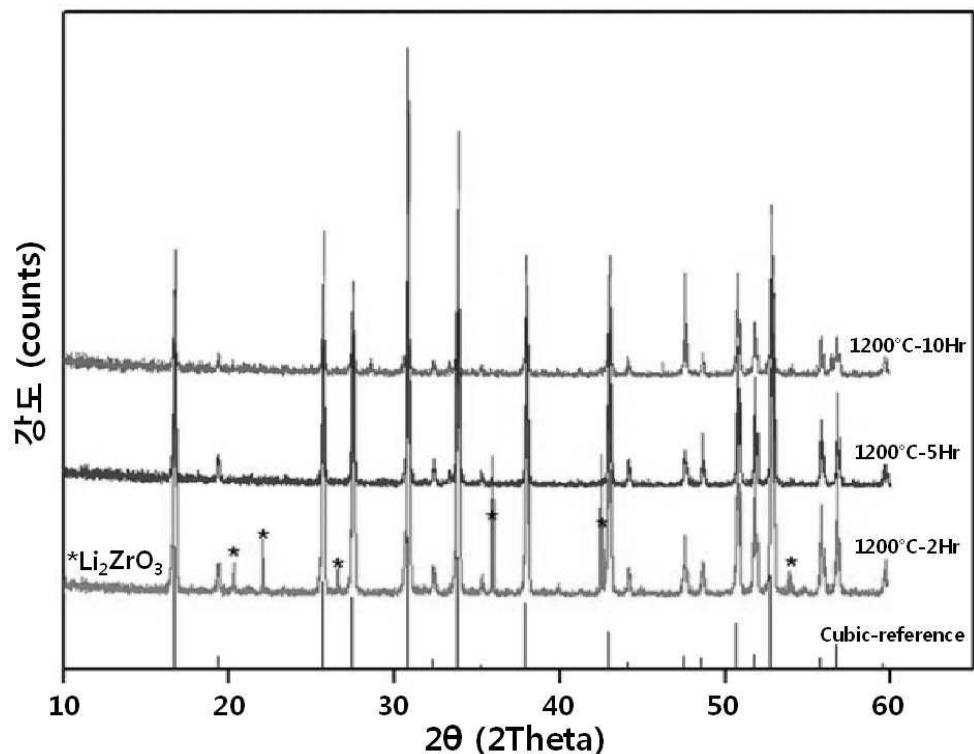
도면3



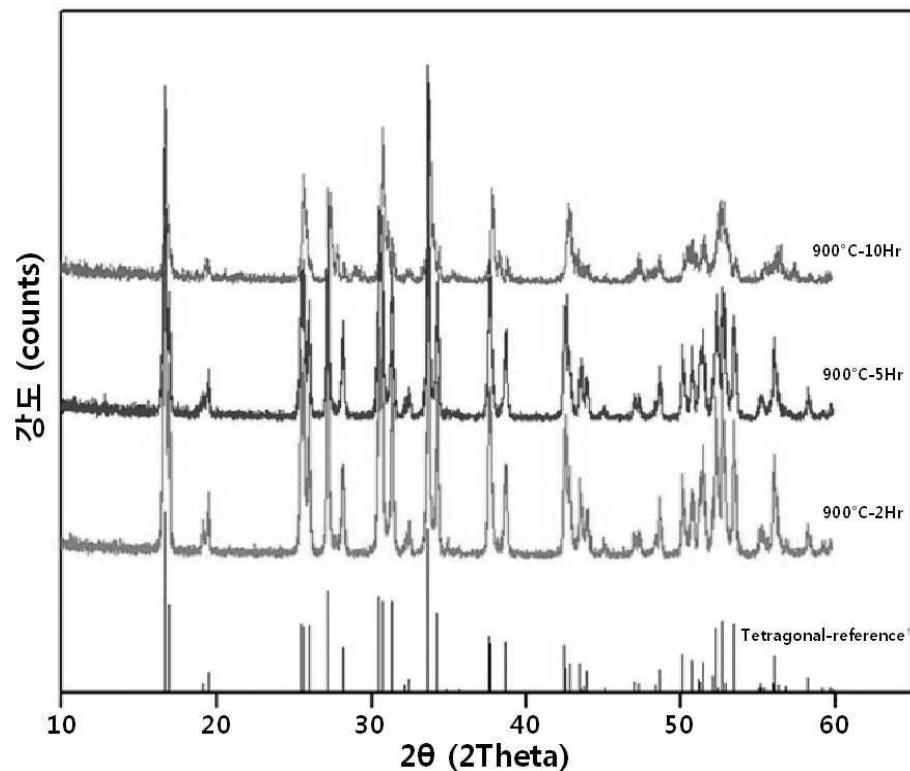
도면4



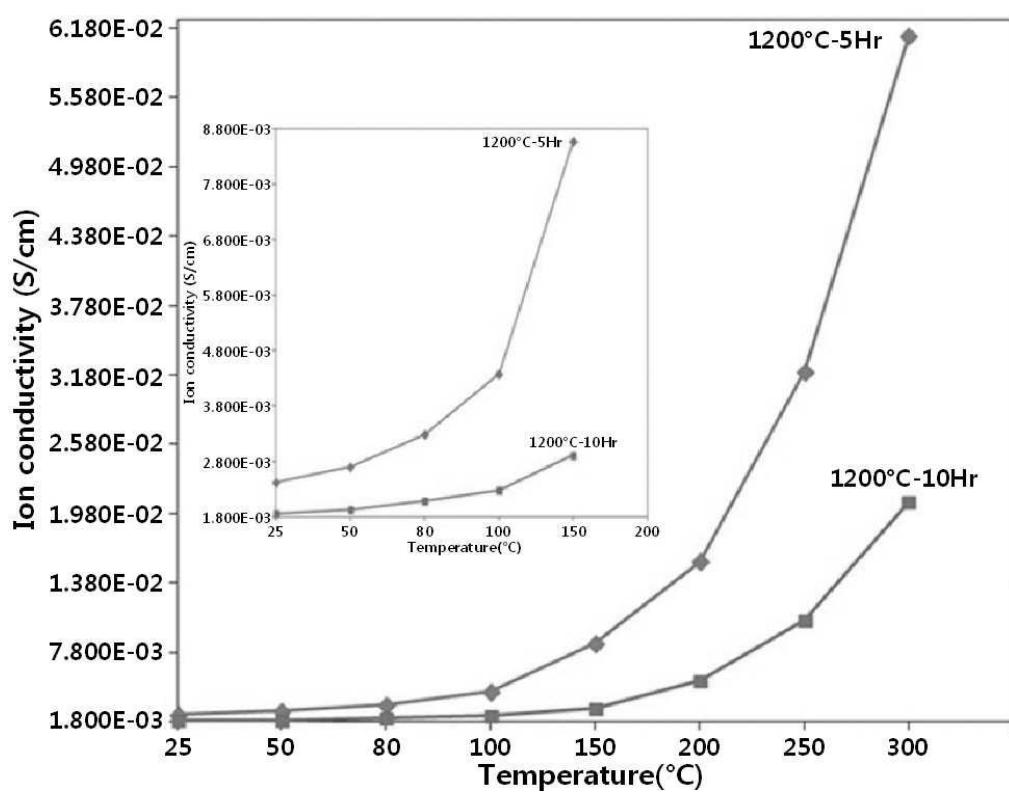
도면5



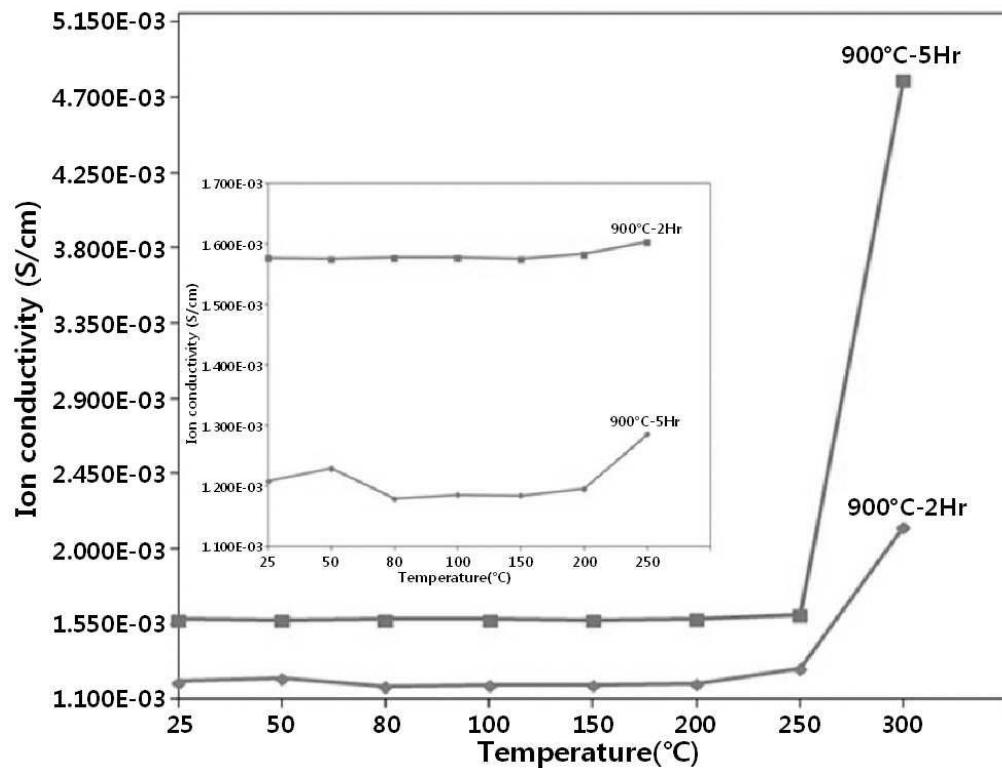
도면6



도면7



도면8



도면9

