(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0085801
(43) 공개일자 2025년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/08 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7014925
(22) 출원일자(국제) 2022년12월29일
심사청구일자 2025년05월07일
(85) 번역문제출일자 2025년05월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/048704
(87) 국제공개번호 WO 2024/142410
국제공개일자 2024년07월04일

(71) 출원인
가부시키가이샤 제이텍트
일본 아이치 프리펙쳐 448-8652 카리야 아사히-마치 1-1
내셔날 인스티튜트 오브 어드밴스드 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지
일본 도쿄 100-8921 치요다구 가스미가세키 1-초메 3-1
(72) 발명자
스즈키 마사히로
일본 4488652 아이치켄 가리야시 아사히마치 1-1 가부시키가이샤 제이텍트 내
마츠모토 하지메
일본 5638577 오사카후 이케다시 미도리가오카 1-8-31 내셔날 인스티튜트 오브 어드밴스드 인더스트리얼 사이언스 앤드 테크놀로지 내
(74) 대리인
양영준, 성재동

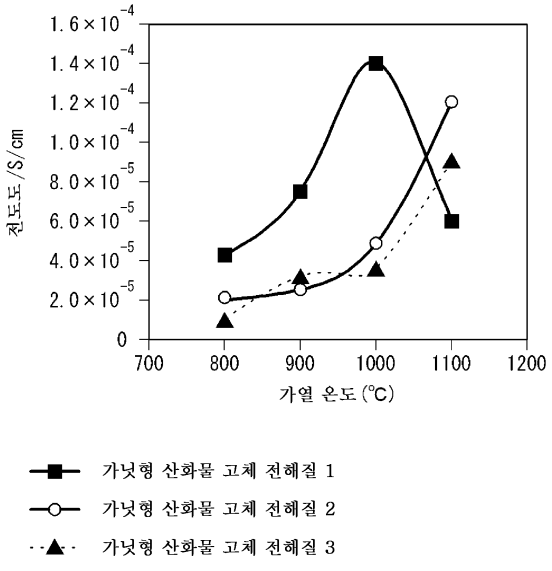
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법**

(57) 요 약

메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 분체를 가압 성형하여, 중간물을 취득하고, 상기 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는, 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0071 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 분체를 가압 성형하여, 중간물을 취득하고,

상기 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는,

가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 유기 유점성 이온 결정, 및 이온 액체에서 선택되는 적어도 하나를 접촉시켜, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는, 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 분체를 72MPa 이상의 조건하에서 가압 성형하여, 상기 중간물을 취득하는, 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전고체 전지가 자동차나 전자 기기의 차세대 전지로서 제안되고 있다. 전고체 전지는 정극과 부극 사이에 고체 전해질을 개재시킨 이차 전지이다. 전고체 전지에 사용되는 고체 전해질로서, 황화물계 고체 전해질과, 산화물계 고체 전해질이 알려져 있다. 일반적으로, 황화물계 고체 전해질은 산화물계 고체 전해질에 비해 연질이기 때문에 계면 저항이 낮고, 이온 전도도가 높다. 그러나, 황화물계 고체 전해질은 산화물계 고체 전해질에 비해 화학적 안정성이 낮고, 만에 하나 대기와 접촉하면 황화수소 가스가 발생한다. 한편, 산화물계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질에 비해, 화학적 안정성이 높은 한편, 경질이기 때문에 계면 저항을 낮추는 것이 곤란하며, 이온 전도도가 낮다.

[0003] 산화물계 고체 전해질은 페로브스카이트형의 $La_{1-3x}Li_{3x}TiO_3$, NASICON형의 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, 가닛형의 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(이하, 「LLZO」라고 하는 경우가 있음) 등이 있다. LLZO는, 리튬 금속에 대해 안정성이 높아, 전고체 전지의 산화물계 고체 전해질로서 유망시되고 있다. 그러나, LLZO는 표면 상에 탄산리튬이 형성되기 쉬운 성질을 갖고 있다. LLZO의 표면 상에 형성된 탄산리튬은 가닛형 산화물 고체 전해질의 계면 저항을 증가시킨다. 계면 저항의 증가는 이온 전도도의 저하를 야기하는 원인이 된다. 또한, 특허문헌 1은, 가닛형 산화물 고체 전해질을 연마함으로써, 표면 상에 형성된 탄산리튬을 제거하여, 계면 저항을 저하시키는 방법을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2020-205284호 공보

발명의 내용

[0005] 본 개시의 일 양태에 관한 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0006] 메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 분체를 가압 성형하여 중간물을 취득하고,

[0007] 상기 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 가열 냉각 공정에서의 가열 시간과, 가닛형 산화물 고체 전해질의 이온 전도도의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 2는 다른 메디안 직경(D50)을 갖는 LLZO 분체로 제작된 가닛형 산화물 고체 전해질에 있어서의, 가열 냉각 공정의 가열 온도와, 이온 전도도의 관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] <본 개시의 발명이 해결하고자 하는 과제>

[0010] 상술한 바와 같이, 산화물계 고체 전해질은 황화물계 고체 전해질에 비해 이온 전도도가 낮다. 또한, 가닛형 산화물 고체 전해질은 표면 상에 형성되는 탄산리튬 등에 의해 이온 전도도가 저하된다. 따라서, 이온 전도도가 높은 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법이 요구되고 있다.

[0011] 특허문헌 1에 개시되는 방법은, 연마 처리에서, 가닛형 산화물 고체 전해질의 표면 상에 형성된 탄산리튬을 제거하여, 상기 가닛형 산화물 고체 전해질의 이온 전도도를 높이는 방법이다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 연마 방법을 표면에 기복을 갖는 가닛형 산화물 고체 전해질에 대해 적용하는 것은 곤란하다. 그 때문에, 상기 연마 처리를 적용하는 데 있어서, 제조 대상이 되는 가닛형 산화물 고체 전해질의 형상은 제한된다. 따라서, 다양한 형상의 가닛형 산화물 고체 전해질에 대해 탄산리튬 등의 불순물을 용이하게 제거할 수 있는 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법이 요구되고 있다.

[0012] <본 개시의 발명 효과>

[0013] 본 개시의 발명에 따르면, 다양한 형상의 가닛형 산화물 고체 전해질에 용이하게 적응할 수 있고, 또한 이온 전도도가 높은 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조가 가능한, 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법이 제공된다.

[0014] <본 개시의 발명의 실시 형태의 개요>

[0015] 이하, 본 개시의 발명의 실시 형태의 개요가, 열기하여 설명된다.

[0016] (1) 본 개시의 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은, 메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 분체를 가압 성형하여, 중간물을 취득하고,

[0017] 상기 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득한다.

[0018] 상기 (1)에 기재된 제조 방법은, 이온 전도도가 높은 다양한 형상의 가닛형 산화물 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0019] (2) 상기 (1)에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 유기 유점성 이온 결정, 및 이온 액체에서 선택되는 적어도 하나를 접촉시켜, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득한다.

[0020] 상기 (2)에 기재된 제조 방법은, 보다 이온 전도도가 높은 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0021] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 제조 방법에 있어서, 상기 LLZO 분체를 72MPa 이상의 조건하에서 가압 성형하여, 상기 중간물을 취득한다.

[0022] 상기 (3)에 기재된 제조 방법은 중간물의 경도를 충분히 확보할 수 있기 때문에, 중간체의 형상을 유지할 수 있다.

[0023] <본 개시의 발명 실시 형태의 상세>

[0024] 이하, 본 개시의 실시 형태에 대해 설명한다.

[0025] 또한, 본 개시에 있어서, 발명에 대한 실시 형태는 모든 점에서 예시이며 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 본 발명의 권리 범위는, 특허 청구 범위에 의해 나타내어지고, 특허 청구 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.

[0026] 본 개시의 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은,

[0027] 1) 메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 분체를 가압 성형하여, 중간물을 취득하는 가압 성형 공정;

[0028] 2) 상기 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는 가열 냉각 공정;

[0029] 을 포함한다.

[0030] 또한

[0031] 3) 상기 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 유기 유점성 이온 결정, 및 이온 액체에서 선택되는 적어도 하나를 접촉시켜, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는 접촉 공정;

[0032] 을 갖는다. 이하, 상기의 1) 가압 성형 공정, 2) 가열 냉각 공정 및 3) 접촉 공정에 대해, 차례로 설명한다.

[0033] 1) 가압 성형 공정

[0034] 먼저, 본 개시의 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은, 메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 LLZO 분체를 가압 성형하여, 중간물을 취득한다. 메디안 직경(D50)은 JIS Z 8825:2013에 준거하여, 레이저 회절·산란법에 의해 측정되는 값이다.

[0035] 상술한 메디안 직경(D50)이 0.02 내지 0.2㎛인 LLZO 분체는, 시판되고 있는 LLZO 분체여도 되고, 메디안 직경(D50)이 0.2㎛를 초과하는 LLZO 분체를 분쇄하여, 상기한 소정 메디안 직경으로 조제한 LLZO 분체여도 된다. 여기서, LLZO 분체의 분쇄 방법은, 공지의 방법을 사용하면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 비즈 밀, 볼 밀, 제트 밀 등을 사용한 분쇄 방법을, 구체적인 분쇄 방법으로서 들 수 있다. 상기한 소정 메디안 직경을 갖는 LLZO 분체는, 예를 들어 시판되는 메디안 직경(D50)이 0.2㎛를 초과하는 LLZO 분체를, 이소프로판올 중에서, 비즈 밀을 사용하여 분쇄하여 얻어진 이소프로판올 현탁액으로부터, 증발기로 이소프로판올을 제거함으로써 취득할 수 있다.

[0036] 상술한 가압 성형은, 고체 전해질의 제조에 있어서 사용되는, 공지의 가압 성형으로 행하면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 공지의 가압 성형을 포함하는 공정의 일례는, 분체 성형기에, 상술한 소정 메디안 직경을 갖는 LLZO 분체를 투입한 후, 유압 프레스를 사용하여 일축 가압 성형하는 공정이다. 상기 일축 가압 성형에 있어서, 상기 LLZO 분체의 중간물을 취득할 때의 압력은 72MPa 이상이 바람직하다. 72MPa 이상의 조건하에서 가압 성형된 중간물은 충분한 경도를 갖는다. 상기 LLZO 분체의 중간물을 취득할 때의 압력은 고압이면 된다. 상기 LLZO 분체의 중간물을 취득할 때의 압력의 상한은, 상기 유압 프레스에 사용되는 가압 장치의 가압할 수 있는 상한으로 제한되고, 예를 들어 650MPa 이하이지만, 그 이상이어도 된다. 이에 의해, 중간물의 형상은, 후술하는 그 후의 가열 냉각 공정 및 접촉 공정을 통해 유지된다.

[0037] 2) 가열 냉각 공정

[0038] 본 개시의 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상술한 중간물을 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 가열한 후, 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각하여, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득한다. 가열 냉각 공정에서의 가열은, 고체 전해질의 제조에 있어서 사용되는 공지의 소성로를 사용하여 행할 수 있다. 또한, 상기 중간물에 대해 950 내지 1050℃에서 2 내지 7시간 처리하는 것은, 상기 중간물에 존재하는, 탄산리튬이나 수산화리튬 등의 불순물의 제거를 목적으로 하는 처리이다.

[0039] 상술한 가열 냉각 공정에서의 가열 온도는 950 내지 1050℃이다. 또한, 상기 가열 냉각 공정에서의 가열 시간

은 2 내지 7시간, 바람직하게는 3 내지 6시간이다. 여기서, 상기 가열 온도가 950℃ 이상이며, 상기 가열 시간이 2시간 이상인 것은, 상술한 LLZO 분체의 중간물로부터 불순물을 충분히 제거하는 것으로 이어진다. 상기 가열 온도가 1050℃ 이하이고, 상기 가열 시간이 7시간 이하인 것은, 가열 계속에 의한 에너지 소비가 억제되기 때문에, 본 개시의 제조 방법의 제조 비용을 저감시키는 것으로 이어진다.

[0040] 상술한 가열 처리를 거친 LLZO 분체의 중간물은 4시간 이상 걸쳐서 실온까지 냉각됨으로써, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질이 된다. 여기서, 실온은 5 내지 35℃이다. 상기 냉각은, 예를 들어 소성로의 전원을 OFF로 함으로써 자연 냉각으로 4시간 이상 결여되어 소성로 내의 온도를 실온까지 저하시킴으로써 행해진다. 또한, 실온까지의 냉각 시간은 4 내지 8시간이 바람직하다. 냉각 시간이 8시간 이하인 것은, 제조 리드 타임이 단축되기 때문에, 본 개시의 제조 방법의 제조 효율은 향상된다. 또한, 상술한 가열 온도, 가열 시간 및 상기 냉각 시간의 조합을 갖는 가열 냉각 공정을 포함하는 본 개시의 제조 방법으로 얻어진 제1 가닛형 산화물 고체 전해질은 높은 이온 전도성을 갖는다.

[0041] 3) 접촉 공정

[0042] 본 개시의 제2 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법은, 상술한 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 유기 유점성 이온 결정 및 이온 액체에서 선택되는 적어도 하나(이하, 「유기 유점성 이온 결정 등」이라 하는 경우가 있음)를 접촉시켜, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는 방법이다. 상기한 유기 유점성 이온 결정 등은, 이온 전도 경로를 구성할 수 있다. 그 때문에, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 상기한 유기 유점성 이온 결정 등을 접촉시킴으로써, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질의 내부 저항 및 계면 저항은 저감된 상태가 된다. 또한, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에, 상기한 유기 유점성 이온 결정 등을 접촉시킴으로써, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질은 상기한 유기 유점성 이온 결정 등에 의해 피복된 상태가 된다. 이에 의해, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질의 표면 상에 탄산리튬이 형성되는 것은 억제된다. 그 결과, 제2 가닛형 산화물 고체 전해질은 이온 전도도가 높은 가닛형 산화물 고체 전해질이다. 또한, 상기 제1 가닛형 산화물 고체 전해질의 표면을 피복하는 관점에서, 상기 이온 액체 및 유기 유점성 이온 결정을 접촉시키는 것이 바람직하다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 상기 유기 유점성 이온 결정을 접촉시키는 것은, 보다 이온 전도도가 높은 제2 가닛형 산화물 고체 전해질을 취득하는 것으로 이어진다.

[0043] 상술한, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질과, 상기한 유기 유점성 이온 결정 등의 접촉을 얻는 방법은, 상기한 유기 유점성 이온 결정 등을 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 함침할 수 있는 방법이면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 상기한 접촉을 얻는 방법은, 예를 들어 제1 가닛형 산화물 고체 전해질을 상기한 유기 유점성 이온 결정 등에 침지하는 방법, 또는 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 상기한 유기 유점성 이온 결정 등을 적하하는 방법 등이다.

[0044] 상술한 유기 유점성 이온 결정은 리튬 이차 전지에 적용할 수 있는 공지의 유기 유점성 이온 결정이면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 상기 유기 유점성 이온 결정으로서, 퍼플루오로 음이온으로 이루어지는 지방족 4급 암모늄염, 예를 들어 N,N-디에틸-N-메틸-N-프로필암모늄트리플루오로메틸트리플루오로보레이트($N_{2,2,1,3}[BF_3CF_3]$) 유사체, N-에틸-N-메틸-피롤리디늄비스플루오로술포닐아미드($Py_{1,2}[FSA]$) 유사체, 등을 들 수 있다. 또한, 전기 화학적인 안정성의 관점에서, 상기 유기 유점성 이온 결정은 $N_{2,2,1,3}[BF_3CF_3]$이 바람직하다.

[0045] 상술한 이온 액체는 리튬 이차 전지에 적용되는 공지의 이온 액체이면 되고, 특별히 제한되지는 않는다. 상기 이온 액체로서, 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤리디늄비스플루오로술포닐아미드($Py_{1,3}[FSA]$)나 N-메틸-N-프로필피롤리디늄비스(트리플루오로메틸술포닐아미드)($Py_{1,3}[TFSA]$), N-에틸-N-메틸이미다졸륨비스플루오로술포닐아미드(EMI[FSA])를 들 수 있다. 또한, 전기 화학의 관점에서, 상기 이온 액체는 $Py_{1,3}[FSA]$이 바람직하다.

[0046] 본 개시의 가닛형 산화물 고체 전해질의 제조 방법에 있어서의 각 공정은, 드라이 챔버나 글로브 박스 내에서 행할 수 있다. 특히, 상술한 가열 냉각 공정 및 접촉 공정이 드라이 챔버 내에서 행해지는 것은 바람직하다. 이에 의해, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질과 이산화탄소나 물과의 반응에 의해, 탄산리튬이나 수산화리튬이 제1 가닛형 산화물 고체 전해질의 표면 상에 형성되는 것은 억제된다. 상기한 드라이 챔버의 노점은 -50℃ 이하, 글로브 박스의 환경은, 노점 -70℃ 이하 및 불활성 가스 분위기 하인 것이 바람직하다.

[0047] **실시예**

[0048] 다음으로, 본 개시의 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시의 발명은 실시예에만 한정

되는 것은 아니다.

[0049] 1. 사용 원료

[0050] (LLZO 분체)

[0051] ·LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품

[0052] ·LLZO 분체 메디안 직경(D50) 1㎛ 제품(도요시마 세이사쿠쇼사제)

[0053] ·LLZO 분체 메디안 직경(D50) 8.9㎛ 제품(다이이치 키겐소 가가쿠 고교사제)

[0054] ·LLZO 분체 메디안 직경(D50) 10㎛ 제품(도요시마 세이사쿠쇼사제)

[0055] (LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품의 취득)

[0056] LLZO 이소프로판올 현탁액은, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 1㎛ 제품(도요시마 세이사쿠쇼제)을, 이소프로판올 중에서, 비즈 밀(이지 나노(RMB형)(아이 멕스 가부시키가이샤제)), ZrO_2 미디어 입경 φ 0.1㎜를 사용하여 분쇄함으로써 조제되었다. LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품은 LLZO 이소프로판올 현탁액으로부터 이소프로판올을 증발기를 사용하여 제거함으로써 얻어졌다.

[0057] 2. 가압 성형 공정

[0058] 1) 중간물 1의 취득

[0059] 중간물 1은, 노점 -50℃ 이하의 드라이 챔버 내에 있어서, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품을, 내경 10㎜의 분체 성형기에 60㎎ 투입한 후, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품에 유압 프레스를 사용하여 433MPa로 일축 가압 성형함으로써 얻어졌다. 중간물 1의 직경은 10㎜이다.

[0060] 1) 중간물 2의 취득

[0061] 중간물 2는 LLZO 분체 메디안 직경(D50) 1㎛ 제품을 사용하여 제조하였다. 중간물 2는 LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품 대신에, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 1㎛ 제품을 사용한 것을 제외하고, 상술한 중간물 1의 취득과 마찬가지의 방법으로 처리함으로써 얻어졌다. 중간물 2의 직경은 10㎜이다.

[0062] 3) 중간물 3의 취득

[0063] 중간물 3은, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 10㎛ 제품을 사용하여 제조하였다. 중간물 3은 LLZO 분체 메디안 직경(D50) 0.1㎛ 제품 대신에, LLZO 분체 메디안 직경(D50) 10㎛ 제품을 사용한 것을 제외하고, 상술한 중간물 1의 취득과 마찬가지의 방법으로 처리함으로써 얻어졌다. 중간물 3의 직경은 10㎜이다.

[0064] 3. 가열 냉각 공정

[0065] 1) 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1의 취득

[0066] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1은, 상술한 중간물 1을, 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여, 후술하는 「이온 전도도에 미치는 가열 온도의 영향」의 조건으로 가열한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각함으로써 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1의 직경은 8㎜ 내지 9.5㎜가 되어 소성 전보다도 약간 축소되었다.

[0067] 2) 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2의 취득

[0068] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2는 상술한 중간물 2를 사용하여 제조하였다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2는 상술한 중간물 2를 사용한 것 및 후술하는 「이온 전도도에 미치는 가열 시간의 영향」 및 「이온 전도도에 미치는 가열 온도의 영향」의 조건에서 가열한 것을 제외하고, 상술한 「가닛형 산화물 고체 전해질 1의 취득」과 마찬가지의 방법으로 처리함으로써 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2의 직경은 8㎜ 내지 9.5㎜가 되어 소성 전보다도 약간 축소되었다.

[0069] 3) 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3의 취득

[0070] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3은 상술한 중간물 3을 사용하여 제조하였다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3은 상술한 중간물 3을 사용한 것을 제외하고, 상술한 「가닛형 산화물 고체 전해질 1의 취득」과 마찬가지의 방법으로 처리함으로써 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3의 직경은 8㎜ 내지 9.5㎜가 되어 소성 전

보다도 약간 축소되었다.

[0071] 4. 이온 전도도의 측정

[0072] 이온 전도도를 측정하기 위해, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1을 사용한 Li 대칭 셀 1이 제조되었다. Li 대칭 셀 1 내에서, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1은 2매의 리튬 디스크(직경 8 내지 9㎜) 사이에, 약 1.5N·m의 압력으로 개재되어 있다. 이온 전도도의 측정은 교류 임피던스법으로 행하였다. 교류 임피던스 측정의 조건은, 진폭은 100mV(저항이 커서 측정이 곤란한 경우에는 500mV까지 적절하게 증가시켰음), 주사 주파수는 32MHz 내지 10μHz이다. Li 대칭 셀 2는, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1 대신에, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2를 사용한 것을 제외하고 Li 대칭 셀 1과 동일한 처리로 제조되었다. Li 대칭 셀 3은 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1 대신에, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3을 사용한 것을 제외하고 Li 대칭 셀 1과 동일한 처리로 제조되었다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2 및 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3의 이온 전도도는 Li 대칭 셀 1 대신에 Li 대칭 셀 2, Li 대칭 셀 3을 사용하여 상기한 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1과 마찬가지의 측정 방법에 의해 측정되었다.

[0073] 5. 이온 전도도에 미치는 가열 시간의 영향

[0074] 1) 가열 시간이 다른 가닛형 산화물 고체 전해질 2의 취득

[0075] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(0.5h)는 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 30분으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(1h)는 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 1시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(2h)는, 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 2시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(4h)는 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 4시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(6h)는 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 6시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(8h)는, 중간물 2를 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 8시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다.

[0076] 2) 이온 전도도에 미치는 가열 시간의 영향의 확인

[0077] 도 1은, 상술한 가열 시간이 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2의, 이온 전도도의 측정 결과이다. 도 1에 따르면, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(2h), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(4h), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(6h)는, 이온 전도도가 4.0×10^{-5}S/㎝ 이상인 것을 알 수 있다. 한편, 가열 시간이 30분, 1시간 및 8시간의 처리에서 취득된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(0.5h), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(1h), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(8h)는, 이온 전도도가 4.0×10^{-5}S/㎝ 미만이 되고, 이온 전도도가 저하되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 1에 따르면, 가열 시간이 2 내지 7시간의 처리에서 취득된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2는, 5.0×10^{-5}S/㎝ 이상의 높은 이온 전도도를 갖는다.

[0078] 6. 이온 전도도에 미치는 가열 온도의 영향

[0079] 1) 가열 온도가 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1의 취득

[0080] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1(800℃)은, 중간물 1을 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 800℃로 하고, 가열 시간을 2시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1(900℃)은, 중간물 1을 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 900℃로 하고, 가열 시간을 2시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1(1000℃)은, 중간물 1을 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1000℃로 하고, 가열 시간을 2시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가

열 냉각 공정에 의해 얻어졌다. 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1(1100℃)은, 중간물 1을 상술한 드라이 챔버 내의 조건하에서, 소성로를 사용하여 가열 온도를 1100℃로 하고, 가열 시간을 2시간으로 한 후, 소성로의 노 내에서 2 내지 4시간 걸쳐서 실온까지 냉각하는 가열 냉각 공정에 의해 얻어졌다.

[0081] 2) 가열 온도가 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2 및 3의 취득

[0082] 중간물 2를 사용함으로써, 중간물 1 대신에, 중간물 2를 사용한 것을 제외하고, 상술한 「가열 온도가 다른 가닛형 산화물 고체 전해질 1의 취득」과 마찬가지의 방법을 사용함으로써, 가열 온도가 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(800℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(900℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(1000℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(1100℃)가 얻어졌다. 마찬가지로, 중간물 3을 사용함으로써, 가열 온도가 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3(800℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3(900℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3(1000℃), 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 3(1100℃)이 얻어졌다.

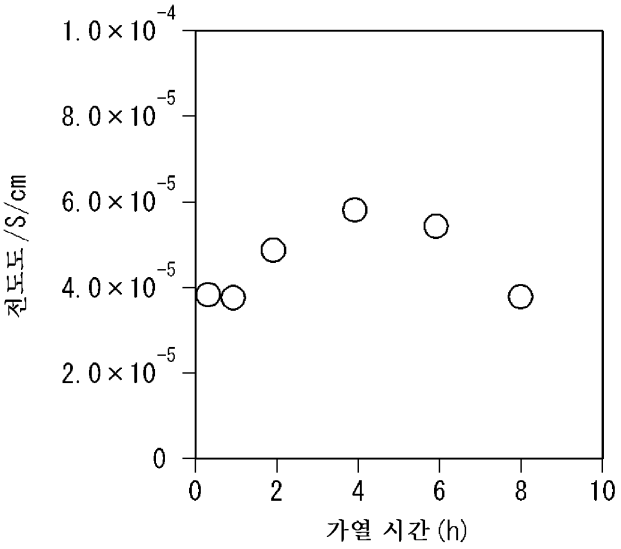
[0083] 3) 이온 전도도에 미치는 가열 온도의 영향의 확인

[0084] 도 2는, 상술한 가열 온도가 다른 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1 내지 3의 이온 전도도의 측정 결과이다. 도 2에 따르면, 가열 온도가 800, 900℃ 및 1000℃인 경우, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1은, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2 및 3에 비해, 높은 이온 전도도를 갖는다. 특히, 가열 온도가 1000℃인 경우, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1의 이온 전도도(약 1.4×10^{-4}S/㎝)는, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2(약 5.0×10^{-5}S/㎝) 및 3(약 4.0×10^{-5}S/㎝)의 이온 전도도에 비해 현저히 높다.

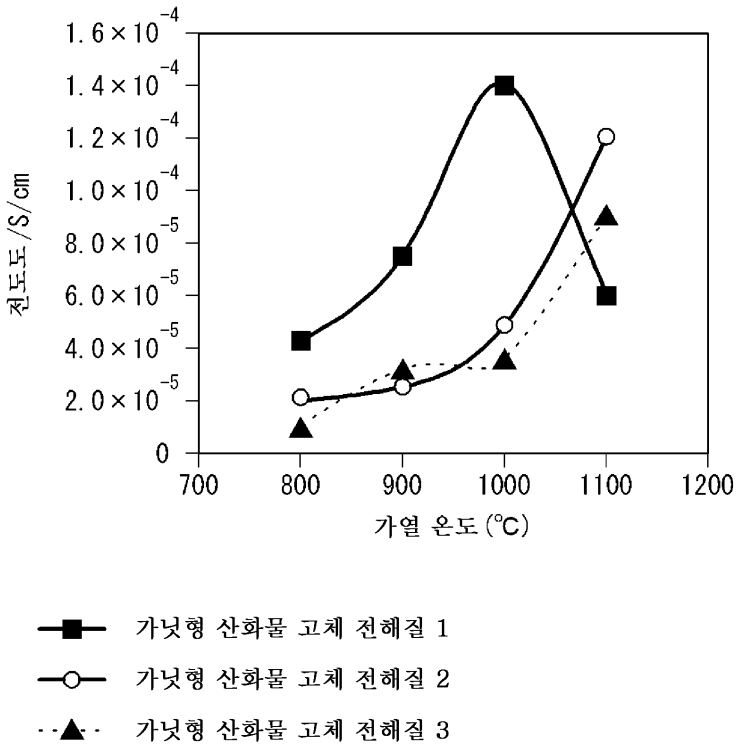
[0085] 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 1은, 메디안 직경(D50) 0.1㎛의 LLZO 분체를 사용하여 제조된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질이다. 한편, 제1 가닛형 산화물 고체 전해질 2 및 3은, 각각 메디안 직경(D50) 1㎛ 및 10㎛의 LLZO 분체를 사용하여 제작된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질이다. 즉, 도 2에 따르면, 가열 온도가 950 내지 1050℃인 경우, 메디안 직경(D50) 0.02 내지 0.2㎛의 LLZO 분체를 사용하여 제조된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질은 메디안 직경(D50)이 1㎛ 이상인 LLZO 분체를 사용하여 제작된 제1 가닛형 산화물 고체 전해질에 비해 현저히 높은 이온 전도도를 갖는다.

도면

도면1



도면2


1.6×10⁻⁴
1.4×10⁻⁴
1.2×10⁻⁴
1.0×10⁻⁴
8.0×10⁻⁵
6.0×10⁻⁵
4.0×10⁻⁵
2.0×10⁻⁵
0
전도도/S/cm
700
800
900
1000
1100
1200
가열 온도(℃)
가닛형 산화물 고체 전해질 1
가닛형 산화물 고체 전해질 2
가닛형 산화물 고체 전해질 3