

상기 식에서,

M: 망목수식제(network former);  $Li_2O$ ,  $Li_2S$

N: 망목형성제(network former);  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $TeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $LiPO_3$

Q: 리튬염(Salts) ;  $LiI$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $LiCl$ ,  $Li_2Se$ ,  $LiF$ ,  $LiBr$

$0.24 \leq a \leq 0.6$ ,  $0.048 \leq b < 0.4$ ,  $0.048 < c \leq 0.48$ ,  $0 \leq d \leq 0.4$  (몰 비).

본 발명의 고체전해질을 리튬 이차전지 또는 박막전지의 고체전해질에 이용함으로써 리튬 이온전도도 특성 및 전위안정 영역 특성을 향상시켜 충방전 반응 속도, 사이클 수명을 높이는 등 고성능 리튬이차전지를 구성할 수 있다.

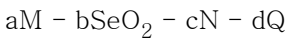
### 대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

하기 식으로 표현되는 고체 전해질:



상기 식에서,

M은 망목수식제(network former)로서  $Li_2O$  또는  $Li_2S$ 에서 선택되는 1종 이상의 물질이며;

N은 망목형성제(network former)로서  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $TeO_2$ ,  $SiO_2$  및  $LiPO_3$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질이며;

Q는 리튬염(Salts)으로서  $LiI$ ,  $Li_3PO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $LiCl$ ,  $Li_2Se$ ,  $LiF$  및  $LiBr$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질이며; 및

$0.24 \leq a \leq 0.6$ ,  $0.048 \leq b < 0.4$ ,  $0.048 < c \leq 0.48$ ,  $0 \leq d \leq 0.4$  (몰 비)이다.

### 청구항 2.

제1항의 고체전해질을 채용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

### 청구항 3.

제1항의 고체전해질을 채용하는 것을 특징으로 하는 박막전지.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

## 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무기계 고체 전해질에 관한 것으로서, 더 상세하게는 둘 이상의 산화물계인 망목형성제(network former)와 망목수식제(network modifier) 및 첨가제(doping salt)를 포함하며, 리튬 이차전지용 고체전해질 또는 박막 리튬이차전지의 전해질로 사용하였을 때 이온전도도, 충방전속도 및 사이클수명이 향상되는 유리질계 고체전해질에 관한 것이다.

전자, 정보 통신 산업의 발달과 함께 개인이 각종 개인용 단말기와 사무용 기기 등을 휴대하게 됨에 따라, 셀룰러폰(cellular phone), PCS 및 PHS 등의 휴대전화, 휴대 TV, MDP(Mini-disc Player), MP3 플레이어 등의 포터블 AV 기기, 노트북 PC 및 PDA(Personal Digital Assistants) 등의 포터블 OA 등 많은 분야에서 이들 기기의 소형화가 급격히 이루어지고 있다.

그러나, 전자기기의 소형화, 휴대화 추세에 비해 상대적으로 전원의 크기는 크게 감소되지 않고 있어서, 에너지 밀도가 더욱 증대된 고성능 및 소형의 리튬 이차전지의 개발이 매우 절실한 문제가 되었다.

그러나, 기존의 상용화된 전지는 분말 형태의 활물질과 액상의 전해질을 기본구성으로 하고 있기 때문에 복잡한 구조로 인하여 소형화에 한계가 있어, 소형 전지에서의 전해질로는 고체전해질의 채택이 더욱 유망하게 되었다.

고체 전해질은 고상의 전해질을 사용함으로써 액상의 전해질에서 문제가 되었던 저온 결빙, 고온 증발 등의 문제점을 해결할 수 있으며, 액체전해질의 누액 등에 의한 기기의 오손 등을 막을 수 있다.

그러나, 일반적으로 고체 전해질은 액상의 전해질 보다 상대적으로 이온 전도도가 낮아 전지의 저항을 크게 하는 문제점이 있기 때문에, 전극과 전해질을 박막으로 제조하여 전지의 저항을 줄인 박막전지가 개발되었다.

박막전지는 기본적으로 전지의 각 구성요소인 캐소드, 전해질, 애노드를 박막형태로 증착시켜 전지를 표면에 실장하려는 시도로서 개발되었으며, 현재까지는 상용화된 예는 보고된 바 없으나 여러 분야로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계는 공정 기술과 재료 기술의 발전에 의하여 더욱 소형화가 가능하게 되었으며, 특히 기능을 갖는 부분과 이 부분을 제어하는 주변회로의 온-칩(on-chip)화의 요구가 증가되기 시작하면서 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발이 문제가 되고 있다. 즉, 소자의 크기가 작아진 것에 부합하여 초소형의 전지가 필요하게 된 것이다. 따라서 보다 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성(hybrid)되어 이용될 수 있는 고성능 및 초소형 전지의 개발이 필수적이다.

이러한 박막전지에서는 상기 전해질로서 고체전해질의 사용이 필수적이다. 일반적으로 리튬전지에 사용되는 고체전해질은 무기 전해질과 고분자 전해질로 크게 나눌 수 있다. 벌크 전해질 제조 방법을 통해 얻은 고분자 전해질의 이온전도도는 액체 유기전해질의 전도도 ( $10^{-3}$  S/cm) 와 비슷한 정도로 발전했지만, 이를 박막화했을 경우의 이온전도도는 상온에서  $10^{-7}$  S/cm 이하로 벌크 고분자 전해질에서 얻어지는 높은 이온전도도와는 큰 차이가 있다.

또한, 박막전지에서는 박막화 공정이 어려운 고분자 전해질 보다 박막화가 보다 용이한 무기계 전해질이 유망하다.

무기계 고체전해질은 다시 결정질계와 유리질계로 크게 분류될 수 있다. 결정질계는 결정질 상태에서 높은 이온전도도를 나타내는 것으로  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ (LISICON), LLT (Lithium Lantanium Tantalium oxide) 등이 발표된 바 있으나 이들을 박막으로 제작하였다는 연구 보고는 거의 없다. 결정구조가 복잡한 무기화합물계의 경우 박막으로 증착된 상태에서는 일반적으로 비정질의 성질을 띠며 이를 결정화하기 위해서는 높은 온도의 열처리가 필요하므로 실제 박막전지에 적용하기에는 어려운 점이 있다.

이에 비해 비정질상태에서 높은 등방성의 전도도를 보이는 유리질 전해질은 결정질 전해질에 비해 박막 형태로 제작하기가 훨씬 용이하며, 조성에 따라 이온전도도가 연속적으로 변하므로 증착시 막 조성의 조절이 자유로운 이점이 있다.

박막 전지의 경우 대부분 리튬(Li)을 함유한 유리질계 전해질을 사용하는데, 유리질계 전해질은 황화물계 유리질과 산화물계 유리질로 분류할 수 있다. 황화물계인  $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$  계의 경우는  $10^{-5}$  S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타내지만 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있으며 황화물로 인한 장비의 오염 문제가 있다.

반면 산화물의 경우 화학적 안정성 등 공정상 유리한 면이 있으나 이온전도도가 다소 떨어지는 단점이 있어 이들의 이온전도도 향상을 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

그 중 박막 전지의 응용가능성을 구체적으로 제안하여 준 것이 미국의 오크 릿지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)의 베이츠(J. Bates) 그룹이 최근에 발표한  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$ (Lipon) 전해질이다(미국특허 제5,338,625호 및 제5,597,660호).

상기 전해질은 고주파(radio frequency) 스퍼터링에 의하여  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟을 질소 분위기에서 스퍼터링함으로써 제조되며, 상온에서  $2(\pm 1) \times 10^{-6}$  S/cm의 높은 이온 전도도와, 5.5 V에 이르는 넓은 전기화학적 안정 구간을 갖는다. 특히 캐소드 또는 애노드와의 계면이 매우 안정하여 사용 중 전지의 열화가 매우 적고 박막 전지용 고체 전해질이 가져야 할 대부분의 조건을 충족하는 것으로 보고되고 있다.

그러나 상기의 Lipon 전해질은  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟 제조 및 박막 합성공정이 어렵다는 단점이 있기 때문에 Lipon을 대체할 수 있는 높은 이온전도도를 가지는 고체 전해질의 개발이 필요하다.

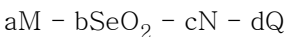
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 박막 리튬 이차전지의 고체전해질로 이용되는 산화물계 유리질 전해질의 이온전도도를 향상시켜 충방전 속도, 출력 및 사이클 수명이 향상된 고용량 전지를 구현할 수 있는 리튬 이차전지용 고체전해질을 제공하는데 그 목적이 있는 것이다.

상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 고체전해질은 유리의 망목구조를 형성하는 망목형성제(network former)로서  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ 로 이루어지는 그룹에서 선택된 일종 이상의 물질과,  $\text{SeO}_2$ 를 사용하고, 이온전도성을 더해주는 망목수식제(network modifier)로  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  중 일종 이상의 물질을 사용하고 리튬염으로서  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBr}$ 로 이루어지는 그룹에서 선택된 일종 이상의 물질로 구성된다.

### 발명의 구성

상기 첫 번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은 하기 식으로 표현되는 고체 전해질을 제공한다.



상기 식에서,

M: 망목수식제(network former);  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$

N: 망목형성제(network former);  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$

Q: 리튬염(Salts) ;  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{Se}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBr}$

$0.24 \leq a \leq 0.6$ ,  $0.048 \leq b < 0.4$ ,  $0.048 < c \leq 0.48$ ,  $0 \leq d \leq 0.4$  (몰 비)

상기 망목형성제(network former)는 결정질 상태에서도 존재하는 사면체 또는 삼각형의 구조로 공유 결합된 사슬로 이루어져 있으며 쉽게 유리상이 된다. 유리상에서는 결정질 상태와는 달리 공유 결합 각과 결합 길이가 변화되며, 유리상에서의 강한 공유결합 특성으로 인해 이온전도도가 낮게 나타난다.

상기 망목수식제(network modifier)는 강한 이온 결합 특성을 가지는 물질로서, 이들은 단독으로 유리상을 형성하지는 않으나, 망목형성제와 함께 사용할 경우 망목형성제 내의 두 개의 양이온을 연결하는 산소 결합을 끊으면서 이들과 이온 결합함으로써 망목형성제의 구조적인 변화를 일으킨다. 이 때 망목수식제의 양이 증가함에 따라 두 개의 인접한 음이온간의 거리는 줄어들게 되어 전위 장벽의 깊이를 줄이는 효과를 가져오므로 수식제의 첨가는 이온전도에 유리한 경로를 제공해주게 된다.

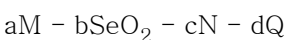
단일 망목형성제로 이루어진 유리질 고체전해질의 이온전도도는 흔히 제2의 망목형성제 첨가에 의하여 증가하게 되는데 이러한 현상을 일반적으로 혼합 형성 효과 (mixed former effect)라고 한다. 즉, 망목 구조내의 음이온과는 결합수가 다른 제 2의 유리 형성제 첨가에 의해 유리 망목 구조의 중합(cross-linking)이 무질서도를 증가시켜 리튬 이온의 이동도를 증가시키게 된다.

따라서, 본 발명에서는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, LiPO<sub>3</sub>로 이루어지는 그룹에서 선택되는 일종 이상의 망목형성제에 양이온의 극성이 큰 SeO<sub>2</sub>를 제2의 망목형성제로 사용한 결과 약 40배 정도의 이온전도도 증가를 얻을 수 있었다.

또한, 본 발명은 상기 망목형성제와 망목수식제로 이루어진 그물구조에 LiI, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>Se, LiF, LiBr로 이루어지는 그룹에서 선택된 일종이상의 물질로 이루어진 리튬염을 첨가할 수 있다.

상기 리튬염은 양이온과 음이온으로 나뉘며, 양이온은 전해질 내의 이동 가능한 리튬 이온의 양을 증가시켜 이온전도도를 향상시키는 역할을 하며, 음이온은 직접적으로 망목형성제의 음이온과 치환되거나 망목구조 내로 들어가 두종류의 음이온이 서로 공존하는 그물구조를 형성함으로써 유리 망목 구조의 부피를 팽창시키거나 이온 전도 통로를 증가시켜 이온전도도가 향상되는 효과를 가져온다.

본 발명의 고체전해질은 상기 망목형성제로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, LiPO<sub>3</sub>로 이루어지는 그룹에서 선택된 일종 이상의 물질 4.8 내지 48 몰%와, SeO<sub>2</sub> 4.8 내지 40 몰%를 포함하며, 상기 망목형성제와 이온 결합하여 이온전도성을 더해주는 망목 수식제로는 Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>S 중 일종 이상의 물질 24 내지 60 몰% 및 리튬염으로서 LiI, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>Se, LiF, LiBr로 이루어지는 그룹에서 선택된 일종 이상의 물질 0 내지 40 몰%를 포함하며, 하기 식으로 나타낼 수 있다.



상기 식에서,

M: 망목수식제(network former); Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>S

N: 망목형성제(network former); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, LiPO<sub>3</sub>

Q: 리튬염(Salts) ; LiI, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiCl, Li<sub>2</sub>Se, LiF, LiBr

0.24 ≤ a ≤ 0.6, 0.048 ≤ b < 0.4, 0.048 < c ≤ 0.48, 0 ≤ d ≤ 0.4 (몰 비)

이때, 상기 고체전해질에서 망목수식제의 몰비 a가 0.24 미만이면 이동 가능한 리튬 이온의 농도가 너무 낮아 이온전도도가 매우 낮은 값을 나타내며, 0.6 보다 크게 되면 부분결정화 또는 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.

또한, SeO<sub>2</sub>의 몰비 b 값이 0.048 보다 작거나 0.4 이상이 되면 상기 고체전해질은 부분적인 결정화 혹은 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.

망목형성제의 몰비  $c$ 가 0.048 이하이거나 0.48을 초과하게 되더라도 부분적인 결정화 혹은 완전 결정화가 진행되어 유리상을 형성할 수 없는 문제점이 있다.

상기 고체전해질에 리튬염이 첨가될 수 있으며 리튬염의 첨가에 의해 고체전해질의 이온전도도는 향상된다. 그러나 리튬염의 첨가량  $d$ 가 0.4보다 크게 되면 첨가한 리튬염 자체의 응집(agglomeration) 현상이 발생하여 유리상의 부분적인 결정화가 진행되는 문제점이 있다.

본 발명의 고체전해질은 공지의 고체전해질 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

즉 상기 망목형성제 및 망목수식제, 그리고 경우에 따라 리튬염을 볼밀기기를 이용하여 고상혼합한 뒤 백금 도가니에 넣어 (6.7 °C/min의 승온 속도로) 1000°C까지 온도를 올린 후 한 시간 동안 녹여 완전히 액체상태로 용융한 후 바로 상온으로 팬칭하여 얇은 판형태로 제조한다.

본 발명의 두번째 기술적과제는 상기 고체전해질을 채용한 리튬이차전지 또는 박막전지에 대한 것이다.

본 발명의 고체전해질을 채용한 리튬이차전지의 제조방법은 다음과 같다.

먼저 캐소드 집전체상에 활물질 조성물( $V_2O_5$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiCoO_2$  등)을 코팅 및 건조하여 캐소드 활물질층을 형성하여 캐소드를 제조한다.

이와 별도로, 애노드 활물질인 리튬 금속이나 리튬 합금을 애노드 집전체상에 톨 프레싱하여 애노드 활물질층을 형성함으로써 애노드를 만든다.

상기 캐소드와 애노드 사이에 상기 고체전해질을 개재한 다음, 이를 순서대로 적층하고, 진공 조건하에서 실링하여 리튬 2차전지를 얻는다.

또한 본 발명의 고체전해질을 채용한 박막전지의 제조방법은 다음과 같다.

먼저 집전체상에 양극 활물질인  $V_2O_5$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiCoO_2$  등의 물질을 진공 증착한 후 그 위에 상기 고체전해질을 진공 증착하며 마지막으로 애노드 활물질인 리튬 금속을 열 증착법으로 증착하여 박막전지를 얻는다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### <실시예 1>

유리의 망목 구조를 형성하는 망목형성제로서  $SeO_2$  1.451g과  $B_2O_3$  전구체인  $H_3BO_3$  1.617g에 이온전도성을 증가시키는 망목수식제로서 리튬 화합물인  $Li_2O$ 의 전구체인  $Li_2CO_3$  1.932g을 첨가한 총 5g의 혼합 분말을 볼밀 기기를 이용하여 300 rpm의 속도로 30분 동안 고상 혼합한 뒤, 50cc 용량의 백금 도가니에 넣어 1000°C로 미리 온도를 올려 놓은 전기로에서 한 시간 동안 녹여 완전한 액상이 된 상태에서 SUS 재질로 된 2인치 몰드를 사용하여 용융된 액체를 바로 상온으로 팬칭하여 얇은 판 형태로 만들었다.

#### <실시예 2>

망목형성제로  $B_2O_3$ 의 전구체인  $H_3BO_3$  1.617g 대신  $P_2O_5$  1.517g을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 얻었다.

상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 얻어진 고체전해질의  $SeO_2$  함량 변화에 따른 이온전도도를 측정하기 위하여 상기 고체전해질의 상부 및 하부에 하드마스크를 이용하여 금(Au)을 100W, 아르곤(Ar) 분위기에서 1000Å 두께로 증착함으로써 셀을 완성하였다. 상기 과정에 따라 제작된 셀의 면적은 5mm×5mm이며, 임피던스 분석기를 이용하여 두 개의 차단전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 상기 고체전해질의 이온전도도를 측정하여 도 1에 나타내었다.

도 1로부터 알 수 있듯이 실시예 1의  $0.5\text{Li}_2\text{O}-b\text{SeO}_2-(0.5-b)\text{B}_2\text{O}_3$ 계 유리질 전해질에서는  $\text{SeO}_2$  함량이  $b=0.25$ 인 조성에서 가장 높은 이온전도도인 약  $7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타내었다. 또한 첨가된  $\text{SeO}_2$  함량이  $b=0.25$ 까지는 이온전도도가 증가하였으며, 그 이후에는 전도도가 감소하였는데, 이는 첨가된  $\text{SeO}_2$  양이 많아져 유리의 망목 구조가 견고해질수록 전도도가 감소하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 첨가되는  $\text{SeO}_2$  함량이  $b=0.4$  이상인 경우는 유리질계 전해질이 결정질계로 변화하였다.

또한 실시예 2의  $0.5\text{Li}_2\text{O}-b\text{SeO}_2-(0.5-b)\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리질 전해질에서는  $\text{SeO}_2$  함량이  $b=0.2$ 인 조성에서 가장 높은 이온전도도인 약  $9.1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타내었고, 첨가되는  $\text{SeO}_2$  함량이  $b=0.2$  이상인 경우는 유리질계 전해질이 결정질계로 변화하였다.

<실시예 3>

유리의 망목 구조를 형성하는 망목구조제로서  $\text{SeO}_2$  1.087g과  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 전구체인  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1.212g에 이온전도성을 더해 주는 수식체인 리튬 화합물로  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 전구체인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  1.448g 및  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  1.253g을 첨가하여 총 5g의 혼합 분말을 볼밀 기기를 이용하여 300 rpm의 속도로 30분 동안 고상 혼합한 뒤, 50cc 용량의 백금 도가니에 넣어  $1000^\circ\text{C}$ 로 미리 온도를 올려 놓은 전기로에서 한 시간 동안 녹여 완전한 액상이 된 상태에서 SUS 재질로 된 2인치 몰드를 사용하여 용융된 액체를 바로 상온으로 쉐하여 얇은 판 형태로 만들었다.

실시예 3에 따라 얻어진 고체전해질에 첨가되는 리튬염의 함량에 따른 이온전도도를 측정하기 위하여 상기 고체전해질의 상부 및 하부에 하드마스크를 이용하여 금(Au)을 100W, 아르곤(Ar) 분위기에서  $1000\text{\AA}$  두께로 증착함으로써 셀을 완성하였다. 상기 과정에 따라 제작된 셀의 면적은  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 이며, 임피던스 분석기를 이용하여 두 개의 차단전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 상기 고체전해질( $d\text{Li}_2\text{SO}_4-(1-d)(0.5\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{SeO}_2-0.25\text{B}_2\text{O}_3)$ )의 이온전도도를 측정하여 도 2에 나타내었다.

도 2로부터 알 수 있듯이 리튬염인  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 의 첨가량(d)이 증가하면서 이온전도도가 증가하였으며, d 값이 0.3일 때 가장 높은  $1.6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타내었으며 첨가량 d값이 0.4을 초과한 경우는 첨가한 리튬염인  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  자체의 응집(agglomeration) 현상이 발생하여 유리상의 부분적인 결정화가 진행되었다.

실시예 1로부터 얻어진 유리질 고체전해질을 리튬전지의 전해질로서 사용할 시에 전기화학적 안정 영역을 확인하기 위해, 작동 전극으로 금을 스퍼터링하여 유리 한쪽 면에 증착하고, 반대쪽 면에 리튬을 열증착하여 대극으로 하였다. Potentiostat (EG&G 273A)을 사용하여 리튬에 대하여 0 V ~ 6 V 범위를 주사하면서 측정한 전류값을 도 3에 나타내었다.

이 때 5 V (vs. Li/Li+) 정도까지의 전위에서도 전류 밀도가  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이상이 되지 않는 것으로 보아 전위 안정 영역이 0 V ~ 5 V(vs. Li/Li+) 범위로서, 전위안정영역등의 특성이 향상된 것을 알 수 있다.

이상에서처럼 본 발명은 종래 유리질계 고체전해질재료와 비해 이온 전도도, 전위안정영역등의 특성이 더 향상된 새로운 고체 전해질을 얻을수있다.

**발명의 효과**

이상에서 살펴본 바와 같이, 망목형성제 물질과 이온전도성을 가하는 망목수식체인 리튬화합물, 또는 경우에 따라 첨가제로 리튬염을 포함하여 이루어지는 본 발명의 유리질계 고체전해질은 우수한 리튬 이온전도도를 나타내며 본발명의 고체전해질을 전지로 적용하였을 경우 전지의 충방전 속도와 사이클특성이 우수한 리튬전지 또는 박막전지를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

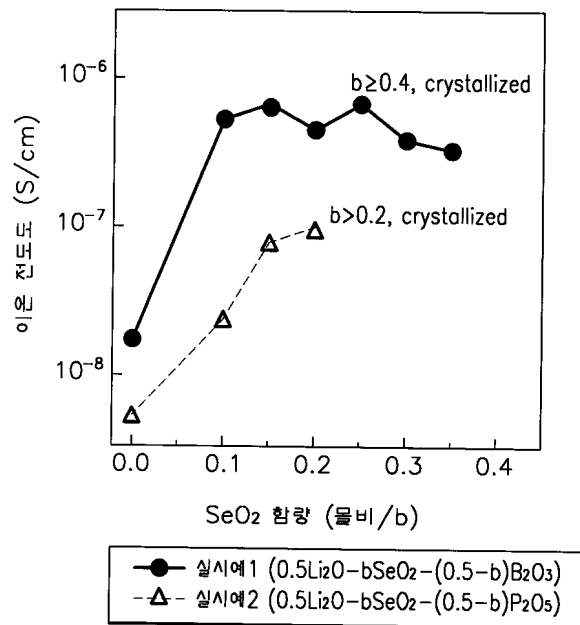
도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 유리질계 전해질( $0.5\text{Li}_2\text{O}-b\text{SeO}_2-(0.5-b)\text{B}_2\text{O}_3$ ) 및 실시예 2에 의한 유리질계 전해질( $0.5\text{Li}_2\text{O}-b\text{SeO}_2-(0.5-b)\text{P}_2\text{O}_5$ )의  $\text{SeO}_2$  조성에 따른 이온전도도를 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 3에 의한 유리질계 전해질( $d\text{Li}_2\text{SO}_4-(1-d)(0.5\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{SeO}_2-0.25\text{B}_2\text{O}_3)$ )의  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  리튬염의 조성에 따른 이온전도도를 나타낸 도면이고,

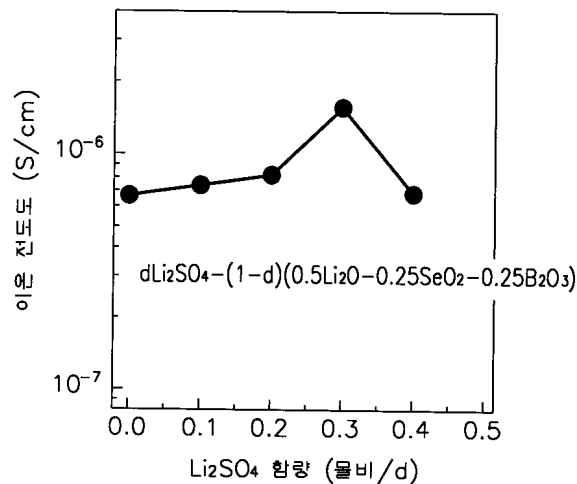
도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 유리질계 전해질( $0.5\text{Li}_2\text{O}-b\text{SeO}_2-(0.5-b)\text{B}_2\text{O}_3$ )의 전위 안정 범위를 나타낸 도면이다.

도면

도면1



도면2





도면3

