(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0005393
(43) 공개일자 2014년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/08* (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0068811
(22) 출원일자 2012년06월26일
심사청구일자 2012년06월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최종진
부산광역시 해운대구 마린시티3로 51, 더샾아델리스101동 2701호(우동)
류정호
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 (성주동, 프리빌리지아파트) 111-501
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 18 항

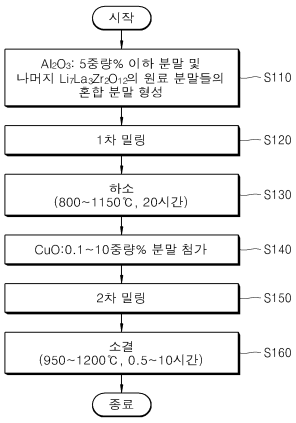
(54) 발명의 명칭 **산화물 고체 전해질, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전고체 이차전지**

(57) 요 약

1200℃ 이하의 저온 소결을 통해 제조가 가능하고, 고이온전도도를 갖는 LLZ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)계 산화물 고체 전해질, 그 제조 방법 및 그를 이용한 전고체 이차전지에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법은 (a) Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말을 형성하는 단계; (b) 상기 혼합 분말을 1차 밀링하는 단계; (c) 1차 밀링된 혼합 분말을 하소시키는 단계; (d) 하소된 결과물에 CuO: 0.1~10중량% 분말을 첨가하는 단계; (e) CuO가 첨가된 하소 결과물을 2차 밀링하는 단계; 및 (f) 2차 밀링된 결과물을 소결시켜 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$계 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

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

윤운하

강원도 철원군 갈말읍 삼부연로 51 (철원군청)

최준환

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

김종우

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

특허청구의 범위

청구항 1

Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질은

4×10^{-5} S/cm 내지 3×10^{-4} S/cm의 이온전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 3

Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 3~10중량% 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 고체 전해질은

1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도 및 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도의 혼합전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 산화물 고체 전해질은

석류석 입방체 상(Garnet Cubic Phase)을 유지하는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 Al_2O_3의 함량은

0.5~5중량%인 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 7

(a) Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말을 형성하는 단계;

(b) 상기 혼합 분말을 1차 밀링하는 단계;

(c) 1차 밀링된 혼합 분말을 하소시키는 단계;

(d) 하소된 결과물에 CuO: 0.1~10중량% 분말을 첨가하는 단계;

(e) CuO가 첨가된 하소 결과물을 2차 밀링하는 단계; 및

(f) 2차 밀링된 결과물을 소결시켜 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$계 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 8

(a) Al_2O_3: 5중량% 이하 분말, CuO: 0.1~10중량% 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말을 형성하는 단계;

(b) 상기 혼합 분말을 1차 밀링하는 단계;

(c) 1차 밀링된 혼합 분말을 하소시키는 단계;

(d) 하소된 결과물을 2차 밀링하는 단계; 및

(e) 2차 밀링된 결과물을 소결시켜 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$계 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 (c) 단계는

800~1150℃의 온도에서 0.5~20시간 동안 하소가 수행되는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 2차 밀링된 결과물의 소결은

950~1200℃의 온도에서 0.5~10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들은

탄산리튬 및 수산화리튬 중 어느 하나와, 산화란탄 및 산화지르코늄인 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 Al_2O_3의 함량은

0.5~5중량%인 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질 제조 방법.

청구항 13

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

상기 고체 전해질층은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 고체 전해질층은

4×10^{-5}S/cm 내지 3×10^{-4}S/cm의 이온전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 양극층 및 음극층은

이온전도도와 전자전도도를 함께 나타내는 혼합전도도를 갖는 산화물 고체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 양극층 및 음극층의 산화물 고체 전해질은

Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 3~10중량% 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지며, 1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도 및 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 고체 전해질층, 양극층 및 음극층은

석류석 입방체 상(Garnet Cubic Phase)을 유지하는 고체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 Al_2O_3의 함량은

0.5~5중량%인 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고체 전해질에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 1200℃ 이하의 저온 소결을 통해 제조가 가능하고, 고이온전도도를 갖는 LLZ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)계 고체 전해질 및 그 제조 방법에 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 양극/고체 전해질층/음극으로 구성되는데, 이 중 고체 전해질층의 고체 전해질에는 높은 이온전도도 및 낮은 전자전도도가 요구된다. 또한, 전극층인 양극 및 음극 층의 구성 요소에도 고체 전해질이 포함되는데, 전극층에서 사용되는 고체 전해질에는 이온전도도와 전자전도도가 모두 높은 혼합전도성 재료가 유리하다.

[0007] 전고체 이차전지의 고체전해질 층의 요구 조건을 만족하는 고체 전해질에는 황화물계, 산화물계 등이 있다. 이 중 황화물계 고체 전해질은 양극 활물질 또는 음극 활물질과의 계면 반응에 의해 저항 성분이 생성되고, 흡습성이 강하며, 유독 가스인 황화수소(H_2S) 가스가 발생된다는 문제점이 있다.

[0008] 산화물계 고체 전해질에는 LLT($Li_{3x}La_{2/(3-x)}TiO_3$)계, LLZ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$) 등이 널리 알려져 있으며, 그 중 LLT계에 비해 비교적 입계 저항이 낮아서 총 전도성이 높은 LLZ가 유망한 재료로 주목 받고 있다.

[0009] 상기 LLZ는 높은 이온전도도, 전극 재료와의 낮은 반응성, 넓은 포텐셜 윈도우(Potential Window, 0-6V) 등의 장점에도 불구하고, 소결 공정에서의 리튬(Li)의 휘발로 인해 공정 조건을 잡기가 어렵고, 난 소결성으로 인해 그 제조 공정이 복잡하고 까다로워 실제 적용하는 데에는 어려움이 있다. 따라서, LLZ의 제조 공정을 단순화할 수 있는 방안이 요구된다.

[0010] 일본 등록특허공보 특개10-1027898호(2011.03.31. 등록)에는 양극/고체 전해질층/음극의 적층구조를 가지며, 황화물계 고체 전해질층으로 이루어진 전고체 리튬 이차전지가 개시되어 있다.

[0011] 전극층용 고체 전해질에 요구되는 이온전도도와 전자전도도가 모두 높은 혼합전도성 재료는 LLZ계열 재료에서 현재까지 개발된 바가 없다.

[0012]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 하나의 목적은 높은 이온전도도를 갖는 산화물 고체 전해질 및 이를 이용한 전고체 이차전지를 제공하는 데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은 높은 혼합전도도를 갖는 산화물 고체 전해질 및 이를 이용한 전고체 이차전지를 제공하는 데 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은 LLZ의 제조 공정을 저온 소결을 통해 개선할 수 있는 산화물 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0016]

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 3~10중량% 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조 방법은 (a) Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말을 형성하는 단계; (b) 상기 혼합 분말을 1차 밀링하는 단계; (c) 1차 밀링된 혼합 분말을 하소시키는 단계; (d) 하소된 결과물에 CuO: 0.1~10중량% 분말을 첨가하는 단계; (e) CuO가 첨가된 하소 결과물을 2차 밀링하는 단계; 및 (f) 2차 밀링된 결과물을 소결시켜 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$계 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조 방법은 (a) Al_2O_3: 5중량% 이하 분말, CuO: 0.1~10중량% 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말을 형성하는 단계; (b) 상기 혼합 분말을 1차 밀링하는 단계; (c) 1차 밀링된 혼합 분말을 하소시키는 단계; (d) 하소된 결과물을 2차 밀링하는 단계; 및 (e) 2차 밀링된 결과물을 소결시켜 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$계 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시 예에 따른 전고체 이차전지는 양극층, 음극층 및 상기 양극층과 음극층 사이에 개재된 고체 전해질층을 포함하며, 상기 고체 전해질층은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0022]

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지거나, 또는 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 3~10중량% 및 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$로 이루어지는 산화물로서 높은 이온전도도를 가지며, CuO 함량이 3중량% 이상일 경우 높은 혼합전도도를 가짐으로써, 그 특성에 따라 전고체 이차전지의 고체 전해질층이나 전극층에 이용될 수 있다.

[0024] 이 산화물 고체 전해질을 채용한 전고체 이차전지는 전지의 안정성 확보와 동시에 고성능화가 가능하여 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차 등에 적용할 수 있어 시장 확대에 따른 고비용 창출이 예상된다.

[0025] 또한, 발명에 따른 산화물 고체 전해질은 CuO 첨가를 통해 1200℃ 이하의 저온에서 모조성 분말의 팩킹 없이 소결을 통해 제조가 가능하므로 제조 공정 단순화를 통한 원가절감이 가능하다.

[0026]

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도 2는 일반적인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - x중량% Al_2O_3(여기서, x는 0.0, 1.0, 2.0) 세라믹스의 상온(20℃)에서의 이온전도도 특성을 나타낸 그림이다.

도 3은 CuO 첨가 시, 1200℃ 이하의 온도에서의 저온 소결 가능성을 확인할 수 있는 Li_2O와 CuO의 상태도이다. [참고 문헌: G. K. Abdullaev, P. F. Rza-Zade, and Kh. S. Mamedov, Zh. Neorg. Khim., 27 [7] 1837-1841

(1982); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 27 [7] 1037-1040 (1982).]

도 4는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

도 5는 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질을 이용하여 제조되는 전고체 이차전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 6은 본 발명의 실험 예1~4 및 비교 예에 따른 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - 1중량% Al_2O_3 - x중량% CuO(여기서, x는 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0) 소결체의 XRD(X-Ray Diffraction) 패턴을 나타낸 그림이다.

도 7은 본 발명의 실험 예1, 3, 4 및 비교 예에 따른 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - 1중량% Al_2O_3 - x중량% CuO(여기서, x는 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0) 소결체의 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 미세조직사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 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.

[0029] 이하, 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질, 그 제조 방법 및 이를 이용한 전고체 이차전지에 관하여 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1~10중량% 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)로 이루어지는 LLZ계 산화물로서, 바람직하게는 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)로 이루어지거나, 혹은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 3~10중량% 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)로 이루어지는 LLZ계 산화물일 수 있다.

[0031] 여기서, LLZ는 고체 전해질의 주요 성분으로, 높은 이온전도도(총 1×10^{-4} S/cm), 상대적으로 전고체 이차전지용 전극 재료와의 낮은 반응성 및 넓은 포텐셜 윈도우(Potential Window, 0-6V) 등을 가진다.

[0032] Al_2O_3는 고체 전해질의 이온전도도를 향상시키는 첨가제로서, Al^{3+} 이온이 Li^+ 사이트에 치환되면서 Li 공공(vacancy)의 형성으로 인해 이온전도도를 향상시키는 효과를 보인다.

[0033] Al_2O_3는 5중량% 이하의 함량으로 고체 전해질에 첨가되며, 보다 바람직하게 0.5~5중량%의 함량으로 첨가될 수 있다. Al_2O_3의 함량이 5중량%를 초과할 경우, 고체 전해질의 이온전도도가 저하될 수 있다. 또한, Al_2O_3의 함량이 0.5중량% 미만일 경우, 이온전도도 향상 효과가 미비할 수 있다.

[0034] CuO는 저온에서 소결함으로 인한 리튬(Li)의 휘발 억제와 액상 소결을 통한 LLZ의 소결성 향상을 위한 첨가제로서, 리튬의 휘발이 심하지 않은 1200℃ 이하의 저온에서의 소결이 가능하여 리튬의 휘발을 최대한 억제하고, 생성된 액상으로 인해 1200℃ 이하의 저온에서 LLZ의 소결성을 향상시킨다.

[0035] CuO는 0.1~10중량% 정도의 함량으로 고체 전해질에 첨가된다. 이때, CuO의 함량이 0.1중량% 미만일 경우, 1200℃ 이하의 저온에서 액상 형성으로 인한 소결성 향상 효과가 미비하다. 반면에, CuO의 함량이 10중량%를 초과할 경우, 고체 전해질의 치밀성이 저하될 수 있다.

[0036] 또한, 상기 고체 전해질은 CuO 함량이 0.1중량% 이상, 3중량% 미만일 경우, 4×10^{-5}S/cm 내지 3×10^{-4}S/cm 범위의 이온전도도를 가진다. 한편, 상기 고체 전해질은 CuO 함량이 3~10중량%일 경우, 이온전도성과 전자전도성을

함께 나타내는 혼합전도성을 갖는 것을 표 1을 통해 확인할 수 있었다.

[0037] 또한, 고체 전해질은 조성에 상관없이 석류석 입방체 상(Garnet Cubic Phase)을 유지하며, 입자 크기는 대략 100㎛ 이상임을 각각 도 6 및 도 7을 통해 확인할 수 있었다.

[0038] 이렇듯, 본 발명에 따른 고체 전해질은 Al_2O_3와 CuO가 첨가된 LLZ계 산화물로서, 화학적으로 안정하고, 고이온전도도를 가진다.

[0039] 도 1는 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

[0040] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조 방법은 Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)의 원료 분말들의 혼합 분말 형성 단계(S110), 1차 밀링(milling) 단계(S120), 하소(calcination) 단계(S130), CuO: 0.1~10중량% 분말 첨가 단계(S140), 2차 밀링 단계(S150) 및 소결(sintering) 단계(S160)를 포함한다.

[0041]

[0042] 혼합 분말 형성 단계(S110)에서는 Al_2O_3: 5중량% 이하, 보다 바람직하게 0.5~5중량% 분말 및 나머지 LLZ의 원료 분말들을 혼합 및 분쇄기에 장입한 후 혼합하여 혼합 분말을 형성한다.

[0043] LLZ의 원료 분말들은 탄산리튬 및 수산화리튬 중 어느 하나와, 산화란탄 및 산화지르코늄인 것을 특징으로 한다. 수산화리튬 및 탄산리튬은 리튬원으로 사용되고, 산화란탄은 란타노이드(lanthanoids)원으로 사용되고, 산화지르코늄은 지르코늄원으로 사용된다.

[0044] Al_2O_3 분말은 최종생성물인 고체 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위하여 첨가되며, 이 경우 Al^{3+} 이온이 Li^+ 사이트에 치환되면서 Li 공공(vacancy)을 생성하여 이온전도도를 향상시킨다. 또한, Al_2O_3 분말의 첨가에 의해 LLZ의 결정구조가 입방체(Cubic) 구조로 변경된다. LLZ 계열 산화물에서 입방체 구조는 3D 전도를 가능하게 하여 높은 이온전도도를 확보할 수 있다.

[0045] 이를 위하여, Al_2O_3 분말은 5중량% 이하의 함량으로 혼합 분말에 첨가되며, 보다 바람직하게는 0.5~5중량%의 함량으로 첨가될 수 있다. Al_2O_3의 함량이 5중량%를 초과할 경우, 고체 전해질의 이온전도도가 저하될 수 있다. 이에 반해, Al_2O_3의 함량이 0.5중량% 미만일 경우, 이온전도도 향상 효과가 미비할 수 있다.

[0046] 도 2는 일반적인 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ - x중량% Al_2O_3(여기서, x는 0.0, 1.0, 2.0) 세라믹스의 상온(20°C)에서의 이온전도도 특성을 나타낸 그림이다.

[0047] 도 2를 참조하면, Al_2O_3이 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$에 첨가됨에 따라 이온전도도의 향상이 발견되므로, CuO 첨가를 통한 저온 소결의 모조성으로 Al_2O_3 분말을 첨가한 LLZ계 조성이 바람직하다. 본 발명의 실험 예에서는 1중량%를 선택하였다.

[0048]

[0049] 1차 밀링 단계(S120)에서는 Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 LLZ의 원료 분말들의 혼합 분말을 1차 밀링한다.

[0050] 일례로, 1차 밀링은 볼밀링기를 이용하여 50~500rpm 정도의 속도로 회전시켜 혼합 분말을 목표하는 입자의 크기를 고려하여 1~48시간 동안 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다.

[0051] 밀링은 공구강(tool steel), 스테인레스강(stainless steel), 초경합금(cemented carbide), 질화규소(silicon nitride), 알루미나(alumina) 및 지르코니아(zirconia) 등에서 선택되는 재질의 밀링 용기(jar)와 이들 중에서 선택되는 재질의 볼을 사용하여 실시할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 볼은 직경이 1~30 ㎜인 것을 사용할 수 있는데, 모두 같은 크기를 갖는 것을 사용하거나 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다.

[0052] 하소(calcinations) 단계(S130)에서는 1차 밀링된 혼합 분말을 800~1150℃의 온도에서 0.5~20시간 동안 하소시킨다.

[0053] 이때, 하소 온도가 800℃ 미만이고, 하소 시간이 0.5시간 미만일 경우, 탄산리튬을 원료분말로 사용한 경우에, CO_2가 충분히 제거되지 않아 원하는 생성물을 제대로 합성하지 못할 수 있다.

[0054] 반면에, 하소 온도가 1150℃를 초과하고, 하소 시간이 20시간을 초과하는 경우, 파우더의 응집현상이 심하게 발생할 수 있다. 또한, Li 휘발로 인한 이차상이 발생할 수 있으며, 공정 시간이 길어질 수 있다.

[0055] 한편, 상기 한정된 하소 공정에 의해, 분말은 각 원료의 단순 혼합 분말에서 석류석 입방체 상의 LLZ 분말로 제조된다.

[0056] CuO 분말 첨가 단계(S140)에서는 하소된 결과물에 CuO: 0.1~10중량% 분말을 첨가한다.

[0057] CuO 분말은 LLZ계 분말에 첨가됨에 따라 1200℃ 이하의 저온에서 액상을 형성하여 리튬의 휘발을 최대한 억제하고, 생성된 액상으로 인해 1200℃ 이하의 저온에서 LLZ의 소결성을 향상시키기 위하여 첨가된다.

[0058] CuO 분말은 0.1~10중량% 정도의 함량으로 하소된 결과물에 첨가된다. CuO 분말이 0.1중량% 함량 미만으로 첨가될 경우, 1200℃ 이하의 저온에서 형성되는 액상의 양이 충분하지 못하여 LLZ의 소결성 향상이 어려울 수 있다. 반면에, CuO 분말이 10중량% 함량을 초과하여 첨가될 경우, 고체 전해질의 치밀성이 저하될 수 있다.

[0059] 도 3은 CuO 첨가 시, 1200℃ 이하의 온도에서의 저온 소결 가능성을 확인할 수 있는 Li_2O와 CuO의 상태도이다. [참고 문헌: G. K. Abdullaev, P. F. Rza-Zade, and Kh. S. Mamedov, Zh. Neorg. Khim., 27 [7] 1837-1841 (1982); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 27 [7] 1037-1040 (1982).]

[0060] 도 3에 도시된 바와 같이, LLZ에 0.1~10중량% 범위의 CuO가 첨가될 경우, 830℃ 이상의 온도범위에서 액상이 형성될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0061] 2차 밀링 단계(S150)에서는 CuO: 0.1~10중량% 분말을 첨가한 하소 분말들을 혼합 및 분쇄기에 장입한 후 혼합 및 분쇄하여 소결용 분말을 형성한다.

[0062] 일례로, 2차 밀링은 볼밀링기를 이용하여 50~500rpm 정도의 속도로 회전시켜 CuO가 첨가된 하소 결과물을 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다.

[0063] 마찬가지로, 2차 밀링도 목표하는 입자의 크기를 고려하여 1차 밀링과 동일한 방법 및 공구 등을 이용하여 실시할 수 있으며, 중복된 설명은 생략한다.

[0064] 소결 단계(S160)에서는 2차 밀링된 결과물을 950~1200℃의 온도에서 0.5~10시간 동안 소결시켜 LLZ계 산화물, 즉 Al_2O_3와 CuO가 첨가된 LLZ계 산화물을 형성한다.

[0065] 소결 과정 중에는 1200℃ 이하의 저온에서 액상을 형성하는 첨가제인 CuO의 첨가로 인해 LLZ의 소결성이 향상됨에 따라, 1200℃ 이하의 저온에서 모조성 분말의 팩킹 없이 LLZ계 산화물을 용이하게 제조할 수 있게 된다.

[0066] 한편, 소결 온도가 950℃ 미만이고, 소결 시간이 0.5시간 미만일 경우, 2차 밀링된 결과물의 소결이 불충분하여 소결 밀도가 낮아 높은 이온전도도를 확보하지 못 할 수 있다. 또한, 소결 온도가 1200℃를 초과하는 경우, 결정립은 크게 성장하지만 시편이 쉽게 부서지는 낮은 밀도를 보일 수 있으며, 소결과는 무관하게 제조 비용이 상승하고, 제조 공정 시간도 길어질 수 있다.

[0067] 이러한 LLZ계 산화물은 CuO의 첨가량이 3중량% 미만을 경우, 고체 전해질로서, 4×10^{-5}S/cm 내지 3×10^{-4}S/cm 범위의 이온전도도를 가지며, 전고체 이차전지의 전해질층으로 이용될 수 있다.

[0068] 한편, 이러한 LLZ계 산화물은 CuO의 첨가량이 3중량% 이상일 경우, 고체 전해질로서, 1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도와 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도를 가지며 전고체 이차전지의 전극층용 고체전해질로 이용될 수 있다.

[0069] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법은 1200℃ 이하의 저온에서 액상을 형성하는 CuO 첨가를 통해 생성된 액상으로 인해 LLZ의 소결성을 향상시킴으로써 1200℃ 이하의 저온에서 모조성 팩킹 없이 LLZ의 소결을 가능케 한다. 이에 따라, 제조 공정 단순화를 통한 원가절감이 가능하다.

[0070] 도 4는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법을 설명하기 위한 공정흐름도이다.

[0071] 도 4를 참조하면, 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조 방법은 Al_2O_3: 5중량% 이하 분말, CuO: 0.1~10중량% 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)의 원료 분말들의 혼합 분말 형성 단계(S410), 1차 밀링 단계(S420), 하소 단계(S430), 2차 밀링 단계(S440) 및 소결 단계(S450)를 포함한다.

[0072] 도 4에 도시된 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조 방법은 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시 예와 혼합 분말 형성 단계(S410)에 사용되는 분말의 종류와 도 1의 CuO 분말 첨가 단계(S140)가 생략되는 점에 차이가 있을 뿐 그 외 밀링, 하소, 소결 등의 방법은 동일할 수 있다. 따라서, 이하에서는 혼합 분말 형성 단계(S410)에 대해서만 설명한다.

[0073] 혼합 분말 형성 단계(S410)에서는 Al_2O_3: 5중량% 이하의 분말, CuO: 0.1~10중량% 분말 및 나머지 LLZ의 원료 분말들을 혼합기에 장입한 후 혼합하여 혼합 분말을 형성한다.

[0074] 즉, 혼합 분말 형성 단계(S410)에서는 전술한 도 1에서와 달리, 1200℃ 이하의 저온에서 액상을 형성하여 리튬의 휘발을 최대한 억제하고, 생성된 액상으로 인해 1200℃ 이하의 저온에서 LLZ의 소결성을 향상시키기 위한 CuO 분말을 첨가하여 혼합 분말을 형성한다. 이를 제외하고, Al_2O_3 분말과 CuO 분말의 함량 및 LLZ 원료 분말의 재료 등은 전술한 본 발명의 일 실시 예와 동일하므로, 이에 대한 중복된 설명은 생략한다.

[0075] 한편, 혼합 분말 형성 단계(S410)에서 Al_2O_3, CuO 및 LLZ의 혼합 분말이 형성됨에 따라 1차 밀링 단계(S420)에서는 Al_2O_3, CuO 및 LLZ의 혼합 분말이 밀링되고, 하소 단계(S430)에서는 밀링된 Al_2O_3, CuO 및 LLZ의 결과물이 하소된다.

[0076] 도 1에서와 마찬가지로, 소결 단계(S450)에서 2차 밀링된 결과물이 소결되어 LLZ계 산화물, 즉 Al_2O_3와 CuO가 첨가된 LLZ계 산화물이 형성된다.

[0077] 이때, CuO의 함량이 3중량% 미만인 LLZ계 산화물은, 고체 전해질로서, 4×10^{-5}S/cm 내지 3×10^{-4}S/cm 범위의 이온전도도를 가지며, 전고체 이차전지의 전해질층으로 이용될 수 있다.

[0078] 한편, CuO의 함량이 3중량% 이상인 LLZ계 산화물은, 고체 전해질로서, 1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도와 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도를 가지며 전고체 이차전지의 전극층용 고체 전해질로 이용될 수 있다.

[0079] 본 발명의 다른 실시 예에 따른 산화물 고체 전해질 제조방법 또한 1200℃ 이하의 저온에서 액상을 형성하는 CuO 첨가를 통해 생성된 액상으로 인해 LLZ의 소결성을 향상시킴으로써 1200℃ 이하의 저온에서 모조성 팩킹 없이 LLZ의 소결을 가능케 한다. 이에 따라, 제조 공정 단순화를 통한 원가절감이 가능하다.

[0080] 도 5는 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질을 이용하여 제조될 수 있는 전고체 이차전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0081] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 전고체 이차전지(500)는 양극층(510), 음극층(530) 및 양극층(510)과 음극층(530) 사이에 개재된 고체 전해질층(520)을 포함한다.

[0082] 양극층(510)은 양극으로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 양극층(510)으로는 통상적인 리튬을 이용한 전고체 이차전지에 사용되는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 양극층(510)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. 양극층(510)은 도전성 향상을 위해 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸 블랙(ketjen black), 카본 파이버(carbon fiber), 전도

성 금속 등의 전도체를 추가로 함유할 수도 있다.

[0083] 한편, 양극층(510)의 고체 전해질은 고이온전도도 및 고전자전도도를 갖는 혼합전도체인 것이 바람직한데, 이는 전도체의 양을 줄여 고용량화가 가능하기 때문이다.

[0084] 본 발명에서 개발된 CuO의 첨가량이 3~10중량% 이상인 LLZ계 산화물은, 고체 전해질로서, 1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도와 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도를 가지며 전고체 이차전지의 양극층(510)용 고체전해질로 이용될 수 있다.

[0085] 음극층(530)은 음극으로서의 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 음극층(530)으로는 통상적인 리튬을 이용한 전고체 이차전지에 사용되는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 음극층(530)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. 이와는 다르게, 음극층(530)으로는 인듐박(In foil), 주석박(Sn foil) 및 두 재료의 혼합체 등이 이용될 수도 있다. 음극층(530)은 도전성 향상을 위해 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 파이버, 전도성 금속 등의 전도체를 추가로 함유할 수도 있다.

[0086] 한편, 음극층(530)의 고체 전해질은 고이온전도도 및 고전자전도도를 갖는 혼합전도체인 것이 바람직한데, 이는 전도체의 양을 줄여 고용량화가 가능하기 때문이다.

[0087] 본 발명에서 개발된 CuO의 첨가량이 3~10중량% 이상인 LLZ계 산화물은, 고체 전해질로서, 1×10^{-3}S/cm 이상의 이온전도도와 1×10^{-2}S/cm 이상의 전자전도도를 가지며 전고체 이차전지의 음극층(530)용 고체 전해질로 이용될 수 있다.

[0088] 고체 전해질층(520)은 Al_2O_3: 5중량% 이하, CuO: 0.1 중량% 이상, 3중량% 미만 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ) 이루어지는 것을 특징으로 한다. 고체 전해질층(520)은 전술한 본 발명에 따른 산화물 고체 전해질을 이용하며, 중복된 설명은 생략한다.

[0089] 상술한 전고체 이차전지(500)는 본 발명에 따른 고이온전도도를 갖는 Al_2O_3와 CuO가 첨가된 LLZ계 산화물의 고체 전해질로 이루어지는 고체 전해질층(520) 및/또는 본 발명에 따른 혼합전도도를 갖는 Al_2O_3와 CuO가 첨가된 LLZ계 산화물의 고체 전해질로 이루어지는 전극층(510, 530)을 포함하여 구성될 수 있다. 이에 따라, 전지의 안정성 향상과 함께 고성능화가 가능하여 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차 등에 적용할 수 있어 시장 확대에 따른 고비용 창출이 가능하다.

[0090] 실험예

[0091] 이하, 본 발명의 바람직한 실험 예를 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.

[0092] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0093] 1. 고체 전해질 제조

[0094] 실험예1. LLZ + 1중량% Al_2O_3 + 1중량% CuO 산화물 제조

[0095] 1중량% Al_2O_3 분말과 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)용 원료 분말을 혼합기에 장입하여 혼합한 후, 200rpm 속도로 회전하는 볼밀링기에서 1차 밀링한 다음 1100℃의 온도로 3시간 동안 하소시켰다. 이어서, 하소된 결과물에 1중량% CuO 분말을 첨가하여 200rpm 속도로 회전하는 볼밀링기에서 2차 밀링한 후, 1000~1200℃의 온도에서 2~10시간 동안 모조성 팩킹(packing) 없이 소결시켜 LLZ- 1중량% Al_2O_3- 1중량% CuO소결체를 제조하였다. LLZ-1중량% Al_2O_3-1중량

% CuO 소결체의 XRD 패턴 및 주사전자현미경(SEM) 미세조직사진을 각각 도 6 및 도 7의 (b)에 도시하였다.

[0096] 실험예2. LLZ + 1중량% Al_2O_3 + 3중량% CuO 산화물 제조

[0097] 3중량% CuO 분말을 첨가하여 2차 밀링된 결과물을 950~1200℃의 온도에서 소결 처리한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일하게 실시하여 LLZ- 1중량% Al_2O_3- 3중량% CuO 소결체를 합성하였으며, 이 소결체의 XRD 패턴을 도 6에 도시하였다.

[0098] 실험예3. LLZ + 1중량% Al_2O_3 + 5중량% CuO 산화물 제조

[0099] 5중량% CuO 분말을 첨가하고, 2차 밀링된 결과물을 950~1100℃의 온도에서 소결 처리한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일하게 실시하여 LLZ- 1중량% Al_2O_3- 5중량% CuO 소결체를 합성하였으며, 이 소결체의 XRD 패턴 및 SEM 미세조직사진을 각각 도 6 및 도 7의 (c)에 도시하였다.

[0100] 실험예4. LLZ + 1중량% Al_2O_3 + 7중량% CuO 산화물 제조

[0101] 7중량% CuO 분말을 첨가하고, 2차 밀링된 결과물을 950~1100℃의 온도에서 소결 처리한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일하게 실시하여 LLZ- 1중량% Al_2O_3- 7중량% CuO 소결체를 합성하였으며, 이 소결체의 XRD 패턴 및 SEM 미세조직사진을 각각 도 6 및 도 7의 (d)에 도시하였다.

[0102] 비교예. LLZ + 1중량% Al_2O_3 산화물 제조

[0103] 0중량% CuO 분말을 첨가하고, LLZ 원료 분말에서 탄산리튬을 사용한 경우, 10 중량% 과량 정량하여 혼합하며, 2차 밀링된 결과물을 1150~1250℃의 온도에서 36시간 동안 모조성으로 팩킹하여 소결 처리한 것을 제외하고는 상기 실험예 1과 동일하게 실시하여 LLZ- 1중량% Al_2O_3 소결체를 제조하였다. 이 소결체의 XRD 및 SEM 미세조직사진을 각각 도 6 및 도 7의 (a)에 도시하였다.

[0104] 2. 고체전해질의 물성 평가

[0105] - 이온전도도 및 전자전도도

[0106] 실험예 1~4 및 비교예에 의해 제조된 고체 전해질의 이온전도도 및 전자전도도를 복소 임피던스 분석법(complex impedance spectroscopy)을 사용하여 측정 및 분석하고, 이를 하기의 표 1에 나타냈다.

[0107] 하기의 표 1은 실험예 1~4 및 비교예에 의해 제조된 고체 전해질 재료의 이온전도도 및 전자전도도 특성을 나타낸 것이다. (여기서, 고체 전해질은 LLZ- 1중량% Al_2O_3 - x중량% CuO(여기서, x는 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0)로 이루어짐)

[0108] [표 1]

구분	x	소결 조건	이온전도도 (S/cm)	전자전도도 (S/cm)	총 전도도 (S/cm)
비교예	0.0	1150~1250℃ (36시간, 모조성 팩킹 있음)	3.1×10^{-4}	-	3.1×10^{-4}
실험예1	1.0	1000~1200℃ (2~10시간, 모조성 팩킹 없음)	1.2×10^{-4}	-	1.2×10^{-4}
실험예2	3.0	950~1200℃ (2~10시간, 모조성 팩킹 없음)	3.8×10^{-5}	1.3×10^{-5}	5.1×10^{-6}
실험예3	5.0	950~1100℃ (2~10시간, 모조성 팩킹 없음)	7.8×10^{-4}	1.1×10^{-4}	1.9×10^{-4}
실험예4	7.0	950~1100℃ (2~10시간, 모조성 팩킹 없음)	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-2}	2.0×10^{-2}

[0109]

[0110] 표 1을 참조하면, CuO의 함량이 상대적으로 낮은 비교예 및 실험예 1에 비해, CuO의 함량이 상대적으로 높은 실험예 2~4, 특히 실험예 3, 4가 상대적으로 낮은 소결 온도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0111] 또한, 실험예 1은 이온전도체이고, 실험예 2~4는 이온전도도와 전자전도도를 함께 나타내는 혼합전도성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0112] 상술한 바와 같이, 본 발명은 LLZ에 첨가되는 CuO의 함량 조절을 통해 1200℃ 이하의 저온 소결에 의해 전고체 이차전지의 고체 전해질층이나 전극층 모두에 사용 가능한 산화물 고체 전해질을 제조할 수 있다.

[0113] 이상에서는 본 발명의 실시 예들을 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.

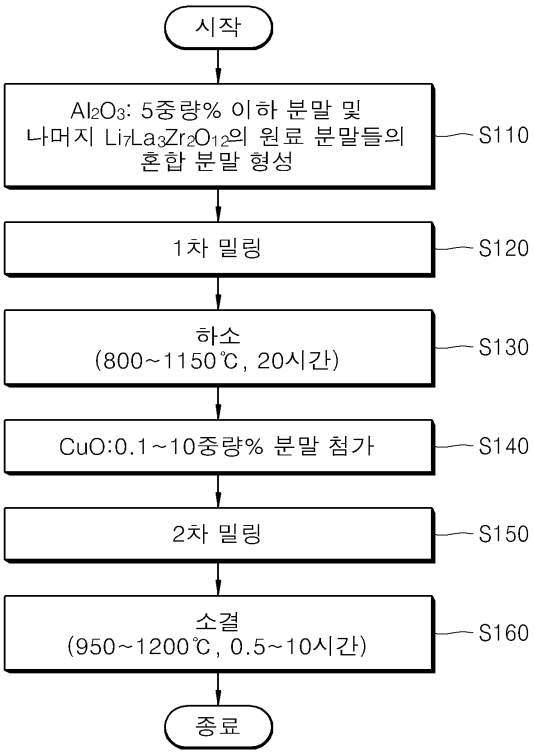
부호의 설명

[0114] 500 : 전고체 이차전지 510 : 양극층

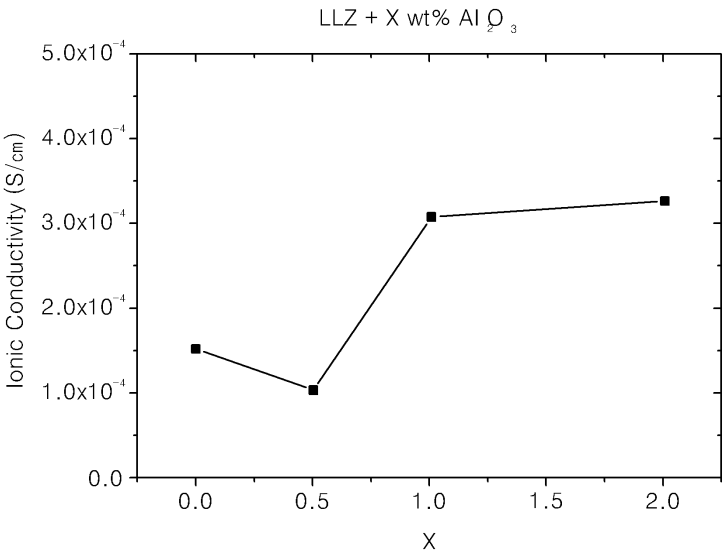
520 : 고체 전해질층 530 : 음극층

도면

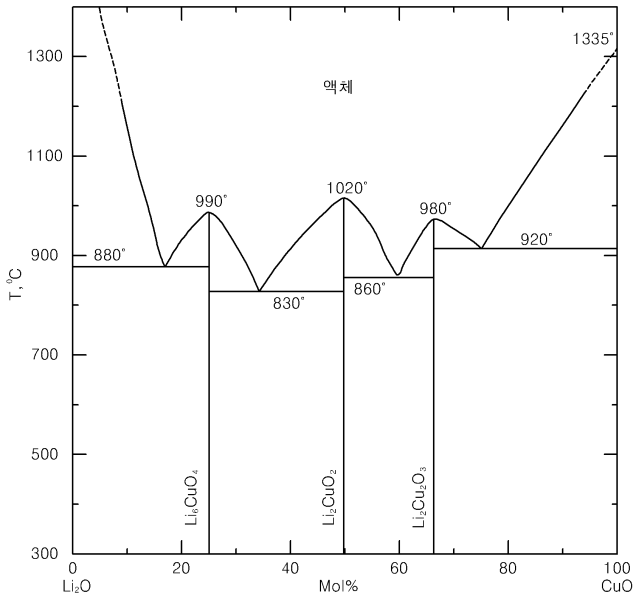
도면1


시작
Al_2O_3: 5중량% 이하 분말 및 나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의 혼합 분말 형성
S110
1차 밀링
S120
하소 (800~1150℃, 20시간)
S130
CuO:0.1~10중량% 분말 첨가
S140
2차 밀링
S150
소결 (950~1200℃, 0.5~10시간)
S160
종료

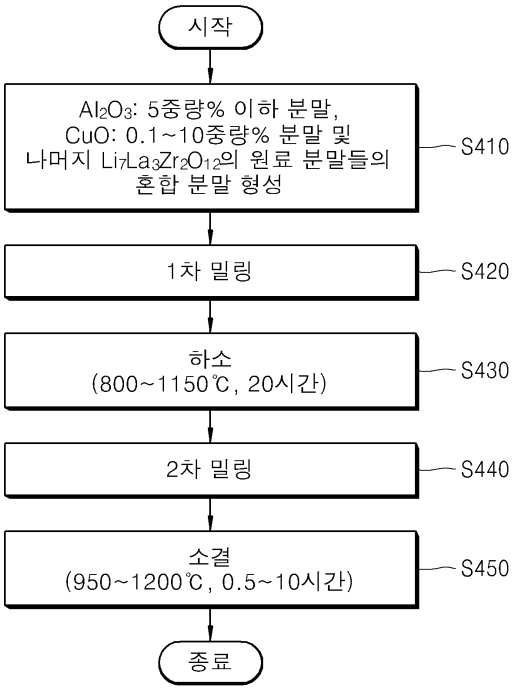
도면2


LLZ + X wt% Al_2O_3
Ionic Conductivity (S/cm)
5.0x10^{-4}
4.0x10^{-4}
3.0x10^{-4}
2.0x10^{-4}
1.0x10^{-4}
0.0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
X

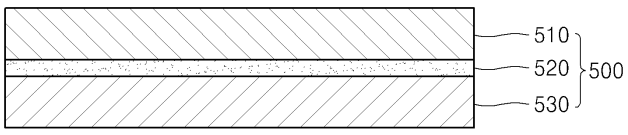
도면3


1335°
액체
1300
1100
900
700
500
300
990°
1020°
980°
920°
880°
860°
830°
T, °C
Li_6CuO_4
Li_2CuO_2
$Li_2Cu_2O_3$
0
20
40
60
80
100
Li_2O
Mol%
CuO

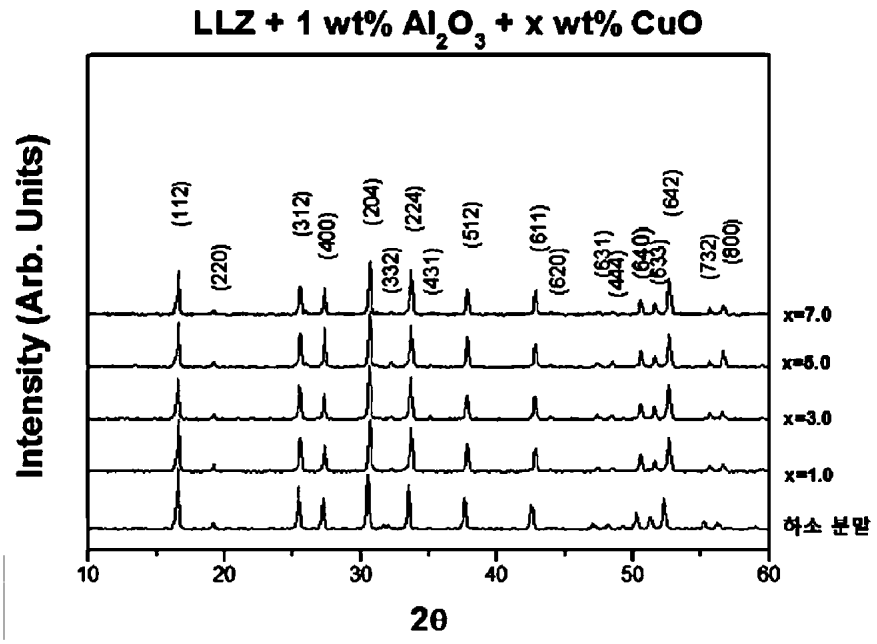
도면4


시작
Al_2O_3: 5중량% 이하 분말,
CuO: 0.1~10중량% 분말 및
나머지 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$의 원료 분말들의
혼합 분말 형성
S410
1차 밀링
S420
하소
(800~1150℃, 20시간)
S430
2차 밀링
S440
소결
(950~1200℃, 0.5~10시간)
S450
종료

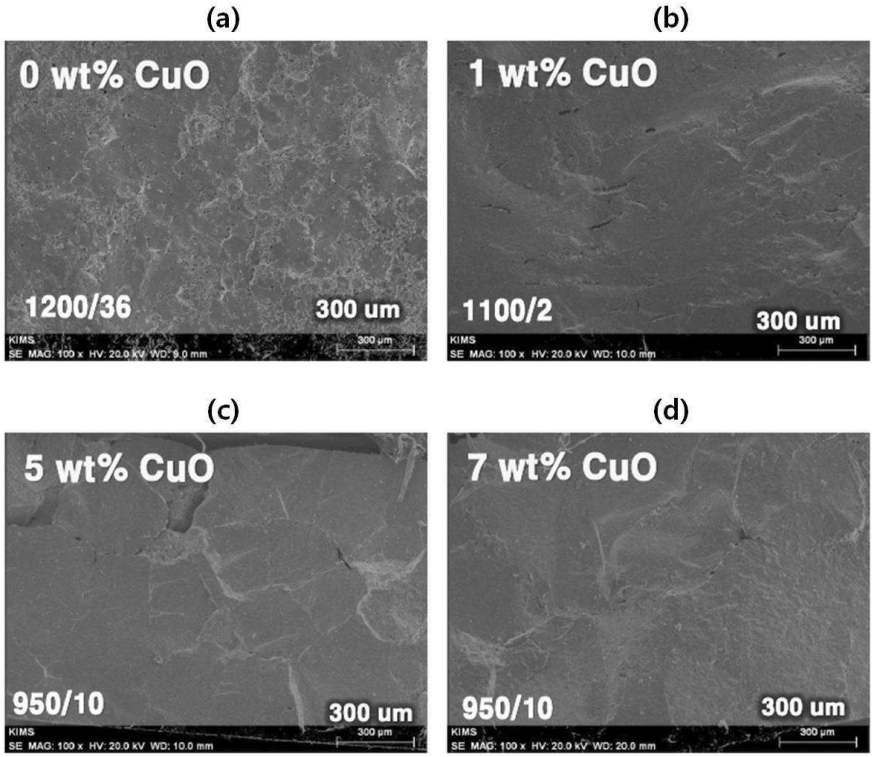
도면5


510
520
530
500

도면6


LLZ + 1 wt% Al2O3 + x wt% CuO
Intensity (Arb. Units)
(112)
(220)
(312)
(400)
(204)
(332)
(224)
(431)
(512)
(611)
(620)
(631)
(444)
(640)
(633)
(642)
(732)
(800)
x=7.0
x=5.0
x=3.0
x=1.0
하소 분말
10
20
30
40
50
60
2θ

도면7


(a)
0 wt% CuO
1200/36
300 um
(b)
1 wt% CuO
1100/2
300 um
(c)
5 wt% CuO
950/10
300 um
(d)
7 wt% CuO
950/10
300 um