

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 30일 (30.04.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/060686 A1

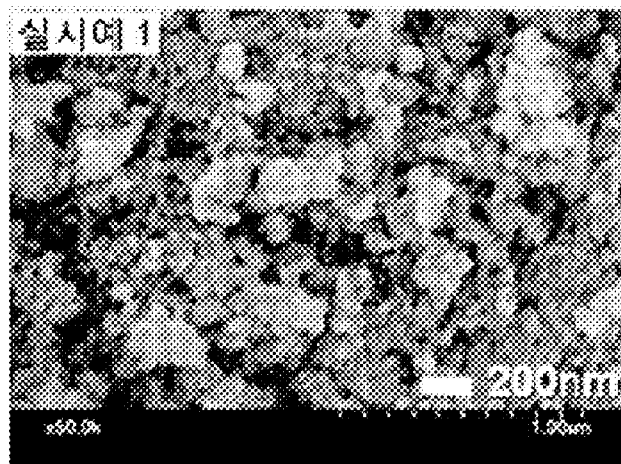
- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010069
- (22) 국제출원일: 2014년 10월 24일 (24.10.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0127388 2013년 10월 24일 (24.10.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 경희대학교 산학협력단 (UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP OF KYUNG HEE UNIVERSITY) [KR/KR]; 446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 이수희 (LEE, Su Hee); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 변원배 (BYUN, Won Bae); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 임상혁 (IM, Sang Hyuk); 446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 국제캠퍼스 화학공학과, Gyeonggi-do (KR). 박철희 (PARK, Cheol Hee); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE PARTICLES, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고체 전해질 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

AA



AA ... Example 1

(57) Abstract: The present invention provides: a method for preparing solid electrolyte particles of formula 1 below, comprising a step of mixing a titanium precursor, a lanthanum precursor, and a lithium precursor under a water-based or organic solvent to prepare a precursor solution, and a step of heat treating the precursor solution; the solid electrolyte particles prepared by the method; and a lithium secondary battery containing the solid electrolyte particles. According to one embodiment of the method for preparing the solid electrolyte particles of the present invention, the solid electrolyte particles can easily be prepared by heat treating at a low temperature for a short time. <formula 1> $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$)

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2015/060686 A1



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상
기 전구체 용액을 열처리하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1 의 고체 전해질 입자의 제조방법, 이에 의해 제조된 고체
전해질, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다: <화학식 1> $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$) 본 발명의 일 실시예에 따
른 고체 전해질의 제조방법에 따르면, 저온에서 단시간 동안 열처리하여 용이하게 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 고체 전해질 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 고체 전해질 입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 평균 입경이 작고 균일한 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$)의 화학식을 갖는 고체 전해질 입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 휴대폰, 노트북, 캠코더 등의 휴대용 기기뿐만 아니라 전기 자동차에 이르기까지 충방전이 가능한 이차전지의 적용 분야가 날로 확대되고 있으며, 이에 따라 이차전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한, 이차전지의 개발시 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위한 전지 설계에 대한 연구 개발도 진행되고 있다.
- [3] 일반적으로, 전지의 안전성은 액체 전해질 < 겔 폴리머 전해질 < 고체 전해질 순서로 향상되나, 이에 반해 전지 성능은 감소하는 것으로 알려져 있다.
- [4] 종래 전기 화학 반응을 이용한 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 전기 화학 소자용 전해질로는 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 유기 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체 전해질이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이와 같이 액체 상태의 전해질을 사용하면, 전극 물질이 퇴화되고 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 주변 온도 및 전지 자체의 온도 상승에 의한 연소 등과 같은 안전성에 문제가 있다.
- [5] 특히, 리튬 이차전지에 사용되는 전해질은 액체 상태로서 고온 환경에서 가연성의 위험이 있어 전기 자동차 적용에 적지 않은 부담 요인이 될 수 있다. 액체 상태의 리튬 전해질을 고체 상태의 전해질로 대체할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있어 종래에 다양한 고체 전해질이 연구 개발되어 왔다.
- [6] 그 중에서 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$ (LLTO)의 화학식을 갖는 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조의 산화물은 우수한 리튬 이온 전도도 뿐만 아니라 높은 화학적 안정성과 내구성을 가지고 있는 물질이다.
- [7] 종래에는 LLTO를 합성하기 위하여 리튬 전구체, 란타넘 전구체 및 티타늄 전구체 분말을 섞어 1200 °C 이상의 고온에서 장시간 동안 열처리 한 후 분쇄 공정을 통해 LLTO 고체 전해질을 제조하였다. 그러나 이 경우, 고온 및 장시간의 열처리 공정으로 인해 비용면에서 경제적이지 않을 뿐만 아니라, 수백 nm 내지 수 μm 의 입경을 갖는 LLTO 고체 전해질이 제조되기 때문에 전해질 입자와 전극 입자의 접촉 면적이 제한적일 뿐만 아니라 전해질 층의 두께를 줄이는데 한계를 갖는 문제가 있다.
- [8] 또한, 수 μm 의 입경을 갖는 LLTO 고체 전해질의 입경을 작게 하기 위하여

분쇄하여 사용하는 방법이 진행되었으나, 이 경우 분쇄에 의해 입경을 줄일 수는 있으나, 균일한 입경 분포를 구현하는 데에는 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 100 nm 이하의 평균 입경(D_{50})을 갖는 고체 전해질 입자를 저온에서 단시간 동안 용이하게 제조할 수 있는 고체 전해질 입자의 제조방법을 제공하는 것이다
- [10] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 작은 평균 입경 및 균일한 입경 분포를 가짐으로써, 리튬 이차전지에 적용시 비표면적의 증가로 활물질과의 접촉 면적을 넓힐 수 있어 전극 전해질 계면에서 리튬 이온의 이동을 원활하게 할 수 있는 고체 전해질 입자를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 고체 전해질 입자를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 고체 전해질 입자의 제조방법을 제공한다:
- [13] <화학식 1>
- [14] $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3 (0 < x < 0.16)$.
- [15] 또한, 본 발명은 평균 입경(D_{50})이 20 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자를 제공한다.
- [16] 나아가, 본 발명은 양극 활물질층을 함유하는 양극, 음극 활물질 층을 함유하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질 층을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 고체 전해질 층은 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따르면, 10 nm 이하의 티타늄 산화물 입자를 포함하는 티타늄 전구체를 사용함으로써, 저온에서 단시간 동안 고체 전해질 입자를 용이하게 제조할 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자는 100 nm 이하의 평균 입경 및 균일한 입경 분포를 가짐으로써, 리튬 이차전지에 적용시 공정상 활물질과의 접촉 면적을 넓히기가 용이하고, 이것은 리튬 이온의 전달경로를 확대하여 충방전에 유리한 조건이 될 수 있으므로, 리튬 이차전지의 성능 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는

것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

- [20] 도 1은 실시예 1에서 제조된 고체 전해질 입자의 전자현미경(SEM) 사진이다.
- [21] 도 2는 비교예 1에서 제조된 고체 전해질 입자의 전자현미경(SEM) 사진이다.
- [22] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질 입자의 X선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [24] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식 1(LLTO)의 고체 전해질 입자의 제조방법은 수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다:
- [26] <화학식 1>
- [27] $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3 (0 < x < 0.16)$.
- [28] 상기 티타늄 전구체는 평균 입경(D_{50})이 0.5 nm 내지 10 nm, 바람직하게는 0.5 nm 내지 5 nm, 더욱 바람직하게는 0.5 nm 내지 3 nm인 티타늄 산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자의 제조방법에 따르면, 상기 평균 입경을 갖는 티타늄 산화물 입자를 포함하는 티타늄 전구체를 사용함으로써, 저온에서 단시간 동안 고체 전해질 입자를 용이하게 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 평균 입경을 갖는 티타늄 산화물 입자를 포함하는 티타늄 전구체를 사용함으로써, 평균 입경이 100 nm 이하이고 균일한 입경 분포를 갖는 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자를 얻을 수 있다.
- [30] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자의 제조방법은, 수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다(단계 (i)).
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 티타늄 전구체는 평균 입경(D_{50})이 0.5 nm 내지 10 nm를 갖는 티타늄 산화물 입자를 포함하는 티타늄 산화물 분말(powder)을 사용할 수 있거나, 또는 티타늄 산화물 콜로이드 용액의 형태로 사용할 수 있다.

- [32] 상기 티타늄 산화물 콜로이드 용액의 제조는 당 분야에 통상적으로 사용되는 방법에 의해 제조되거나 시판 된 것을 이용할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [33] 상기 티타늄 산화물 콜로이드 용액을 사용할 경우, 예를 들면 알코올에 티타늄 알콕사이드와 안정화제를 순차적으로 첨가하여 녹여서 반응시킨 후, 증류수 및 염기성 용액을 첨가하여 이 혼합 용액을 중화반응 시킴으로써 얻을 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 티타늄 전구체는 전구체 용액 총 중량을 기준으로 30 중량 % 내지 50 중량 %의 양으로 사용할 수 있다.
- [35] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 란타넘 전구체는 란타넘을 포함하는 알콕사이드, 염화물, 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염 및 옥살산염으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 란타넘 나이트레이트헥사하이드레이트($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 란타넘 카보네이트($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) 및 산화 란타넘(La_2O_3)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [36] 상기 란타넘 전구체는 전구체 혼합물 총 중량을 기준으로 40 중량 % 내지 80 중량 %의 양으로 사용할 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 리튬 전구체는 염화리튬(LiCl), 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 인산리튬(Li_3PO_4) 및 질산리튬(LiNO_3)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [38] 상기 리튬 전구체는 전구체 혼합물 총 중량을 기준으로 5 중량 % 내지 10 중량 %를 사용할 수 있다.
- [39] 한편, 상기 유기 용매는 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올 등의 알코올류; 아세트산에틸 등의 에스테르류; 또는 디클로로메탄, 클로로벤젠 등의 할로겐화탄화수소 등을 들 수 있다.
- [40] 상기 수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타넘 전구체 및 리튬 전구체의 혼합은 균일한 혼합 및 균일한 입경 분포를 갖는 고체 전해질 입자를 제조하기 위해 기계적 밀링을 이용할 수 있다. 상기 기계적 밀링은 예를 들어 롤밀 (roll-mill), 볼밀 (ball-mill) 또는 제트 밀 (jet-mill) 등을 이용할 수 있다. 상기 혼합은 1시간 내지 8시간 동안, 바람직하게는 1시간 내지 6시간 동안 수행할 수 있다.
- [41]
- [42] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자의 제조방법은, 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다(단계 (ii)).
- [43] 상기 열처리는 예를 들면 전기로를 이용하여 700 °C 내지 1000 °C의 온도 범위에서, 약 1분 내지 60분 동안, 구체적으로는 1분 내지 30분, 더욱

구체적으로는 1분 내지 10분 동안 유지하는 것이 좋다.

[44] 상기 열처리 온도 및 유지 시간에 따라 본 발명의 고체 전해질 입자의 평균 입경이 제어될 수 있다.

[45] 상기 열처리 온도가 700 °C 미만인 경우, 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자의 제조 자체가 어려워질 수 있고, 1000 °C를 초과하는 경우 고체 전해질 입자의 입경이 커질 수 있으며, 이로 인해 이온 전도도 및 이차전지의 성능 특성이 저하될 수 있다.

[46] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전기로에서 상기 온도 범위까지의 승온 속도는 예를 들어 30 °C 내지 100 °C/min일 수 있으며, 700 °C 내지 1000 °C에서 약 1분 내지 30분 동안 유지한 후, 빠른 속도로 냉각(quenching) 시키는 것이 바람직하다.

[47] 종래에는, 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자를 제조하기 위해서, 1200 °C 이상의 고온에서 장시간 동안 열처리를 수행하여 수백 nm 내지 수십 μm 의 평균 입경을 갖는 고체 전해질 입자를 얻었다. 이러한 큰 평균 입경을 갖는 고체 전해질 입자를 수십 나노미터의 평균 입경을 갖도록 하기 위하여 고체 전해질 입자를 분쇄하여 사용하였다. 그러나, 상기 분쇄 공정에 의해 평균 입경은 감소할 수 있으나, 평균 입경 100 nm 미만의 균일한 입경 분포를 구현하는 데에는 한계가 있다.

[48] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자의 제조방법에 따르면, 10 nm 이하의 평균 입경을 갖는 티타늄 산화물 입자를 포함하는 티타늄 전구체를 사용하고, 저온 열처리를 수행함으로써, 평균 입경(D_{50})이 20 nm 내지 100 nm이고 균일한 입경 분포를 갖는 고체 전해질 입자를 얻을 수 있다.

[49] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 입자는 평균 입경(D_{50})이 20 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 20 nm 내지 50 nm인 페로브스카이트(perovskite) 결정 구조를 가진 상기 화학식 1을 가질 수 있다.

[50] 상기 평균 입경이 20 nm 미만인 경우, 상기 평균 입경 미만의 고체 전해질 입자를 제조하는 공정 자체에 어려움이 있을 수 있고, 100 nm를 초과하는 경우, 비표면적 증가에 의한 전극-전해질 접촉면적 증가가 충분하지 못하여 계면에서 리튬 이온들의 이동이 용이하지 않을 수 있다.

[51] 본 발명에 있어서, 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다. 고체 전해질 입자의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자는 입경 분포가 매우 균일하며, 예를 들어 상기 $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$ 인 고체 전해질 입자의 고체 전해질 입자 총 중량에 대한 비율은 40 내지 60 중량%일 수 있다.

- [53] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자는 사용되는 전구체의 종류와 크기 및 반응시간과 온도에 따라 평균 입경을 제어할 수 있다.
- [54]
- [55]
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자는 단일상을 가질 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 입자는 X선 회절분석(XRD)에 의해 수득된 데이터 그래프에서 예를 들어 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 또는 Li_2TiO_3 의 이차상(second phase)이 거의 존재하지 않고, LLTO의 단일상을 얻을 수 있다.
- [57] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 입자는 XRD에 의해 수득된 데이터 그래프에서 도 3에서와 같이 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 또는 Li_2TiO_3 의 주요 피크가 XRD 상에 거의 관측되지 않을 수 있다:
- [58]
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 입자는 고체 전해질 입자의 총 중량에 대해 2 중량% 이하의 불순물(이차상)을 포함할 수 있다.
- [60] 상기 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 와 Li_2TiO_3 의 불순물 혼합 함유량은 고체 전해질 입자 전체 중량%에 대해 약 2 중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 와 Li_2TiO_3 의 함량은 각각 약 1 중량% 이하, 더욱 구체적으로는 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 은 1 중량% 이하이고, Li_2TiO_3 는 약 1 중량% 이하, 약 0.5 중량% 이하 또는 약 0 중량% 일 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 입자는 이차상인 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 와 Li_2TiO_3 이 각각 1 중량% 이하로 존재하기 때문에 LLTO의 순도가 매우 높고, 이온 전도도가 현저히 향상될 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고체 전해질 입자는 이온 전도도(ionic conductivity) (S/cm)가 실온에서 측정시 9.0×10^{-4} S/cm 내지 4.0×10^{-3} S/cm, 구체적으로는 1.0×10^{-3} S/cm 내지 4.0×10^{-3} S/cm이고, 더욱 구체적으로는 2.0×10^{-3} S/cm 내지 4.0×10^{-3} S/cm 일 수 있다.
- [63]
- [64] 또한, 본 발명은 양극 활물질층을 함유하는 양극, 음극 활물질 층을 함유하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질 층을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 고체 전해질 층은 상기 화학식 1의 고체 전해질 입자를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 전해질 층을 이루는 고체 전해질 입자의 비표면적은 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 전해질 입자의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [67] 상기 리튬 이차전지는 이온 전도도가 향상된 고체 전해질 입자를 사용하므로 이차 전지에 고체 전해질로 적용시 용량 증가 및 수명 특성 향상 등의 우수한

충방전 특성을 가질 수 있다. 특히, 평균 입경이 작고 입경 분포가 균일하기 때문에, 리튬 이차전지 공정상 활물질과의 접촉 면적을 넓히기가 용이하고, 이것은 이온의 전달경로를 확대하여 충방전에 유리한 조건이 될 수 있다.

- [68] 상기 고체 전해질 층의 형성은 당 분야에 통상적으로 사용되는 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질 입자를 바인더 및 유기 용매와 혼합한 후, 예를 들어 기판 상에 코팅 또는 스크린 인쇄 등을 이용하여 후막 형태로 제조한 후, 기판을 제거하여 고체 전해질 층을 제조할 수 있다.
- [69] 상기 고체 전해질 층의 두께는 10 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체 전해질 층은 평균 입경이 작은 고체 전해질 입자를 포함하기 때문에 기존의 고체 전해질 층에 비해 두께가 30% 내지 50% 감소한 고체 전해질 층을 구현할 수 있다.
- [71] 본 발명의 리튬 이차전지의 전극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 전극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.
- [72] 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질을 사용할 수 있다.
- [73] 양극 활물질은 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이러한 산화물 (oxide) 외에 황화물 (sulfide), 셀렌화물 (selenide) 및 할로젠화물 (halide) 등도 사용될 수 있다.
- [74] 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [75] 상기 양극 및/또는 음극은 바인더와 용매, 필요에 따라 통상적으로 사용될 수 있는 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [76] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.
- [77] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에

단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[78] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[79]

[80] 실시예

[81] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[82]

[83] <Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 고체 전해질 입자의 제조>

[84] 실시예 1

[85] 에탄올 200 ml 중에 평균 입경이 약 3nm인 TiO₂를 고형분 농도 50 mg/ml 수준으로 포함하는 TiO₂ 수계 콜로이드 용액 87.14 ml, La₂O₃ 4.977 g 및 Li₂CO₃ 0.665 g을 첨가한 다음, 이를 최대한 잘 혼합하기 위하여 볼 밀(ball mill)을 이용하여 6시간 동안 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 100 °C에서 건조시켜 액체를 모두 제거한 다음, 알루미나 도가니에 담아 이를 전기로에 넣고, 승온 속도 50 °C/min로 850 °C까지 승온한 다음, 850 °C로 온도가 유지된 상태에서 10분간(반응 시간) 유지하였다. 그 다음, 50 °C/min로 상온까지 빠르게 냉각시켜 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 고체 전해질 입자를 얻었다.

[86]

[87] 실시예 2

[88] 실시예 1에서 반응 시간이 30분인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 고체 전해질 입자를 얻었다.

[89]

[90] 실시예 3

[91] 실시예 1에서 Li₂CO₃ 대신 LiOH를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 고체 전해질 입자를 얻었다.

[92]

[93] 비교예 1

[94] 평균 입경이 15 nm인 TiO₂를 포함하는 TiO₂ 수계 콜로이드 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 고체 전해질 입자를 얻었다.

[95]

[96] 비교예 2

[97] 평균 입경이 100 nm인 TiO_2 를 포함하는 TiO_2 수계 콜로이드 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자를 얻었다.

[98]

[99] 상기 실시예 1, 비교예 1과 2에서 제조된 고체 전해질 입자의 평균 입경 및 입경 분포는 하기 표 1과 같다.

[100] 표 1

[Table 1]

	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 평균 입경(D_{50})	20 nm $\leq D_{50} \leq 40$ nm에서의 함량(중량%)
실시예 1	30 nm	60
비교예 1	150 nm	10
비교예 2	2 μm	3

[101]

[102] <고체 전해질 층의 제조>

[103] 실시예 3

[104] 상기 실시예 1에서 얻은 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자, 에틸셀룰로오스를 부틸카비톨에 녹인 바인더 용액, 테르피네올과 혼합한 후, 이를 ITO가 증착되어 있는 유리 기판 상에 스크린 프린팅 한 다음, 220 °C에서 충분히 건조한 후, 450 °C에서 바인더를 열화 제거하여 고체 전해질 층을 얻었다.

[105]

[106] 실시예 4 및 5

[107] 상기 실시예 2와 3에서 얻은 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 고체 전해질 층을 얻었다.

[108]

[109] 비교예 3 및 4

[110] 상기 비교예 1과 2에서 얻은 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 고체 전해질 층을 얻었다.

[111]

[112] 실험예 1 : 전자현미경(SEM) 사진 측정

[113] 상기 실시예 1, 및 비교예 1과 2에서 얻은 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자 전자현미경(SEM) 사진을 측정하였으며, 측정 결과를 각각 도 1 내지 3에 나타내었다.

[114] 도 1을 살펴보면 실시예 1에서 제조된 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자의 평균

입경은 100 nm 이하이고, 입자의 크기가 매우 균일함을 확인할 수 있다.

[115] 이에 반해, 도 2를 살펴보면 비교예 1에서 제조된 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자의 평균 입경은 1 μm 를 초과하고, 각 입자간 평균 입경의 편차가 실시예 1에 비해 크다는 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[116] 따라서, 상기 도 1 및 2에서 알 수 있는 바와 같이, 평균 입경 3 nm인 TiO_2 입자를 포함하는 티타늄 전구체를 사용함으로써, 1000 °C 이하의 저온에서도 고체 전해질 입자의 합성이 가능하고, 상기 방법에 의해 얻어진 $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자 또한 균일한 평균 입경을 가지므로, 균일한 고체 전해질 층을 구현할 수 있음을 예측할 수 있다.

[117]

[118] 또한, 상기 고체 전해질 입자의 반응 조건에 따른 평균 입경 변화를 하기 표 2에 나타내었다:

[119] 표 2

[Table 2]

예	전구체	열처리 온도(°C)	반응 시간(min)	평균 입경(nm)
실시예 1	3nm TiO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3	850	10	30
실시예 2	3nm TiO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3	850	30	50
실시예 3	3nm TiO_2 , La_2O_3 , LiOH	850	10	40
비교예 1	15nm TiO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3	850	10	150
비교예 2	100nm TiO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3	850	10	2000

[120]

[121] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ 고체 전해질 입자의 평균 입경은 전구체의 종류 및 반응시간에 따라 변화됨을 알 수 있다.

[122] 구체적으로, 본 발명의 실시예 1 내지 3과 같이 약 3nm의 TiO_2 를 사용한 고체 전해질 입자의 경우, 평균 입경이 50 nm 이하였다.

[123] 이에 반해, 비교예 1과 같이 약 15nm의 TiO_2 를 사용한 고체 전해질 입자의 경우, 평균 입경이 150 nm 였고, 약 100nm의 TiO_2 를 사용한 비교예 2의 고체 전해질 입자의 경우, 평균 입경이 2000 nm 였다.

[124] 뿐만 아니라, 실시예 1과 3을 살펴보면, 동일 반응 조건에서 리튬 전구체의 종류 즉, Li_2CO_3 및 LiOH 의 사용에 따라 고체 전해질 입자의 평균 입경에 차이를 보였다. 즉, 리튬 전구체로서 Li_2CO_3 를 사용한 실시예 1의 경우, LiOH 를 사용한 실시예 3에 비해 평균 입경이 약 30% 정도 차이를 보였다.

[125] 또한, 실시예 1과 2를 살펴보면, 반응 시간에 따라 고체 전해질 입자의 평균

입경에 차이를 보였다. 즉, 850°C에서 유지하는 반응 시간을 10분 수행한 실시예 1의 경우, 반응 시간을 30분 수행한 실시예 2에 비해 평균 입경이 약 60% 정도 차이를 보였다.

[126] 따라서, 본 발명에 따르면, 상기 표 2에서와 같이 고체 전해질 입자의 평균 입경은 티타늄 전구체의 크기, 리튬 전구체의 종류, 반응 시간 등에 따라 평균 입경 제어가 가능함을 알 수 있다.

[127]

[128] 실험예 2 : XRD 측정

[129] 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 고체 전해질에 대해 X-선 회절분석(XRD)을 수행하여 결정성을 확인하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다:

[130] - 타겟: Cu(K α -선) 흑연 단색화 장치

[131] - 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 0.5도, 수신 슬릿 = 9.55mm, 산란 슬릿 = 5.89도

[132] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:

[133] - 10.0 도 < 2 θ < 90도, 0.5초, 0.024도, 여기서 2 θ 는 회절 각도를 나타낸다.

[134]

[135] 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 고체 전해질 입자는 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 결정상만이 나타나는데 반하여 비교예 1의 고체 전해질 입자는 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ 뿐만 아니라 La₂Ti₂O₇의 이차상이 같이 존재함을 알 수 있다. 즉, 평균 입경이 약 2 nm 내지 3nm인 TiO₂ 입자로 이루어진 전구체를 사용함으로써 1000 °C 이하의 저온에서 Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃의 단일상을 합성할 수 있다.

[136]

[137] 실험예 3 : 이차상의 비율 및 이온 전도도

[138] 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 2의 고체 전해질 입자의 XRD 분석을 통한 이차상 함량분석 및 이온 전도도 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[139] 본 실험예 3에서의 이온 전도도 측정은 다음과 같이 측정 되었다.

[140] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 2의 고체 전해질 입자 분말을 스테인리스 몰드에 넣어 압착하여 펠렛(pellet) 형태로 만든 후, 전기로를 이용하여 약 1250 °C에서 12 시간 동안 열처리하여 소결체를 제조하였다. 제조된 소결체의 직경은 16 mm였고, 상기 고체 전해질 상부 및 하부에 하드마스크를 사용하여 금(Au)을 100W, 아르곤(Ar) 분위기에서 100nm의 두께로 증착함으로써 셀을 완성하였다. 임피던스 분석기(Zahner, IM6)를 이용하여 두 개의 차단 전극을 두고 교류를 가하여 얻어진 응답으로부터 25°C에서의 이온 전도도를 측정하였다.

[141] 표 3

[Table 3]

예	LLTO	불순물(이차상)		이온 전도도(S/cm)
	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Li_2TiO_3	
실시예 1	98.5 중량%	1 중량%	0.5 중량%	3.2×10^{-3}
실시예 2	99 중량%	1 중량%	0 중량%	2.3×10^{-3}
실시예 3	98 중량%	1 중량%	1 중량%	2.9×10^{-3}
비교예 1	87 중량%	12 중량%	1 중량%	1.2×10^{-4}
비교예 2	82 중량%	17 중량%	1 중량%	4.3×10^{-4}

[142]

[143] 상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 평균 입경이 10 nm 이하의 티타늄 전구체를 사용하여 제조된 실시예 1 내지 3에서 제조된 LLTO는 고체 전해질 입자의 총 중량%에 대해 98 중량% 이상이었고, 불순물(이차상)인 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 및 Li_2TiO_3 의 함량은 각각 1 중량% 이하임을 알 수 있다.

[144] 이에 반해, 평균 입경이 큰 티타늄 전구체를 사용하여 제조된 비교예 1과 2의 경우, 불순물(이차상) $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 및 Li_2TiO_3 의 함량이 실시예 1 내지 3에 비해 10배 이상 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 비교예 1과 2와 같이 불순물(이차상)이 많이 생성되어 LLTO의 순도가 낮아지는 경우 고체 전해질의 이온 전도도가 감소함을 알 수 있다.

[145] 구체적으로, 실시예 1 내지 3과 같이 98 중량% 이상의 LLTO를 포함하는 고체 전해질 입자의 경우 이온 전도도가 2.3×10^{-3} 이상인데 반해, 비교예 1과 2와 같이 불순물(이차상)이 많이 생성되어 LLTO의 순도가 낮은 경우 이온 전도도가 1.2×10^{-4} 이상이었다.

청구범위

- [청구항 1] 수계 또는 유기 용매 하에 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 상기 전구체 용액을 열처리하는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 고체 전해질 입자의 제조방법:
<화학식 1>
$$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3 (0 < x < 0.16).$$
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 티타늄 전구체는 평균 입경이 0.5 nm 내지 10 nm인 티타늄 산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 티타늄 산화물 입자의 평균 입경은 0.5 nm 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 티타늄 전구체는 티타늄 산화물 분말(powder) 또는 티타늄 산화물 콜로이드 용액인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 열처리는 700 °C 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 열처리는 1분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 열처리는 1분 내지 10분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 혼합은 롤밀 (roll-mill), 볼밀 (ball-mill) 또는 제트 밀 (jet-mill)을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 혼합은 1시간 내지 8시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 란타늄 전구체는 란타늄을 포함하는 알콕사이드, 염화물, 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 질산염, 탄산염, 초산염 및

옥살산염으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.

[청구항 11]

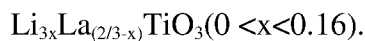
제 1 항에 있어서,

상기 리튬 전구체는 염화리튬(LiCl), 탄산리튬(Li₂CO₃), 수산화리튬(LiOH), 인산리튬(Li₃PO₄) 및 질산리튬(LiNO₃)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자의 제조방법.

[청구항 12]

평균 입경(D₅₀)이 20 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 고체 전해질 입자:

<화학식 1>



[청구항 13]

제 12 항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자의 평균 입경(D₅₀)은 20 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자의 평균 입경이 $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$ 범위인 고체 전해질 입자의 고체 전해질 입자 총 중량에 대한 비율은 40 중량% 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

[청구항 15]

제 12 항에 있어서,

상기 화학식 1의 고체 전해질 입자는 X선 회절분석(XRD)에 의해 수득된 데이터 그래프에서 단일상을 갖는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

[청구항 16]

제 12 항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자는 고체 전해질 입자의 총중량에 대해 2 중량% 이하의 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

[청구항 17]

제 12 항에 있어서,

상기 불순물은 La₂Ti₂O₇ 또는 Li₂TiO₃이며, La₂Ti₂O₇ 및 Li₂TiO₃의 함유량은 각각 고체 전해질 입자의 총 중량에 대해 1 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

[청구항 18]

제 12 항에 있어서,

상기 고체 전해질 입자의 이온 전도도는 실온에서 $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 내지 $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 인 것을 특징으로 하는 고체 전해질 입자.

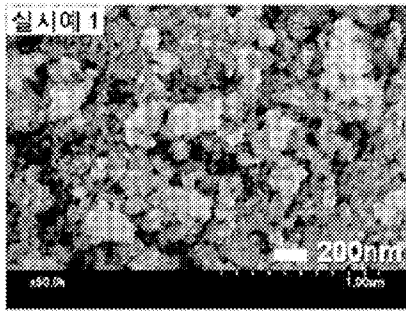
[청구항 19]

양극 활물질층을 함유하는 양극, 음극 활물질 층을 함유하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질층을 함유하는 리튬 이차전지로서,

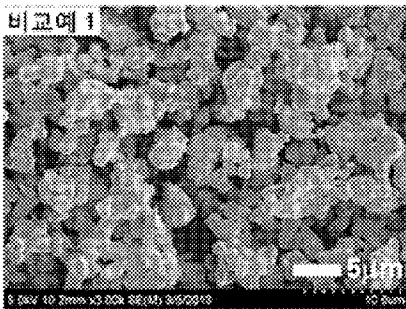
상기 고체 전해질층은 제 12 항의 고체 전해질 입자를 포함하는

- 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 고체 전해질 층의 두께는 10 μm 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 21] 제 19 항에 있어서,
상기 고체 전해질 층을 이루는 고체 전해질 입자의 비표면적은 200 m^2/g 내지 400 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

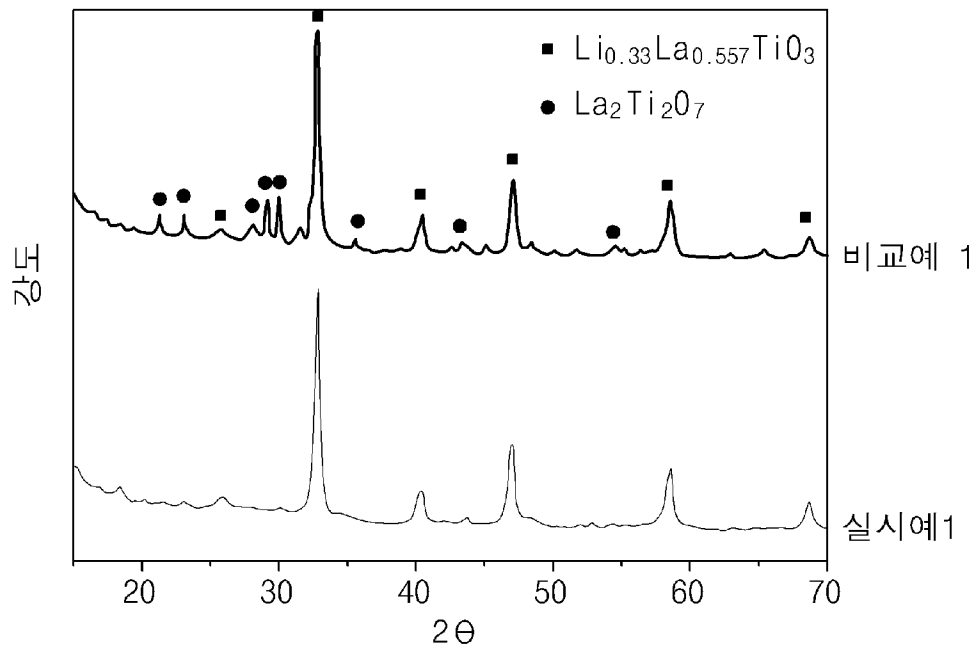
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010069**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0562; H01B 1/06; H01G 9/032; H01M 10/40; H01B 13/00; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: water system, organic solvent, titanium precursor, Lanthanum precursor, lithium precursor, mixing, heat treatment, solid electrolyte particle, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1970455 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 30 May 2007 See abstract; page 3, lines 26-32; examples 1-6; and claim 1.	1,4,5,8-11
A		2,3,6,7,12-21
A	JP 2011-529243 A (TOYOTA MOTOR CO., LTD. et al.) 01 December 2011 See abstract; paragraphs [0005], [0013], [0014], [0023], [0028]-[0059]; and claims 1, 12.	1-21
A	JP 2008-059843 A (KYOTO UNIV.) 13 March 2008 See abstract; paragraphs [0023], [0028] - [0030], [0039], [0047], [0048]; and claims 1, 3, 4, 9.	1-21
A	US 2013-0122376 A1 (YOKOYAMA, T. et al.) 16 May 2013 See abstract; paragraphs [0002], [0028]-[0032], [0050], [0057]-[0060], [0071]-[0089], [0102]-[0115]; and claims 1-4, 7, 10-12, 14, 15.	1-21
A	US 2011-0318650 A1 (ZHANG, H. et al.) 29 December 2011 See abstract; paragraphs [0008]-[0011], [0055], [0056]; and claims 1, 5, 15, 19, 23.	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 JANUARY 2015 (27.01.2015)

Date of mailing of the international search report

28 JANUARY 2015 (28.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010069

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANTONIASSI, B. et al., Microstructural and electrochemical study of La _{0.5} Li _{0.5} TiO ₃ . 16 May 2011, Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, Pages 51-55. See the whole document.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 1970455 A	30/05/2007	CN 100450933 C	14/01/2009
JP 2011-529243 A	01/12/2011	CN 101325094 A	17/12/2008
		CN 101325094 B	03/04/2013
		CN 101971408 A	09/02/2011
		JP 5619000 B2	05/11/2014
		US 2011-0059369 A1	10/03/2011
		US 8748044 B2	10/06/2014
		WO 2010-009680 A1	28/01/2010
		WO 2010-009680 A9	25/03/2010
JP 2008-059843 A	13/03/2008	NONE	
US 2013-0122376 A1	16/05/2013	JP 2013-105646A	30/05/2013
US 2011-0318650 A1	29/12/2011	US 8865354 B2	21/10/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0562; H01B 1/06; H01G 9/032; H01M 10/40; H01B 13/00; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수계, 유기 용매, 티타늄 전구체, 란타늄 전구체, 리튬 전구체, 혼합, 열처리, 고체 전해질 입자, 리튬 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 1970455 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 2007.05.30 요약; 페이지 3, 라인 26-32; 실시예 1-6; 및 청구항 1 참조.	1,4,5,8-11
A		2,3,6,7,12-21
A	JP 2011-529243 A (TOYOTA MOTOR CO., LTD. 외 1) 2011.12.01 요약; 단락 [0005], [0013], [0014], [0023], [0028]-[0059]; 및 청구항 1, 12 참조.	1-21
A	JP 2008-059843 A (KYOTO UNIV.) 2008.03.13 요약; 단락 [0023], [0028] - [0030], [0039], [0047], [0048]; 및 청구항 1, 3, 4, 9 참조.	1-21
A	US 2013-0122376 A1 (YOKOYAMA, T. 외 2) 2013.05.16 요약; 단락 [0002], [0028]-[0032], [0050], [0057]-[0060], [0071]-[0089], [0102]-[0115]; 및 청구항 1-4, 7, 10-12, 14, 15 참조.	1-21
A	US 2011-0318650 A1 (ZHANG, H. 외 2) 2011.12.29 요약; 단락 [0008]-[0011], [0055], [0056]; 및 청구항 1, 5, 15, 19, 23 참조.	1-21

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 01월 27일 (27.01.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 01월 28일 (28.01.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	ANTONIASSI, B. et al., Microstructural and electrochemical study of La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃. 16 May 2011, Materials Chemistry and Physics, Vol. 127, Pages 51-55. See the whole document.	1-21

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 1970455 A	2007/05/30	CN 100450933 C	2009/01/14
JP 2011-529243 A	2011/12/01	CN 101325094 A	2008/12/17
		CN 101325094 B	2013/04/03
		CN 101971408 A	2011/02/09
		JP 5619000 B2	2014/11/05
		US 2011-0059369 A1	2011/03/10
		US 8748044 B2	2014/06/10
		WO 2010-009680 A1	2010/01/28
		WO 2010-009680 A9	2010/03/25
JP 2008-059843 A	2008/03/13	없음	
US 2013-0122376 A1	2013/05/16	JP 2013-105646A	2013/05/30
US 2011-0318650 A1	2011/12/29	US 8865354 B2	2014/10/21