



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0120433
(43) 공개일자 2023년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C04B 35/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0016993
(22) 출원일자 2022년02월09일
심사청구일자 2022년02월09일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주식회사 미코
경기도 안성시 대덕면 모산로 53
(72) 발명자
김건태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
성아림
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조효이
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
남건필, 박종수, 차상윤

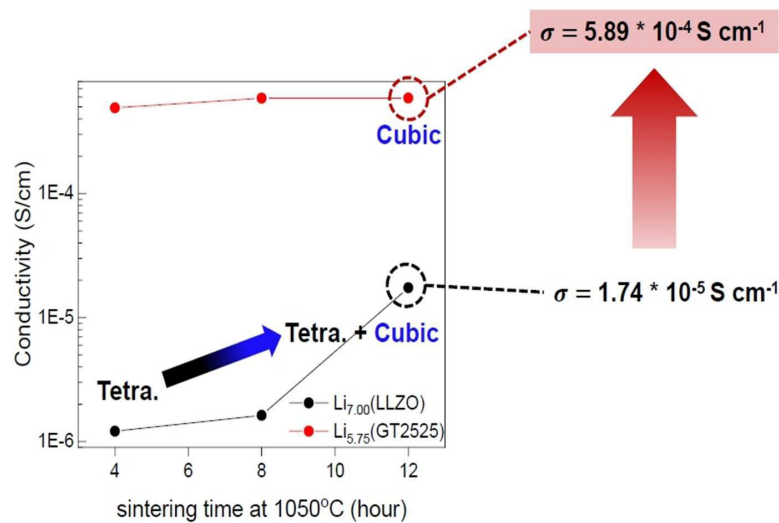
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 갈륨과 텔루륨이 도핑된 고체 전해질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은 갈륨과 텔루륨이 도핑된 리튬 란타넘 지르코늄 산화물(lithium lanthanum zirconium oxide, LLZO)을 포함하는 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 전고체 전지에 관한 것이다. 본 발명의 고체 전해질을 이용한 고체 전해질을 사용함으로써 전고체 전지는 우수한 전기화학적 성능을 발휘할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C04B 35/62615 (2013.01)

H01B 1/08 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

C04B 2235/3203 (2013.01)

C04B 2235/3227 (2013.01)

C04B 2235/3244 (2018.01)

C04B 2235/3286 (2013.01)

C04B 2235/34 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

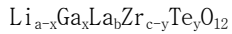
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, 갈륨(Ga)과 텔루륨(Te)이 도핑된 리튬 란타넘 지르코늄 산화물계 화합물을 포함하는 고체 전해질:

[화학식 1]

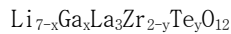


($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 4$, $2 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 3$, $0 < y < 1$)

청구항 2

제1항에 있어서 상기 갈륨(Ga)과 텔루륨(Te)이 도핑된 리튬 란타넘 지르코늄 산화물계 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 고체 전해질:

[화학식 2]



($0 < x \leq 3$, $0 < y < 1$)

청구항 3

제1항에 있어서, 가넷 큐빅 상(Garnet Cubic Phase)을 가지는 것을 특징으로 하는 산화물 고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, γ - Al_2O_3 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 전해질.

청구항 5

(a) 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타넘 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체를 밀링(milling)하는 단계; 및

(b) 상기 밀링된 혼합물을 하소(calcination)하는 단계를 포함하는, 제1항에 기재된 고체 전해질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 밀링은 유성 밀링(planetary milling)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 밀링은 전구체들을 용매와 혼합하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 밀링은 300 내지 700 rpm으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타넘 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체는 각각 Li_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , 및 TeO_2 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, (c) 상기 하소된 혼합물을 2차 밀링하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 하소된 혼합물에 γ - Al_2O_3 를 첨가한 후 2차 밀링하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 밀링은 유성 밀링(planetary milling)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지에 있어서, 상기 고체 전해질이 제1항에 기재된 고체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 갈륨과 텔루륨이 도핑된 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 갈륨과 텔루륨이 도핑된 리튬 란타늄 지르코늄 산화물(lithium lanthanum zirconium oxide, LLZO)을 포함하는 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가연성의 액체 전해질을 고체 전해질로 대체한 전고체 리튬이온 전지는 폭발위험을 제거하여 가장 중요한 안정성을 확보할 수 있어 많은 관심을 받고 있다. 또한, 안정성 말고도 차세대 전지로 여겨지는 이유는 다음과 같다. 첫째, 유기계 액체 전해질에 사용하지 못했던 고 에너지 밀도를 갖는 새로운 활물질을 활용할 수 있게 된다. 유기계 액체 전해질의 전위창은 4.5V 이하로, 그 이상이 되면 전해질 구조 붕괴로 인한 성능 저하를 동반한다. 하지만, 고체 전해질의 전위창은 5V 이상으로 고 전압을 갖는 새로운 양극 물질을 적용하여 에너지 밀도를 높일 수 있게 된다. 둘째, 고체 전해질은 높은 탄성 계수 (Young's modulus)와 이동수 (transference number)를 가져 리튬 수지상 (Li-dendrite) 형성이 이론적으로 억제될 수 있어서, 현재 사용되는 graphite(흑연) 음극을 리튬 금속으로 대체할 수 있어 용량을 극대화 할 수 있다. 셋째, 셀 패키징 시 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다. 중대형 전지를 위해서 셀을 패키징 할 때, 액체 전해질은 셀을 각각 밀봉한 뒤 모듈과 팩으로 조립해야 하지만, 고체 전해질은 적층만으로 여러 개의 셀을 조립하여 밀봉 할 수 있다. 따라서, 셀 성능이 동일 하다고 가정했을 때 부피가 기존 대비 20% 정도 감소하여 부피당 에너지 밀도를 높일 수 있을 것으로 예측된다.

[0003] 전고체 리튬이온 전지의 고체 전해질은 고분자와 세라믹 전해질을 사용하는 경우로 나뉘며, 세라믹 전해질은 황화물계와 산화물계에 대한 연구가 주로 이뤄지고 있다. 황화물계 고체 전해질의 경우 이온 전도도가 10^{-2} S/cm 이상으로 액체 전해질 만큼 우수한 전도도를 보이며, 냉간 압축 (cold pressing) 만으로 소결이 가능해 벌크형 전고체 전지 제작이 가능하여 상용화를 목표로 많은 개발이 진행되어져 오고 있다. 하지만, 황화물계 고체 전해질은 공기 중 산소와 수분과 반응하여 치명적인 독성 물질인 황화수소 (H_2S)를 만들 수 있고, 산화물계인 양극 활물질과 접촉 시 부반응을 일으켜 밀봉과 계면 처리를 위한 공정 비용이 높아질 수 있다는 한계를 가지고 있다. 또한, 황화물 전해질은 리튬 금속과 반응하기 때문에 음극으로써 고용량 리튬 금속을 사용할 수 없다는 단점이 있다.

[0004] 반면, 산화물계 고체 전해질은 여러 물질에 대한 화학적 안정성이 우수하여 독성 물질 발생이나 부산물 생성 등의 문제를 최소화할 수 있는 장점을 가진다. 산화물계 고체 전해질에는 LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), LLTO ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/(3-x)}\text{TiO}_3$)계, LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) 등이 널리 알려져 있으며, 그 중 LLZO가 높은 이온전도도, 전극 재료와의 낮은 반응성, 넓은 전위창(0-6V) 등의 장점으로 주목 받고 있다. 다만, 상기 LLZO는 소결 공정에서 리튬 (Li)의 휘발로 인해 공정 조건을 잡기가 어렵고, 난소결성으로 인한 제조 공정의 복잡성 문제가 있다. 또한, 결정구조에 따라 이온전도도의 차이가 크므로, 이러한 문제를 해결하기 위해 LLZO의 결정 구조를 제어하는 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2350047호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 이온 전도도 및 전위창 특성이 우수한 전고체 전지용 LLZO 고체 전해질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는, 갈륨(Ga)과 텔루륨(Te)이 도핑된 리튬 란타넘 지르코늄 산화물계 화합물을 포함하는 고체 전해질이 제공된다:

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{Li}_{a-x}\text{Ga}_x\text{La}_b\text{Zr}_{c-y}\text{Te}_y\text{O}_{12}$

[0010] ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 4$, $2 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 3$, $0 < y < 1$)

[0011] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, (a) 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타넘 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체를 밀링(milling)하는 단계; (b) 상기 밀링된 혼합물을 하소(calcination)하는 단계를 포함하는, 고체 전해질의 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지에 있어서, 상기 고체 전해질이 전술한 화학식 1의 고체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지가 제공된다.

발명의 효과

[0013] 갈륨과 텔루륨이 도핑된 본 발명의 고체 전해질은 이온 전도도와 전위창 특성이 우수하므로 충방전 성능, 에너지 효율과 같은 전기화학적 특성이 개선된 전고체 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1a는 비교예 1에 따라 제조한 고체전해질의 하소조건에 따른 XRD 분석 결과 그래프이고, 도 1b는 실시예 1에 따라 제조한 고체전해질의 하소조건에 따른 XRD 분석 결과 그래프이다.

도 2a는 비교예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소조건에 따른 X선 회절 분석 그래프이고, 도 2b는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 4시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이고, 도 2c는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 8시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이고, 도 2d는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 12시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이다.

도 3a는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소조건에 따른 X선 회절 분석 그래프이고, 도 3b는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 4시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이고, 도 3c는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 8시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이고, 도 3d는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 12시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 X선 회절 분석 그래프이다.

도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소조건에 따른 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

- [0016] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.
- [0017] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다"라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0018] 층, 막 등의 어떤 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있어서 어떤 부분과 다른 부분이 서로 접해 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 존재하는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 또는 "바로 상에" 있다고 할 때는 중간에 다른 부분이 없는 것을 의미한다.
- [0020] 본 발명에 따른 고체 전해질에 포함되는 갈륨(Ga)과 텔루륨(Te)이 도핑된 리튬 란타늄 지르코늄 산화물계 화합물 (이하, LLZO 화합물로도 칭함)은 하기 화학식 1로 표시되는 것이다:
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $\text{Li}_{a-x}\text{Ga}_x\text{La}_b\text{Zr}_{c-y}\text{Te}_y\text{O}_{12}$
- [0023] ($5 \leq a \leq 9$, $0 < x \leq 4$, $2 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 3$, $0 < y < 1$)
- [0024] 상기 화학식 1의 LLZO 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0025] [화학식 2]
- [0026] $\text{Li}_{7-x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Te}_y\text{O}_{12}$
- [0027] ($0 < x \leq 3$, $0 < y < 1$)
- [0028] 바람직하게는, 상기 화학식 2의 x 및 y는 각각 $0 < x \leq 0.5$, $0 < y < 0.5$ 일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, x의 비율이 너무 적으면 가넷 큐빅상을 만드는 효과를 볼 수 없다는 단점이 있고, x의 비율이 너무 많으면 물질 내부의 Li 함량이 너무 적어져 전도도가 감소하는 단점이 있다. 또한, y의 비율이 너무 적으면 가넷 큐빅상을 만드는 효과를 볼 수 없다는 단점이 있고, x의 비율이 너무 많으면 마찬가지로 물질 내부의 Li 함량이 너무 적어져 전도도가 감소하는 단점이 있다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 갈륨과 텔루륨이 도핑된 LLZO 화합물은 가넷 큐빅 상(Garnet Cubic Phase)을 가질 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 갈륨과 텔루륨이 도핑된 LLZO 화합물을 포함하는 고체 전해질은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 더 포함할 수 있다. 상기 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 고체 전해질의 이온 전도도와 안정성을 향상시키기 위한 목적으로 첨가될 수 있다. 상기 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 전체 고체 전해질 중에서 5 중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 갈륨과 텔루륨이 도핑된 LLZO 화합물을 포함하는 고체 전해질은 이온 전도도가 0.5×10^{-3} 내지 2.0×10^{-3} S/cm 일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면 (a) 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타늄 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체를 밀링(milling)하는 단계; 및 (b) 상기 밀링된 혼합물을 하소(calcination)하는 단계를 포함하는, 상기 갈륨과 텔루륨이 도핑된 LLZO 화합물을 포함하는 고체 전해질의 제조 방법이 제공된다.
- [0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방법은 상기 하소된 혼합물을 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 방법은 (c) 상기 하소된 혼합물을 2차 밀링하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기 방법은 (a) 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타늄 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체를 밀링하는 단계; (b) 상기 밀링된 혼합물을 하소하는 단계; 상기 하소된 혼합물에 추가의 첨가제, 예를 들어 γ - Al_2O_3 를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 하소된 혼합물과 추가의 첨가제를 함께 2차 밀링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 (a) 단계에서 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타늄 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체는 각각 Li_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , 및 TeO_2 일 수 있다. 이들은 목적하는 도핑량에 따라 적절한 혼합비로 정량하여 혼합될 수 있다.
- [0039] 일 실시예에 따라, Li_2O_3 : Ga_2O_3 : La_2O_3 : ZrO_2 : TeO_2 의 함량비는 1 : 0.015 내지 0.19 : 1.61 내지 2.00 : 0.811 내지 1.01 : 0 내지 0.3일 수 있다. 상기 범위를 벗어나 리튬 전구체의 함량이 너무 적으면 제조된 고체 전해질의 리튬이온전도도가 감소될 수 있고, 리튬 전구체의 함량이 너무 많으면 제조된 고체전해질이 cubic 상을 갖는 가넷 구조를 가지기 어려운 단점이 있다.
- [0040] 상기 (a) 단계에서 상기 전구체들을 밀링한다. 이로써 입자들이 기계적으로 분쇄되고 균일하게 혼합될 수 있다. 상기 밀링은 볼 밀링 또는 유성 밀링(planetary milling), 구체적으로는 유성 밀링일 수 있다. 상기 밀링은 공구강(tool steel), 스테인레스강(stainless steel), 초경합금(cemented carbide), 질화규소(silicon nitride), 알루미나(alumina) 및 지르코니아(zirconia) 등에서 선택되는 재료의 밀링 용기(jar)와 이들 중에서 선택되는 재료의 볼을 사용하여 실시할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 볼은 직경이 1~30 mm인 것을 사용할 수 있는데, 모두 같은 크기를 갖는 것을 사용하거나 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 함께 사용할 수도 있다.
- [0041] 상기 밀링의 속도나 시간은 목적하는 입자 크기, 즉, 분쇄 정도에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들어 50 내지 750 rpm 또는 300 내지 700 rpm을 수행될 수 있으며, 예를 들어 1 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0042] 상기 (a) 단계에서의 밀링은 전구체들을 용매와 혼합하여 수행될 수 있다. 상기 용매로는 사용되는 전구체 및 이로 만들어지는 화합물이 고체 전해질로 사용되었을 때 성능에 영향을 미치지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등을 사용할 수 있다. 이와 같이 용매를 사용하였을 경우, 상기 밀링을 수행한 후 적당한 온도에서 건조시킨 후에 후속 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 상기 건조 시간과 온도는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어 60 내지 100℃에서 2 내지 20시간 동안 수행될 수 있다.
- [0043] 상기 (b)의 하소는 전술한 바와 같이 밀링된 혼합물을 800℃ 내지 1200℃의 온도에서 0.5 내지 24 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는, 950℃ 내지 1050℃의 온도에서 4시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 전술한 하소 온도가 너무 낮거나 하소 시간이 너무 짧을 경우 소결이 불충분해질 수 있다. 또한, 전술한 하소 온도가 너무 높거나 하소 시간이 너무 길 경우, Li 휘발로 인한 이차상이 만들어질 수 있으며 공정 시간이 늘어나고 이에 따라 비용이 증가할 수 있다. 상기 하소 단계에 의해 혼합물은 갈륨과 텔루륨이 도핑된 LLZO가 될 수 있다.
- [0044] 상기 하소를 수행한 후 (c) 상기 하소된 혼합물을 2차 밀링하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 때 상기 하소된 혼합물은 고체 전해질의 이온 전도도와 안정성을 향상시키기 위해 γ - Al_2O_3 와 함께 밀링될 수 있다. 상기 γ - Al_2O_3 는 전체 고체 전해질 중에서 5 중량% 이하가 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 상기 2차 밀링도 볼 밀링 또는 유성 밀링(planetary milling), 구체적으로는 유성 밀링일 수 있으며, 용매와 혼합 하에 수행될 수 있다. 밀링 속도와 밀링 시간, 사용되는 용매의 종류, 용매의 건조는 전술한 (a) 단계에서 설명한 바를 참고할 수 있으며, 단, 전술한 (a) 단계에서와 동일한 조건, 예를 들어 밀링 속도 하에 수행될 필요는 없다.
- [0046] 전술한 바의 본 발명에 따른 화합물을 함유하는 고체 전해질은 전고체 전지의 고체 전해질로서 사용할 수 있다.
- [0047] 전고체 전지는 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질을 포함한다.
- [0048] 본 발명의 고체 전해질의 두께는 전고체 전지의 구조에 따라 크게 상이하다. 예를 들면, 0.1 μm 이상 1 mm 이하이거나 1 이상 100 μm 이하일 수 있다. 상기 고체 전해질은 본 발명의 LLZO 고체 전해질에 더하여 전고체 전지에 통상적으로 사용하는 고체 전해질, 예를 들어 무기 고체 전해질 또는 유기 고체 전해질을 추가로 포함할 수 있다.

- [0049] 상기 무기 고체 전해질의 예로는 Thio- LISICON($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$), $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{O-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$, LiPON, LiBON, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w는 $w < 1$), $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.
- [0050] 또한, 상기 유기 고체 전해질의 예로는 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등의 폴리머 계열의 재료에 리튬염을 혼합한 것을 사용할 수 있다.
- [0051] 한편, 본 발명에 따른 전고체 전지의 양극 및 음극은 특별히 한정하지 않으며 공지의 것이 사용 가능하다.
- [0052] 전고체 전지의 음극은 리튬 금속을 단독으로 사용하거나 음극 집전체 상에 음극 활물질이 적층된 것을 사용한다. 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 금속 복합 산화물, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종, 예를 들어 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiFe_2O_3 등일 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 전고체 전지의 양극은 특별히 한정하지 않으며, 공지의 전고체 전지에 사용되는 재질일 수 있다. 양극 활물질은 리튬 이차전지의 용도에 따라 달라질 수 있으며, $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등의 리튬 금속 산화물; $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, FeS, CoS 및 NiS 등의 칼코겐화물, TiS_2 , ZrS_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , Mo_6S_8 , V_2O_5 등 산화물, 황화물 또는 할로젠화물이 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 양극은 바인더를 더 포함할 수 있으며, 바인더로는 특별히 한정되지 않으며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE) 등의 불소 함유 바인더가 사용될 수 있다.
- [0055] 양극에는 추가로 도전제가 포함될 수 있다. 도전제는 양극의 도전성을 향상시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 니켈 분말, 산화 코발트, 산화 티탄, 카본 등을 예시할 수 있다. 카본으로는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 펄리스 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 풀러렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 1종 이상을 들 수 있다.
- [0056] 진술한 바의 구성을 갖는 전고체 전지의 제조는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 방법을 통해 제조가 가능하다. 예를 들어, 양극 및 음극 사이에 고체 전해질을 배치시킨 후 이를 압축 성형하여 셀을 조립한다.
- [0057] 상기 조립된 셀은 외장재 내에 설치한 후 가열 압축 등에 의해 봉지한다. 외장재로는 알루미늄, 스테인레스 등의 라미네이트 팩, 원통형이나 각형의 금속제 용기가 매우 적합하다.
- [0058] 본 발명에 따른 전고체 전지는 안전하고 고에너지 밀도를 가져 재생에너지 등의 대체제 또는 전기 자동차의 전원으로 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0060] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] **실시예 1 : 갈륨과 텔루륨으로 도핑된 고체전해질 제조**

- [0063] (a) 리튬 전구체, 갈륨 전구체, 란타넘 전구체, 지르코늄 전구체, 및 텔루륨 전구체로 각각 Li_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , 및 TeO_2 을 준비하고, 각각을 Li_2O_3 : Ga_2O_3 : La_2O_3 : ZrO_2 : TeO_2 의 함량비를 1 : 0.016~0.092 : 1.92~1.95 : 0.846~0.803 : 0.026~0.157의 함량비로 혼합한 후 isopropyl alcohol의 용매와 혼합하여 볼밀링을 수행한다. 구체적으로, 직경이 3~5mm인 볼을 사용한 유성밀링 방식으로 300~400rpm 및 1~4시간으로 볼밀링한다.
- [0064] (b) 상기 볼밀링한 결과물을 950℃의 온도에서 12~24시간, 하소시킨다.
- [0065] (c) 상기 하소한 결과물을 300~400rpm에서 1~4시간동안 2차 밀링을 수행한다.
- [0066] (d) 2차 밀링된 고체 전해질을 이용하여 pellet을 3~5ton 30~60s 조건으로 만들고 Cold Isostatic Pressing(냉간등방압가공법) 처리한 후 1000~1100℃의 온도에서 4시간, 1050℃의 온도에서 8시간, 1050℃의 온도에서 12시간

간 동안 각각 하소 시킨다.

[0067] 상기 제조방법에 따라, 최종적으로, $\text{Li}_{6.75}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$ 인 고체전해질을 제조한다.

[0069] **실시예 2 : 갈륨과 텔루륨으로 도핑된 고체전해질을 포함하는 펠릿 제조**

[0070] 실시예 1에 따라 제조한 고체전해질을 사용하고, 15파이 사이즈의 몰드에 파우더를 0.5 그램 넣고 3ton 30s 가 압하여 예비 펠릿을 제조한 후, 추가로 CIP 공정을 통해 (250MPa, 5min) 예비 펠릿을 더 dense하게 만들어 최종 펠릿을 제조하였다.

[0072] **비교예 1 : 일반 LLZO 고체전해질 제조**

[0073] 실시예 1과 비교했을 때, 갈륨과 텔루륨을 도핑시키는 갈륨 전구체 및 텔루륨 전구체를 혼합하지 않고 불밀링하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 고체전해질을 제조하였다.

[0075] **비교예 2 : 일반 LLZO 고체전해질을 포함하는 전고체 전지 제조**

[0076] 실시예 2과 비교했을 때, 실시예 1에 따른 고체전해질 대신 비교예 1에 따른 고체전해질을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 고체전해질을 제조하였다.

[0078] **실험예 1 : 하소조건에 따른 갈륨과 텔루륨으로 도핑된 고체전해질의 XRD 분석**

[0079] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 고체전해질을 제조하고, jade 분석방법으로 XRD 분석한 결과를 도 1a 및 도 1b에 나타내었다.

[0080] 구체적으로, 도 1a는 비교예 1에 따라 제조한 고체전해질의 하소조건에 따른 XRD 분석 결과 그래프이고, 도 1b는 실시예 1에 따라 제조한 고체전해질의 하소조건에 따른 XRD 분석 결과 그래프이다.

[0081] 이를 참고하면, 비교예 1에 따른 고체전해질은 하소조건에 따라 테트라(Tetra)상을 포함하다가 높은 온도에서 하소시간이 길어질수록 테트라(Tetra)상에서 큐빅(Cubic)상의 비율이 높아진 것을 확인할 수 있었다.

[0082] 다만, 실시예 1에 따라 갈륨과 텔루륨을 일정함량으로 포함하는 고체전해질은 하소조건 상관없이 큐빅(Cubic)상만을 포함하는 것을 확인할 수 있었다.

[0084] **실험예 2 : 갈륨과 텔루륨으로 도핑된 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 전기전도도 분석**

[0085] 실시예 2 및 비교예 2에 따라 전고체전지를 제조하고, 2 probe 임피던스 측정방법으로 전기전도도를 분석한 결과를 도 2a 및 도 3d에 나타내었다.

[0086] 구체적으로, 도 2a는 비교예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소 조건에 따른 전기임피던스 그래프이고, 도 2b는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 4시간동안 하소한 고체전해질을 전기임피던스 그래프이고, 도 2c는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 8시간동안 하소한 고체전해질을 전기임피던스 그래프이고, 도 2d는 도 2a 중 1050℃의 온도에서 12시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 전기임피던스 그래프이다.

[0087] 또한, 도 3a는 실시예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소조건에 따른 Nyquist 그래프이고, 도 3b는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 4시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 Nyquist 그래프이고, 도 3c는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 8시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 Nyquist 그래프이고, 도 3d는 도 3a 중 1050℃의 온도에서 12시간동안 하소한 고체전해질을 포함하는 전고체전지의 Nyquist 그래프이다.

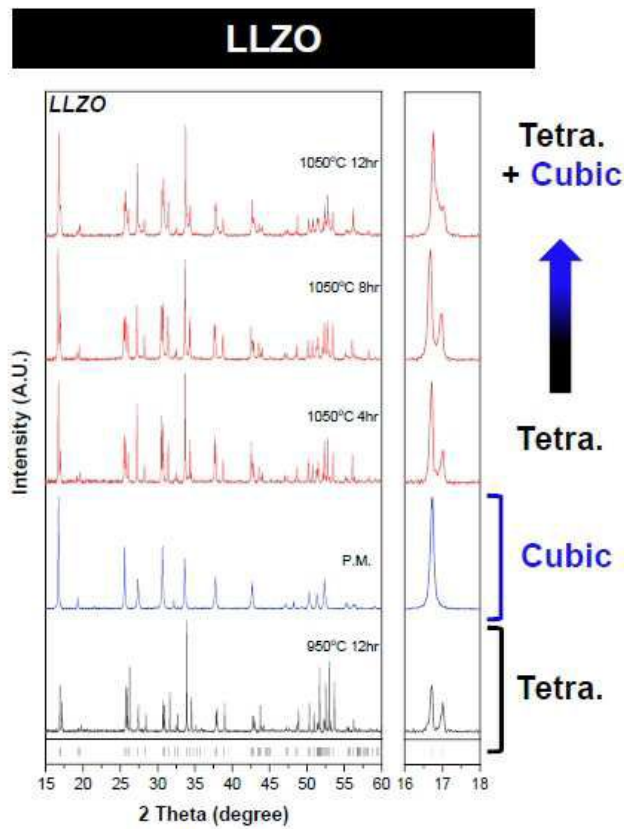
[0088] 이를 참고하면, 신터링 온도가 증가할수록 전기전도도가 향상되는 점을 확인할 수 있다.

[0089] 또한, 도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조한 전고체전지 내 고체전해질의 하소조건에 따른 전기전도도를 나타낸 그래프이다.

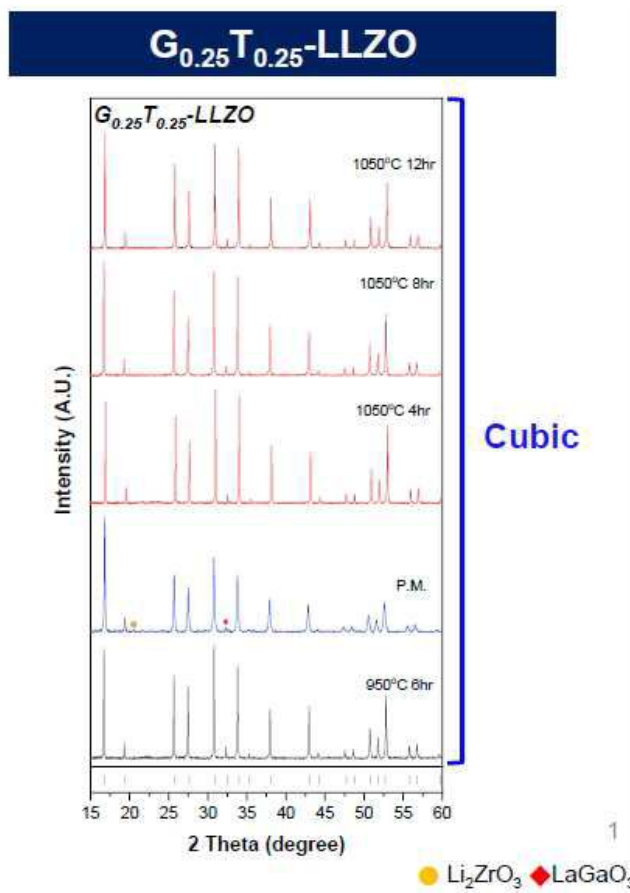
- [0090] 이를 참고하면, 실시예 2에 따른 전고체전지의 전기전도도는 어떤 하소조건에서도 비교예 2에 따른 전고체전지의 전도도보다 높은 것을 확인할 수 있다.
- [0091] 즉, 일 실시예에 따라 제조한 전고체전지 내 포함되어 있는 고체전해질은 LLZO 전지 내 갈륨 및 텔루륨을 특정 함량범위로 포함시켜 특정 하소조건으로 제조되므로, 모든 하소조건에서 안정된 큐빅(Cubic) 상을 확보함으로써 이를 포함하는 전고체전지의 전기전도도가 높은 장점이 있다.
- [0092] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

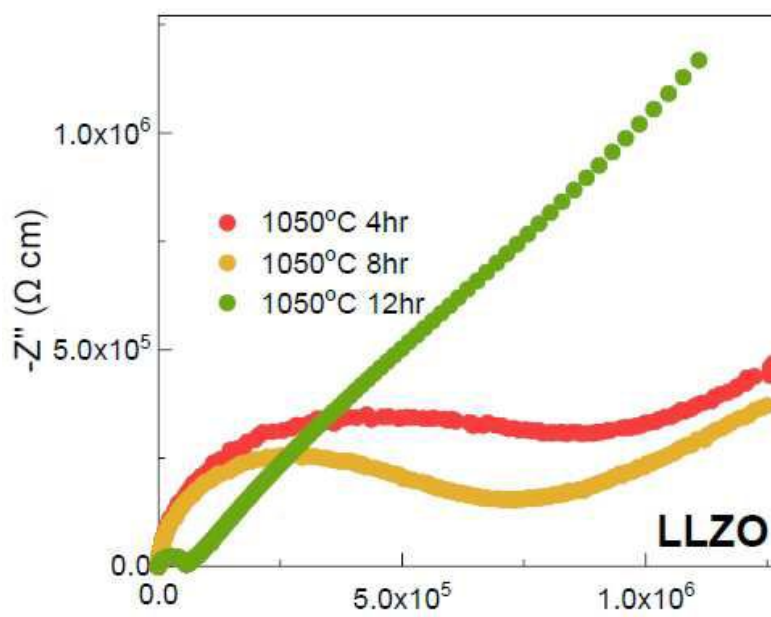
도면1a



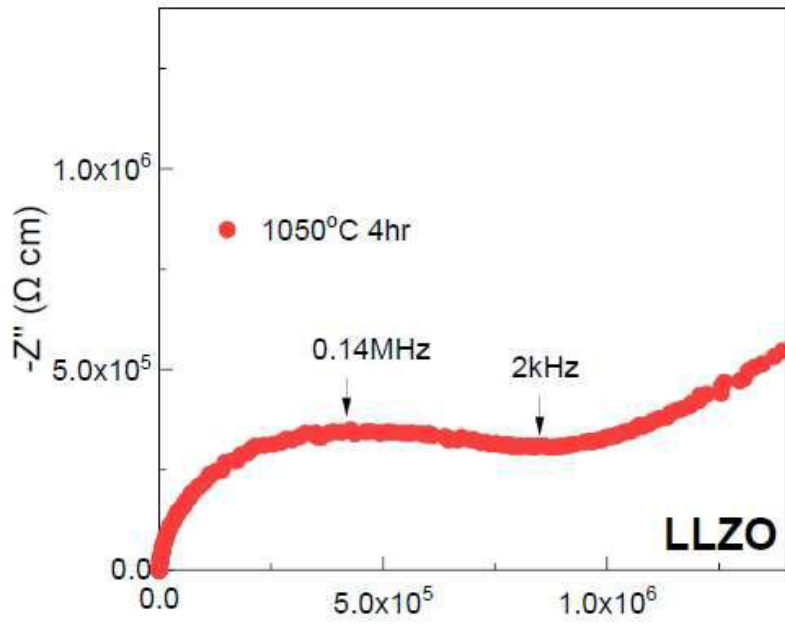
도면1b



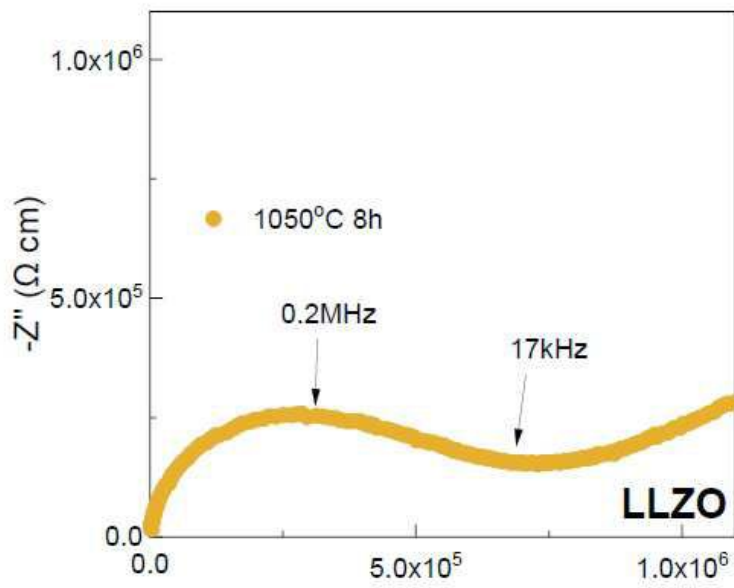
도면2a



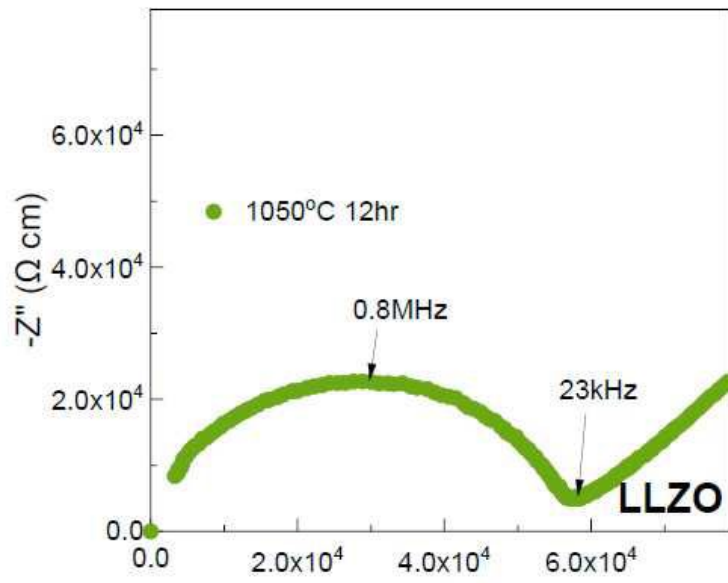
도면2b



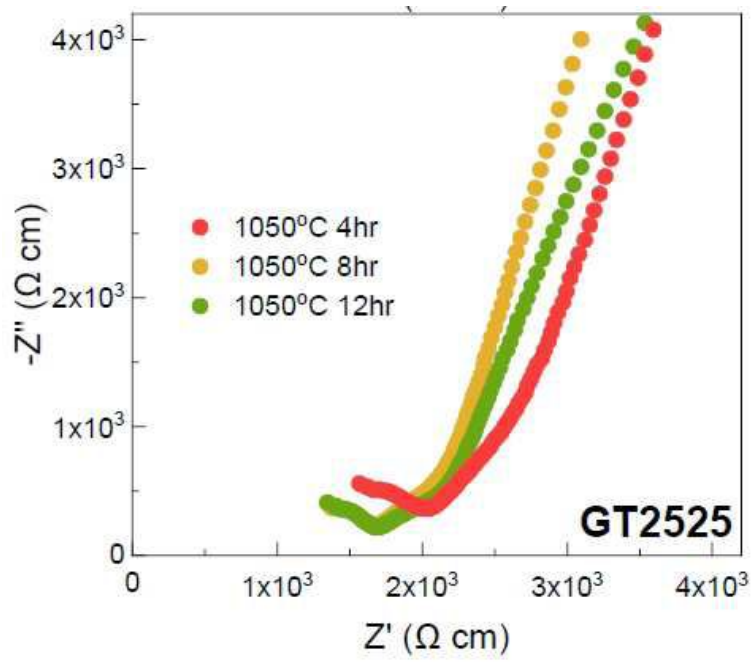
도면2c



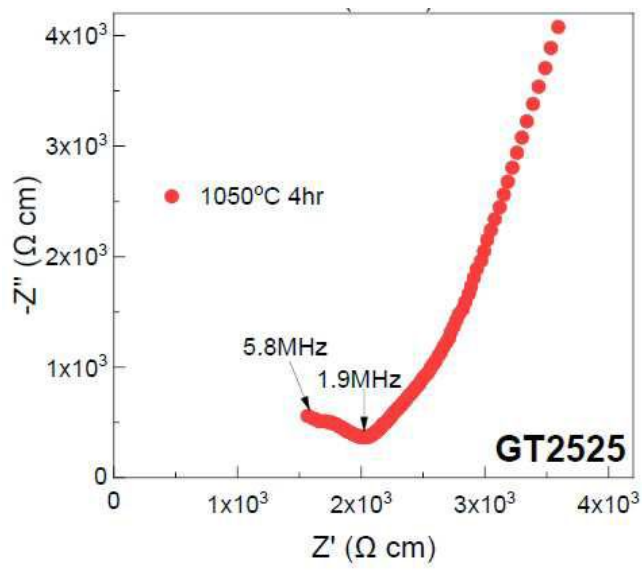
도면2d



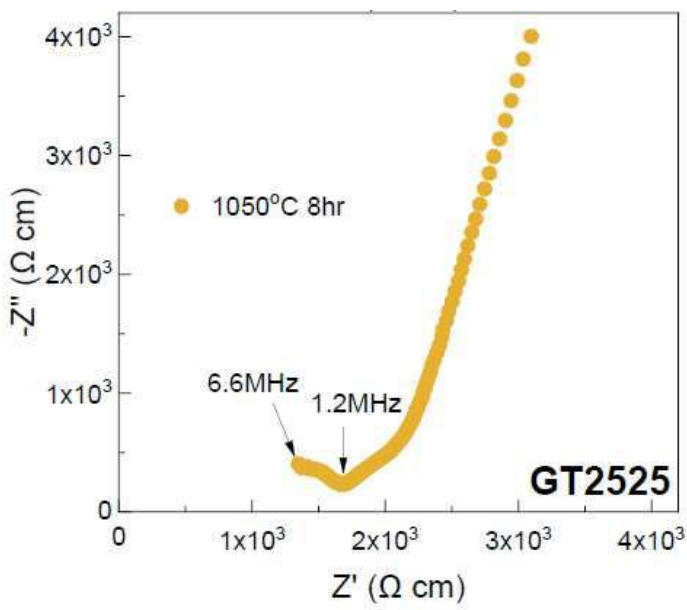
도면3a



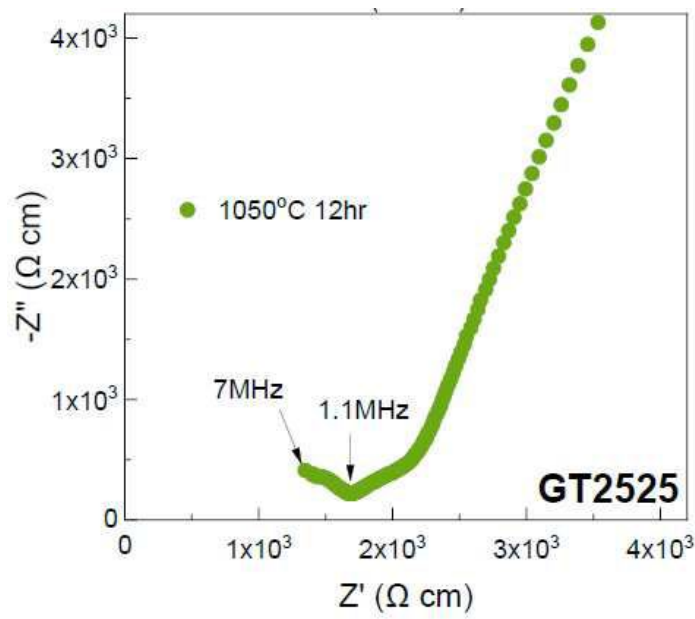
도면3b



도면3c



도면3d



도면4

