



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157235
(43) 공개일자 2023년11월16일

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C03C 3/064 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C03C 3/064 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0019808</p> <p>(22) 출원일자 2023년02월15일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
1020220056753 2022년05월09일 대한민국(KR)
(뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
삼성전기주식회사
경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)</p> <p>(72) 발명자
윤두영
경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)
정명진
경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
팬코리아특허법인</p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

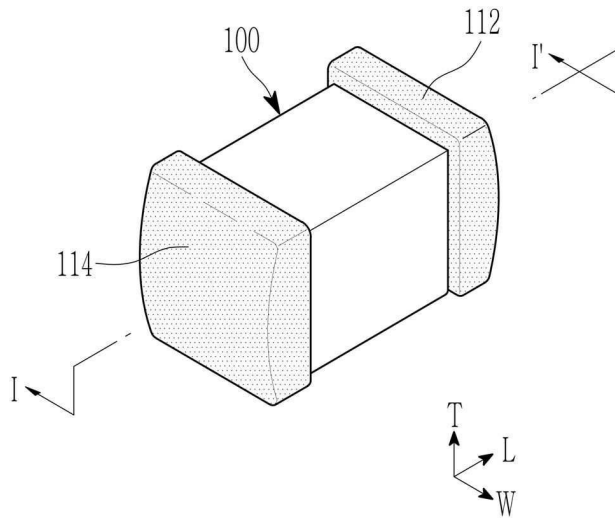
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전도체 및 이를 포함하는 전고체 전지

(57) 요약

본 개시에 따른 전고체 전지용 리튬 이온 전도체는, 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하고, 결정화도가 25.5% 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

(72) 발명자

왕지은

경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)

김종민

경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)

김경록

경기도 수원시 영통구 매영로 150(매탄동)

구본석

경기도 수원시 영통구 매영로 150 (매탄동)

(30) 우선권주장

1020220057961 2022년05월11일 대한민국(KR)

1020220171533 2022년12월09일 대한민국(KR)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하고,

상기 수학식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하인,

전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

[수학식 1]

$$\text{결정화도(\%)} = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

(상기 수학식 1에서, 상기 I_c 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고,

상기 I_a 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다)

청구항 2

제1항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 결정화도가 0 % 내지 12.5 %인, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 3

제1항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하인, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 4

제3항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 기공율이 0 % 내지 0.5 %인, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 5

제1항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 상기 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 상기 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 상기 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 6

제5항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 상기 리튬(Li) 산화물을 50 몰% 내지 70 몰%로 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 7

제1항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인

듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 산화물을 더 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 8

제7항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 P(인) 및 Ge(게르마늄)을 포함하는 추가 산화물을 더 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 9

제7항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 상기 추가 산화물을 5 몰% 이하로 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 10

제9항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 상기 추가 산화물을 1 몰% 이하로 포함하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체.

청구항 11

리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물 분말을 가압하면서 소성하는 단계를 포함하며,

하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하인,

전고체 전지용 리튬 이온 전도체의 제조 방법.

[수학적 식 1]

$$\text{결정화도(\%)} = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

(상기 수학적 식 1에서, 상기 I_c 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고,

상기 I_a 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다)

청구항 12

제11항에서,

상기 소성 온도는 300 °C 내지 550 °C인, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 13

제11항에서,

상기 가압은 1 MPa 내지 200 MPa의 압력을 가하는, 전고체 전지용 리튬 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 14

고체 전해질층 및 상기 고체 전해질층을 사이에 두고 배치되는 양극 및 음극을 포함하며,

상기 고체 전해질층, 양극, 음극, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하는 리튬 이온 전도체를 포함하고,

상기 리튬 이온 전도체는 하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하인,

전고체 전지.

[수학식 1]

$$\text{결정화도(\%)} = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

(상기 수학식 1에서, 상기 I_c 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고,

상기 I_a 는 상기 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다)

청구항 15

제14항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하인, 전고체 전지.

청구항 16

제14항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 상기 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 상기 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 상기 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 상기 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함하는, 전고체 전지.

청구항 17

제14항에서,

상기 리튬 이온 전도체는 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 산화물을 더 포함하는, 전고체 전지.

청구항 18

제14항에서,

상기 전고체 전지는 복수의 상기 고체 전해질층들 및 상기 복수의 고체 전해질층들을 사이에 두고 교대 배치되는 복수의 상기 양극들과 상기 음극들을 포함하는 적층체, 그리고 상기 적층체의 일면 및 상기 일면에 대향하는 타면에 배치되고 상기 양극 및 음극과 각각 연결되는 제1 및 제2 외부전극들을 포함하는, 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 리튬 이온 전도체 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 휴대 전자기기의 소형화 및 장시간 사용이 요구되면서 전지의 고용량화가 요구되고 있으며, 웨어러블 전자기기의 보급화로 전지의 안전성 확보가 요구된다. 따라서, 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지의 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 전고체 전지는 가연성의 유기용매를 사용하지 않아, 안전을 위한 추가 회로를 간략화 할 수 있다. 따라서 단위 부피당 고용량의 안전한 전지를 제조할 수 있는 기술로 기대되고 있다.

[0004] 또한, 산화물 전해질을 이용하는 산화물 전고체 전지는 전해질의 이온전도도가 황화물(10^{-2} S/cm) 대비 낮고(10^{-

⁴ S/cm 내지 10⁻⁶ S/cm), 고온의 소결 처리 공정이 필요하지만, 공기중 산소와 수분과 반응하는 황화물 전해질을 이용하는 황화물 전고체 전지에 비해 안정성이 우월하다.

[0005] 적층형 산화물 전고체 전지는 초소형 전지로, 수동 소자와 마찬가지로 기판에 실장할 수 있으며 이를 위한 리플로우 공정에서 고온에 노출되어도 안정하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 실시예의 일 측면은 이온전도도를 자유롭게 조절 가능하고, 적층형 전고체 전지 제조 과정에서 이온전도도 감소량을 최소화할 수 있고, 이에 따라 적층형 전고체 전지에서 이온전도도의 예측이 가능한 리튬 이온 전도체를 제공한다.

[0007] 실시예의 다른 측면은 상기 리튬 이온 전도체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 실시예의 또 다른 측면은 상기 리튬 이온 전도체를 포함하는 전고체 전지를 제공한다.

[0009] 그러나, 실시예들이 해결하고자 하는 과제는 상술한 과제에 한정되지 않고 실시예들에 포함된 기술적 사상의 범위에서 다양하게 확장될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체는, 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하고, 하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하이다.

[0011] [수학적 식 1]

[0012] $결정화도(\%) = [Ic / (Ic + Ia)] \times 100$

[0013] 수학적 식 1에서, Ic는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고, Ia는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다.

[0014] 리튬 이온 전도체는 결정화도가 0 % 내지 12.5 %일 수 있다.

[0015] 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하일 수 있다.

[0016] 리튬 이온 전도체는 기공율이 0 % 내지 0.5 %일 수 있다.

[0017] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함할 수 있다.

[0018] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 리튬(Li) 산화물을 50 몰% 내지 70 몰%로 포함할 수 있다.

[0019] 리튬 이온 전도체는 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0020] 리튬 이온 전도체는 P(인) 및 Ge(게르마늄)를 포함하는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0021] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 추가 산화물을 5 몰% 이하로 포함할 수 있다.

[0022] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 추가 산화물을 1 몰% 이하로 포함할 수 있다.

[0023] 다른 실시예에 따른 리튬 이온 전도체의 제조 방법은, 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물 분말을 가압하면서 소성하는 단계를 포함하며, 하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하이다.

[0024] [수학적 식 1]

[0025] $결정화도(\%) = [Ic / (Ic + Ia)] \times 100$

[0026] 수학적 식 1에서, Ic는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이

고, Ia는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다.

[0027]

소성 온도는 300 °C 내지 550 °C일 수 있다.

[0028]

가압은 1 MPa 내지 200 MPa의 압력을 가할 수 있다.

[0029]

또 다른 실시예에 따른 전고체 전지는, 고체 전해질층 및 고체 전해질층을 사이에 두고 배치되는 양극 및 음극을 포함하며, 고체 전해질층, 양극, 음극, 및 이들의 조합으로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나는 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하는 리튬 이온 전도체를 포함하고, 리튬 이온 전도체는 하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하이다.

[0030]

[수학적 식 1]

[0031]

$$\text{결정화도(\%)} = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

[0032]

수학적 식 1에서, Ic는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고, Ia는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다.

[0033]

리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하일 수 있다.

[0034]

리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함할 수 있다.

[0035]

리튬 이온 전도체는 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0036]

또 다른 실시예에 따른 전고체 전지는, 복수의 고체 전해질층들 및 복수의 고체 전해질층들 사이에 두고 교대 배치되는 복수의 양극들과 음극들을 포함하는 적층체, 그리고 적층체의 일면 및 일면에 대향하는 타면에 배치되고 양극 및 음극과 각각 연결되는 제1 및 제2 외부전극들을 포함하며, 고체 전해질층, 양극, 음극, 및 이들의 조합으로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나는 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함하는 리튬 이온 전도체를 포함하고, 리튬 이온 전도체는 하기 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하이다.

[0037]

[수학적 식 1]

[0038]

$$\text{결정화도(\%)} = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

[0039]

수학적 식 1에서, Ic는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고, Ia는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다.

[0040]

리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하일 수 있다.

[0041]

리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함할 수 있다.

[0042]

리튬 이온 전도체는 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0043]

실시예에 따른 리튬 이온 전도체에 의하면, 이온전도도를 자유롭게 조절 가능하고, 적층형 전고체 전지 제조 과정에서 이온전도도 감소량을 최소화할 수 있고, 이에 따라 적층형 전고체 전지에서 이온전도도의 예측이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 한 실시예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 도시한 사시도이다.
- 도 2는 도 1에 도시한 실시예에 따른 전고체 전지의 단면도이다.
- 도 3은 도 1에 도시한 실시예에 따른 전고체 전지의 단위 셀 적층 구조를 개략적으로 도시한 분해 사시도이다.
- 도 4는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 비정질 리튬 이온 전도체 켈릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 실시예 1에 따른 리튬 이온 전도체 켈릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 비교예 1에 따른 리튬 이온 전도체 켈릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 7은 비교예 3에 따른 리튬 이온 전도체 켈릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 8은 비교예 4에 따른 리튬 이온 전도체 켈릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 9는 DSC 분석을 통해 Li_2O 가 50 몰%인 켈릿과 프릿의 열적 거동을 파악한 결과이다.
- 도 10은 XRD 분석을 통해 켈릿, 프릿, 및 리튬 이온 전도체의 결정 상태를 분석한 결과이다.
- 도 11은 리튬 이온 전도체의 SEM-EDAX 맵핑 분석을 수행한 결과이다.
- 도 12는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체의 cole-cole plot 결과이다.
- 도 13은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체의 symmetric cell에서의 전압-용량 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 붙였다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 아울러 첨부 도면에서 일부 구성요소는 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었으며, 각 구성요소의 크기는 실제 크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.
- [0046] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0047] 명세서 전체에서, '적층 방향'이라고 하면 구성요소들이 순차적으로 적층되는 방향이고, 시트상의 구성요소들의 넓은 면(주면)에 수직인 '두께 방향'이 될 수도 있으며, 도면에서는 T축 방향에 해당된다. 그리고 '측방'이라고 하면 시트상 구성요소의 가장자리로부터 넓은 면(주면)에 나란하게 연장되는 방향으로, '평면 방향'이 될 수 있으며, 도면에서는 L축 방향에 해당된다.
- [0048] 이하에서는 도면을 참조하여 다양한 실시예와 변형예들을 상세하게 설명한다.
- [0049] 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체는, 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물을 포함한다. 리튬 이온 전도체는 전고체 전지 등의 전지 재료, 예를 들어 고체 전해질, 전극 결합제, 또는 피복제 등으로 사용될 수 있다.
- [0050] 일 예로, 리튬 이온 전도체는 리튬(Li) 산화물(Li_2O), 규소(Si) 산화물(SiO_2), 및 붕소(B) 산화물(B_2O_3)을 포함할 수 있다.
- [0051] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 리튬(Li) 산화물을 45 몰% 내지 80 몰%, 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 20 몰%, 붕소(B) 산화물을 15 몰% 내지 50 몰%로 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬(Li) 산화물을 50 몰% 내지 70 몰%, 규소(Si) 산화물을 5 몰% 내지 15 몰%, 붕소(B) 산화물을 35 몰% 내지 45 몰%로 포함할 수 있다. 리튬(Li) 산화물의 함량이 45 몰% 미만인 경우 리튬 이온전도도가 낮을 수 있고, 80 몰%를 초과하는 경우 유리질 실투(devitrification)가 발생할 수 있다. 규소(Si) 산화물을 5 몰% 미만인 경우 고습 환경에 노출되었을 때 취약해질 수 있고, 20 몰%를 초과하는 경우 이온전도도가 하락하고 실투가 발생할 수 있다. 붕소(B) 산화물을 15 몰% 미만인 경우 이온전도도가 하락하고 실투가 발생할 수 있고, 50 몰%를 초과하는 경우 고습환경에 노출되었을 때 취약해질 수 있다.

- [0052] 선택적으로, 리튬 이온 전도체는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 추가 산화물은 Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 예를 들어 리튬 이온 전도체는 P(인) 및 Ge(게르마늄)을 포함하는 추가 산화물을 더 포함할 수 있다.
- [0053] 리튬 이온 전도체는 리튬 이온 전도체 전체에 대하여 추가 산화물을 5 몰% 이하, 예를 들어 1 몰% 이하로 포함할 수 있다. 추가 산화물의 함량이 5 몰%를 초과하는 경우 유리 제조시 실투가 발생하거나 소결 과정에서 2 차 결정상이 발생하여 이온전도도가 하락할 수 있다.
- [0054] 리튬 이온 전도체는 아래 수학적 식 1에 의해 계산된 결정화도가 25.5 % 이하, 예를 들어 0 % 내지 12.5 %, 또는 0 % 내지 5 %일 수 있다.
- [0055] [수학적 식 1]
- [0056] 결정화도(%) = $[I_c / (I_c + I_a)] \times 100$
- [0057] 수학적 식 1에서, I_c 는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 결정질 피크의 산란 강도 적분값의 합이고, I_a 는 리튬 이온 전도체의 X-선 회절 분석 스펙트럼에서 비정질 할로(halo)의 산란 강도의 적분값의 합이다.
- [0058] 일 예로, 리튬 이온 전도체의 결정화도는 X-선 회절 분광법에 의해 획득한 그래프를 기초하여 계산할 수 있다. X-선 회절 분석 스펙트럼에서 입사하는 X-선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 간격 d 사이에는 $2d \cdot \sin \theta = n \lambda$ 인 관계가 성립하는데, 이 관계식을 브래그(Bragg)식이라 부른다. 이에 따라, 입사각이 정해지면 격자 간격 d 를 구할 수 있다. 그러나, 비정질 재료에서는 규칙적인 원자 배열 구조가 아닌 무작위적인 배열이 나타나기 때문에, 복수의 X-선 회절이 특정 파장에서 나타나지 않고, 회절각 15° 내지 35° 인 영역에서 넓은 할로(halo) 패턴이 나타나게 된다. 만약, 회절각 10° 내지 60° 인 범위에서 특정 각도에서 나타나는 피크(peak)가 없고, diffuse halo 패턴이 나타난다면 결정화도가 0 %인 비정질 재료로 판단할 수 있다. 다만, X-선이 노출되는 리튬 이온 전도체의 면은 유기물 외 오염 물질이 포함되어 있으면 안된다. 회절 패턴에 영향을 주는 요소들이 없는 조건에서 측정된 결과에 한해서 신뢰도가 높다. 만약, 리튬 이온 전도체에 결정이 존재한다면 측정 회절각 범위에서 1 개 이상의 결정질 피크가 존재하게 된다. 이때, 결정화도가 높으면 할로 영역이 줄어들게 되고, 결정화도가 100 %인 재료에서는 할로 영역이 존재하지 않는다. 결정질과 비정질이 혼재되어 있는 경우 강도(Intensity) 및 회절각 범위로 이루어진 그래프의 결정질 피크의 영역과 할로 영역의 면적을 상대적으로 계산하여 결정화도를 계산할 수 있다.
- [0059] 리튬 이온 전도체의 결정화도는 리튬(Li) 산화물의 함량을 변경함으로써 조절할 수 있고, 예를 들어 리튬(Li) 산화물의 함량이 많아지면 전반적으로 결정화 온도가 점점 내려가서 결정화도가 높아질 수 있다. 이와 같이, 리튬 이온 전도체의 결정화도를 조절함으로써 이온전도도를 자유롭게 조절 가능하다.
- [0060] 리튬 이온 전도체의 결정화도가 25.5 %를 초과하는 경우, 이온전도도가 하락할 수 있고, 예를 들어 결정화도가 50.0 %를 초과하는 경우 이온전도성을 잃고 부도체와 같은 특성이 나타날 수 있다.
- [0061] 또한, 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하, 예를 들어 0 % 내지 0.5 %일 수 있다.
- [0062] 리튬 이온 전도체의 기공율은 주사전자현미경(SEM) 사진을 통해 측정할 수 있다. 일 예로, 리튬 이온 전도체의 표면을 매우 매끄럽게 식각한 샘플을 준비하고, 주사전자현미경 사진을 촬영한다. 리튬 이온 전도체의 표면 식각 방법은 정밀한 사포를 사용하는 것도 가능하나 샘플이 손상되어 정보를 왜곡할 가능성이 있으므로, 플라즈마 에칭(Plasma etching), 또는 반응성 이온 에칭(Reactive ion etching) 등과 같은 초정밀 식각 장비를 이용할 수 있다. 주사전자현미경은 리튬 이온 전도체의 기공이 보이도록 30 K 배율 또는 50 K 배율로 측정하고, 기공율은 예를 들어 가로 40 μm × 세로 30 μm 크기의 이미지에서 측정할 수 있다.
- [0063] 이때, 리튬 이온 전도체에 기공이 존재하면 주사전자현미경 사진에서 어렵게 표현되어 구분이 가능하다. 전자선 마이크로애널라이저(EPMA) 등의 이미지 프로그램을 사용하여 밝고 어두운 영역의 비율 값을 계산할 수 있으며, 전자선 마이크로애널라이저(EPMA)로는 EDS(에너지 분산형 분광기), 또는 WDS(파장 분산형 분광기) 등을 사용할 수 있다. 이때 콘트라스트의 어두운 영역은 공극으로 가정하고 콘트라스트의 밝은 영역은 리튬 이온 전도체질 영역으로 판단한다. 일 예로, 리튬 이온 전도체의 기공율은 주사전자현미경 이미지를 EDS 등을 이용하여 이진화

하고, 측정 시야 전체의 면적에 대한 콘트라스트가 다른 부분의 면적 비율로 산출할 수 있다. 또한, 그 측정은 적어도 3 개, 5 개, 또는 10 개의 다른 지점 또는 단면에서 실시하고 그 산술 평균값을 산출할 수 있다.

- [0064] 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 % 이하임에 따라, 리튬 이온 전도체의 치밀도가 증가하여, 적층형 전고체 전지 제조 과정에서 이온전도도 감소량을 최소화할 수 있고, 이에 따라 적층형 전고체 전지에서 이온전도도의 예측이 가능하다.
- [0065] 리튬 이온 전도체는 기공율이 1 %를 초과하는 경우 이온전도도가 하락하거나 외부 환경에 취약해질 수 있다. 기공율이 커질수록 이온전도도 하락폭이 커지고 외부환경에 더욱더 민감해질 수 있다.
- [0066] 다른 실시예에 따른 리튬 이온 전도체의 제조 방법은, 리튬(Li), 규소(Si) 및 붕소(B)를 포함하는 산화물 분말을 가압하면서 소성하는 단계를 포함한다.
- [0067] 먼저, 원료로서 여러 종류의 비정질계 재료를 혼합한다.
- [0068] 비정질계 재료로서는 그물눈 형성 산화물(Network former: NWF)과, 수식 산화물(Network modifier)과, 필요에 따라 중간 산화물(Intermediate)이 사용될 수 있다.
- [0069] 그물눈 형성 산화물은 그 자체로 유리화할 수 있는 것이다. 수식 산화물은 그 자체로는 비정질화할 수 없지만, 상기 그물눈 형성 산화물이 형성하는 네트워크 구조 내에서는 비정질화가 가능한 것, 즉 그물눈을 수식 가능한 것이다.
- [0070] 그물눈 형성 산화물로는 SiO₂ 및 B₂O₃이 사용될 수 있다. 수식 산화물로는 Li₂O가 사용될 수 있다.
- [0071] 중간 산화물은 그물눈 형성 산화물 및 수식 산화물의 중간적인 성질을 갖는 원료이며, 예를 들어, 유리의 열 특성 가운데 열팽창 계수를 저하시키는 등의 효과를 갖는다.
- [0072] 중간 산화물로서는 예를 들어, Na(나트륨), Mg(마그네슘), Al(알루미늄), P(인), K(칼륨), Ca(칼슘), Ti(티타늄), V(바나듐), Cr(크롬), Mn(망간), Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cu(구리), Zn(아연), Ga(갈륨), Ge(게르마늄), Se(셀레늄), Rb(루비듐), S(황), Y(이트륨), Zr(지르코늄), Nb(니오븀), Mo(몰리브덴), Ag(은), In(인듐), Sn(주석), Sb(안티몬), Cs(세슘), Ba(바나듐), Hf(하프늄), Ta(탄탈륨), W(텅스텐), Pb(납), Bi(비스무트), Au(금), La(란탄), Nd(네오디뮴), Eu(유로퓸), 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물이 사용될 수 있다.
- [0073] Li₂O, SiO₂ 및 B₂O₃의 총량에 대한 Li₂O의 배합량은 45 몰% 내지 80 몰%, 또는 50 몰% 내지 70 몰%일 수 있다. Li₂O, SiO₂ 및 B₂O₃의 총량에 대한 SiO₂의 배합량은 5 몰% 내지 20 몰%일 수 있다. Li₂O, SiO₂ 및 B₂O₃의 총량에 대한 B₂O₃의 배합량은 15 몰% 내지 50 몰%일 수 있다.
- [0074] 비정질계 재료로서 중간 산화물을 사용하는 경우에는, 그물눈 형성 산화물, 수식 산화물 및 중간 산화물의 총량에 대한 중간 산화물의 배합량은 5 몰% 이하일 수 있다.
- [0075] 원료를 유리화함으로써, 리튬 이온 전도체의 전구체(유리)를 제조한다. 원료를 유리화하는 방법으로는, 예를 들어, 원료를 용융액까지 용융하고, 방냉하는 방법, 용융액을 금속판 등으로 프레스하는 방법, 수은 중에 투하하는 방법, 스트립 로, 스플래트(splat) 급냉, 롤법(싱글, 트윈) 이외에, 메커니컬 밀링법, 줄·겔법, 증착법, 스퍼터링법, 레이저 어블레이션법, PLD(펄스 레이저 디포지션)법, 또는 플라즈마법 등을 들 수 있다.
- [0076] 리튬 이온 전도체의 전구체를 가압하면서 소성하여 리튬 이온 전도체를 제조할 수 있다. 이때, 소성 온도는 300 °C 내지 550 °C, 예를 들어 400 °C 내지 500 °C일 수 있고, 가압은 1 MPa 내지 200 MPa, 예를 들어 1 MPa 내지 50 MP의 압력을 가하여 이루어질 수 있다.
- [0077] 리튬 이온 전도체의 전구체를 가압하면서 소성하여 제조된 리튬 이온 전도체는 결정화도가 25.5 % 이하이면서, 기공율이 1 % 이하일 수 있다.
- [0078] 선택적으로, 제조된 리튬 이온 전도체를 분체화할 수 있다. 분체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 메카노케미컬법 등을 들 수 있다.
- [0079] 다른 실시예에 따른 전고체 전지는, 고체 전해질층 및 고체 전해질층을 사이에 두고 배치되는 양극 및 음극을 포함하며, 고체 전해질층, 양극, 음극, 및 이들의 조합으로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나는 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체를 포함한다.

- [0080] 도 1은 다른 실시예에 따른 전고체 전지를 개략적으로 도시한 사시도이고, 도 2는 도 1에 도시한 실시예에 따른 전고체 전지의 단면도이고, 도 3은 도 1에 도시한 실시예에 따른 전고체 전지의 단위 셀 적층 구조를 개략적으로 도시한 분해 사시도이다. 이하, 도 1 내지 도 3을 참조하여 전고체 전지를 상세하게 설명한다.
- [0081] 전고체 전지(100)는 일 예로, 대략적인 육면체 형상일 수 있다.
- [0082] 본 실시예에서는 설명의 편의를 위해, 전고체 전지(100)에서 두께 방향(T축 방향)으로 서로 대향하는 양면을 제 1 면 및 제2 면으로, 제1 면 및 제2 면과 연결되고 길이 방향(L 방향)으로 서로 대향하는 양면을 제3 면 및 제4 면으로 정의하기로 한다. 일 예로, 전고체 전지(100)의 서로 대향하는 제1 측면과 제2 측면은 제3 면 및 제4 면 일 수 있다.
- [0083] 본 실시예에 따른 전고체 전지(100)는 전극층(120, 140)과 이 전극층(120, 140)에 적층 방향으로 인접하여 배치된 고체 전해질층(130)을 포함한다. 전극층(120, 140)은 양극층(120)과 음극층(140)을 포함하고, 기본적으로 집전체(123, 143)와 이 집전체(123, 143)의 적어도 일면에 도포된 활물질층(121, 122, 141, 142)을 포함할 수 있다.
- [0084] 양극층(120)은 양극 집전체(123)의 적어도 일면에 양극 활물질층(121, 122)이 도포되어 이루어지고, 음극층(140)은 음극 집전체(143)의 적어도 일면에 음극 활물질층(141, 142)이 도포되어 이루어질 수 있다. 예를 들어, 적층 방향을 기준으로 최상단에 위치한 전극층은 양극 집전체(123)의 일면에 양극 활물질층(122)이 도포되어 형성되고, 최하단에 위치한 전극층은 음극 집전체(143)의 일면에 음극 활물질층(141)이 도포되어 형성될 수 있다. 그리고 최상단과 최하단 사이에 위치한 전극층들은 양극 집전체(123)의 양면에 양극 활물질층(121, 122)이 도포되어 형성되거나, 음극 집전체(143)의 양면에 음극 활물질층(141, 142)이 도포되어 형성될 수 있다.
- [0085] 양극 활물질층(121, 122)은 양극 활물질과, 선택적으로 고체 전해질을 포함할 수 있다. 또한, 양극 활물질층(121, 122)은 선택적으로 결합제, 또는 도전제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0086] 일 예로, 양극 활물질은 전고체 전지(100)의 충분한 용량을 확보할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 양극 활물질은 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 리튬망간산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0087] 예를 들어, 양극 활물질은 다음 화학식으로 표시되는 화합물일 수 있다: $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{M}_b\text{D}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (식 중, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{D}_a$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_{2-a}\text{X}_a$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_{2-a}\text{X}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{M}_c\text{D}_a$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_{2-a}\text{X}_a$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_{2-a}\text{X}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMn}_2\text{GbO}_4$ (식 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiRO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (식 중, $0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 , 화학식에서 A는 Ni, Co, 또는 Mn; M은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 또는 희토류원소(rare-earth element); D는 O, F, S, 또는 P; E는 Co 또는 Mn; X는 F, S, 또는 P; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 또는 V; Q는 Ti, Mo 또는 Mn; R은 Cr, V, Fe, Sc, 또는 Y; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, 또는 Cu이다.
- [0088] 양극 활물질은 또한, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ (식 중, $x = 1$ 또는 2), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ (식 중, $0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 , TiS_2 , FeS_2 , TiS_3 , 또는 FeS_3 일 수 있다.
- [0089] 고체 전해질은 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체를 포함할 수 있다. 고체 전해질의 함량은 양극 활물질의 전체 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 중량부 이상이며, 1 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상일 수 있고, 80 중량부 이하, 60 중량부 이하, 또는 50 중량부 이하일 수 있다.
- [0090] 도전제로는 전고체 전지(100)에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않

는다. 예를 들어, 도전제로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [0091] 도전제의 함량은 양극 활물질의 전체 100 중량부를 기준으로 하여 1 중량부 내지 10 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 5 중량부일 수 있다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극이 우수한 전도도 특성을 가질 수 있다.
- [0092] 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합력을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 바인더는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무 또는 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0093] 바인더의 함량은 양극 활물질 전체 100 중량부를 기준으로 하여 1 중량부 내지 50 중량부, 예를 들어 2 중량부 내지 5 중량부일 수 있다. 바인더의 함량이 상기 범위를 만족할 때 활물질층이 높은 결합력을 가질 수 있다.
- [0094] 양극 집전체(123)로는 망상 또는 메시 모양 등의 다공체를 사용할 수 있으며, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄 등의 다공성 금속판을 사용할 수 있다. 또한, 양극 집전체(123)는 산화를 방지하기 위하여 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수도 있다.
- [0095] 음극 활물질층(141, 142)은 음극 활물질과, 선택적으로 고체 전해질을 포함할 수 있다. 또한, 음극 활물질층(141, 142)은 선택적으로 결합제, 또는 도전제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0096] 음극 활물질은 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용할 수 있으며, 리튬 금속 및/또는 리튬 금속 합금을 포함할 수 있다.
- [0097] 리튬 금속 합금은 리튬과, 리튬과 합금 가능한 금속/준금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13 족 내지 16 족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 포함하지 않는다), Sn-Y 합금(Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 리튬티타늄옥사이드(Li₄Ti₅O₁₂) 등의 전이금속 산화물, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 포함하지 않는다) 또는 M_xO_x(0<x≤2) 등일 수 있다.
- [0098] 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0099] 또한, 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 마나덤 산화물, 리튬 마나덤 산화물, SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질은 원소 주기율표의 13 족 내지 16 족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0100] 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있다. 또한, 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 풀러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유 등일 수 있다.
- [0101] 실리콘은 Si, SiO_x(0<x<2, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO₂, 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물을 사용할 수 있다. 실리콘 함유 금속 합금은 예를 들어 실리콘과, Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, in, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0102] 고체 전해질은 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체를 포함할 수 있다. 고체 전해질의 함량은 음극 활물질의 전체 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 중량부 이상이며, 1 중량부 이상, 또는 10 중량부 이상일 수 있고, 80 중량부 이하, 60 중량부 이하, 또는 50 중량부 이하일 수 있다.
- [0103] 음극 활물질층도 양극 활물질층에서 설명한 바와 같은, 도전제 및 바인더를 선택적으로 포함할 수 있다.

- [0104] 음극 집전체(143)로는 망상 또는 메시 모양 등의 다공체를 사용할 수 있으며, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄 등의 다공성 금속판을 사용할 수 있다. 또한, 음극 집전체(143)은 산화를 방지하기 위하여 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수도 있다.
- [0105] 고체 전해질층(130)은 양극층(120)과 음극층(140)의 사이에 개재되어 적층될 수 있다. 따라서 고체 전해질층(130)은 양극층(120)의 양극 활물질층(121, 122)과 음극층(140)의 음극 활물질층(141, 142) 사이에 적층 방향으로 인접하여 배치될 수 있다. 따라서 전고체 전지(100) 내에서 복수의 양극층(120)과 음극층(140)이 교번하여 배치되고, 그 사이 사이에 복수의 고체 전해질층(130)이 개재되어 적층될 수 있다. 전고체 전지(100)는 복수의 양극층(120)과 음극층(140)을 교번하여 적층하고, 그 사이 사이에 복수의 고체 전해질층(130)이 개재시켜 셀 적층체를 제조한 후, 이를 일괄 소성하여 제조한 적층형 전고체 전지(100)일 수 있다.
- [0106] 고체 전해질층(130)은 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 일 예로, 고체 전해질층(130)은 한 실시예에 따른 리튬 이온 전도체를 포함할 수 있다.
- [0107] 산화물계 고체 전해질은 가넷계(Garnet-type), 나시콘계(Nasicon-type), 리시콘계(LISICON-type), 페로브스카이트계(perovskite-type), 리폰계(LiPON-type), 또는 비정질계(유리, Glass) 전해질 등일 수 있다.
- [0108] 가넷계 고체 전해질은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 등의 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Zr}_z\text{O}_{12}$ 로 표시되는 리튬-란타넘-지르코늄-산화물(lithium lanthanum zirconium oxide, LLZO)을 의미할 수 있으며, 나시콘계 고체 전해질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAMP)($0 < x < 2$, M은 Zr, Ti, 또는 Ge)형 화합물에 Ti가 도입된 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$)의 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP), 과량의 리튬이 도입된 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 등의 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$)로 표시되는 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP) 및/또는 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 리튬-지르코늄-인산염(LZP)을 의미할 수 있다.
- [0109] 또한, 리시콘계 고체 전해질은 $x\text{Li}_3\text{AO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{BO}_4$ (A는 P, As, 또는 V 등, B는 Si, Ge, 또는 Ti 등)로 표시될 수 있으며, $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{O}_{12}$ (LGPO), $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{10.42}\text{Si}(\text{Ge})_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{Cl}_{0.08011.92}$ 등을 포함하는 고용체 산화물, 또는 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ (M은 Si, Ge이고, M'는 P, Al, Zn, 또는 Ga)로 표시되는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$, 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 등을 포함하는 고용체 황화물을 의미할 수 있다.
- [0110] 페로브스카이트계 고체 전해질은 $\text{Li}_{1/8}\text{La}_{5/8}\text{TiO}_3$ 등의 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$)으로 표시되는 리튬-란타넘-티타늄-산화물(lithium lanthanum titanate, LLTO)을 의미할 수 있으며, 리폰계 고체 전해질은 $\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 등의 리튬-포스포러스-옥시나이트라이드(lithium phosphorous oxynitride)와 같은 질화물을 의미할 수 있다.
- [0111] 비정질계 전해질은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$, 또는 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3$ 등을 들 수 있다.
- [0112] 황화물계 고체 전해질은 전해질 성분 중 황 원자를 포함하는 것으로서 특별히 구체적인 성분으로 한정되는 것은 아니며, 결정성 고체 전해질, 비결정성 고체 전해질(유리질 고체 전해질), 또는 유리 세라믹 고체 전해질 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0113] 예를 들어, 황화물계 고체 전해질은 황과 인을 포함하는 LPS형 황화물(예를 들어, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$), $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (x는 0.1 내지 2, 또는 x는 3/4, 또는 2/3일 수 있음), $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ (M은 Ge, Si, Sn, 또는 Al이고, X는 S, 또는 Se), $\text{Li}_{3.833}\text{Sn}_{0.833}\text{As}_{0.166}\text{S}_4$, Li_4SnS_4 , $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_2\text{S}$, $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ (x는 70 내지 80), $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{N}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$, $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 와 같은 Thio-LISICON계 화합물 등일 수 있다.
- [0114] 고체 전해질의 이온전도도는 1×10^{-6} S/cm 이상일 수 있다. 이온전도도는 25 °C의 온도에서 측정된 값일 수 있다. 이온전도도는 1×10^{-6} S/cm 이상, 2×10^{-6} S/cm 이상, 3×10^{-6} S/cm 이상, 4×10^{-6} S/cm 이상, 5×10^{-6} S/cm 이상, 또는 1×10^{-3} S/cm 이상일 수 있으며, 상한은 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 이온전도도를 만족하는 고체 전해질을 사용하는 경우 전고체 전지(100)는 높은 출력을 나타낼 수 있다.
- [0115] 양극층(120)과 음극층(140)의 가장자리를 따라서는 마진 절연층(150)이 배치될 수 있다. 마진 절연층(150)은 고체 전해질층(130) 상에 위치하며, 양극 활물질층(121, 122) 또는 음극 활물질층(141, 142)의 가장자리에 측방으

로 인접하여 형성될 수 있다. 따라서 마진 절연층(150)은 양극층(120)과 음극층(140)에서 각각 동일한 층에 위치할 수 있다.

[0116] 마진 절연층(150)은 1.0×10^{-10} S/cm 이하, 또는 1.0×10^{-6} S/cm 이하의 이온전도도를 가지는 절연 재료를 포함할 수 있고, 예를 들어 상기한 고체 전해질 재료 또는 수지와 같은 절연 재료를 포함할 수 있다.

[0117] 예를 들어, 절연 재료는 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르, 폴리우레탄, 또는 폴리이미드일 수 있다.

[0118] 또한, 마진 절연층(150)은 고체 전해질층(130)에 사용되는 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 무기계 고체 전해질을 포함할 수도 있다. 다만, 마진 절연층(150)이 포함하는 재료는 이에 한정되지 않으며, 다양한 재료를 포함할 수 있다.

[0119] 양극층(120), 고체 전해질층(130), 음극층(140), 및 마진 절연층(150)이 상기한 바와 같이 적층되어 전고체 전지(100)의 셀 적층체를 구성할 수 있다. 전고체 전지(100)의 셀 적층체의 상단과 하단에는 절연 재료로 보호층이 형성될 수 있다.

[0120] 또한 전고체 전지(100)의 셀 적층체의 양 측면으로는 양극 집전체(123)의 단자와 음극 집전체(143)의 단자가 노출되며, 이렇게 노출된 단자들에 외부 전극(112, 114)이 접속되어 결합될 수 있다. 즉, 외부 전극(112, 114)은 양극 집전체(123)의 단자에 접속되어 양극을 띠고, 음극 집전체(143)의 단자에 접속되어 음극을 띠도록 구성될 수 있다. 양극 집전체(123)의 단자와 음극 집전체(143)의 단자가 서로 반대 방향을 향하도록 구성되면 외부 전극(112, 114)도 양 쪽에 각각 위치할 수 있다.

[0121] 외부 전극(112, 114)은 도전성 금속 및 글라스를 포함할 수 있다.

[0122] 도전성 금속은 예를 들어 구리(Cu), 니켈(Ni), 주석(Sn), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 납(Pb), 또는 이들의 합금을 포함하는 도전성 금속일 수 있다.

[0123] 외부 전극(112, 114)에 포함되는 글라스 성분은 산화물들이 혼합된 조성일 수 있다. 글라스 성분은, 예를 들어 규소 산화물, 붕소 산화물, 알루미늄 산화물, 전이금속 산화물, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 여기서, 전이금속은 아연(Zn), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 바나듐(V), 망간(Mn), 철(Fe), 또는 니켈(Ni)에서 선택되고, 알칼리 금속은 리튬(Li), 나트륨(Na), 또는 칼륨(K)에서 선택되고, 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 바륨(Ba)에서 선택될 수 있다.

[0124] 외부 전극(112, 114)의 형성 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 도전성 금속 및 글라스를 포함하는 도전성 페이스트에 셀 적층체를 딥핑하여 형성하거나, 도전성 페이스트를 셀 적층체의 표면에 스크린 인쇄법 또는 그라비아 인쇄법 등으로 인쇄하여 형성할 수 있다. 또한, 도전성 페이스트를 셀 적층체의 표면에 도포하거나 또는 도전성 페이스트를 건조시킨 건조막을 셀 적층체에 전사하여 형성하는 등 다양한 방법을 사용할 수 있다.

[0125] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 발명의 범위가 제한되어서는 아니된다.

[0126] **[제조예]**

[0127] **(제조예 1: 리튬 이온 전도체 컬릿의 제조)**

[0128] 리튬산화물(Li₂O), 보론산화물(B₂O₃), 및 실리카(SiO₂)를 원료로 사용하여 리튬보로실레카이트 유리를 제조한다. 필요에 따라, 추가 산화물로 인산화물(P₂O₅), 게르마늄산화물(GeO₂) 등을 합쳐 약 5 몰%로 포함시킨다.

[0129] 원료를 균질하게 섞고 플라티늄 크루시블(Crucible)에 넣어 900 °C 내지 1100 °C에서 녹인다. 결정화 발생 온도 이하의 환경에서 녹은 유리 액체를 급속 쿨링하여 무색 투명한 컬릿(cullet)을 획득한다. 컬릿을 조분쇄, 미분쇄 공정을 거쳐 미분화하여 프릿을 획득한다. 프릿의 평균 입경은 1.0 μm 내지 10 μm이며, 필요에 따라서 입도 범위를 다르게 조절한다.

[0130] 제조된 Li₂O-B₂O₃-SiO₂ 비정질 리튬 이온 전도체 컬릿의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 4에 나타낸다.

[0131] **(제조예 2: 리튬 이온 전도체 펠릿의 제조)**

[0132] 제조된 유리 프리트의 평가를 위해 원형 형태의 펠렛으로 가공한다. 이때 소성은 기공을 감소를 위해 가압 소성 장비를 사용한다. 압력은 1 MPa 내지 200 MPa의 범위에서 기공율을 1 % 이하로 만들 수 있는 조건이면 어떤 조건에서도 충분하다. 온도 범위는 열분석(Tg-DTA 또는 DSC)을 통해 유리 조성에 따라 적합한 영역을 설정할 수 있다. 결정화도가 25.5 % 이하인 리튬 이온 전도체를 제조하기 위하여, 결정화 온도 이하에서 소성한다. 결정화 온도는 유리의 성분비에 의해 좌우되며, Li₂O와 B₂O₃의 함량이 증가함에 따라 감소하며, SiO₂의 함량비가 증가할수록 증가하는 경향이 있다. 다만, 추가 산화물의 종류에 따라서 결정화 온도는 다양하게 변할 수 있다. 아래 표 1 및 표 2에서와 같이 가압 조건 및 소성 조건을 조절하여 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이온 전도체를 제조한다.

[0133] 제조된 실시예 1, 비교예 1, 비교예 3, 및 비교예 4에 따른 리튬 이온 전도체 펠렛의 이온밀링 단면 주사전자현미경(SEM) 사진을 각각 도 5 내지 도 8에 나타낸다.

[0134] **[실험예]**

[0135] **(실험예 1: 리튬 이온 전도체의 합성 평가)**

[0136] 도 9는 DSC 분석을 통해 Li₂O가 50 몰%인 컬릿과 프리트의 열적 거동을 파악한 결과이다. 도 9를 참조하면, 리튬 이온 전도체의 치밀화는 Tg와 Tx 사이의 제한된 조건에서 이루어짐을 확인할 수 있다.

[0137] 도 10은 XRD 분석을 통해 컬릿, 프리트, 및 리튬 이온 전도체의 결정 상태를 분석한 결과이다. 도 10을 참조하면, 비정질인 컬릿 및 프리트과 달리 리튬 이온 전도체는 결정화도 25.5 % 이하 수준의 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0138] 도 11은 리튬 이온 전도체의 SEM-EDAX 맵핑 분석을 수행한 결과이다. 도 11을 참조하면, 제조된 리튬 이온 전도체에서는 시드(seed)가 Si를 포함하는 결정 등으로 성장했음을 XRD 결과와 매칭하여 증명될 수 있다.

[0139] **(실험예 2: 리튬 이온 전도체의 전기화학적 특성 평가)**

[0140] 리튬 이온 전도체의 리튬 이온 전도 성능을 평가하기 위해 전기화학분석을 수행한다.

[0141] 도 12는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체의 cole-cole plot 결과이다. 도 12를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체는 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체에 비하여 우수한 이온전도도를 가짐을 알 수 있다. 또한, 결정화가 이루어진 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체의 저항은 2 배 증가함을 알 수 있다.

[0142] 도 13은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체의 symmetric cell에서의 전압-용량 그래프이다. 도 13을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체는 10 μA·cm⁻²에서 1 mAh·cm⁻²(200 h 이상)까지 반응하여도 과전압이 30 mV로 나타나 액상 전해질의 근접하는 전기화학적 특성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 반면, 비교예 1에서 제조된 리튬 이온 전도체는 결정화가 일어나 전반적으로 성능이 떨어짐을 알 수 있다.

[0143] **(실험예 3: 리튬 이온 전도체의 특성 분석)**

[0144] 고온, 고압 소성을 통해 제조된 투명도가 높은 리튬 이온 전도체 펠렛 양면에 플라티늄 또는 골드 원소를 100 nm 이상 코팅하여 전극면을 형성한다. 이때, 양면이 전기적으로 이어져서는 안된다. 전기화학적 임피던스 분석 장비를 통해 1 MHz 내지 0.01 Hz의 주파수 범위에서 cole-cole plot을 획득하여 리튬 이온 전도체의 면적, 두께를 고려한 이온전도도를 얻고, 그 결과도 표 1 및 표 2에 정리한다.

표 1

[0145]

	조성	가압소성	소성온도(℃)	결정상태	결정화도(%)	기공율(%)	이온전도도(S/cm)
실시예 1	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	실시	415	비정질	0	0	2.33E-07
실시예 2	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	실시	430	비정질+결정	25.13	0	1.34E-07
실시예 3	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂	실시	475	비정질+결정	14.27	0.1	1.67E-07
비교예 1	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	실시	450	결정	100	0.97	1.59E-08

표 2

[0146]

	조성	가압 소성	소성 온도(℃)	결정 상태	결정화도 (%)	기공율(%)	이온전도도(S/cm)
비교예 2	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	미 실시	450	비정질	0	31.24	1.72E-09
비교예 3	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	미 실시	460	비정질+결정	27.23	3.26	2.63E-08
비교예 4	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂	미 실시	475	비정질+결정	29.61	2.85	1.09E-08
비교예 5	Li ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ -P ₂ O ₅ -GeO ₂	미 실시	500	결정	100	4.68	1.42E-08

[0147]

표 1 및 표 2를 참조하면, 리튬 이온 전도체의 결정화도가 25.5 % 이하임에 따라, 1.0×10^{-7} S/cm 이상의 이온전도도를 나타냄을 알 수 있다.

[0148]

이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

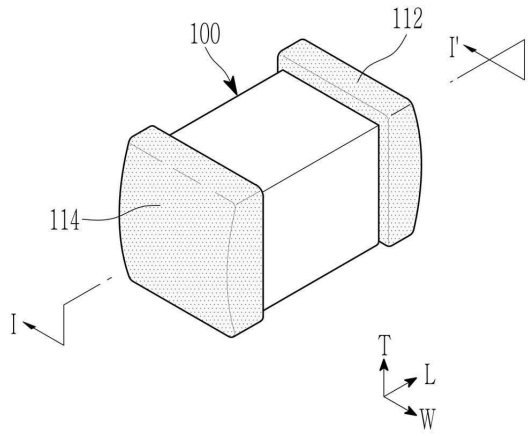
부호의 설명

[0149]

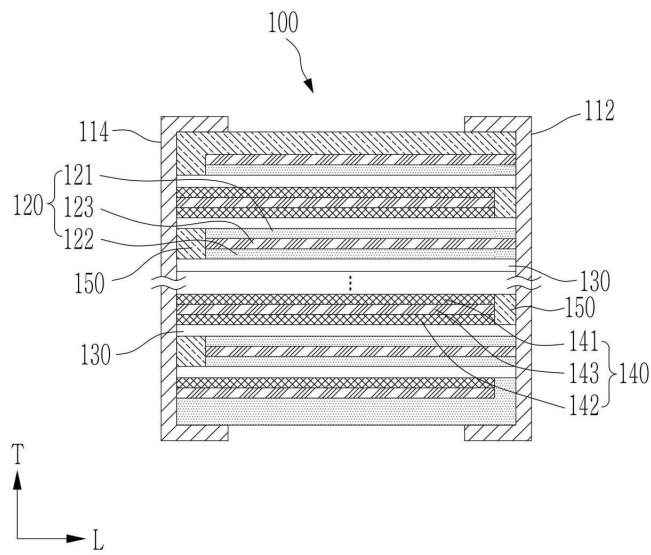
- 100: 전고체 전지
- 112, 114: 외부 전극
- 120: 양극층
- 121, 122: 양극 활물질층
- 123: 양극 집전체
- 130: 고체 전해질층
- 140: 음극층
- 141, 142: 음극 활물질층
- 143: 음극 집전체
- 150: 마진 절연층

도면

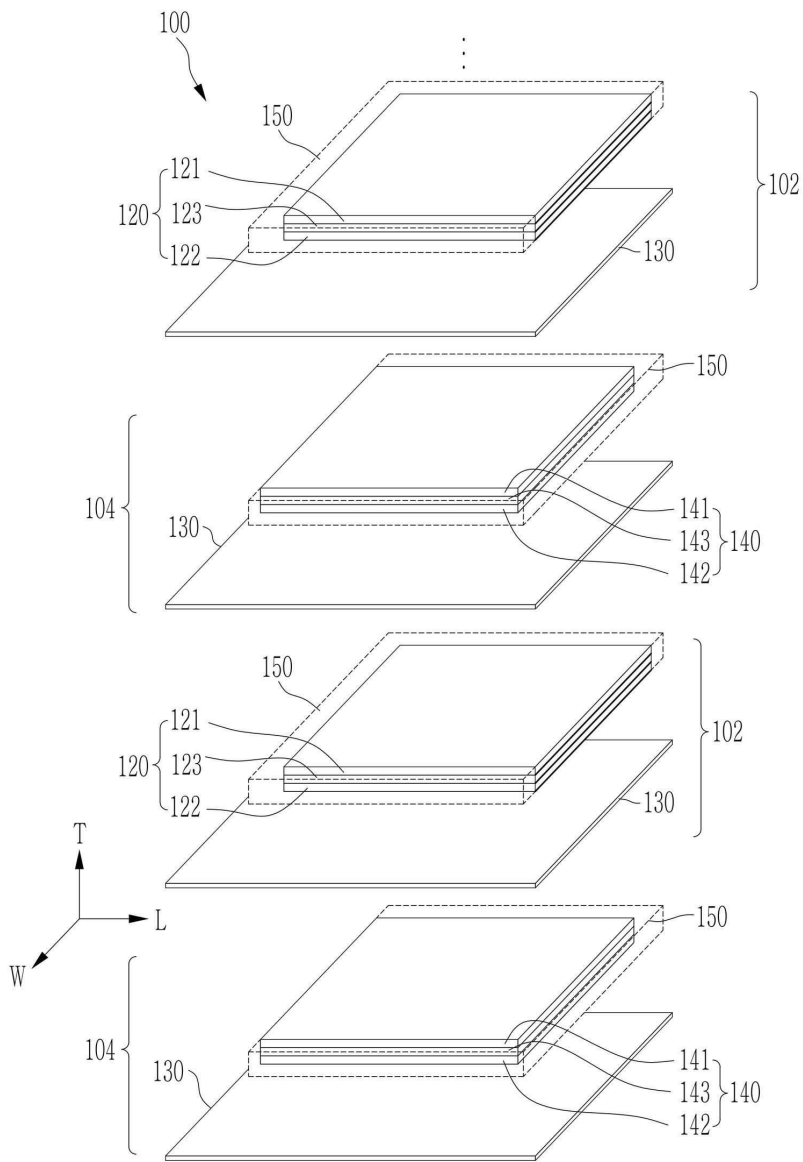
도면1



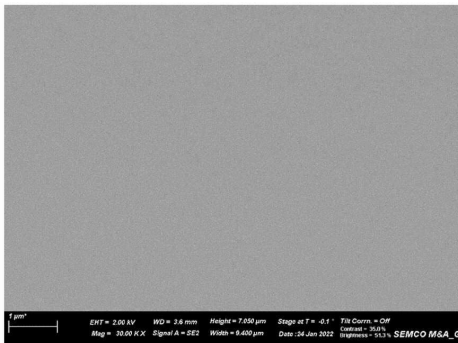
도면2



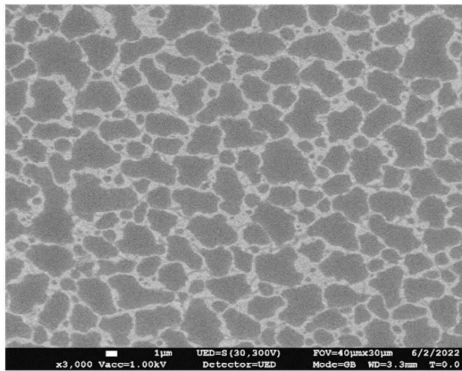
도면3



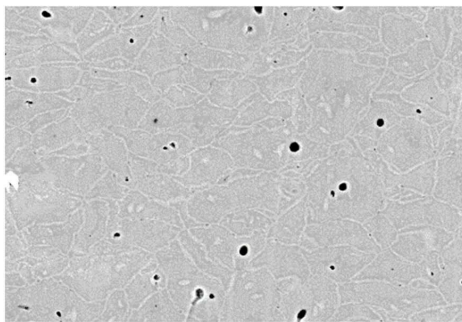
도면4



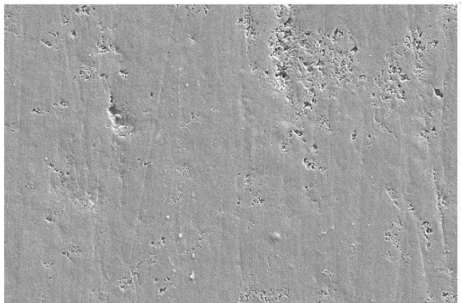
도면5



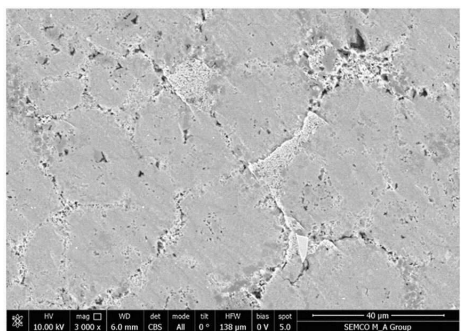
도면6



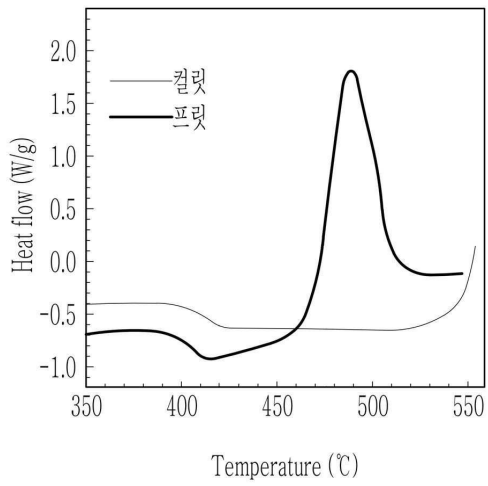
도면7



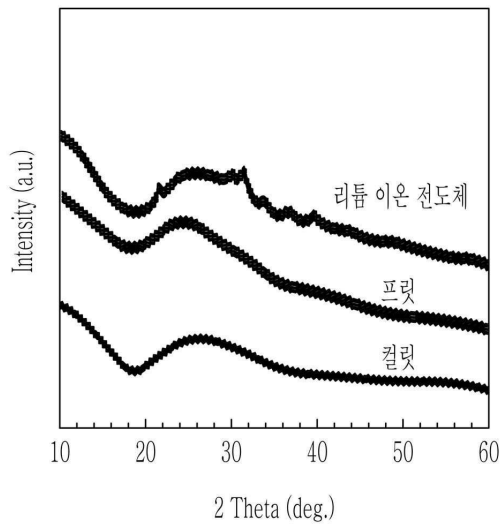
도면8



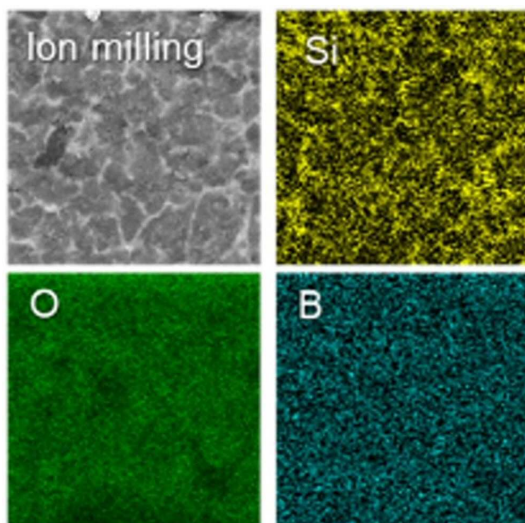
도면9



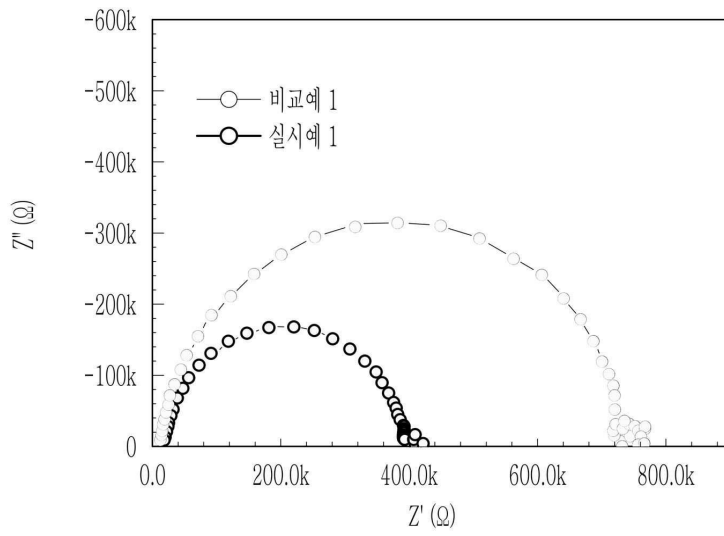
도면10



도면11



도면12



도면13

