



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월29일
(11) 등록번호 10-2723760
(24) 등록일자 2024년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01D 15/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01D 15/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7022808
(22) 출원일자(국제) 2017년01월13일
심사청구일자 2021년10월21일
(85) 번역문제출일자 2018년08월08일
(65) 공개번호 10-2018-0105163
(43) 공개일자 2018년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/000905
(87) 국제공개번호 WO 2017/126416
국제공개일자 2017년07월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-007433 2016년01월18일 일본(JP)
JP-P-2016-007434 2016년01월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100139116 A*
Gayatri Sahu et al., "Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li₄SnS₄", Energy Environ. Sci., 2014, 7, 1053-1058*
WO2009139382 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이사
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
가부시카이사 토호쿠 테크노 아치
일본, 미야기켄, 센다이시, 아오바쿠, 아라마키,
아자 아오바 6-6-10
(72) 발명자
시마다 마사히로
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 신
와리 182반치 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이사
니이가타 연구소 내
이토 도모히로
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 신
와리 182반치 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이사
니이가타 연구소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 이온 전도체의 제조 방법

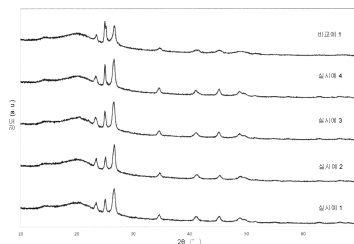
(57) 요약

본 발명은 이온 전도성 등의 여러 가지의 특성이 우수한 이온 전도체를 대량으로 제조하는 데에 적합한 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 하나의 실시형태에 의하면, LiBH₄와, 하기 식(1):



(식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)로 표시되는 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과, 상기 용매를 60℃~280℃에서 제거하는 것을 포함하는, 이온 전도체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 이온 전도체는, 전고체 전지용 고체 전해질 등으로서 이용할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01P 2002/70 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

(72) 발명자

가토리 아키

일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 신와
리 182번지 미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤
니이가타 연구소 내

우네모토 아쓰시

일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2초메
1반 1고 국립대학법인 토호쿠대학 내

오리모 신이치

일본 미야기켄 센다이시 아오바쿠 가타히라 2초메
1반 1고 국립대학법인 토호쿠대학 내

명세서

청구범위

청구항 1

LiBH₄와 하기 식(1):

LiX (1)

(식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)

로 표시되는 할로젠화 리튬으로서, 물의 함유량이 50ppm 이상 70000ppm 미만인 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과,

상기 용매를 60℃~280℃에서 제거하는 것을 포함하는, 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온 전도체는, X선 회절(CuK α: λ=1.5405Å)에 있어서, 적어도 2θ=23.9±1.2deg, 25.6±1.5deg, 27.3±1.5deg, 35.4±2.0deg 및 42.2±2.0deg에 회절 피크를 갖는, 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 용매가 에터계 용매인, 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 에터계 용매가 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 사이클로펜틸 메틸 에터로부터 선택되는, 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

할로젠화 리튬의 물의 함유량이 50~26000ppm인, 이온 전도체의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온 전도체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 근년, 휴대 정보 단말, 휴대 전자 기기, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 나아가서는 정치형 축전 시스템 등의 용도에 있어서, 리튬 이온 이차 전지의 수요가 증가하고 있다. 그러나, 현재 상태의 리튬 이온 이차 전지는 전해액으로서 가연성의 유기 용매를 사용하고 있어, 유기 용매가 새지 않도록 강고한 외장을 필요로 한다. 또한, 휴대형의 퍼스널 컴퓨터 등에 있어서는, 만에 하나 전해액이 누출되었을 때의 리스크에 대비한 구조를 취할 필요가 있는 등, 기기의 구조에 대한 제약도 나오고 있다.
- [0003] 더욱이, 자동차나 비행기 등의 이동체로까지 그 용도가 넓어져, 정치형의 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 큰 용량이 요구되고 있다. 이와 같은 상황하, 안전성이 종래보다도 중시되는 경향이 있어, 유기 용매 등의 유해한 물질을 사용하지 않는 전고체 리튬 이온 이차 전지의 개발에 힘을 쏟고 있다.
- [0004] 전고체 리튬 이온 이차 전지에 있어서의 고체 전해질로서, 산화물, 인산 화합물, 유기 고분자, 황화물 등을 사용하는 것이 검토되고 있다.
- [0005] 그러나, 산화물이나 인산 화합물은 그 입자가 단단하다는 특성을 갖는다. 따라서, 이들 재료를 사용해서 고체 전해질층을 성형하기 위해서는, 일반적으로 600℃ 이상의 높은 온도에서의 소결을 필요로 하여, 수고가 든다. 더욱이, 고체 전해질층의 재료로서 산화물이나 인산 화합물을 사용한 경우, 전극 활물질과의 사이의 계면 저항이 커져 버린다는 결점을 갖는다. 유기 고분자에 대해서는, 실온에서의 리튬 이온 전도도가 낮고, 온도가 내려가면 급격히 전도성이 낮아진다는 결점을 갖는다.
- [0006] 새로운 리튬 이온 전도성 고체 전해질에 관해서는, 2007년에 착체 수소화물 고체 전해질인 LiBH_4 의 고온상이 높은 리튬 이온 전도성을 갖는다는 것이 보고되었다(비특허문헌 1). LiBH_4 는 밀도가 작아, 이것을 고체 전해질로서 이용한 경우에는 가벼운 전지를 제작할 수 있다. 또한, LiBH_4 는 고온(예를 들면, 약 200℃)에서도 안정적이기 때문에, 내열성의 전지를 제작하는 것도 가능하다.
- [0007] LiBH_4 는, 상전이 온도인 115℃ 미만에서, 리튬 이온 전도도가 크게 저하되어 버린다는 문제가 있다. 그래서, 상전이 온도인 115℃ 미만에서도 높은 리튬 이온 전도성을 갖는 고체 전해질을 얻기 위해, LiBH_4 와 알칼리 금속 화합물을 조합한 고체 전해질이 제안되어 있다. 예를 들면, 2009년에는, LiBH_4 에 LiI 를 가하는 것에 의해 생기는 고용체가 실온에서도 고온상을 유지할 수 있다는 것이 보고되었다(비특허문헌 2 및 특허문헌 1). 또한, 이 고용체로 이루어지는 착체 수소화물 고체 전해질은 금속 리튬에 대해서 안정적이어서 음극에 금속 리튬을 사용할 수 있기 때문에, 고용량인 전고체 전지를 제작할 수 있다(특허문헌 2 및 특허문헌 3).
- [0008] 여기에서, LiBH_4 에 LiI 를 가하는 것에 의해 생기는 고용체는 유성 볼 밀에 의한 메커니컬 밀링이나 높은 온도에 의한 용융 혼합으로 소량의 규모로 제조되고 있다는 보고는 있지만, 유성 볼 밀은 장치를 대형화하는 것이 어렵고, 높은 온도에 의한 용융 혼합에서는 LiBH_4 가 300℃ 정도에서 서서히 수소를 방출하여 분해되어 간다는 문제가 있다(비특허문헌 3).
- [0009] 또한, 예를 들면 특허문헌 1에 기재된 이온 전도체는, 알칼리 금속 화합물로서, 물 함유량이 낮아(50ppm 미만), 보다 고가인 화합물을 사용하고 있어, 비용의 관점에서 더욱 개선의 여지가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5187703호 공보
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2015-030052호
(특허문헌 0003) 국제 공개 제2015-030053호

비특허문헌

- [0011] (비특허문헌 0001) Applied Physics Letters(2007) 91, p. 224103
(비특허문헌 0002) Journal of the American Chemical Society(2009), 131, p. 894-895

(비특허문헌 0003) Chemical Reviews(2007) 107, p. 4111-4132

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 이온 전도성 등의 여러 가지의 특성이 우수한 이온 전도체를 대량으로 제조하는 데에 적합한 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, LiBH_4 와 할로젠화 리튬을 용매를 이용하여 혼합하고, 이 용매를 특정한 온도 범위에서 제거함으로써, 종래의 용융 혼합법이나 메커니컬 밀링법에 의해 얻어진 이온 전도체와 마찬가지로, 이온 전도성 등의 여러 가지의 특성이 우수한 이온 전도체를 얻을 수 있다는 예상 밖의 지견을 얻었다. 게다가, 이 방법이면, 대량 제조에도 응용 가능한 것을 발견했다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0014] 즉, 본 발명은 이하에 기재하는 특징을 갖는 것이다.

[0015] [1] LiBH_4 와 하기 식(1):

[0016] $\text{LiX} \quad (1)$

[0017] (식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)

[0018] 로 표시되는 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과,

[0019] 상기 용매를 $60^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 에서 제거하는 것을 포함하는, 이온 전도체의 제조 방법.

[0020] [2] 상기 이온 전도체는, X선 회절($\text{CuK}\alpha$: $\lambda=1.5405\text{\AA}$)에 있어서, 적어도 $2\theta=23.9\pm 1.2^\circ$, $25.6\pm 1.5^\circ$, $27.3\pm 1.5^\circ$, $35.4\pm 2.0^\circ$ 및 $42.2\pm 2.0^\circ$ 에 회절 피크를 갖는, [1]에 기재된 이온 전도체의 제조 방법.

[0021] [3] 상기 용매가 에터계 용매인, [1] 또는 [2]에 기재된 이온 전도체의 제조 방법.

[0022] [4] 상기 에터계 용매가 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 사이클로펜틸 메틸 에터로부터 선택되는, [3]에 기재된 이온 전도체의 제조 방법.

[0023] [5] 할로젠화 리튬의 물의 함유량이 50ppm 이상 70000ppm 미만인, [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 이온 전도체의 제조 방법.

[0024] [6] 할로젠화 리튬의 물의 함유량이 50~26000ppm인, [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 이온 전도체의 제조 방법.

[0025] [7] LiBH_4 와 하기 식(1):

[0026] $\text{LiX} \quad (1)$

[0027] (식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)

[0028] 로 표시되는 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과,

[0029] 상기 용매를 $60^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 에서 제거하는 것을 포함하는 방법에 의해 얻어지는 이온 전도체를 포함하는, 전고체 전지용 고체 전해질.

[0030] [8] [7]에 기재된 전고체 전지용 고체 전해질을 사용한, 전고체 전지.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 이온 전도성 등의 여러 가지의 특성이 우수한 이온 전도체를 대량으로 제조하는 데에 적합한 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻은 이온 전도체의 X선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.
 도 2는 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻은 이온 전도체의 이온 전도도를 나타내는 도면이다.
 도 3은 실시예 5~8 및 비교예 2에서 얻은 이온 전도체의 X선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.
 도 4는 실시예 5~8 및 비교예 2에서 얻은 이온 전도체의 이온 전도도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명의 실시의 형태에 대하여 설명한다. 한편, 이하에 설명하는 재료, 구성 등은 본 발명을 한정하는 것은 아니고, 본 발명의 취지의 범위 내에서 여러 가지 개변할 수 있는 것이다.
- [0034] 1. 이온 전도체의 제조 방법
- [0035] 본 발명의 하나의 실시형태에 의하면, LiBH_4 와 하기 식(1):
- [0036] $\text{LiX} \quad (1)$
- [0037] (식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)
- [0038] 로 표시되는 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과, 이 용매를 $60^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 에서 제거하는 것을 포함하는, 이온 전도체의 제조 방법이 제공된다.
- [0039] 종래의 이온 전도체의 제조 방법으로서, LiBH_4 와 알칼리 금속 화합물을 원료에 이용한, 유성 불 밑에 의한 메커니컬 밀링법이나 일본 특허 제5187703호 공보에 기재된 용융 혼합법이 행해지고 있었다. 그러나, 메커니컬 밀링법에서는 공업 스케일로의 대형화가 곤란하고, 용융 혼합법에서는 300°C 이상의 온도로 가열하는 것에 의한 LiBH_4 의 분해가 생길 우려 및 수소 가스가 발생할 우려가 있었다. 이에 대해서, 본 발명에 의한 제조 방법에 의하면, LiBH_4 와 할로젠화 리튬의 혼합에 용매를 이용하고 있기 때문에, 균일한 혼합물을 대량으로 합성할 수 있다. 또, 본 발명에 의한 제조 방법에 의하면, 용융 혼합과 같은 높은 온도는 필요 없고, 용매의 제거도 $60^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 의 범위에서 실시하는 것이 가능하기 때문에, LiBH_4 의 분해도 억제할 수 있고, 수소의 발생도 억제할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 제조 방법에 이용하는 LiBH_4 로서는, 통상적으로 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다. 그의 순도는 90% 이상인 것이 바람직하고, 95% 이상인 것이 보다 바람직하다. 순도가 상기 범위인 화합물은 이온 전도체로서의 성능이 높기 때문이다. 또한, 고체 상태로 시판되고 있는 LiBH_4 를 이용해도 되고, THF 등의 용매에 용해시킨 용액 상태로 시판되고 있는 LiBH_4 를 이용해도 된다. 한편, 용액의 경우에는, 용매를 제외한 순도로 90% 이상인 것이 바람직하고, 95% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 할로젠화 리튬(LiX)의 X는 상기한 대로 할로젠 원자이고, 아이오딘 원자, 브로민 원자, 불소 원자 및 염소 원자 등으로부터 선택된다. X는 아이오딘 원자인 것이 바람직하다. 할로젠화 리튬은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0042] LiBH_4 와 할로젠화 리튬의 혼합비는 특별히 한정되지 않지만, 몰비로, $\text{LiBH}_4:\text{LiX}=x:(1-x)$ 로 한 경우, x는 0.50~0.98인 것이 바람직하고, 0.65~0.90인 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 용매로서는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지의 유기 용매를 이용할 수 있다. 그와 같은 유기 용매로서는, 예를 들면, 테트라하이드로퓨란이나 다이에틸 에터 등의 에터계 용매나, N,N-다이메틸폼아마이드나 N,N-다이메틸아세트아마이드 등의 아마이드계 용매 등을 들 수 있다. 그 중에서도 에터계 용매가 바람직하다. 에터계 용매는 원료에 안정적이고, 원료의 용해도가 높은 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터, 다이부틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,2-다이메톡시에테인, 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 사이클로펜틸 메틸 에터, 메틸-t-부틸 에터, 다이옥세인 등을 들 수 있다. 그 중에서도 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 사이클로펜틸 메틸 에터가 보다 바람직하다.

- [0044] 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 일반적인 혼합 방법을 이용할 수 있다. 한편, 혼합 시에는 한쪽의 기질이 용해되어 있으면, 다른 한쪽의 기질이 완전히 용해되지 않는 슬러리 상태여도 된다. 바람직하게는, 기질의 전부가 용매에 용해되어 균일 상태가 되는 것이고, 이와 같은 상태를 거침으로써 이온 전도도가 보다 양호한 이온 전도체를 제조할 수 있다.
- [0045] 용액 혼합 방법에 있어서의 기질 농도를 결정할 때에, 기질이 전부 용해되어 있는 것이 균일한 이온 전도체를 얻는 데 있어서 중요하지만, 농도가 지나치게 열으면 제거되는 용매가 증가하기 때문에, 효율적이지는 않다. 따라서, 에터계 용매이면, 기질 농도가 1wt%~60wt%인 것이 바람직하고, 10wt%~55wt%인 것이 보다 바람직하며, 20wt%~50wt%인 것이 더 바람직하다.
- [0046] 용액 혼합에 있어서의 온도는 특별히 한정되지 않고, 가열할 필요도 없지만, 기질의 용해도나 용해 속도를 올리기 위해서 가열할 수도 있다. 가열하는 경우에는, 용매의 비점 이하에서 행하는 것으로 충분하다. 그러나, 오토클레이브 등을 이용하여 가압 상태로 하고, 200℃까지이면 열을 가하는 것도 가능하다. 이것 이하의 온도이면, LiBH_4 의 분해를 충분히 억제할 수 있다.
- [0047] 혼합 시간으로서는, 혼합물이 균일해지는 시간을 확보할 수 있으면 충분하다. 그 시간은 제조 규모에 좌우되는 경우가 많지만, 예를 들면 0.1~5시간 행함으로써 충분히 균일하게 할 수 있다.
- [0048] 균일해진 후에, 이온 전도체를 얻기 위해서는 용매를 제거할 필요가 있다. 용매 제거는 가열 건조나 진공 건조로 행하고, 그의 최적한 온도는 용매의 종류에 따라 차이가 있다. 비점보다도 충분히 높은 온도를 가함으로써 용매 제거 시간을 짧게 하는 것이 가능하다. 용매를 제거할 때의 온도는 60~280℃의 범위이다. 60℃ 이상의 온도이면 이온 전도체 내의 용매를 충분히 제거할 수 있고, 이온 전도도에 대한 악영향도 억제할 수 있다. 또한, 280℃ 이하의 온도이면, 이온 전도체의 분해나, 결정의 변질을 충분히 억제할 수 있다. 용매 제거 온도는, 바람직하게는 100~250℃이고, 보다 바람직하게는 150℃~220℃이다. 한편, 진공 건조 등과 같이 감압하에서 용매를 제거함으로써, 용매를 제거할 때의 온도를 내림과 함께 소요 시간을 짧게 할 수 있다. 또한, 충분히 수분이 적은 질소나 아르곤 등의 불활성 가스를 흘려보내는 것으로도, 용매 제거에 필요로 하는 시간을 짧게 할 수 있다.
- [0049] 상기와 같이 해서 얻어진 이온 전도체의 결정화를 진행시키기 위해, 가열 처리를 행해도 된다. 가열 온도는 통상 50~300℃의 범위이고, 보다 바람직하게는 60~250℃의 범위이며, 특히 바람직하게는 65~200℃ 미만이다. 50℃ 이상의 온도이면 결정화가 생기기 쉽고, 한편 300℃ 이하의 온도이면, 이온 전도체가 분해되는 것이나, 결정이 변질되는 것을 충분히 억제할 수 있다. 한편, 본 발명의 제조 방법에 있어서, 용매 제거를 위해서 가열한 경우는 결정화가 동시에 진행되어 효율적이다.
- [0050] 가열 시간은 가열 온도와의 관계로 약간 변화하지만, 통상은 0.1~12시간의 범위에서 충분히 결정화된다. 가열 시간은, 바람직하게는 0.3~6시간이고, 보다 바람직하게는 0.5~4시간이다. 이온 전도체의 변질을 억제하는 관점에서, 가열 시간은 짧은 편이 바람직하다.
- [0051] 물 함유량이 낮은 알칼리 금속 화합물은 고가이기 때문에, 비용의 관점에서는, 할로젠화 리튬으로서 물 함유량이 높은 할로젠화 리튬을 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 그러나, 종래의 메커니컬 밀링법이나 일본 특허 제 5187703호 공보에 기재된 용융 혼합법에서는, 할로젠화 리튬 중의 수분이 직접 LiBH_4 에 작용하여 가열했을 때 등에 LiBH_4 의 분해를 야기하는 경우가 있어, 물 함유량이 높은 할로젠화 리튬을 사용할 수 없었다.
- [0052] 이에 대해, 본 발명의 제조 방법에 있어서, LiBH_4 와 할로젠화 리튬을 용매를 이용하여 혼합하는 것에 의해, 할로젠화 리튬 중의 수분이 직접 LiBH_4 에 작용하는 것을 막을 수 있고, 또한 60~280℃의 범위에서 용매를 제거할 때에 할로젠화 리튬 중의 수분을 함께 제거할 수 있기 때문에, 물 함유량이 높은 할로젠화 리튬이어도 문제 없이 사용할 수 있다. 본 발명의 제조 방법의 바람직한 태양에 의하면, 할로젠화 리튬의 물 함유량이 50ppm 이상이어도, 우수한 이온 전도성을 갖는 이온 전도체를 얻을 수 있다. 할로젠화 리튬의 물 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 이온 전도성의 관점에서는 70000ppm 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 26000ppm 이하이다. 이와 같이, 본 발명의 바람직한 태양에 의하면, 할로젠화 리튬에 드는 비용을 대폭으로 삭감할 수 있다.
- [0053] 2. 이온 전도체
- [0054] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 상기 제조 방법에 의해 제조될 수 있는 이온 전도체가 제공된다. 상기 제조 방법에 의해 제조된 이온 전도체는 우수한 이온 전도성을 갖는다. 전술한 바와 같이, LiBH_4 는, 상전이 온도

인 115℃ 미만에서, 리튬 이온 전도도가 크게 저하되어 버린다는 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 이온 전도체에서는, 이와 같은 리튬 이온 전도도의 저하는 생기기 어려워, 넓은 온도 범위에서 우수한 이온 전도성을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 바람직한 태양에 의하면, 이온 전도도가 온도에 의해 변동되기 어렵다는(즉, 저온 영역과 고온 영역에서의 이온 전도도의 차가 작다) 특성도 갖는다. 또, 본 발명의 이온 전도체는 결정이기 때문에, 유리화 비교해서, 기계적 및 열적으로 강고하다는 점에서도 우수하다.

[0055] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 이온 전도체는, X선 회절($\text{CuK}\alpha$: $\lambda=1.5405\text{\AA}$)에 있어서, 적어도 $2\theta=23.9\pm1.2\text{deg}$, $25.6\pm1.5\text{deg}$, $27.3\pm1.5\text{deg}$, $35.4\pm2.0\text{deg}$ 및 $42.2\pm2.0\text{deg}$ 에 회절 피크를 갖는 것이 바람직하다. 적어도 $2\theta=23.6\pm0.8\text{deg}$, $25.2\pm0.8\text{deg}$, $26.9\pm1.0\text{deg}$, $35.0\pm1.2\text{deg}$ 및 $41.4\pm1.2\text{deg}$ 에 회절 피크를 갖는 것이 보다 바람직하고, 적어도 $2\theta=23.5\pm0.5\text{deg}$, $24.9\pm0.5\text{deg}$, $26.7\pm0.5\text{deg}$, $34.6\pm0.7\text{deg}$ 및 $40.9\pm0.7\text{deg}$ 에 회절 피크를 갖는 것이 더 바람직하다. 또한, 적어도 $2\theta=23.5\pm0.3\text{deg}$, $24.9\pm0.3\text{deg}$, $26.7\pm0.3\text{deg}$, $34.6\pm0.5\text{deg}$ 및 $40.9\pm0.5\text{deg}$ 에 회절 피크를 갖는 것이 특히 바람직하다. 이들 5개의 영역의 회절 피크는 LiBH_4 의 고온상의 회절 피크에 상당하는 것이다. LiBH_4 의 고온상의 전이 온도(115℃) 미만에서도 이와 같이 5개의 영역에 회절 피크를 갖는 재료는 상기 전이 온도 미만에서도 높은 이온 전도성을 나타내는 경향이 있다.

[0056] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 이온 전도체는, 리튬(Li)과 보로하이드라이드(BH_4^-)와 할로젠 원자를 주요 성분으로서 포함하지만, 이들 이외의 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 성분으로서, 예를 들면, 산소(O), 질소(N), 규소(Si), 저마늄(Ge) 등을 들 수 있다.

[0057] 3. 전고체 전지용 고체 전해질 및 전고체 전지

[0058] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, LiBH_4 와 하기 식(1):

[0059] LiX (1)

[0060] (식(1) 중, X는 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.)

[0061] 로 표시되는 할로젠화 리튬을, 용매를 이용하여 혼합하는 것과, 상기 용매를 60℃~280℃에서 제거하는 것을 포함하는 방법에 의해 얻어지는 이온 전도체를 포함하는, 전고체 전지용 고체 전해질이 제공된다. 또한, 본 발명의 추가적인 실시형태에 의하면, 이 전고체 전지용 고체 전해질을 사용한 전고체 전지가 제공된다.

[0062] 본 명세서에 있어서, 전고체 전지란, 리튬 이온이 전기 전도를 담당하는 전고체 전지이고, 특히 전고체 리튬 이온 이차 전지이다. 전고체 전지는 양극층과 음극층 사이에 고체 전해질층이 배치된 구조를 갖는다. 본 발명의 이온 전도체는, 양극층, 음극층 및 고체 전해질층 중 어느 1층 이상에 고체 전해질로서 포함되어도 된다. 전극층에 사용하는 경우에는, 음극층보다도 양극층에 사용하는 것이 바람직하다. 양극층쪽이 부반응이 생기기 어렵기 때문이다. 양극층 또는 음극층에 실시형태에 관계되는 이온 전도체가 포함되는 경우, 이온 전도체와 공지의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질 또는 음극 활물질을 조합하여 사용한다. 양극층으로서는, 활물질과 고체 전해질이 서로 섞인 벌크형을 이용하면, 단셀당 용량이 커지기 때문에 바람직하다.

[0063] 전고체 전지는 전술한 각 층을 성형해서 적층하는 것에 의해 제작되지만, 각 층의 성형 방법 및 적층 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 고체 전해질 및/또는 전극 활물질을 용매에 분산시켜 슬러리 상으로 한 것을 닥터 블레이드, 스펀 코팅 등에 의해 도포하고, 그것을 압연하는 것에 의해 제막하는 방법; 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터링법, 레이저 어블레이션법 등을 이용하여 성막 및 적층을 행하는 기상법; 핫 프레스 또는 온도를 가하지 않는 콜드 프레스에 의해 분말을 성형하고, 그것을 적층해 가는 프레스법 등이 있다. 실시형태에 관계되는 이온 전도체는 비교적 유연하기 때문에, 프레스에 의해 성형 및 적층해서 전지를 제작하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 양극층은 졸 겔법을 이용하여 성막할 수도 있다.

[0064] **실시예**

[0065] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0066] (실시예 1)

[0067] 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서, 3구 플라스크에 LiI (알드리치사제, 순도 99.9%)를 재어 취하고, 추가로 LiBH_4 의 10% THF 용액(Lockwood Lithium사제, Product no. 401653)을 $\text{LiBH}_4:\text{LiI}=0.75:0.25$ 의 몰비 [$\text{LiBH}_4:\text{LiI}=x:(1-x)$]로 한 경우, $x=0.75$]가 되도록 가하고, 혼합했다. 용액 혼합은 50℃에서, 1시간

행함으로써, 충분히 균일한 용액을 얻었다.

- [0068] 얻어진 용액을, 진공하, 아르곤을 유속 5cc/min으로 흘려보내면서, 150℃에서, 3시간 건조시킴으로써, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0069] (실시예 2)
- [0070] 건조 시의 온도를 200℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0071] (실시예 3)
- [0072] 건조 시의 온도를 250℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0073] (실시예 4)
- [0074] 건조 시의 온도를 280℃로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0075] (비교예 1)
- [0076] 아르곤 분위기하의 글로브 박스 내에서, LiBH₄(알드리치사제, 순도 90%)와 LiI(알드리치사제, 순도 99.9%)를 LiBH₄:LiI=0.75:0.25의 몰비[LiBH₄:LiI=x:(1-x)로 한 경우, x=0.75]로 혼합하고, 이 혼합물을 폴리브데넘 용기에 옮긴 후, 오토클레이브를 이용하여 320℃로 가열하여 용융 혼합했다. 그 후, 이 용융 혼합물을 실온까지 냉각하여, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0077] <X선 회절 측정>
- [0078] 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻어진 이온 전도체의 분말에 대하여, Ar 분위기하, 실온에서, X선 회절 측정(PANalytical사제 X'pert³ Powder, CuK α : λ =1.5405Å)을 실시했다. 얻어진 회절 피크를 도 1에 나타낸다.
- [0079] 실시예 1~4 및 비교예 1에서는, 적어도 2 θ =23.5 $\pm$ 0.3deg, 24.9 $\pm$ 0.3deg, 26.7 $\pm$ 0.3deg, 34.6 $\pm$ 0.5deg 및 40.9 $\pm$ 0.5deg에 회절 피크가 관측되고, 0.75 LiBH₄-0.25 LiI 결정에 귀속하는 피크가 나타났다.
- [0080] <이온 전도도 측정>
- [0081] 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻어진 이온 전도체를 1축 성형(240MPa)에 제공하여, 두께 약 1mm, 직경 8mm의 디스크를 얻었다. 실온으로부터 150℃의 온도 범위에서, 10℃ 간격으로 리튬 전극을 이용한 사단자법에 의한 교류 임피던스 측정(SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASEANALYZER)을 행하여, 이온 전도도를 산출했다. 구체적으로는, 상기와 같이 해서 얻은 디스크를 샘플로 해서 25℃로 설정한 항온조에 넣고 30분간 유지한 후에 이온 전도도를 측정하고, 계속해서 30℃~150℃까지 10℃씩 항온조를 승온하고, 각 온도에서 마찬가지로의 조작을 반복했다. 150℃에서의 측정을 끝낸 후에는 140℃~30℃까지 10℃씩 항온조를 강온하고, 각 온도에서 40분간 유지한 후에 이온 전도도를 측정했다. 계속해서 25℃까지 항온조를 강온하고, 40분간 유지한 후에 이온 전도도를 측정했다. 측정 주파수 범위는 0.1Hz~1MHz, 진폭은 50mV로 했다.
- [0082] 실시예 1~4 및 비교예 1의 이온 전도체에 대한 150℃ 및 150℃로부터 강온 시의 각 온도의 리튬 이온 전도도의 측정 결과를 도 2에 나타낸다.
- [0083] 다음으로, 50ppm 이상의 물 함유량을 갖는 할로젠화 리튬을 이용한 경우에 대하여 하기와 같이 이온 전도체를 제조했다.
- [0084] <할로젠화 리튬 중의 물 함유량 측정법>
- [0085] 할로젠화 리튬 중의 물 함유량의 측정은 Metrohm사제 칼 피셔 수분계(형식 851/1), 스테러(형식 801), 오토샘플러(형식 874) 및 전용의 밀폐 바이알을 이용하여 행했다. 적정 시약은 수분 측정용 신 칼 피셔 시약 하이드라날 쿨로매트 AG 오븐(하야시준야쿠공업제)을 선택했다.
- [0086] 할로젠화 리튬 분말을 아르곤 분위기하 글로브 박스 내에서 전용 바이알에 100mg 넣어, 측정 시료를 얻었다.

한편 블랭크에는, 글로브 박스 내의 아르곤을 이용했다.

- [0087] 측정 시료에 대하여, 샘플 가열 온도 200℃, 추출 시간 300초, 추출 온도 25℃, 적정 종료 5μg/min.(상대 드리프트) 및 종점 설정 50mV에서 분석을 실시했다. 측정 데이터는 Metrohm사제 해석 소프트웨어: tiamo(Ver 2.3)로 해석을 행했다. 「평행한 접선에 의한 종점(EP) 평가」 기능을 이용하여 적정 분석의 종점(EP)을 결정했다. 이때, 접선으로서, 적정 전(0~20sec.) 및 적정 종료 후(250~300sec.)에 있어서의 베이스라인과 일치하는 접선을 이용했다. 얻어진 종점(EP)으로부터 물의 중량(μg)을 산출하고, 하기 식 A를 이용하여 할로젠화 리튬 중의 물 함유량을 산출했다.
- [0088] {측정 시료 중의 물의 중량(μg)-블랭크 중의 물의 중량(μg)}/할로젠화 리튬의 중량(g)=할로젠화 리튬 중의 물 함유량(ppm) ... (식 A)
- [0089] <물 함유량이 상이한 할로젠화 리튬을 얻기 위한 처리(그의 1)>
- [0090] 아르곤 및 물로 이루어지는 혼합 가스(물 함유량 300ppm)를, 할로젠화 리튬을 넣은 용기 내에 소정 시간 유통시킴으로써, 물 함유량이 상이한 할로젠화 리튬을 추가로 조제했다. 얻어진 물 함유량 290ppm의 할로젠화 리튬을, 이하의 실시예 5에서 사용하여, 이온 전도체를 제조했다.
- [0091] <물 함유량이 상이한 할로젠화 리튬을 얻기 위한 처리(그의 2)>
- [0092] 물 함유량 2000ppm의 LiI(와코순약사제, 순도: 97% 이상, Lot. No. LKM6992)를 초순수에 용해시켰다. 증발기(6시간, 회전수 120rpm, 탕온 60℃, 진공도 5hPa)에 의해, 여분의 수분을 제거함으로써, LiI의 3수화물을 얻었다. LiI의 3수화물을 실온에서 24시간 진공 건조(진공도 6.7×10^{-1} Pa)함으로써, 수분량 70000ppm의 LiI를 조제했다. 얻어진 물 함유량 70000ppm의 할로젠화 리튬을, 이하의 실시예 7, 8 및 비교예 2에서 사용하여, 이온 전도체를 제조했다.
- [0093] (실시예 5)
- [0094] 우선, LiI(시그마·알드리치사제, 순도: 99.9% 이상, Lot. No. MKBT8164V)에 상기 처리를 실시하는 것에 의해, 물 함유량 290ppm의 알칼리 금속 화합물을 제조했다. 이것을, 아르곤 분위기하의 글로브 박스 내에서, 3구 플라스크에 재어 취하고, 거기에, LiBH₄의 THF 용액(Lockwood Lithium사제)을, LiBH₄:LiI=0.75:0.25의 몰비 [LiBH₄:LiI=x:(1-x)]로 한 경우, x=0.75]가 되도록 가하고, 혼합했다. 용액 혼합은 50℃에서, 1시간 행하여, 충분히 균일한 용액을 얻었다.
- [0095] 얻어진 용액을, 진공하, 아르곤을 유속 5cc/min으로 흘려보내면서, 200℃에서, 3시간 건조시킴으로써, 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0096] (실시예 6)
- [0097] 물 함유량 2000ppm의 LiI(와코순약사제, 순도: 97% 이상, Lot. No. LKM6992)를 사용한 점, LiBH₄의 THF 용액과 LiI의 혼합을 실온에서 30분 행하여, 충분히 균일한 용액을 얻은 것 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 해서 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0098] (실시예 7)
- [0099] 수분량 2000ppm의 LiI와 수분량 70000ppm의 LiI를 소정의 비율로 혼합시킴으로써, 물 함유량 10000ppm의 LiI를 얻었다. 얻어진 물 함유량 10000ppm의 LiI를 사용한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0100] (실시예 8)
- [0101] 수분량 2000ppm의 LiI와 수분량 70000ppm의 LiI를 소정의 비율로 혼합시킴으로써, 물 함유량 25700ppm의 LiI를 얻었다. 얻어진 물 함유량 25700ppm의 LiI를 사용한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-0.25 LiI)를 얻었다.
- [0102] (비교예 2)
- [0103] 물 함유량 70000ppm의 LiI를 사용한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 해서 백색의 이온 전도체(0.75 LiBH₄-

0.25 LiI)를 얻었다.

[0104] 실시예 5~8 및 비교예 2의 이온 전도체에 대하여, X선 회절 측정 및 이온 전도도 측정을 각각, 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻어진 이온 전도체와 마찬가지로 해서 행했다. 실시예 5~8 및 비교예 2에서 얻은 이온 전도체의 X선 회절 패턴을 도 3에 나타낸다. 또한, 실시예 5~8 및 비교예 2에서 얻은 이온 전도체의 리튬 이온 전도도를 도 4에 나타낸다.

[0105] 한편, 실시예 5~8 및 비교예 2의 이온 전도도는 하기와 같았다.

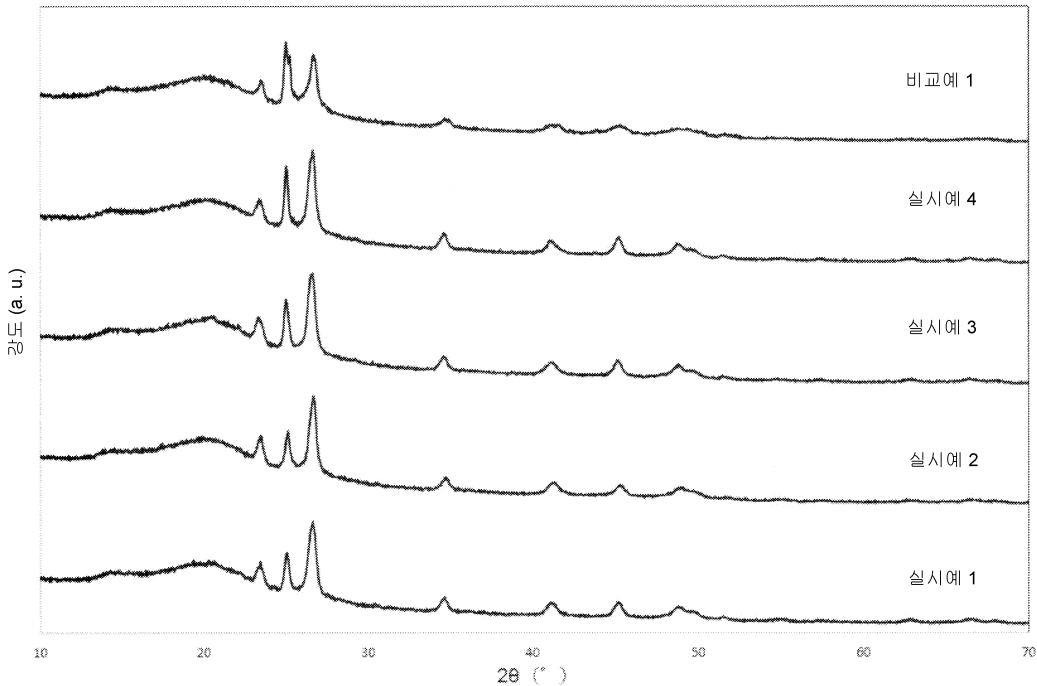
	LiI 중의 물 함유량 (ppm)	리튬 이온 전도도(S/cm)	
		25℃	150℃
실시예 5	290	2.0×10^{-5}	1.7×10^{-2}
실시예 6	2000	1.3×10^{-5}	7.8×10^{-3}
실시예 7	10000	1.4×10^{-5}	8.3×10^{-3}
실시예 8	25700	1.6×10^{-5}	7.8×10^{-3}
비교예 2	70000	0.8×10^{-5}	3.7×10^{-3}

[0106]

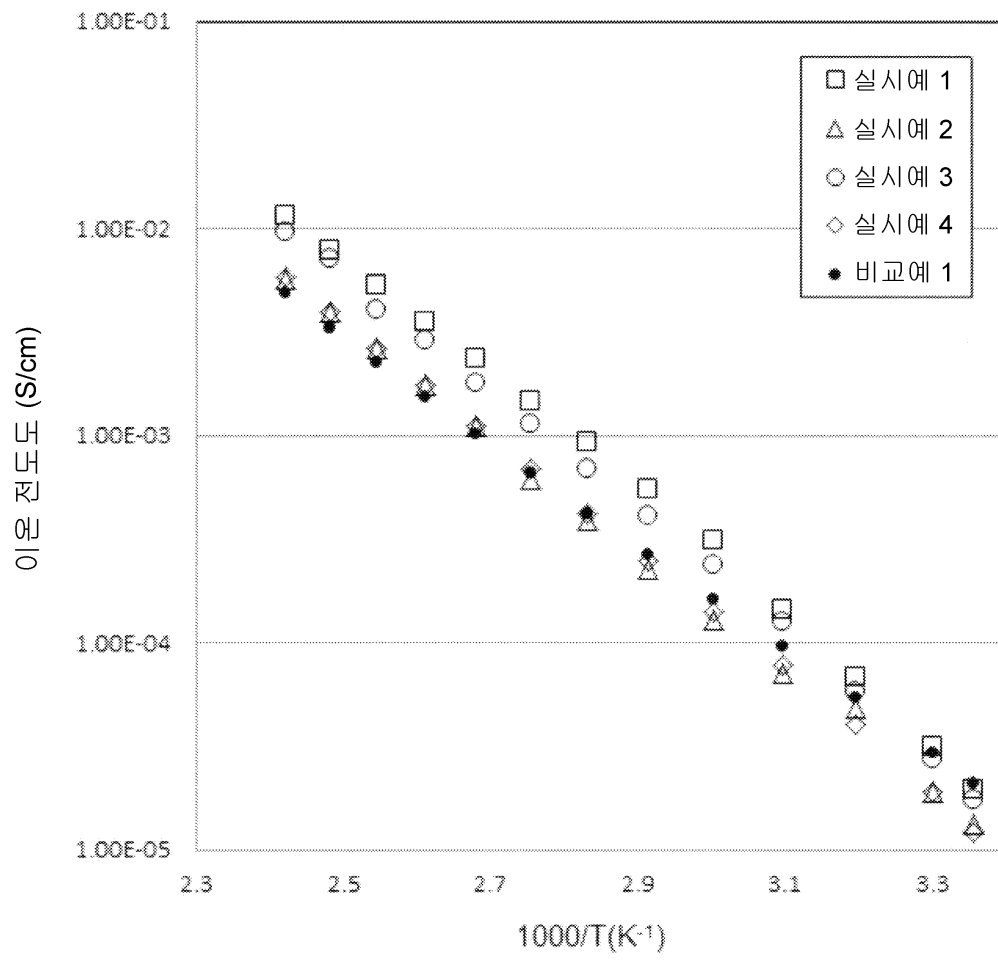
[0107] 본 발명의 몇 가지의 실시형태를 설명했지만, 이들 실시형태는 예로서 제시한 것이고, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이들 신규한 실시형태는 그 밖의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 여러 가지의 생략, 치환, 변경을 행할 수 있다. 이들 실시형태나 그의 변형은 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허청구범위에 기재된 발명과 그의 균등한 범위에 포함된다.

도면

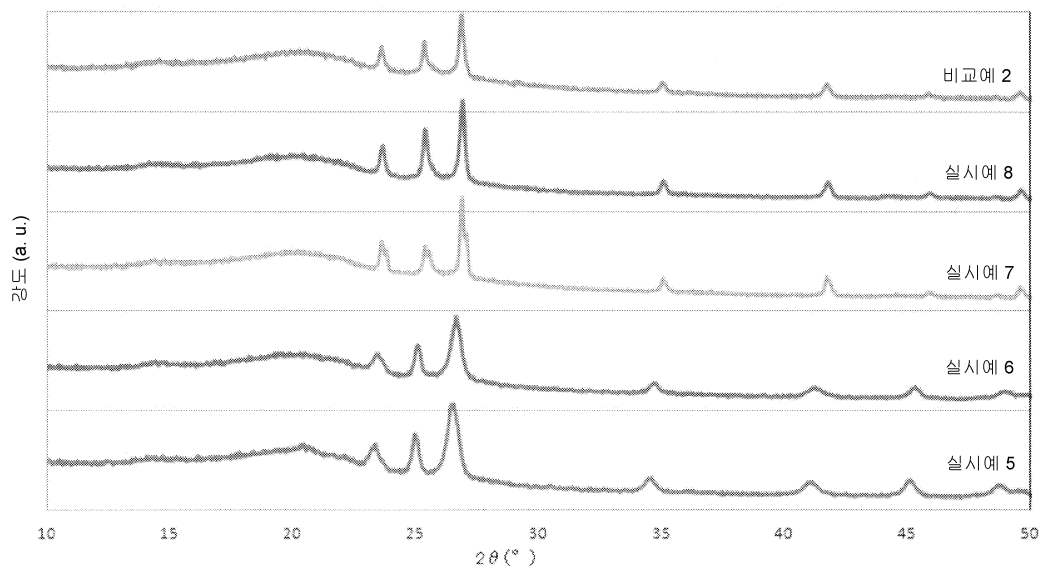
도면1



도면2



도면3



도면4

