



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0097427
(43) 공개일자 2021년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/45 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0011105
(22) 출원일자 2020년01월30일
심사청구일자 2020년01월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
황해진
서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호
이은정
인천광역시 연수구 원인재로 56 (동춘동, 현대아파트) 109동 503호
(74) 대리인
이익배

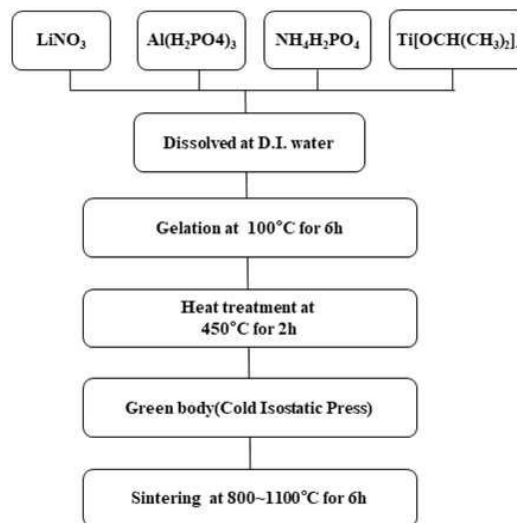
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 고체 전해질 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고체전해질용 시작물질로 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염, 티타늄 이소프로폭사이드를 준비하고, 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염을 증류수에 균질하게 용해시키고, 용해된 시작물질에 티타늄 이소프로폭사이드를 추가하여 용해물을 겔화시키고, 겔화된 용해물을 오븐에서 건조하여 전구체 분말을 얻고, 건조된 분말을 어닐링하여 비정질상의 전구체 분말을 얻고, 상기 분말을 성형하고, 성형된 분말을 열처리하여 결정화하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711085395
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	핵심연구
연구과제명	전산모사를 통한 고 리튬이온전도성 비정질/결정질 복합산화물 고체 전해질 설계 및
전극/전해질 일체형 셀 제조	
기 여 율	5/10
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415165206
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	ESS용 차세대이차전지(Li-공기/S/전고체등)에 적용 가능한 고체 전해질 개발(3
차년도)	
기 여 율	5/10
과제수행기관명	인하대학교산학협력단
연구기간	2019.05.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

고체전해질용 시작물질로 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염, 티타늄 이소프로폭사이드를 하기 화학식1에 따라 화학양론적 양으로 준비하고,

[화학식1]

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, 여기서 x 는 $0 \leq x < 1$

리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염을 증류수에 균질하게 용해시키고,

용해된 시작물질에 티타늄 이소프로폭사이드를 추가하여 용해물을 겔화시키고,

겔화된 용해물을 오븐에서 건조하여 전구체 분말을 얻고,

건조된 분말을 어닐링하여 비정질상의 전구체 분말을 얻고,

상기 분말을 성형하고,

성형된 분말을 열처리하여 결정화하는 단계를 포함하는

리튬이차전지용 고체전해질 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용해 과정은 60℃ 내지 80℃ 온도조건에서 1시간 내지 24시간 동안 수행하며, 겔화된 용해물은 순환건조기에서 80℃ ~ 100℃ 온도에서 12시간 ~ 24시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 어닐링 과정은 450℃ 내지 550℃의 온도 조건에서 80분 내지 5시간 동안 수행되며, 상기 결정화 과정은 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 1시간 내지 12시간동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 종래보다 간단한 공정으로 졸-겔 프로세스에 의해 LATP 타입 고체전해질을 제조하는 방법을 제안한다.

배경 기술

[0003]

최근 전지는 자동차용 전지, 고정용 전지에서 축전용도로 사용할 대형전지가 큰 주목을 받고 있는데 그 배경에는 현재까지 주류를 이루었던 휴대기기용 소형전지가 아닌, 전기자동차 고정용 축전지용도 등으로 사용할 대형

전지의 수요가 급격하게 높아지고 있기 때문이다.

- [0004] 이 때문에 이제까지와 다른 전지적 특성이 요구되고 있는데, 특히 대형전지로 가게 되면서 안정성 확보와 전지 수명의 증가 방법에서는 현재의 리튬이차 전지보다 더 향상된 성능이 요구되고 있다.
- [0005] 즉, 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되어있고, 현재 리튬이차전지에서는 유기 전해질이 가장 널리 사용되고 있으며, 유기 전해질에서 동작하는 리튬이차전지는 방전용량 및 에너지밀도가 크지만, 유기 전해질은 화재위험, 전해질 누출과 같은 안전성 문제가 있기 때문이다.
- [0006] 따라서, 유기 전해질을 대신해 안전하고 신뢰할만한 전해질로 고체전해질을 사용하는 방법이 연구되고 있는데, 고체전해질은 세라믹계 고체전해질, 폴리머계 고체전해질로 나눌 수 있다. 한편 세라믹계 고체전해질을 이용한 전지가 가장 안전한 것으로 알려져 있는데, 세라믹계 고체전해질은 다시 황하물계 고체전해질과 산화물계 고체전해질로 구분할 수 있다.
- [0007] 현재까지 세라믹계 고체전해질의 개발은 황화물계와 산화물계 고체전해질개발이 주를 이루고 있고 일부 연구결과로는 액체전해질 수준까지의 이온전도성을 가지는 것을 발표하기도 하였다.
- [0008] 예를 들어, 공개특허 10-2018-0094184호에 따르면, 음극층, 양극층 또는 고체전해질층 내에서 입자간의 비접촉 영역에서 발생하는 기공에 의해 저하되는 이온 전도 가능 면적을 개선하기 위하여 황화물계 고체전해질을 적용한 전고체전지 및 이의 제조 방법이 제안된 바 있다. 또한, 등록특허 제10-2028362호에 따르면 가넷형 LLZO 고체전해질 소재의 난소결성을 해결하기 위하여 출발원료 분말에 NaCl/KCl 플럭스(flux)를 첨가하여 저온에서 액상을 형성하여 함으로써 기존의 소결온도보다 낮은 1100℃ 이하에서 고밀도, 고리튬이온전도성 LLZO 소결체를 제조하는 공정을 제시한 바 있다.
- [0009] 기술적 진보에도 불구하고, 여전히 고체전해질은 액체전해질에 비해 상대적으로 낮은 이온전도도를 보이며, 일부 높은 이온전도도의 고체전해질은 수분과 공기의 접촉이 제한된 영역에서 합성 가능하고, 제조공정 시간이 매우 길다. 이러한 단점을 극복하기 위해 새로운 기술적 시도가 요망되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 이온전도도가 높고 종래 방법에 비하여 간소화된 고체전해질 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 높은 이온전도도를 이용하여 보다 좋은 전기적 성능을 가진 배터리를 제조할 수 있는 새로운 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이상의 것에 제한되지 않고, 높은 이온전도도를 이용한 재료를 사용하는 다양한 사례에 적용될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고체전해질용 시작물질로 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염, 티타늄 이소프로폭사이드를 하기 화학식1에 따라 화학양론적 양으로 준비하고,
- [0016] [화학식1]
- [0017] $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, 여기서 x는 $0 \leq x < 1$
- [0018] 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염을 증류수에 균질하게 용해시키고, 용해된 시작물질에 티타늄 이소프로폭사이드를 추가하여 용해물을 겔화시키고, 겔화된 용해물을 오븐에서 건조하여 전구체 분말을 얻고, 건조된 분말을 어닐링하여 비정질상의 전구체 분말을 얻고, 상기 분말을 성형하고, 성형된 분말을 열처리하여 결정화하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명에서, 상기 용해 과정은 60℃ 내지 80℃ 온도조건에서 1시간 내지 24시간 동안 수행하며, 겔화된 용해물

은 순환건조기에서 80℃ ~ 100℃ 온도에서 12시간 ~ 24시간 동안 건조하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 어닐링 과정은 450℃ 내지 550℃의 온도 조건에서 80분 내지 5시간 동안 수행되며, 상기 결정화 과정은 800℃ 내지 1100℃의 온도에서 1시간 내지 12시간동안 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 기존의 방법들에 의한 고체전해질의 이온전도도와 비슷한 성능을 가지면서도 공정단계가 간소화된 리튬이차전지용 고체전해질 제조방법을 제공할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 의하면 높은 전도도를 가진 고체전해질을 제공할 수 있어 보다 좋은 전기적 특성을 갖는 배터리를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고체전해질의 제조공정을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예1 내지 실시예4의 결정성을 관찰한 XRD(X-ray diffraction)결과.

도 3은 본 발명의 실시예1의 고체전해질의 단면 미세구조.

도 4는 본 발명의 실시예1 내지 실시예4의 임피던스 측정 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명은 리튬이차전지용 고체전해질을 졸-겔법으로 제조하는 새로운 방법을 제안한다.

[0027] 본 발명에서 고체전해질은 나시콘형(NASICON) 유형의 전해질로서, Li, Al, Ti 및 P 성분을 포함하는 고용체(이하, LATP로 약칭)를 사용하며, 나시콘형 전해질을 사용함으로써 시작물질의 전처리공정을 필요로 하지 않고 졸 겔 프로세스를 통해 종래보다 간소화된 공정으로 고체전해질을 제조할 수 있다.

[0028] 상기 고용체는 하기 화학식 1로 표시되는 세라믹 물질이며,

[0029] [화학식1]

[0030] $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$

[0031] x는 $0 \leq x < 1$ 의 범위이고, 바람직하게는 $0 \leq x < 0.5$ 범위일 수 있다.

[0032] 본 발명에 따른 LATP 타입 고체전해질은 25℃에서 $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-4} S/cm$ 범위로 높은 이온전도도를 나타낸다.

[0033] 본 발명은 LATP 타입 고체전해질은 도 1에 도시한 공정에 따라 제조할 수 있다. 시작물질로서 전구체 조성물 중 리튬질산염 또는 리튬염화물, 알루미늄인산염, 암모늄인산염을 증류수에 균질하게 용해시켜 졸 용액을 제조한다. 균질화된 용해물에 겔화를 위하여 티타늄 이소프로폭사이드를 용해시키고 충분한 시간동안 겔화시킨다. 용해 및 겔화 단계는 60℃ 내지 80℃ 온도조건에서 1시간 내지 24시간 동안 수행할 수 있다.

[0034] 제조된 겔은 건조기, 예를 들어 대기 순환형 오븐에서 80℃ ~ 100℃ 온도로 12시간 ~ 24시간 동안 건조하여 분말을 얻는다.

[0035] 다음으로, 건조된 분말을 어닐링하여 비정질상의 형태의 전구체 분말을 얻는다. 상기 어닐링단계는 알루미늄 도가니에서 450℃ 내지 550℃의 온도 조건에서 80분 내지 5시간 동안 처리할 수 있다.

[0036] 전구체 분말은 성형을 거쳐 후속 열처리를 통해 결정화한다. 분말의 결정화는 800℃ 내지 1100℃의 온도 조건에서 1시간 내지 12시간동안 소결하여 진행될 수 있다.

[0037] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0039] 실시예 1

[0040] $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 에서 $x=0.3$ 인 경우의 고체전해질을 도 1에 도시한 공정과 유사한 방법으로 제조하였다.

[0041] $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 고체전해질 제조를 위해 LiNO_3 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 시작물질로 사용하였다. 해당 시작물질을 물비에 맞춰서 핫플레이트 위에서 60℃의 이차증류수에 용해하였다. 1시간 용해 후 화학양론적으로 맞춰진 티타늄이소프로록사이드($\text{Ti}-(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)를 용액에 첨가하였다. 시작 물질이 모두 혼합된 용액을 2시간 동안 겔화하고, 순환오븐에서 12시간 동안 건조하여 LATP 겔 분말을 얻었다.

[0042] LATP 겔 분말을 분당 5℃로 승온하여 450℃에서 2시간 열처리하여 LATP 비정질상의 분말을 수득하였다. 수득한 비정질 LATP 분말을 원형디스크 형태로 1축가압성형 후 냉간정수압프레스를 추가로 실시하였다. 디스크형태로 성형된 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 비정질상을 분당 5℃로 승온하여 1000℃에서 6시간 열처리하여 고체전해질을 완성하였다.

[0044] 실시예 2

[0045] 1000℃에서 6시간 열처리 대신 900℃에서 6시간 열처리로 수행한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 제조하였다.

[0047] 실시예 3

[0048] 1000℃에서 6시간 열처리 대신 800℃에서 6시간 열처리로 수행한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 제조하였다.

[0050] 실시예 4

[0051] 1000℃에서 6시간 열처리 대신 1100℃에서 6시간 열처리로 수행한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고체전해질을 제조하였다.

[0053] 졸겔법으로 제작한 고체전해질의 상대밀도와 이온전도도를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	상대밀도(%)	이온전도도(Bulk) ($\times 10^{-4} \text{ S/cm}$)	이온전도도(Grainboundary) ($\times 10^{-4} \text{ S/cm}$)	이온전도도(Total) ($\times 10^{-4} \text{ S/cm}$)
실시예 1	99.52	13.96	5.951	4.172
실시예 2	97.95	16.64	4.404	3.482
실시예 3	85.6	5.822	2.372	1.685
실시예 4	88.91	7.008	1.409	1.173

[0055] 실시예 1의 상대밀도가 99.52%이며 이온전도도가 $4.172 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이온전도도를 나타낸다. 도 2의 결과에서 실시예 1, 2, 및 3에 따른 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 고체전해질은 결정성이 우수하게 나타나지만 실시예4의 경우에는 이차상이 생성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 3의 결과에 따르면 실시예1의 고체전해질의 미세구조는 치밀하지만 실시예4의 경우에는 결정립이 매우 크며 다량의 기공이 발생하였다. 결정상과 미세구조의 관찰 결과와 유사하게 실시예1이 우수한 이온전도도를 나타내었으며, 실시예 2 내지 실시예 3에서도 상대적으로 우수한 이온전도도를 나타내었다. 도 4에 나타난 임피던스 측정 결과도 실시예 1에 따른 고체전해질이 우수한 성능을 나타내었다.

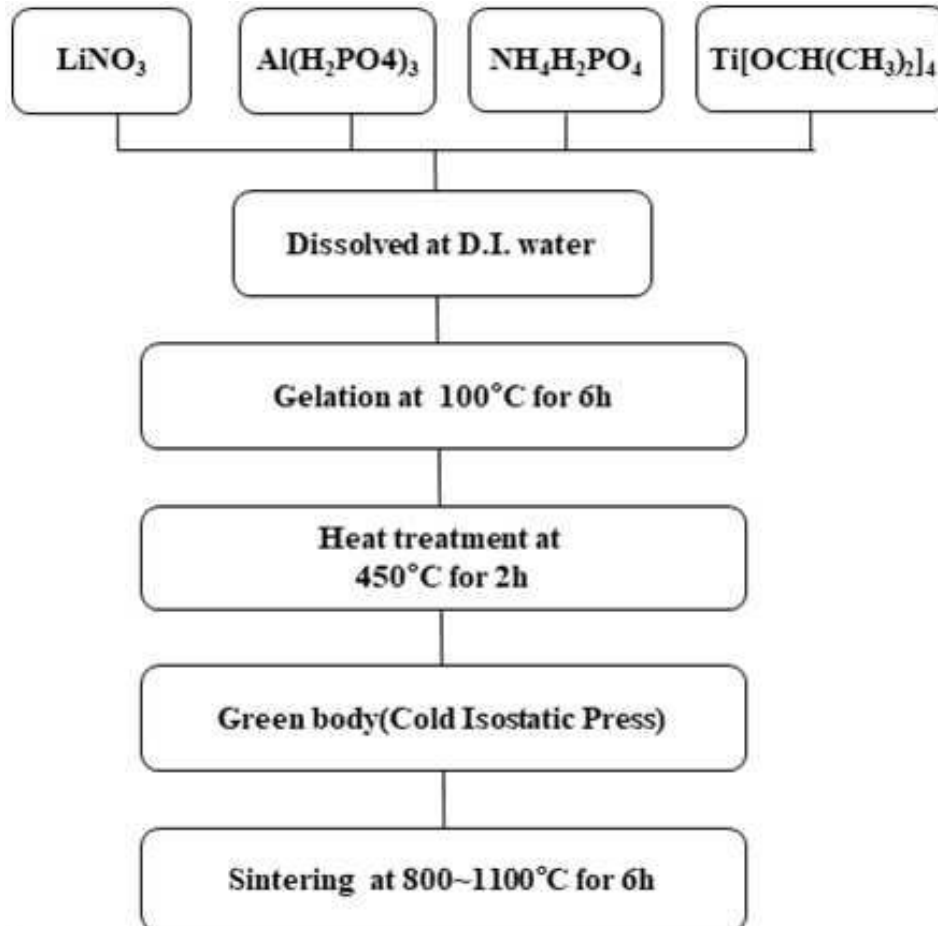
[0056] 이러한 결과로부터, 공정단계가 간소화된 고체전해질 제조하여 성능이 우수한 리튬이차전지를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

[0057] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만

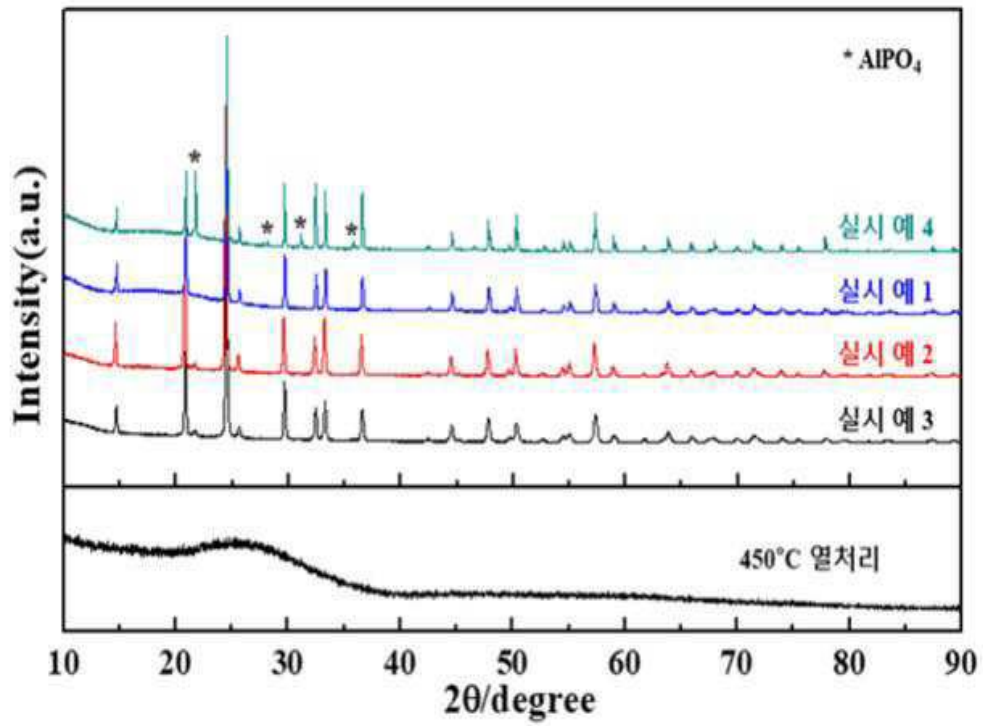
한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

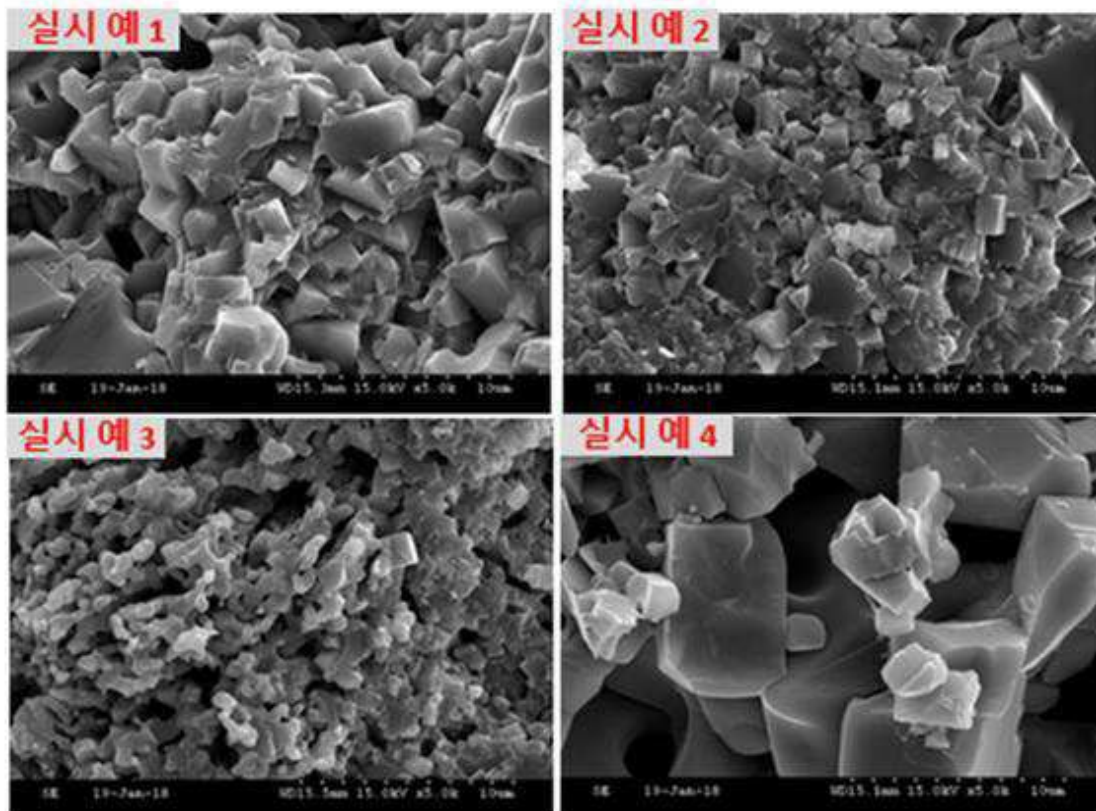
도면1



도면2



도면3



도면4

