

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0114211
(43) 공개일자 2019년10월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01B 25/45 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01B 25/45 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0036580
- (22) 출원일자 2018년03월29일
심사청구일자 2018년03월29일
- (71) 출원인
울산과학기술원
- (72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
- 고우석
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
- 표진호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
- (74) 대리인
특허법인지원

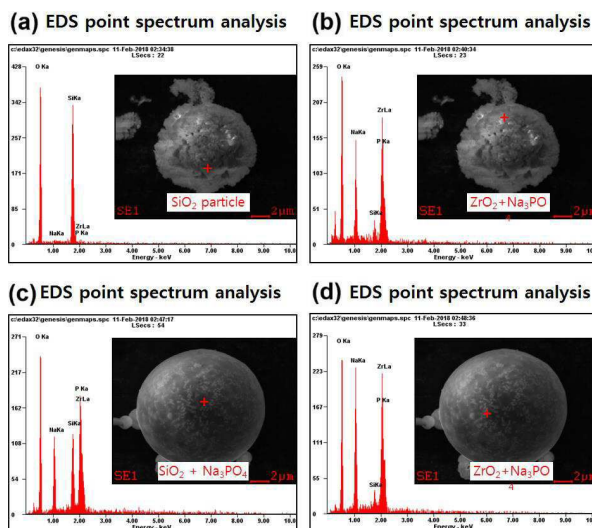
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 물(water)을 용매로 이용한 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질을 생성하기 위한 제조 방법은 전구체를 물에 용해하여 슬러리(slurry)를 생성하는 단계; 상기 슬러리를 건조시켜 과립(granule)을 생성하는 단계; 상기 과립을 압축하여 고체 압축물을 생성하는 단계; 및 상기 고체 압축물을 소결(sinter)하여 고체 전해질을 생성하는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0071 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고체 전해질을 생성하기 위한 제조 방법에 있어서,
전구체를 물(water)에 용해하여 슬러리(slurry)를 생성하는 단계;
상기 슬러리를 건조시켜 과립(granule)을 생성하는 단계;
상기 과립을 압축하여 고체 압축물을 생성하는 단계; 및
상기 고체 압축물을 소결(sinter)하여 고체 전해질을 생성하는 단계;
를 포함하는,
제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 물은, 양이온 및 음이온이 화학적 또는 물리적으로 제거된 상태의 DI(deionized) 물을 포함하는,
제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 슬러리는, 첨가제를 더 포함하고,
상기 첨가제는, 바인더 및 분산제 중 적어도 하나를 포함하는,
제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 과립은, 상기 슬러리로부터 석출된 상기 전구체를 포함하는,
제조 방법.

청구항 5

제1항에서,
상기 전구체는, 수용성 물질인 Na_3PO_4 를 포함하는,
제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 슬러리는, ZrO_2 및 SiO_2 를 더 포함하고,
상기 고체 전해질은, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ 를 포함하는,
제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 물(water)을 용매로 이용한 고체 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차 전지는 충전 시에 금속 이온(예: 리튬 이온, 나트륨 이온)이 양극에서 음극으로 이동하고, 방전 시에는 금속 이온이 음극에서 양극으로 이동한다. 이 경우, 양극부와 음극부 사이의 고체 전해질은 금속 이온의 전달을 용이하게 하고 전기적으로는 절연 상태를 유지해야 한다. 이에, 이차 전지는 다양한 물질 및 디자인을 포함하고, 높은 유도전류 효율이 필요한 이차 전지는 고체 전해질 분리막을 사용한다. 따라서, 경제성 및 범용성을 고려한 고체 전해질을 제조할 필요가 있으나, 아직까지 이에 대한 연구 결과는 미흡한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 한국등록특허 제10-0294467호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로, 물(water)을 용매로 이용한 고체 전해질의 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질을 생성하기 위한 제조 방법은 전구체를 물에 용해하여 슬러리(slurry)를 생성하는 단계; 상기 슬러리를 건조시켜 과립(granule)을 생성하는 단계; 상기 과립을 압축하여 고체 압축물을 생성하는 단계; 및 상기 고체 압축물을 소결하여 고체 전해질을 생성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0010] 실시예에서, 상기 물은, 양이온 및 음이온이 화학적 또는 물리적으로 제거된 상태의 DI(deionized) 물을 포함할 수 있다.

[0011] 실시예에서, 상기 슬러리는, 첨가제를 더 포함하고, 상기 첨가제는, 바인더 및 분산제 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0012] 실시예에서, 상기 과립은, 상기 슬러리로부터 석출된 상기 전구체를 포함할 수 있다.
- [0013] 실시예에서, 상기 전구체는, 수용성 물질인 Na_3PO_4 를 포함할 수 있다.
- [0014] 실시예에서, 상기 슬러리는, ZrO_2 및 SiO_2 를 더 포함하고, 상기 고체 전해질은, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기한 목적들을 달성하기 위한 구체적인 사항들은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술될 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0016] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 서로 다른 다양한 형태로 구성될 수 있으며, 본 발명의 개시가 완전하도록 하고 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하, "통상의 기술자")에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해서 제공되는 것이다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 물(water)을 용매로 이용하여 고체 전해질을 제조함으로써, 용매로 에탄올을 사용하는 경우보다 제조 비용을 감소시킬 수 있고, 에탄올 사용 시 발생하는 에탄올 증기는 배출을 위해 관계 부처의 허가된 관련 처리 시설이 필요하나 물을 사용하는 경우 이에 해당하는 후처리가 요구되지 않으며 에탄올 증기에 노출되지 않아 안전성을 확보할 수 있으며, 물을 용매로 사용 시 첨가제의 선택 폭이 넓어질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 효과들은 상술된 효과들로 제한되지 않으며, 본 발명의 기술적 특징들에 의하여 기대되는 잠정적인 효과들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법의 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 과립(granule)을 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 과립의 구성 물질 그래프를 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 이를 상세히 설명하고자 한다.
- [0023] 청구범위에 개시된 발명의 다양한 특징들은 도면 및 상세한 설명을 고려하여 더 잘 이해될 수 있을 것이다. 명세서에 개시된 장치, 방법, 제법 및 다양한 실시예들은 예시를 위해서 제공되는 것이다. 개시된 구조 및 기능상의 특징들은 통상의 기술자로 하여금 다양한 실시예들을 구체적으로 실시할 수 있도록 하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 개시된 용어 및 문장들은 개시된 발명의 다양한 특징들을 이해하기 쉽게 설명하기 위한 것이고, 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.
- [0024] 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법을 설명한다. 예를 들어, 고체 전해질은 나시콘(NASICON)을 포함할 수 있다.
- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법의 개념도이다.
- [0028] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 물을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법은 용해 단계, 건조 단계, 압축 단계, 및 소결(sinter) 단계를 포함할 수 있다.
- [0029] 용해 단계에서는, 전구체로 사용되는 ZrO_2 , SiO_2 , Na_3PO_4 , 및 첨가물(additive)이 물에 섞여 슬러리

(slurry)(110)가 형성될 수 있는데, 이 경우, Na_3PO_4 는 수용성 물질로 물에 용해된다. 용매로 사용되는 물은 수 중의 양이온 및 음이온이 화학적 또는 물리적으로 제거된 상태의 순수한 물인 DI(deionized) 물을 의미할 수 있다.

[0030] 건조 단계에서는, 슬러리(110)를 건조시켜 슬러리로부터 혼합물의 과립(granule)(120)이 생성될 수 있다. 예를 들어, 슬러리(110)가 분무 건조(spray dry)되어 슬러리의 과립(120)이 생성될 수 있다.

[0031] 압축 단계에서는, 과립(120)이 프레스(press) 장치에 의해 압축되어 고체 압축물(130)이 생성될 수 있다. 예를 들어, 과립(120)이 가압 성형(예: 일축 성형, CIP(cold isostatic press))되어 팻릿(pallet) 형태의 고체 압축물(130)이 생성될 수 있다.

[0032] 소결 단계에서는, 고체 압축물(130)이 소결되어 고체 전해질인 고체 전해질(140)이 형성될 수 있다. 구체적으로, 고체 압축물(130)이 1250°C 온도로 가열되어 녹으면서 서로 밀착하여 굳어짐으로써 고체 전해질(140)이 형성될 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질(140)은 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{10}$ 물질을 포함할 수 있다.

[0034] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 과립을 도시한 도면이다.

[0035] 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법(즉, 에탄올 합성법)은 혼합 단계, 건조 단계, 압축 단계, 및 소결 단계를 포함할 수 있다. 즉, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법은 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법의 용해 단계 대신에 혼합 단계가 수행된다. 여기서, 혼합 단계에서는, ZrO_2 , SiO_2 , Na_3PO_4 , 및 첨가물을 포함하는 혼합물이 모두 에탄올에 용해되지 않아 고체 파우더 형태로 혼합되어 있기 때문에, 도 2의 (a)를 참고하면, 건조 단계에서, 고체 파우더를 건조시켜 생성된 혼합물의 과립은 표면이 거칠고 빈 공간이 많으며 혼합물이 잘 섞여 있지 않음을 확인할 수 있다.

[0036] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 물을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법(즉, 수계 합성법)의 경우, 용해 단계에서, 물을 용매로 사용하는 경우 Na_3PO_4 가 수용성 물질이 때문에 물에 용해되고, 도 2의 (b)를 참고하면, 건조 단계에서, Na_3PO_4 가 용해된 물을 포함하는 슬러리를 건조하는 경우, Na_3PO_4 가 석출되면서 ZrO_2 , SiO_2 , 및 첨가물이 잘 붙어 있게 만들어 밀도가 높고 Na_3PO_4 가 골고루 섞여 있는 과립이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0038] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 과립의 구성 물질 그래프를 도시한 도면이다.

[0039] 도 3의 (a) 및 (b)를 참고하면, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법에 따른 과립의 제1 위치에서의 구성 물질을 살펴보면, O 및 Si에 대한 피크(peak)를 확인하고, 상기 과립의 제2 위치에서의 구성 물질을 살펴보면, O, Na, P, 및 Zr에 대한 피크를 확인할 수 있다. 즉, 상기 과립의 제2 위치에서는 ZrO_2 및 Na_3PO_4 가 섞여 있는 것으로 측정되지만, 제1 위치에서는 SiO_2 만이 측정, 즉, 단일 물질이 측정되는 바, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법에 따른 과립은 위치에 따라 전구체들이 잘 섞여 있지 않는 부분이 존재함을 확인할 수 있다.

[0040] 도 3의 (c) 및 (d)를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법에 따른 과립의 제1 위치에서의 구성 물질을 살펴보면, O, Na, P, 및 Si에 대한 피크를 확인하고, 상기 과립의 제2 위치에서의 구성 물질을 살펴보면, O, Na, P, 및 Zr에 대한 피크를 확인할 수 있다. 즉, 상기 과립의 제1 위치에서는 SiO_2 및 Na_3PO_4 가 섞여 있고, 제2 위치에서는 ZrO_2 및 Na_3PO_4 가 섞여 있는 것으로 측정, 즉, 과립의 여러 위치에서 2 종류의 전구체들이 측정되는 바, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법에 따른 건조 단계에서 생성된 과립은 여러 위치에서 전구체들이 잘 섞여 있는 것을 확인할 수 있다.

[0042] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질의 제조 방법의 흐름도이다.

[0043] 도 4를 참고하면, S410 단계는, 전구체를 물에 용해하여 슬러리를 생성하는 단계이다. 일 실시예에서, 슬러리에 물에 용해되지 않는 전구체가 추가적으로 섞여 있을 수 있다. 예를 들어, 슬러리에서, 물에 용해된 전구체는 Na_3PO_4 를 포함하고, 물에 용해되지 않는 전구체는 ZrO_2 , SiO_2 , 및 첨가물을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에

따르면, 슬러리를 생성하기 위해 이용되는 물은 에탄올에 비해 가격이 낮기 때문에 경제적으로 슬러리를 생성할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 슬러리를 생성하기 위해 물을 사용함으로써, 다양한 종류의 첨가제(예: 바인더, 분산제)가 사용될 수 있다. 반면, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법에 따라, 슬러리를 생성하기 위해 에탄올과 같은 유기체를 사용하는 경우, 사용할 수 있는 첨가제의 종류가 제한된다.

[0044] S420 단계는, 슬러리를 건조시켜 과립을 생성하는 단계이다. 이 경우, 본 발명의 실시예에 따르면, 슬러리를 건조하여 과립을 생성하는 경우 물이 증발하는데 물은 증발하면서 악취를 발생시키지 않는다. 반면, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법에 따라 슬러리를 건조하여 과립을 생성하는 경우, 에탄올 증기로 인해 악취가 발생하기 때문에, 에탄올 증기를 처리하기 위한 관계 부처의 허가와 관련 처리 시설이 필요하다.

[0045] S430 단계는, 과립을 압축하여 고체 압축물을 생성하는 단계이다. 일 실시예에 따르면, 혼합물의 과립이 프레스 장치에 의해 압축되어 고체 압축물이 생성될 수 있다.

[0046] S440 단계는, 고체 압축물을 소결하여 고체 전해질을 생성하는 단계이다. 본 발명의 실시예에 따르면, 밀도가 높고 Na_3PO_4 가 골고루 섞여 있는 과립이 형성되기 때문에, 이러한 과립으로부터 생성된 고체 압축물을 소결함으로써 원하는 상(phase)이 생성되고, 밀도, 이온 전도도, 및 강도가 높은 고체 전해질이 생성된다. 반면, 기존의 에탄올을 용매로 사용하는 고체 전해질의 제조 방법에 따라 생성된 과립은 표면이 거칠고 빈 공간이 많으며 혼합물이 잘 섞여 있지 않기 때문에, 이러한 과립으로부터 생성된 고체 압축물을 소결하는 경우, 원하는 상이 생성되지 않고 이차상이 생성되며, 밀도가 낮은 고체 전해질이 생성된다.

[0048] 이상의 설명은 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 통상의 기술자라면 본 발명의 본질적인 특성이 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능할 것이다.

[0049] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

부호의 설명

[0052] 110: 슬러리

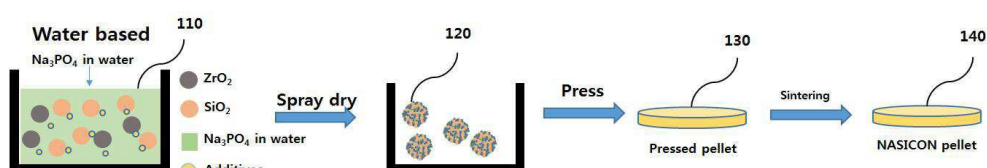
120: 과립

130: 고체 압축물

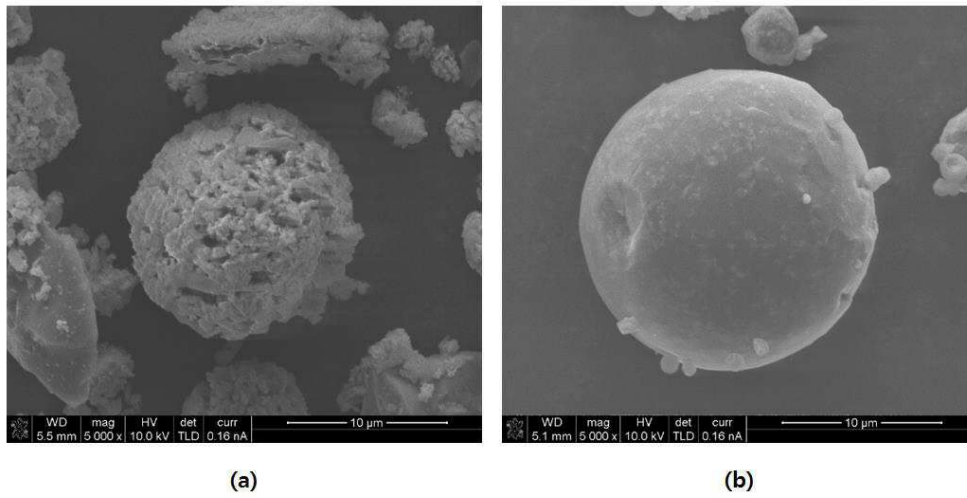
140: 고체 전해질

도면

도면1

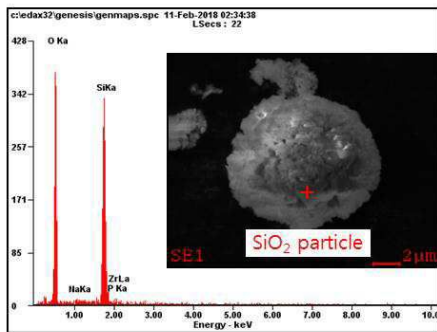


도면2

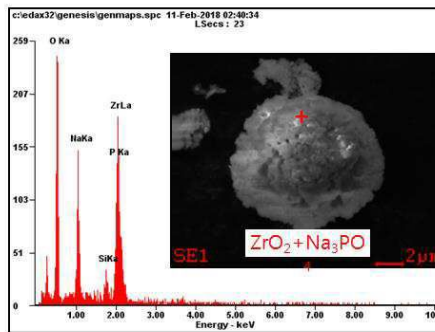


도면3

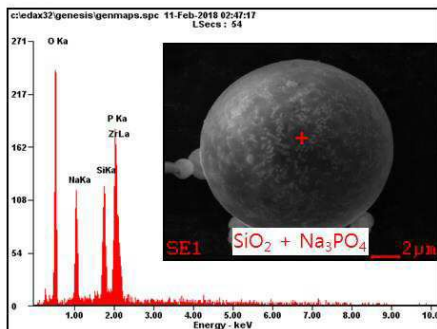
(a) EDS point spectrum analysis



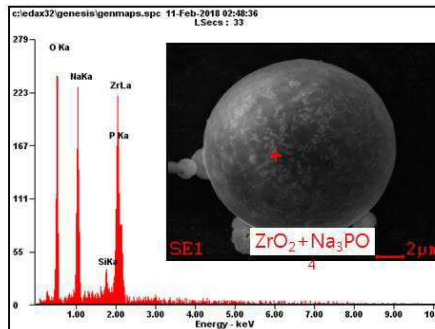
(b) EDS point spectrum analysis



(c) EDS point spectrum analysis



(d) EDS point spectrum analysis



도면4

