



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월31일
(11) 등록번호 10-2562150
(24) 등록일자 2023년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) C01G 35/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
C01G 35/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0027607
(22) 출원일자 2023년03월02일
심사청구일자 2023년03월02일
(56) 선행기술조사문헌
CN115275329 A*
JP2011073962 A*
KR1020140127443 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정현
세종특별자치시 새롬북로 13, 417동 1702호(새롬
동, 새뜸마을4단지)
백기상
대전광역시 유성구 배울2로 6, 110동 302호(관평
동, 대덕테크노밸리1단지아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 10 항

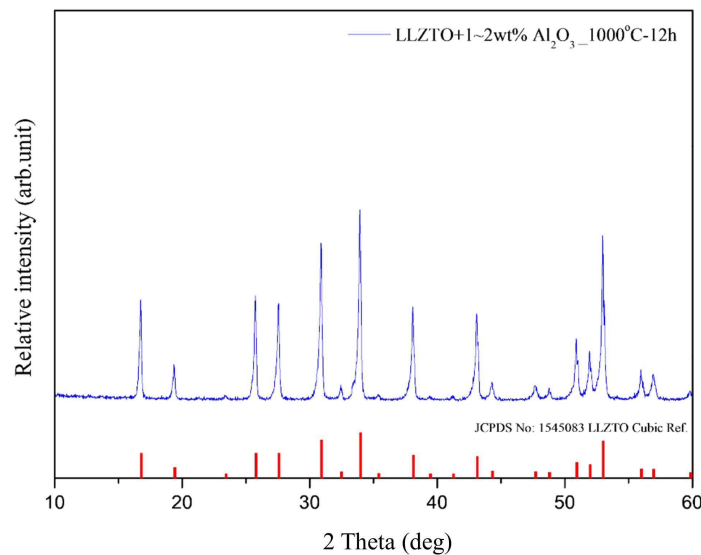
심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 소결 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 소결 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 소결첨가제를 사용하여 전해질 제조에 필요한 소결 온도를 낮추고, 전고체 전해질의 치밀성을 향상시킴으로써 전해질 소결 시 Li의 휘발을 방지하며 이온전도도가 높은 전고체 전해질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711164241
과제번호	2019R1A2C1087534
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	신개념 전기전도도 측정 기술을 적용한 다공성 고체산화물 연료전지 공기극의 전기
전도도 특성규명	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28
공지예외적용	: 있음

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질에 있어서,

Li 24 내지 28 원자%, La 11 내지 13 원자%, Zr 4 내지 7 원자% 및 Ta 1 내지 4 원자% 및 잔부의 O로 이루어진 금속 산화물 전해질과,

Al₂O₃ 및 Bi₂O₃로 이루어진 소결 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 전해질 100 중량부에 대하여 상기 소결 첨가제를 5 중량부 이내로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 이온전도도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질.

청구항 5

리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법으로써,

상기 제조방법은,

(A) LiOH, La₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅ 분말을 준비하고, 이를 혼합하여 혼합 분말을 제조하는 단계;

(B) 상기 혼합 분말에 Al₂O₃ 및 Bi₂O₃로 이루어진 소결첨가제를 투입하고 밀링하는 단계; 및

(C) 밀링이 완료된 분말을 925 내지 1100℃로 6 내지 12 시간 유지하여 소결하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

(A) 단계에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 화학양론적 당량에 대하여 LiOH를 10 내지 30 중량% 증량하여 분말을 준비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

(A) 단계에 있어서, 상기 분말에 불 밀을 수행한 다음 건조 및 하소를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

(A) 단계에 있어서, LiOH, La₂O₃, ZrO₂ 및 Ta₂O₅ 분말을 유기용매에 투입하여 볼 밀을 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

(A) 단계에 있어서, 상기 분말의 하소는 600 내지 900℃의 온도를 6 내지 12시간 동안 유지하여 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제5항에 있어서,

(B) 단계에 있어서, 상기 혼합 분말 100 중량부에 대하여 상기 소결첨가제가 5 중량부 이내로 투입되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항, 제3항 및 제4항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소결 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 전지의 사용 후 충전을 통해 일정 횟수 이상 재사용이 가능한 전지를 일컫는 것으로, 니켈-카드뮴 전지, 납 축전지 및 리튬 이차전지 등이 있다. 그 중에서도 리튬 이차전지는 에너지밀도가 높고, 무게 대비 용량이 매우 높아 현재까지 이차전지 시장의 중심에 있다.

[0003] 특히 리튬이차전지는 종래 이차전지에서 발생하는 방전이 충분하지 않은 상태에서 다시 충전하는 경우 전지의 최대 용량이 감소하는 메모리효과로부터 자유롭고, 기전력이 높아 지속적으로 소형전자기기용 전지에 사용되어 왔고, 나아가 전기자동차 및 ESS(Energy Storage System)과 같은 중, 대형 전지 시장의 파이 확대에 따라 수요가 급격하게 늘고 있다. 그러나, 중, 대형 전지에서는 안전성이 가장 우선시되지만, 기존 리튬 이차전지에 사용되는 유기 전해질이 화재에 취약하다는 점이 문제점으로 급부상하여 기술적 발전이 요구되는 실정이다.

[0004] 현재 상용화되어 널리 쓰이는 리튬 이차전지는 주로 유기 전해질 또는 유기 고분자 전해질을 사용하는데, 이와 같은 유기 물질은 고온 다습한 환경에서 화재에 노출되기 쉬운 단점이 있다. 유기 고분자를 사용하는 전해질은 유기 전해질에 비해 공정과 비용 소요가 소폭 높지만, 고온 다습한 환경에서 보다 안정적인 성능을 유지할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 유기 고분자 전해질은 이온전도도가 매우 낮고, 이로 인해 저온 환경에서는 기능하기 어렵다는 단점이 있어 특히 전기자동차용 전지로는 적합하지 않다고 평가되고 있다.

[0005] 이를 해결하기 위한 방안으로 이온전도도가 높고 화학적으로 안정한 무기계 전고체 전해질에 관한 연구 개발이 가속화되는 실정이다. 무기계 전고체 전해질은 크게 황화물계, 산화물계로 나뉘는데, 황화물계 전고체 전해질은 이온전도도가 높지만 대기와 반응하여 유독성 기체인 황화수소를 배출하는 문제점이 있다.

[0006] 한편, 산화물계 전고체 전해질은 황화물계에 비해 이온전도도가 다소 낮은 경향이 있으나, 환경 오염 문제로부

터 자유롭다는 장점이 있어, 이의 이온전도도를 높여 실사용하기 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0007] 이 중에서도 가장 대표적인 것은 Garnet 구조를 갖는 전고체 전해질 LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)로, 상대적으로 높은 이온 전도도를 갖는 장점이 있다. 그러나, LLZO의 이온전도도를 실사용이 가능한 수준으로 높이려면 고온에서 장시간 소결해야만 하여 공정 비용과 시간이 매우 길어지는 문제점이 있다. 이때, 장시간의 소결에 의해 Li의 휘발이 발생하고, 이온전도도가 더욱 감소하게 되어 전해질의 재현성이 떨어지며, 밀도가 감소하고, 화학적으로 불안정한 물질이 제조된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 소결 온도를 감소시키며, 동시에 소결 시간을 줄이면 서도 전해질의 밀도를 높이기 위한 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1935218호 (2021.12.13.)
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-2038621호 (2019.10.24.)
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-2280683호 (2021.07.16.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 소결 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해 질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 제공하는 방법에 관한 것으로, 상기 리튬 이차전지용 가넷 계 전고체 전해질은 Li, La, Zr 및 Ta의 산화물로 이루어진 금속 산화물 전해질과, Al, Bi 및 Cu 중 어느 하나 이상의 금속 산화물로 이루어진 소결 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 이때, 상기 금속 산화물 전해질은 Li 24 내지 28 원자%, La 11 내지 13 원자%, Zr 4 내지 7 원자% 및 Ta 1 내 지 4 원자%, 잔부 0로 이루어진 것일 수 있다.

[0012] 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 상기 금속 산화물 전해질 100 중량부에 대하여 상기 소결 첨가제 를 5 중량부 이내로 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 이온전도도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상인 것일 수 있다.

[0014] 본 발명은 상기와 같은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 제조하기 위한 방법으로서, (A) LiOH 100 중량 부에 대하여, La_2O_3 가 400 내지 800 중량부, ZrO_2 가 75 내지 130 중량부, Ta_2O_5 가 120 내지 200 중량부가 되도록 분말을 준비하고, 이를 혼합하여 혼합 분말을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합 분말에 소결첨가제를 투입하고 밀 링하는 단계; 및 (C) 밀링이 완료된 분말을 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가 넷계 전고체 전해질의 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 분말에 볼 밀을 수행한 다음 건조 및 하소를 수행하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 볼 밀은 LiOH, La_2O_3 , ZrO_2 및 Ta_2O_5 분말을 유기용매에 투입하여 수행하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 분말의 하소는 600 내지 900℃의 온도를 6 내지 12시간 동안 유지하여 수행하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 (B) 단계에 있어서, 상기 소결첨가제는 Al_2O_3 , CuO 및 Bi_2O_3 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.

[0019] 상기 (B) 단계에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 100 중량부에 대하여, 상기 소결첨가제가

5 중량부 이내로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 소결첨가제를 사용하여 전해질 입자의 소결을 수행함으로써, 전해질의 치밀성을 향상하여 이온전도도가 증가하는 효과가 있으며, 종래에 비해 낮은 온도에서 소결을 수행하였을 때에도 입자의 치밀성이 보다 높아지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 소결하기 전 실시예의 XRD(X-Ray Diffraction) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 소결한 후 실시예의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 1100℃에서 소결한 실시예와 비교예의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 1000℃에서 소결한 실시예와 비교예의 EIS를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명에 따른 소결 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0025] 본 발명은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 제공하는 방법에 관한 것으로, 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 Li, La, Zr 및 Ta의 산화물로 이루어진 금속 산화물 전해질과, Al, Bi 및 Cu 중 어느 하나 이상의 금속 산화물로 이루어진 소결 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 이때, 상기 금속 산화물 전해질은 상기 금속 산화물 전해질은 Li 24 내지 28 원자%, La 11 내지 13 원자%, Zr 4 내지 7 원자% 및 Ta 1 내지 4 원자%, 잔부 0로 이루어지고, 화학식이 $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ ($0 < x < 1$)일 수 있다. 이러한 금속 산화물 전해질은 종래 LLZO계로 대표되는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 전고체 전해질에 비하여 이온전도도가 높고 전하전이 저항(charge-transfer resistance)이 낮은 특성이 있어 리튬 이차전지의 성능을 더 향상할 수 있다. 여기서, 상기 이온전도도는 특히 Li 이온의 전도도를 의미하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 소결 첨가제는 Al, Bi 및 Cu 중 선택되는 어느 하나 이상의 금속 산화물로, 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 내에 금속 산화물 전해질 100 중량부에 대하여 5 중량부 이내로 첨가되는 것일 수 있다. 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 이와 같이 Al, Bi 및 Cu 중 선택되는 어느 하나 이상의 금속의 산화물인 소결 첨가제를 포함함으로써 결정 구조를 안정화하고, 소결특성이 개선되어 전고체 전해질의 이온전도도가 향상될 수 있다. 이때, 상기 소결 특성은 특정 온도에서 소결을 진행하였을 때, 입자가 소결되는 정도를 의미하는 것일 수 있다.

[0028] 이와 같이 상기 리튬 이차전지용 전고체 전해질의 소결 특성을 향상하기 위하여 전해질 내 0.1 내지 2.0 원자%의 일부 금속이 Al, Bi 또는 Cu 중 선택되는 어느 하나 이상의 금속으로 치환될 수 있다. 이때, 이와 같은 치환 금속으로는 Al과 Bi를 함께 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 소결에 필요한 온도가 큰 폭으로 낮아질 수 있고, 소결 시 전해질의 밀집도와 소결 특성이 더욱 개선되어, 전고체 전해질의 이온전도도가 매우 큰 폭으로 향상될 수 있다.

[0029] 이때, 상기한 Al, Bi 및 Cu의 함량이 상기한 범위보다 작은 경우 소결 특성의 향상이 거의 발생하지 않을 수 있고, 상기한 범위보다 큰 경우 소결 특성은 보다 향상될 수 있으나, 전해질 내 리튬 이온의 전도가 가능한 부분이 줄어들어 이온전도도가 악화되거나, 격자 구조의 안정성이 감소하여 전지의 실사용 중 격자 구조가 붕괴되어 가용면적이 줄어드는 등의 악영향을 미칠 수 있어 좋지 않다.

- [0030] 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질은 이온전도도가 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상인 것일 수 있다. 이때, 상기 이온전도도가 바람직하게는 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $4.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상일 수 있다. 종래 전고체 전해질의 사용이 어려운 이유로 이온전도도가 액체 전해질보다 낮아 전지의 용량이 매우 적다는 점이 꼽히나, 본 발명은 이와 같이 높은 이온전도도를 가짐으로써 전지의 용량을 보다 향상할 수 있다.
- [0031] 본 발명은 상기와 같은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 제조하기 위한 방법으로서, (A) LiOH 100 중량부에 대하여, La_2O_3 가 400 내지 800 중량부, ZrO_2 가 75 내지 130 중량부, Ta_2O_5 가 120 내지 200 중량부가 되도록 분말을 준비하고, 이를 혼합하여 혼합 분말을 제조하는 단계; (B) 상기 혼합 분말에 소결첨가제를 투입하고 밀링하는 단계; 및 (C) 밀링이 완료된 분말을 소결하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [0032] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 LiOH 100 중량부에 대하여, 상기 La_2O_3 가 400 내지 800 중량부, 상기 ZrO_2 가 75 내지 130 중량부, 상기 Ta_2O_5 가 120 내지 200 중량부 혼합되는 것일 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 물질을 혼합하여 전해질을 제조함으로써 전술한 바와 같은 조성이 나타날 수 있다.
- [0033] 이때, 상기 (A) 단계에 혼합되는 LiOH의 양은 전술한 바와 같은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 조성의 화학양론으로 계산되는 양보다 과량 첨가되는 것일 수 있다. 이는 전해질의 건조, 하소 및 후속되는 소결 과정에서 Li의 휘발이 발생하기 때문으로, LiOH를 과량 첨가하지 않는 경우 전해질 내 Li의 조성 함량이 미달되어 전해질 내 Li 이온전도도의 하락, 전해질의 상분리와 같은 현상이 발생할 수 있어 좋지 않다.
- [0034] 이때, 이와 같이 과량 첨가되는 LiOH의 양은 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 내 화학양론적으로 계산되는 LiOH의 양 대비 10 내지 30%일 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 LiOH를 더 첨가함으로써 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 조성 범위를 만족할 수 있다. 단, 상기한 양을 초과하는 경우에는 전술한 바와 같은 Li 휘발에 대비하는 효과가 더 좋아지지는 않아 비용과 화학양론적 측면에서 바람직하지 않다.
- [0035] 상기 (A) 단계에 있어서, 상기 분말에 볼 밀을 수행한 다음 건조 및 하소를 수행하는 것일 수 있다.
- [0036] 상기 볼 밀은 습식 밀링으로, LiOH, La_2O_3 , ZrO_2 및 Ta_2O_5 분말을 유기용매에 투입하여 수행하는 것일 수 있다. 이때, 더욱 구체적으로는 수분함량이 1ppm 미만인 무수물을 유기용매로 사용하는 것일 수 있다. 이와 같은 유기용매를 사용한 습식 밀링을 수행함으로써, 용매 내 수분에 의해 Li_2CO_3 가 형성되는 현상을 방지할 수 있다. 만약 Li_2CO_3 가 발생하는 경우, 상기 La_2O_3 , ZrO_2 와 반응하지 못하고 Li 이온을 전도하지 못하는 불순물로 잔존하여 고체 전해질의 이온전도도를 낮추기 때문에 위와 같은 습식 밀링을 수행하는 것이 좋다. 또한, 용매로써 물을 사용하는 경우에는 상기한 분말 중 이온화도가 높은 LiOH가 용해되어 반응이 적절하게 수행되지 못하여 전해질 내 Li 함량이 미달되어 Li 이온의 전도도가 감소할 수 있고, 격자 구조의 안정성이 감소할 수 있어 좋지 않다.
- [0037] 따라서, 상기 유기용매로는 수분함량이 1ppm 미만인 무수물을 사용하는 것이 좋고, 상기 유기용매의 종류는 특별히 한정하지는 않으나 예를 들어 비용이 저렴하고 반응성이 적으면서도 점도가 높지 않아 볼 밀을 용이하게 수행할 수 있는 무수 에탄올을 사용할 수 있다. 단, 메탄올은 흡습성이 있고, 물과 공비점이 있어 무수 메탄올의 제조가 쉽지 않으므로 무수 에탄올에 비해 투자되는 비용 대비 공정 상 얻을 수 있는 이점이 적다.
- [0038] 이때, 상기 볼 밀은 100 내지 500 rpm으로 8 내지 20시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 볼 밀에 사용되는 볼은 지르코니아 볼이 좋고, 이의 직경은 1 내지 10 mm인 것이 좋다.
- [0039] 전술한 바와 같이 상기 분말의 습식 볼 밀이 수행된 이후, 상기 분말의 건조를 수행하는 단계를 거칠 수 있다. 상기 분말의 건조는 60 내지 120℃의 온도에서 수행하는 것일 수 있다. 이와 같은 온도 범위에서 건조를 수행하여 무수 에탄올을 제거함으로써 금속 산화물 전해질 입자가 응집되지 않으며 후속되는 분말의 하소 과정에서 기포 및 공극 형성이 줄어들 수 있다.
- [0040] 이어서, 상기 분말의 하소는 600 내지 900℃의 온도를 6 내지 12시간 동안 유지하여 수행하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 분말의 하소 온도가 650 내지 900℃, 더욱 바람직하게는 700 내지 900℃일 수 있다. 또한, 바람직하게는 상기 분말의 하소가 7 내지 12시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12시간 수행되는 것이 좋다. 이와 같은 조건으로 상기 분말의 하소를 수행함으로써 금속 산화물 전해질 입자의 조성이 더욱 균일해지며 후속되는 소결 공정에서 입자의 응집을 방지할 수 있다.

- [0041] 상기 (B) 단계에 있어서, 상기 소결첨가제는 Al_2O_3 , Bi_2O_3 및 CuO 중 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 Al_2O_3 및 Bi_2O_3 를 사용하는 것이 좋다. 이와 같은 소결첨가제를 사용함으로써, 종래의 발명에 비해 적정한 소결 온도가 약 100°C 가량 하락할 수 있다. 이때, 상기한 적정한 소결 온도는 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질 입자가 소결되어 높은 이온전도도를 갖는 데 필요한 온도이며, 본 발명의 경우 상기한 소결의 정도는 완성된 전해질의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)와 같은 수단을 통해 간접적으로 관측할 수 있다. 예를 들어, 전해질의 소결된 정도가 높을 경우 EIS의 임피던스(저항) 성분이 더욱 작아지며, 반대의 경우 EIS의 임피던스 성분이 더욱 커지는 특징이 있다.
- [0042] 또한, 상기 (B) 단계에 있어서, 상기 소결첨가제는 상기 금속 산화물 전해질 100 중량부에 대하여 5 중량부 이내로 첨가되는 것일 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 소결첨가제를 포함함으로써 전해질 내 이차상의 형성이 방지되며, 이온전도도를 더욱 높게 향상할 수 있다. 상기 이차상은 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조 중 소결 과정에서 Li가 과도하게 휘발되는 경우 발생할 수 있고, 예를 들어 La-Zr과 같은 상이 형성될 수 있다. 이와 같은 이차상은 Li를 전도하는 것이 불가능하며, 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질과 상분리가 발생하여 저항, 이온전도도와 같은 전해질의 성능에 매우 큰 악영향을 미칠 수 있다. 본 발명은 상기 소결첨가제를 통해 소결 온도를 내리고, 소요 시간을 단축함으로써 이와 같은 이차상의 형성을 방지할 수 있다.
- [0043] 이와 같은 효과를 위하여 바람직하게는 상기 소결첨가제가 금속 산화물 전해질 100 중량부에 대하여 4.5 중량부 이내, 더욱 바람직하게는 4 중량부 이내로 첨가되는 것이 좋다. 이러한 소결첨가제 첨가량의 하한은 특별하게 제한은 없으나, 상기한 효과를 나타내기 위해서는 적어도 0.5 중량부 이상을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이상을 포함하는 것이 좋다. 단, 상기한 범위를 초과하여 첨가하는 경우 전해질의 이온 전도도가 낮아질 수 있고, 격자 구조가 불안정해질 수 있어 좋지 않다.
- [0044] 상기 (C) 단계에 있어서, 상기 소결은 900 내지 1200°C 에서 6 내지 12시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 소결이 925 내지 1175°C 에서 수행되는 것이 좋고, 더욱 바람직하게는 950 내지 1150°C 에서 수행되는 것이 좋다. 이와 같은 온도에서 소결을 수행함으로써 Li의 휘발을 최소화하면서도 치밀성이 높고 이온 전도도가 높아 전기화학적 특성이 우수한 전고체 전해질을 제조할 수 있다. 이때, (B) 단계의 설명에서 서술한 바와 같이, 이와 같은 소결 온도가 너무 높은 경우 Li의 휘발이 가속화되어 La-Zr과 같은 이차상이 형성되는 양이 늘어 전해질의 이온전도도, 물리적 강도와 같은 물성에 악영향을 끼칠 수 있고, 이보다 낮은 온도에서는 입자의 소결이 잘 발생하지 않아 전해질의 입계 저항이 매우 크기 때문에 바람직하지 않다.
- [0045] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0046] 상기 리튬 이차전지는 양극; 음극; 및 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질을 포함하는 것으로, 상기 양극과 음극 사이에 상기 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질이 위치하는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 양극은 양극활물질; 도전재; 바인더; 및 양극집전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 양극활물질은 리튬을 포함하는 금속산화물로서, 구체적으로 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M은 2가 또는 3가 전이금속), LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Mt}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, Mt는 2가 또는 3가 전이금속), $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Al}_x\text{O}_{2(1-y)}\text{F}_{2y}$ (x, y는 서로 독립적인 0 내지 0.05인 실수), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{Mt}_a\text{O}_2$ (Mt는 2가 또는 3가 전이금속), $a(\text{Li}_2\text{MnO}_3)*b(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2)$ ($a+b=1$, $x+y+z=1$), $\text{Li}_2\text{Nt}_{1-x}\text{Mt}_x\text{O}_3$ (Nt는 2가, 3가 또는 4가 전이금속, Mt는 2가 또는 3가 전이금속), $\text{Li}_{1+x}\text{Nt}_{y-z}\text{Mt}_z\text{O}_2$ (Nt는 Ti 또는 Nb, Mt는 V, Ti, Mo 또는 W), $\text{Li}_x\text{Mt}_{2-x}\text{O}_2$ (Mt는 Ti, Zr, Nb, Mn 등의 전이금속) 및 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Mt}_x\text{O}_3$ (Mt는 Ti, Zr, Nb, Mn 등의 전이금속) 등으로 이루어진 리튬을 포함하는 전이금속 산화물 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학적 안정성이 뛰어나며 전자 전도성을 갖는 것을 사용한다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 슈퍼 피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본, 마이크로비드, 풀러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 만

드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0050] 상기 바인더는 양극활물질, 도전재 및 양극집전체 간에 접착성을 부여하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(S-EPDM), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0051] 상기 양극 집전체는 양극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 알루미늄박 또는 알루미늄 메쉬와 같은 형태로 가공된 알루미늄으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0052] 상기 음극은 음극활물질, 도전재, 바인더 및 음극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 상기 음극활물질은 리튬 이온을 저장할 수 있는 물질로, 흑연, 활성탄, 하드 카본, 소프트 카본 등의 탄소계 물질; 및 리튬 금속; 중 선택되는 어느 하나를 사용하는 것일 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 전지의 비용량과 에너지밀도를 매우 큰 폭으로 높일 수 있기에 바람직하게는 리튬 금속을 음극활물질로 사용하는 것이 좋다.
- [0054] 상기 도전재 및 바인더는 전술한 바와 같으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0055] 상기 음극 집전체는 음극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 동박 또는 구리 메쉬와 같은 형태로 가공된 구리로 이루어진 것일 수 있다.
- [0057] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 소결첨가제, 이를 이용한 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질의 제조방법 및 이로부터 제조되는 리튬 이차전지용 가넷계 전고체 전해질에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0058] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0059] **[실시예]**
- [0060] LiOH, La₂O₃, ZrO₂ 및 Ta₂O₅ 분말을 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂의 조성비와 일치하도록 칭량하여 혼합하였다. 이때, LiOH 분말을 위의 칭량된 양보다 20% 증량하여 혼합함으로써 Li의 휘발로 인해 Li의 함량이 미달되어 La-Zr 이차 상이 형성되는 현상을 방지하였다. 위와 같이 혼합된 분말을 지르코니아 볼과 함께 무수 에탄올에 투입하고 12시간 동안 200~250 rpm으로 습식 밀링을 진행하였다.
- [0061] 혼합된 분말의 습식 밀링을 종료한 후, 약 100℃로 유지되는 오븐에서 무수 에탄올을 증발시킨 다음, 잔존한 분말을 900℃에서 12시간 동안 하소하였다.
- [0062] 다음으로, 상기 분말 100 중량부에 대하여 Al₂O₃ 1.5중량부, Bi₂O₃ 2 중량부를 첨가하여 이를 볼 밀하고, 볼 밀이 완료된 분말을 몰드에 넣어 평탄화하고 가압을 수행하여 직경이 12mm인 펠렛을 제작하였다. 이때, 상기 가압은 압력을 2 Ton으로 인가하여 3분 동안 수행하였다.
- [0063] **[비교예]**
- [0064] 실시예와 모든 과정을 동일하게 수행하되, Al₂O₃ 및 Bi₂O₃를 첨가하지 않았다.
- [0065] **[특성 평가 방법]**
- [0066] A. 결정구조 분석
- [0067] 도 1을 참조하면, 실시예의 하소 후 XRD(X-Ray Diffraction) 측정 결과를 확인할 수 있다. 이를 큐빅 구조를 갖는 LLZTO의 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 데이터와 비교하면, 피크의 위치가 일치하고, 피크가 좁고 날카롭게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이로부터 하소 직후 시점에서 LLZTO와 동일한 결

정구조를 가지고 있고, 결정구조가 매우 치밀하다는 것을 알 수 있다.

[0068] 도 2를 참조하면, 실시예를 1000℃로 소결 후 수행한 XRD 측정 결과를 확인할 수 있다. 이를 큐빅 구조를 갖는 LLZTO의 JCPDS 데이터와 비교하면, 피크의 위치가 일치하고, 피크의 넓이가 소폭 증가했으나, 결정구조는 동일하게 유지되었다는 것을 알 수 있다.

[0069] B. 이온전도도 측정

[0070] 실시예, 비교예를 각각 1000℃, 1100℃에서 12시간 동안 소결하여 총 4개의 시편을 준비하였다. 상기 시편을 #600, 1000, 1500, 2000, 4000 사포를 사용하여 경면화하고 진식 Au 스퍼터링을 통해 시편 양면에 전극을 증착하였다. 이와 같은 Au 전극은 실험에서 차단전극 역할을 수행한다.

[0071] EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정은 OCP(Open Circuit Potential)에서 9MHz~1Hz의 주파수 범위에서 진폭을 0.1V로 설정하여 수행하였다. 측정된 EIS 결과를 토대로 하여 전해질의 총 저항(R)을 구하고, 아래의 수식을 통해 시편의 두께(t) 및 넓이(A)로부터 이온전도도(σ)를 계산하였다.

[0072]
$$\sigma \text{ (}\Omega \text{ cm)}^{-1} = (1/R)(t/A)$$

[0073] 이온전도도 계산 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

	이온전도도 ($\Omega \text{ cm)}^{-1}$
실시예 (1100℃ 소결)	5.512×10^{-4}
실시예 (1000℃ 소결)	4.630×10^{-4}
비교예 (1100℃ 소결)	2.084×10^{-4}
비교예 (1000℃ 소결)	2.120×10^{-4}

[0075] 표 1을 참조하면, 소결 온도에 관계없이 실시예의 이온전도도가 비교예에 비해 2배 이상 높은 것을 확인할 수 있다.

[0076] 또한, 도 3을 참조하면, 비교예의 x절편이 실시예의 x절편에 비해 저항값이 낮은 것을 알 수 있고, 형성되는 반원의 크기 차이가 큰 것을 알 수 있다. 나아가, 도 4를 참조하면, 비교예의 반원 크기가 매우 커져 실시예의 변화를 알아보기 힘들 정도인 것을 알 수 있다.

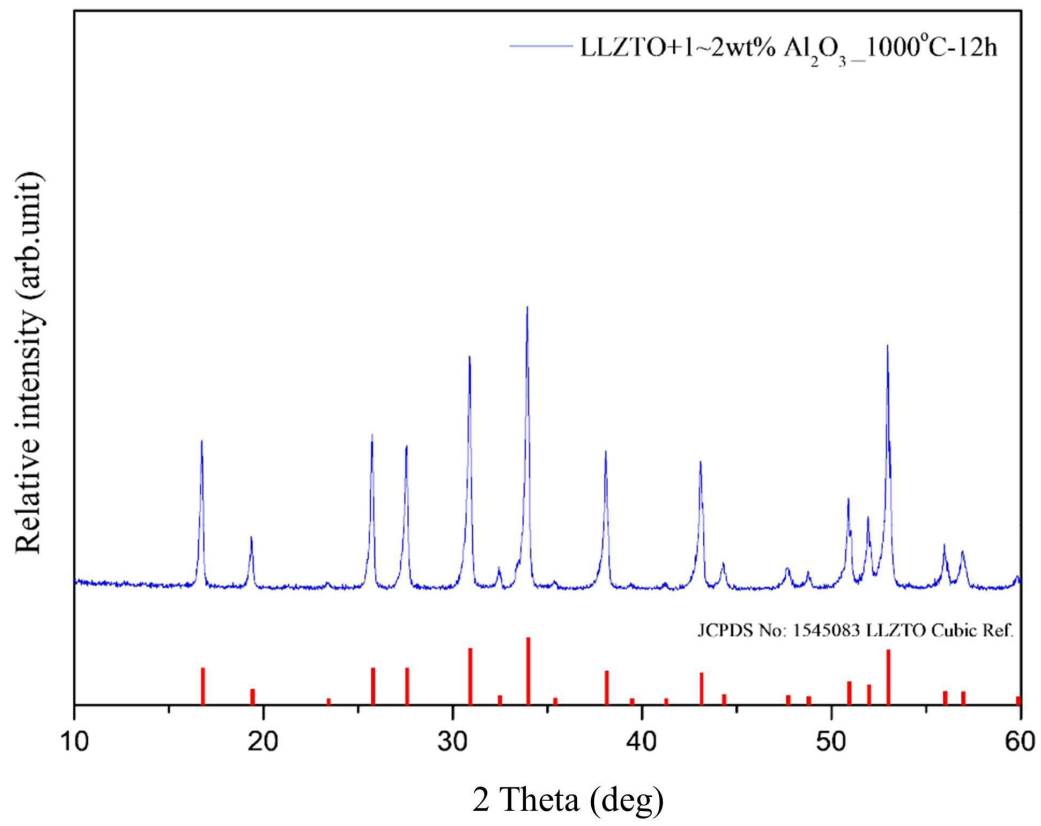
[0077] 이상과 같은 EIS 측정 결과를 통해, 비교예는 1000℃에서 소결하는 경우 이온전도도의 증가폭은 그리 크지 않으나, 실사용이 어려울 정도로 전고체 전해질의 치밀성이 낮아지고 저항이 증가하여 1000℃에서는 소결이 잘 수행되지 않았음을 유추할 수 있다. 반면, 실시예는 1000℃에서 소결하는 경우 이온전도도가 소폭 감소하지만 치밀성과 저항의 변화폭이 그리 크지 않아 소결을 위해 필요한 온도 조건이 비교예에 비해 완화되었음을 알 수 있다.

[0079] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

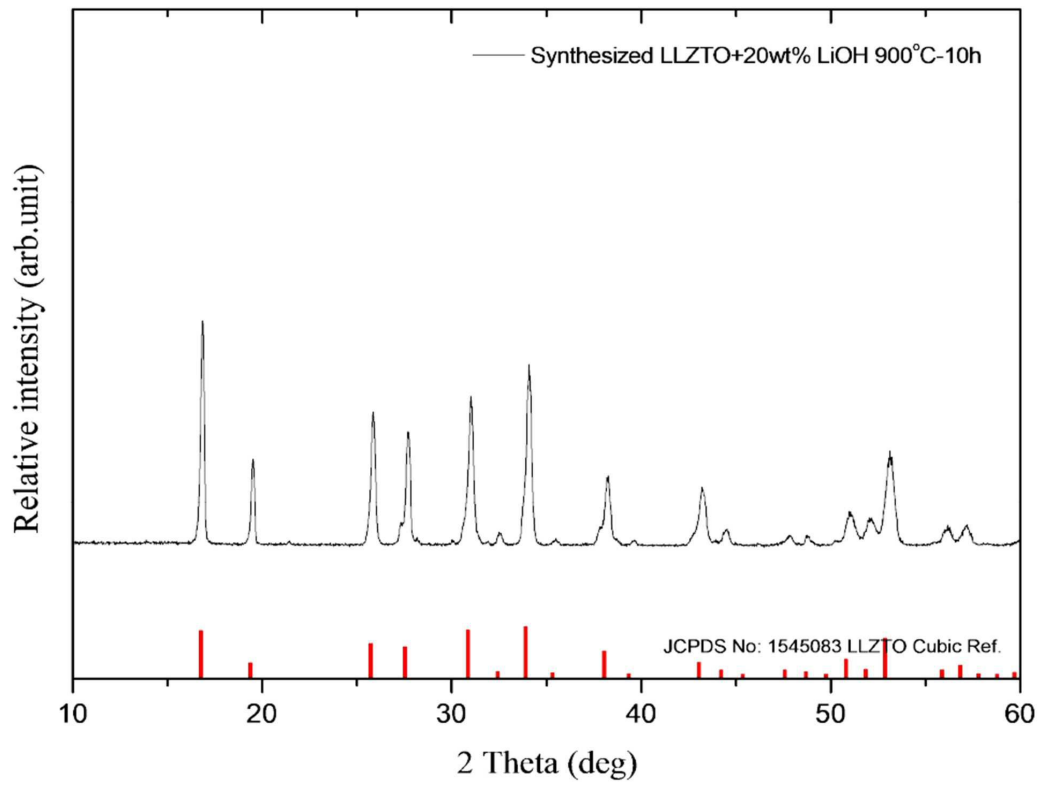
[0080] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

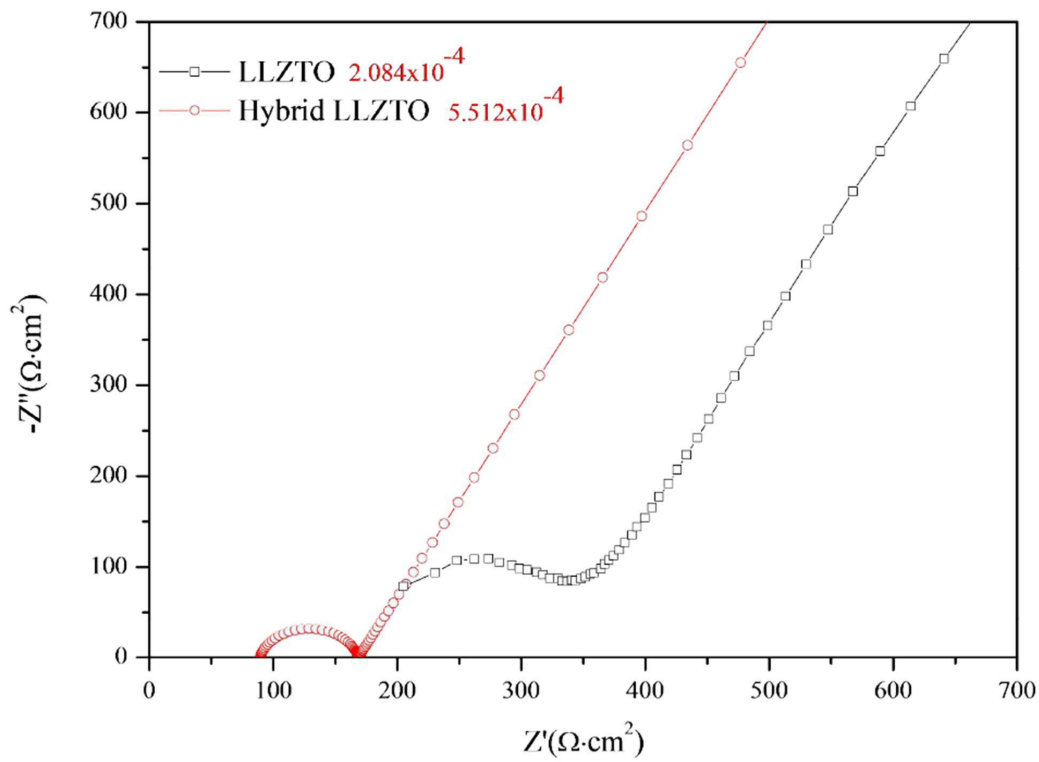
도면1



도면2



도면3



도면4

