



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일

(11) 등록번호 10-2218052

(24) 등록일자 2021년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0525

(2010.01)

H01M 50/40 (2021.01) H01M 50/409 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2014-7017973

(22) 출원일자(국제) 2012년11월29일

심사청구일자 2017년11월27일

(85) 번역문제출일자 2014년06월27일

(65) 공개번호 10-2014-0106632

(43) 공개일자 2014년09월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2012/066968

(87) 국제공개번호 WO 2013/082231

국제공개일자 2013년06월06일

(30) 우선권주장

13/306,011 2011년11월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011003500 A*

KR1020070041358 A*

JP2002151142 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

아이트켄, 브루스 가디너

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 비버 폰드 레인 10235

배딩, 마이클 에드워드

미국, 뉴욕 14821, 캠벨, 워터스 로드 5165

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

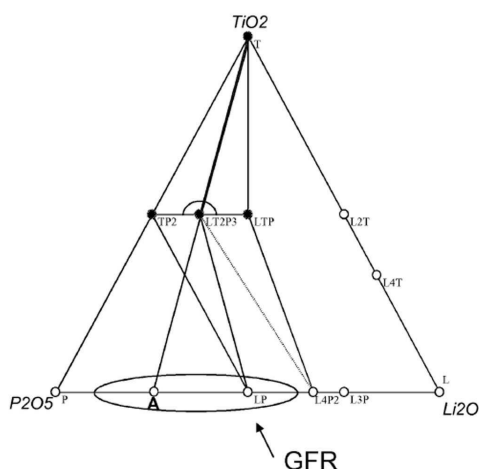
심사관 : 박희정

(54) 발명의 명칭 세라믹 리튬-이온 고체 전해질의 반응성 소결

(57) 요약

고체, 고밀도, 밀폐형 리튬-이온 전해질 막의 형성방법은 혼합물을 형성하기 위해 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체 반응물과 내화성 산화물 반응물을 결합시키는 단계, 상기 혼합물을 그린 몸체를 형성하기 위한 주조단계; 및 상기 그린 몸체를 고체 막을 형성하기 위해 소결시키는 단계를 포함한다. 최종 전해질 막은 리튬-이온 전지에 혼입될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

비율, 조지 헬시

미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫, 우드랜드 드라이브 16

페키티, 커티스 로버트

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 파크 애비뉴 409

캐스터, 란리크 웨인

미국, 뉴욕 14879, 사보나, 벨리 로드 7048

모레나, 로버트 미카엘

미국, 뉴욕 14858, 린드레이, 브라운타운 로드
10904

송, 전

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 콘혹톤 로드
3507

명세서

청구범위

청구항 1

혼합물을 형성하기 위해 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체 반응물과 내화성 산화물 반응물을 결합시키는 단계;
그린 몸체를 형성하기 위한 상기 혼합물의 주조단계; 및
상기 그린 몸체를 고체 막으로 형성하기 위해 소결시키는 단계를 포함하며,
여기서, 상기 그린 몸체의 소결 단계는 상기 비정질, 유리질 또는 저융점 고체 반응물을 내화성 산화물 반응물과 반응시키는 단계를 포함하며,
여기서, 상기 내화성 산화물은 산화티타늄, 산화주석 및 산화게르마늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체는 인산 리튬 유리, 인산 게르마늄 유리, 인산 리튬 알루미늄 유리 및 결정 인산 리튬 알루미늄 세라믹으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체는 비정질 인산 알루미늄 티타늄인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체의 평균 입자 크기는 0.5 microns 미만이고, 상기 내화성 산화물의 평균 입자 크기는 0.5 microns 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
소결 온도는 1100℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 막의 밀도는 이의 이론적 밀도의 적어도 95%인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

청구항 1에 있어서,

소결 온도는 1050℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

소결 온도는 1000℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

소결 온도는 950℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

소결 온도는 900℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

소결 온도는 850℃ 미만인 고체 리튬-이온 전해질 막의 형성방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2011년 11월 29일에 출원한 미국 특허출원 제13/306,011호에 우선권을 주장하며, 이의 전반적인 내용은 참조로서 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 세라믹 리튬-이온 고체 전해질의 형성에 관한 것이고, 좀더 구체적으로는 고밀도, 밀폐형 전해질 막 (dense, hermetic electrolyte membrane)을 형성하기 위한 반응성 소결 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 빠른 이온 전도체로서 알려진, 고체 전해질은, 고체 상태 이온 전도체로서 기능을 할 수 있는 물질이고, 예를 들어, 고체 산화물 연료 전지 및 리튬-이온 배터리에 사용될 수 있다. 리튬-이온 배터리에 있어서, 예를 들어, 리튬 이온은 고체 전해질을 통해 방출 (및 충전한 경우 다시 방출)동안 음의 전극으로부터 양의 전극으로 이동한다. 인산 리튬 알루미늄 티타늄 (LATP)과 같은, 고체 전해질은, LATP 결정 격자에서 공간 (vacancies)을 통해 리튬 이온을 전도할 수 있다. Li-이온 배터리에 있어서, 상기 고체 전해질 막은 애노드 및 캐소드가 보통의 전해질 용액을 공유하는 것을 방지하기 위하여, 상기 애노드 및 캐소드 사이에 밀폐형 배리어 (hermetic barrier)를 제공할 수 있다.

[0004] 따라서, Li-이온 배터리의 개발에 대한 중요성은 고밀도, 전도성 리튬-이온 전해질 막의 이용가능성이다. 이러한 막에 대한 주요 도전은 상기 막이 충분한 전도성 및 경제성을 제공하면서 밀폐되도록 충분한 밀도로 적당한 물질을 소결하기 위한 요구가 있다. 예를 들어, 유리-세라믹 공정을 사용하여 일반적으로 제조된, 종래의 밀폐형 막은 고밀도 및 밀폐형으로 제조될 수 있지만, 통상적으로 전도성 및 비용과 같은 다른 속성을 희생시킨다. 종래의 유리-세라믹 공정이 직면한 도전은 원하는 조성물이 안정한 유리를 형성하는 것을 필수조건으로 한다.

[0005] 전술된 관점에 있어서, 안정한 유리 형성에 대한 이러한 제한 없이 고밀도, 밀폐형, Li-이온 전도성 세라믹 전해질 막을 형성하기 위한 공정을 개발하는 것이 바람직할 것이다. 본 명세서에 사용된 바와 같은, 밀폐형 막은 액체 또는 가스의 확산에 대해 실질적으로 불침투성이다.

[0006] 본 발명의 부가적인 특성 및 장점은 하기의 상세한 설명에서 더욱 설명될 것이고, 부분적으로는 하기의 상세한 설명, 청구항, 및 첨부된 도면을 포함하는, 본 발명에 기재된 바와 같이 본 발명을 실행하여 인지되거나 또는 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 쉽게 명백해 질 것이다.

[0007] 전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 본 발명의 구현 예들을 제공하며, 청구된 바와 같은 본 발명의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것임을 이해하여야 한다. 첨부하는 도면은 본 발명의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 일부를 구성한다. 도면은 본 발명의 다양한 구현 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리 및 작동을 좀더 구체적으로 설명한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 명세서에서 Li-이온 전도성 세라믹 전해질 막을 형성하기 위한 반응성 소결 방법은 개시된다. 상기 공정은 적어도 두 개의 고체 상태 반응물의 반응성 소결 단계를 포함한다. 구현 예에 있어서, 상기 반응성 성분은 상기 성분과 반응하는 동시에 반응 생산물을 치밀화되도록 결합되고, 가열된 분말이다. 상기 가열 단계는 테이프 주조 (tape casting)과 같은 공정을 사용하여 막으로 반응 생산물을 형성하는데 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 고체 리튬-이온 전해질 막 (lithium-ion electrolyte membrane)의 형성 방법은 혼합물을 형성하기 위해 비정질, 유리질, 또는 저융점 (low melting temperature) 고체 반응물과 내화성 산화물 반응물을 결합시키는 단계; 그린 몸체 (green body)를 형성하기 위한 상기 혼합물의 주조단계; 및 상기 그린 몸체를 고체 막으로 형성

하기 위해 소결시키는 단계를 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은, 유리질 물질은 850℃ 미만의 연화점을 갖고, 저융점 고체 반응물은 850℃ 이하의 용융점을 가지며, 및 내화성 산화물은 850℃ 초과와 용융 온도를 갖는다. 따라서, 다양한 구현 예에 있어서, 상기 반응물은 유리질 물질 및 세라믹 물질을 포함한다. 상기 내화성 산화물은 유리를 포함하는, 비정질 물질일 수 있다. 보완적인 구현 예에 있어서, 상기 반응물은 적어도 하나의 내화성 산화물과 결합되는 적어도 하나의 비정질 물질, 적어도 하나의 유리질 물질, 적어도 하나의 저융점 물질을 포함한다. 각각의 구현 예에 있어서, 상기 반응물 중 적어도 하나는 비정질, 유리질 또는 저융점 고체 반응물이고, 상기 반응물 중 적어도 하나는 내화성 산화물이다.

[0010] 각각의 반응물은, 예를 들어, 서브마이크론 (submicron) 입자 크기 분포를 갖는 분말 물질을 포함할 수 있다. 대표 방법에 있어서, 상기 반응성 소결 온도는 1100℃ 미만, 예를 들어, 1000℃ 미만이다.

[0011] 또한 식 $Li_{1+x-y}M_xM'_y(PO_4)_3$ 으로 표시되는 조성물을 갖는 고체 리튬-이온 전해질 막은 개시되고, 여기서 M은 3^+ 이온이고, M'는 4^+ 이온이고, 및 M''은 5^+ 이온이다. 상기 식에 있어서, $0 \leq x \leq 2$ 및 $0 \leq y \leq 2$ 이다. 대표 구현 예에 있어서, 상기 생산물 조성은 $NaZr_2(PO_4)_3$ ("NZP") 결정 구조를 갖는 리튬 금속 인산염 (lithium metal phosphate)이다. 예를 들어, 구현 예는 고밀도, 밀폐형 $Li_{1.4}Al_{0.4}Sn_{1.6}(PO_4)_3$ 리튬-이온 전해질 막에 관련된다.

[0012] 최종 막은 200 microns 미만, 예를 들어, 150 microns 미만의 평균 두께를 가질 수 있고, 여기서 상기 구성분 전해질 물질은 10 um 미만, 예를 들어, 1 um 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 어떤 조성물에 대하여, 30 microns만큼 얇은 자기-지지 세라믹 막은 형성될 수 있다.

[0013] 또 다른 구현 예에 따르면, 고체 전해질 막은 제1 분말 및 제2 분말의 소결 반응 생성물을 포함한다. 상기 제1 분말은 제1 무기, 비-리튬-이온-전도성 (non-lithium-ion-conductive) 유리 또는 세라믹을 포함하고, 상기 제2 분말은 제2 무기, 비-리튬-이온-전도성 유리 또는 세라믹을 포함한다. 따라서, 상기 제1 및 제2 무기 유리 또는 세라믹 분말 중 적어도 하나는 조성물에 리튬을 함유하지만, 리튬 이온 전도체는 아니다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 반응물의 어느 것도 리튬 이온 전도체가 아니다. 본 명세서에 정의된 바와 같이, 리튬 이온 전도체는 적어도 10^{-6} S/cm의 전도도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 주요 상 (major phase)으로서 $LiTi_2(PO_4)_3$ 을 갖는 수 안정성 막을 생산하기 위해 이산화티탄과 인산 리튬 (lithium phosphate) 유리 (A)의 반응을 포함하는 하나의 구현 예를 개략적으로 나타낸 도면이다;

도 2는 $Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ 조성물 중에서 유리-형성 영역의 예시이다;

도 3은 구현 예에 따라 제조된 LATP 막의 SEM 단면 현미경 사진이다;

도 4는, 대표 인산 티타늄 (titanium phosphate) 분말들에 대한 XRD 스캔의 과 (family)이다; 및

도 5는 대표 인산 알루미늄 티타늄 (aluminum titanium phosphate) 분말들에 대한 XRD 스캔의 과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 종래의 유리-세라믹 접근법은 특정한 리튬 금속 인산염 전해질 조성물을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 상기 유리-세라믹 접근법은 통상적으로, 1000℃ 초과와 온도에서 동종의 유리를 형성할 수 있는 출발 조성물로 본질적으로 제한된다. 더욱이, 밀폐형 막을 생산하기에 충분한 밀도로 세라믹 Li-이온 전해질 물질의 소결은 약 1000℃ 이상의 온도에서 휘발성 리튬 및/또는 인산염 중의 증발에 기인하여 어려울 수 있다. 상기 공정 조건의 제한적 조절에 부가하여, 이들 제한은, 전도도 및 환경적 안정성과 같은 중요한 특성을 최적화하기 위해 이용가능한 조성적 공간을 제한한다.

[0016] 고체 리튬-이온 전해질 막을 형성하기 위해 개시된 방법에 따르면, 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체 반응물은 혼합물을 형성하기 위해 내화성 산화물 반응물과 결합된다. 상기 혼합물은 그 다음 그런 물체를 형성하기 위해 주조되고, 고체 막을 형성하기 위해 소결된다. 최종 막 조성 및 구조의 치밀화를 생산하기 위해 내화성 산화물과 비정질, 유리질, 또는 저융점 고체의 반응은, 가열 동안 서로 적어도 부분적으로 겹치는 치밀화 및 반응의 작용이 동시에 일어난다.

[0017] 개시된 접근법에 있어서, 상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 반응물은, 소결을 촉진하는, 반응물 성분의 확산을

모빌라이즈시키고 (mobilizes), 완전하게 또는 실질적으로 완전하게 반응하고 표적 Li-이온 세라믹 전해질 조성물로 전환된다. 이러한 방식에 있어서, 모빌라이징 유리 (mobilizing glass) 또는 저융점 액체 상의 장점은 비정질, 유리질, 또는 저융점 성분이 생산물 상을 산출하는 형성 반응 동안 실질적으로 소비되기 때문에 환경적 불안정성의 문제 없이 제공되는 것이다.

[0018] 상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 반응물은, 예를 들어, 인산 리튬 유리 또는 인산 리튬 알루미늄 (lithium aluminum phosphate) 유리 (예를 들어, 39% Li_2O +11% Al_2O_3 +50% P_2O_5)를 포함할 수 있다. 부가적인 대표 유리는 인산 게르마늄 (예를 들어, 75% GeO_2 +25% P_2O_5) 및 비정질 인산 알루미늄 티타늄을 포함한다. 또 다른 대표 반응물은 결정 인산 리튬 알루미늄 세라믹을 포함한다. 상기 내화성 산화물은, 예를 들어, 산화티타늄, 산화주석 및 산화게르마늄 (즉, MO_2 산화물 및 세라믹)과 같은, 다양한 산화물을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 비정질, 유리질 또는 저융점 반응물은 TiO_2 , GeO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 및 SnO_2 과 같은, 산화물 개질제 (oxide modifier)를 더욱 포함할 수 있다. 만약 사용한다면, 산화물 개질제는 상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 반응물의 많아야 30 mol.%로 제한된다. 예를 들어, 상기 산화물 개질제의 농도는 상기 비정질, 유리질, 또는 저융점 반응물의 1, 2, 5, 10, 20, 25 또는 30 mol.%일 수 있다.

[0020] 구현 예에 있어서, 각각의 반응물의 평균 입자 크기는 0.5 micron 미만 (예를 들어, $d_{50} < 0.5$ micron)일 수 있다. 상기 반응물의 모두 또는 하나의 평균 입자 크기는 0.5, 0.1, 0.05 또는 0.01 micron 미만일 수 있다.

[0021] 상기 반응성 소결은 1100°C 미만 (예를 들어, 1100, 1050, 1000, 950, 900 또는 850°C 미만)의 소결 온도에서 수행될 수 있고, 200 microns 미만 (예를 들어, 200, 150, 100 또는 50 microns 미만)의 두께를 갖는 고체 막을 결과할 수 있다. 구현 예에 있어서, 최대 공정 온도 (예를 들어, 상기 유리의 용융 온도)는 1300°C 미만 (예를 들어, 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 1050, 1000, 950, 900 또는 850°C 미만)이다. 상기 소결 (공정) 온도를 최소화하여, 리튬 또는 인산염 구성분의 손실은 최소화될 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 전해질 막의 전도도는 10^{-4} S/cm 초과 (예를 들어, 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 5×10^{-4} 또는 1×10^{-5} S/cm 초과)이다. 상기 전해질 막은 이의 이론적 밀도의 적어도 95% (예를 들어, 적어도 95, 96, 97, 98, 99, 99.9 또는 99.99%)인 밀도를 갖거나 또는 완전한 고밀도일 수 있다.

[0022] 본 발명은 다음의 실시 예를 통해 더욱 이해될 수 있다.

[0023] 실시 예 1 - LP 유리 및 TiO_2 를 통한 LTP

[0024] 소결을 촉진하기 위한 하나의 접근법은 과량의 리튬을 첨가하는 것이고, 이것은 저 용융점 인산 리튬 액체 상의 형성을 결과할 수 있다. 그러나, 이러한 접근법은 또한 최종 막으로부터 수성 환경에서 침출하는 잔여 인산 리튬 상을 결과할 수 있어, 기계적 약화 및/또는 막 파손을 결과한다. 구현 예에 따르면, 수-안정성 막은 소결 동안 액체 상을 형성하는 저 용융점 반응물을 사용하여 형성될 수 있지만, 상기 저 용융점 반응물은 소결 동안 소비된다.

[0025] 도 1에 도시된 Li_2O - TiO_2 - P_2O_5 조성물 다이어그램을 참조하여, 상기 도면에 나타난 다양한 상의 수 안정성은 평가되었다. 채워진 원으로 나타난 상은 안정한 반면, 채워지지 않은 원에 의해 나타난 상은 물에서 불안정하다. 안정성은 증류수에 각 상을 노출시키고 침출수의 전도도를 측정하여 결정된다. 만약 침출수 전도도에서 상당한 증가가 관찰된다면, 상기 상은 물에서 불안정한 것으로 고려된다.

[0026] 도 1을 참조하고 본 실시 예에 따르면, 조성물 "A" (25% Li_2O :75% P_2O_5)의 인산 리튬 유리는 적절한 조성물을 용융 및 쿨링시켜 제조된다. 상기 조성물 "A"의 유리는 유리-형성 영역 내에 위치된다. 상기 유리는 분쇄되고, 다소 과잉의 TiO_2 를 갖는 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 에 명목상 등가인 조성물을 산출하기 위하여 분쇄된 TiO_2 에 첨가된다. 상기 분쇄된 분말은 적절한 바인더 및 레올로지 개질제 (rheological modifiers)와 함께 테이프 주조 슬립 (slip)으로 혼입되고, 세라믹 전해질 막을 제조하기 위하여 그린 테이프 주조, 건조, 절단, 방출 및 소결된다. 이러한 공정은 상기 인산 리튬이 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 을 제조하는데 소비된 후에, 수 안정성 상을 형성한다. 상기 반응의 완료 전에, 상기 인산 리튬 유리는 상기 반응물 성분의 향상된 이동성을 제공하여, 소결 및 치밀화를 촉진한다.

[0027] 실시 예 2 - LAP 유리 및 TiO_2 를 통한 LATP

- [0028] 조성 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 를 갖는 리튬-이온 세라믹 전해질은 형성된다. 알루미늄 도프된, 이러한 물질은 10^{-4} S/cm 을 초과하는 높은 리튬 이온-전도도를 갖는 것으로 나타난다.
- [0029] 상기 인산 리튬 유리와 비교하여, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 유리는 덜 습기를 흡수하고, 서브마이크론 입자 크기로 분쇄될 수 있다. 도 2는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ "LAP" 조성물 공간 내에 유리-형성 영역을 나타낸다. 영역 "1"은 용융시 맑은 유리를 형성하는 조성적 범위에 상응하는 반면, 영역 "2" 내에 조성물은 부분적으로 결정화된 유리를 형성한다.
- [0030] 이러한 실시 예에 있어서, 조성 (mol.%) 29.2% Li_2O , 8.3% Al_2O_3 및 62.5% P_2O_5 의 LAP 유리 (조성물 "B")는 적절한 양으로 탄산 리튬, 메타인산 알루미늄, 및 인산의 혼합물을 용융시켜 제조된다. 상기 성분은 백금 도가니에서 혼합되고, 250°C 에서 밤새도록 건조되며, 1000°C 에서 용융된다. 하나의 경우에 있어서, 상기 액체 용융은 퀀칭을 위해 스틸 플레이트 상에 부어, 부분적으로-결정화된 유리를 산출한다. 부분적 결정화는, 다른 유리질 매트릭스에서 결정 ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)의 형성을 확인한, 분말 x-선 회절에 의해 확인된다. 개별적 경우에 있어서, 상기 스틸 플레이트 상에 액체 용융을 붓는 단계에 부가하여, 상기 부은 유리는 롤러 퀀칭되고, 이것은 퀀칭 속도를 증가시키고, 맑은 유리를 결과한다.
- [0031] 상기 형성된 유리는 부수고, 자유-유동 분말을 형성하기 위해 건조 분쇄된다. 분말화된 유리는 에탄올, 부탄올, 프로필렌 글리콜 및 엠포스 분산제 (Emphos dispersant)를 함유하는 용매 혼합물에서 혼합된다. 분말은 $d_{50} < 0.5 \text{ micron}$ 을 갖는 입자 크기로 고-에너지 마모 밀 (attrition mill)에서 습식-분쇄된다. 개별적으로, 나노-입자 TiO_2 (Aldrich, 15 nm 주된 입자 크기)는 유사한 용매 시스템에서 나노- TiO_2 를 혼합하고, 응집 크기 (agglomerate size) $d_{50} < 0.5 \text{ micron}$ 로 마찰 분쇄 (attrition milling)하여 제조된다.
- [0032] 이론에 제한되는 것을 원하지는 않지만, 작은 입자 크기를 갖는 반응물을 제공하여, 최종 막 내에 입자 크기는 조절 (즉, 최소화)될 수 있다.
- [0033] 두 개의 분쇄 배치 (LAP 유리, 나노- TiO_2)로부터 고체는 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 의 최종 조성물로 혼합되고, 두 개의 반응물 물질의 우수한 혼합을 촉진하기 위해 더욱 분쇄된다. 폴리비닐부티랄 바인더 및 가소제는 테이프 구조 슬립을 제조하기 위해 상기 분쇄 배치로 용해된다. 구현 예에 있어서, 테이프 구조 슬립은 바인더 및 가소제 중 하나 또는 모두를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 슬립은 샘플 전해질 막을 제조하기 위해 테이프 구조, 건조, 방출 및 850°C 에서 두 시간 동안 하소된다.
- [0034] 상기 샘플 막으로부터 샘플은 1" 직경 디스크로 절단되고, 미세 구조에 대한 SEM 분석, 상 조성물에 대한 XRD 및 전도도에 대한 임피던스 분광법 (impedance spectroscopy)에 의해 특징화된다. 단면 SEM 영상은 도 3에 나타난다. 상기 막 (300)은 프리-스탠딩 (즉, 기판에 의해 지지되지 않은), 고밀도, 밀폐형이고, 1 micron 미만의 평균 알갱이 크기 및 약 30 microns의 두께를 갖는다. 임피던스 분광법은 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 나타낸다. XRD는 거의 순수한 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 와 일치하는 반사를 나타낸다.
- [0035] 1300°C 을 초과하는 공정 온도를 포함할 수 있는 상기 유리-세라믹 방법과 비교하여, 본 실시 예와 연관된 상대적으로 낮은 공정 온도는 리튬 및 인 손실을 최소화하여, 좀더 재생산가능한, 더 낮은 비용 공정을 결과한다.
- [0036] **실시 예 3 - LAGP**
- [0037] 실시 예 2에서 기재된 LAP 유리는 0.5 microns 미만의 d_{50} 로 분쇄된 GeO_2 를 함유하는 분쇄 배치와 혼합된다. 테이프 구조 그린 테이프는 실시 예 2에서 사용된 것과 유사한 방식으로 제조된다. 상기 테이프는 막 샘플을 제조하기 위해 건조, 절단, 방출 및 2 시간 동안 900°C 에서 소결된다. 샘플은 1" 직경 디스크로 절단되고, SEM, XRD 및 임피던스 분광법에 의해 특징화된다. 최종 막은 고밀도, 밀폐형이고, 1 micron 미만의 평균 알갱이 크기를 갖는다. XRD는 거의 순수한 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 를 나타낸다. $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 전도도는 임피던스 분광법에 의해 측정된다.
- [0038] **실시 예 4 - LASnP**
- [0039] 실시 예 2에 기재된 상기 LAP 유리는 0.5 microns 미만의 d_{50} 로 분쇄된 SnO_2 를 함유하는 분쇄 배치와 혼합된다. 테이프 구조 그린 테이프는 실시 예 2에 사용된 것과 유사한 방식으로 제조된다. 상기 테이프는 막 샘플을 제

조하기 위해 건조, 절단, 방출 및 2 시간 동안 900℃에서 소결된다. 샘플은 1" 직경 디스크로 절단되고, SEM, XRD 및 임피던스 분광법에 의해 특징화된다. 최종 막은 고밀도, 밀폐형이고, 1 micron 미만의 평균 알갱이 크기를 갖는다. XRD는 순수한 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Sn}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 을 나타낸다. $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 전도도는 임피던스 분광법에 의해 측정된다.

[0040] 유리 상에서 산화 주석의 제한된 용해도에 기인하여, 본 출원인은 본 실시 예의 LAsnP 조성물이 유리-세라믹 방법에 의해 생산될 수 없다고 믿는다.

[0041] **실시 예 5 - 개질된 LAP 유리**

[0042] 출발 LAP 유리의 흡습성 (hygroscopicity)을 감소시키고, 유리의 유리 전이 온도를 증가시켜 분쇄 시간 (milling time)을 감소시키기 위해, 상기 출발 LAP 유리는 최종 NASICON 물질에서 원하는 전이 금속의 분획을 포함하여 개질될 수 있다. 하기 표는 다양한 "LAP+M" 용융에 대한 0.5 microns 미만의 d50을 달성하기 위해 요구된 흡습성 거동 및 분쇄 시간을 비교한다. 표 1에 있어서, ID 컬럼에서 표시 "a"는 Al 치환, 즉, $\text{Li}_{1+a}\text{Al}_a\text{M}_{2-a}(\text{PO}_4)_3$ 의 양을 나타낸다. 상기 Li_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 및 GeO_2 조성물은 mol.%로 보고된다. 상기 용융 온도 T_m 는 섭씨 온도로 제공된다. 표의 컬럼 9는 상기 유리가 흡습성인지의 여부를 나타낸다. 컬럼 10에 있어서, 상기 분쇄 시간은 시간으로 제공된다. 샘플 5-8을 참조하여 알 수 있는 바와 같이, TiO_2 및/또는 GeO_2 의 첨가는 흡습성 거동을 감소시킬 수 있고, 분쇄 시간을 감소시킨다.

표 1

[0043] 개질된 LAP 유리 조성물

	ID	Li_2O	Al_2O_3	P_2O_5	TiO_2	GeO_2	T_m	흡습성	분쇄
1	LATP	0.175	0.050	0.375	0.400	0.000	--		
2	LP, a=0	0.250	0.000	0.750	0.000	0.000	1100	Yes	
3	LP+G, a=0	0.225	0.000	0.675	0.000	0.100	1200	Yes	
4	LAP, a=0.2	0.273	0.045	0.682	0.000	0.000	1100	Yes	
5	LAP+T, a=0.2	0.245	0.041	0.614	0.100	0.000	1200	No	
6	LAP, a=0.4	0.292	0.083	0.625	0.000	0.000	1000	No	240
7	LAP+T, a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.100	0.000	1300	No	96
8	LAP+G, a=0.4	0.263	0.075	0.563	0.000	0.100	1200	No	96

[0044] 표 1에 있어서, 샘플 5-7에 대한 XRD에 의해 확인된 상기 제1 상은 각각 TiP_2O_7 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 및 TiP_2O_7 이다. 샘플 8로부터 XRD 스캔은 비정질이다.

[0045] **실시 예 6 - 비정질 화염 분무 분말**

[0046] 또 다른 구현 예에 있어서, 밀폐형 LATP 막은 비정질 인산 티타늄 (TP) 및/또는 인산 알루미늄 티타늄 (ATP) 물질로부터 반응성 소결을 통해 제조될 수 있다. 화염 분무 열분해 (flame spray pyrolysis) (FSP) 방법은 비정질 TP 및 ATP 나노분말을 발생하는데 사용된다. 상기 FSP 공정에 있어서, Ti-이소프로폭사이드, Al tri-sec 부톡사이드, AlCl_3 , 트리에틸포스페이트, 등과 같은 Ti, Al 및 P 전구체는 에탄올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 등과 같은 유기 용매에 용해된다. 특정 전구체의 높은 휘발성에 기인하여, 용액에서 상기 전구체 농도는 연소 동안 전구체 물질의 손실을 최소화하기 위해 적어도 30% (예를 들어, 적어도 40%)일 수 있다. 대표 공정에 있어서, 상기 용액은, 분무된 액적을 연소하기 위해, CH_4/O_2 화염에 의해 둘러싸인, 노즐을 통해 분무된다. 상기 화염에 있어서, 상기 전구체 물질들은 나노분말 생산물을 형성하도록 반응한다.

표 2

[0047] TP 및 ATP 물질에 대한 전구체 및 분말 조성물

	용액	분말	LATP 표적
샘플	P/Ti	P/Ti	P/Ti
TP1	2.4	1.24	1.857
TP2	2.2	1.48	

TP3	1.8	1.48	
	P/(Al+Ti)	P/(Al+Ti)	P/(Al+Ti)
ATP1	1.95	1.03	1.5
ATP2	1.08	1.02	
ATP3	1.27	1.44	

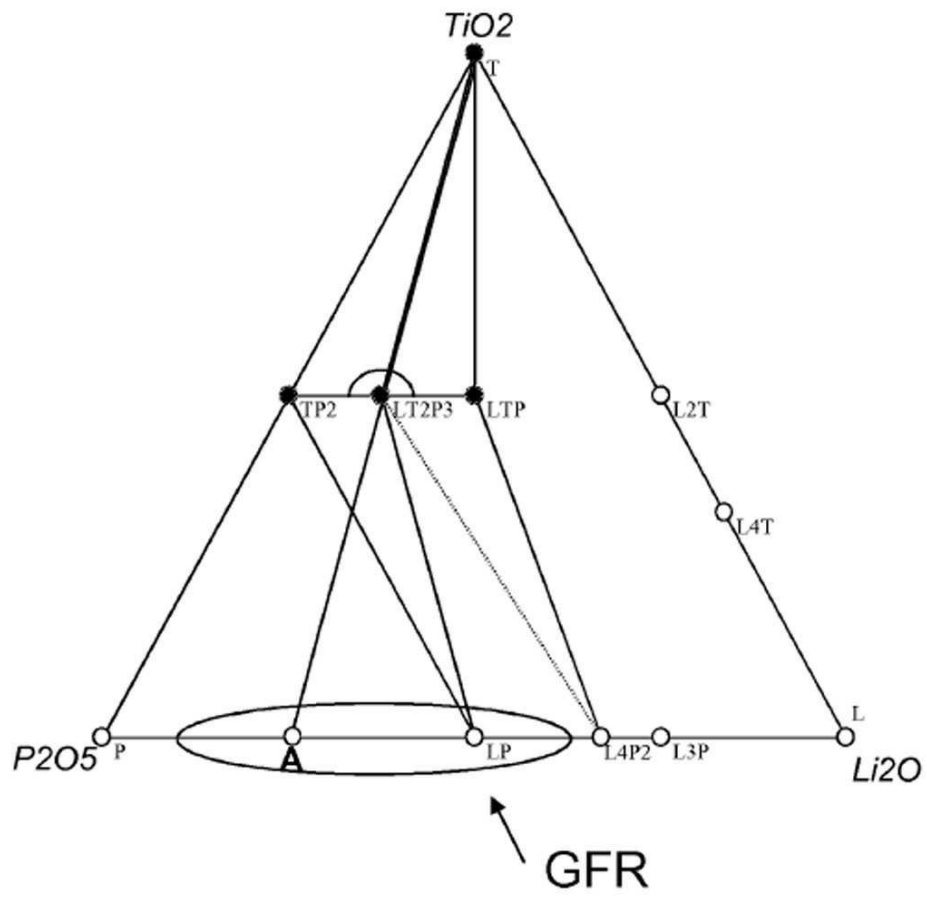
- [0048] 표 2는 대표 TP 및 ATP 물질에 대한 상응하는 분말 조성물과 함께 대표 전구체 (용액) 조성물을 기재한다. 최종 분말에 대한 XRD 회절 스캔은 도 4 (TP) 및 도 5 (ATP)에서 나타낸다.
- [0049] 대표 합성에 있어서, 실질적으로 비정질 ATP 분말은 화염 분무 열분해 기술에 의해 제작된다. 상기 ATP 분말 조성물 (mol.%)은 0.1065 Al_2O_3 - 0.518 TiO_2 - 0.376 P_2O_5 이다. 상기 비정질 ATP 나노분말은 TiP_2O_7 , Li_3PO_4 및 Li_2CO_3 의 결정질 분말과 습식 분쇄 혼합되고, 상기 혼합물은 0.5 micron 미만의 입자 크기로 마찰 습식 분쇄된다. 상기 분말 혼합물은 테이프 주조되고, 서브마이크론 평균 입자 크기를 갖는 밀폐형 LATP 막을 형성하기 위해 2 hr 동안 850°C에서 가열된다. 상기 LATP 막 (mol.%)의 조성물은 0.175 Li_2O - 0.05 Al_2O_3 - 0.4 TiO_2 - 0.375 P_2O_5 이다.
- [0050] 본 명세서에서 고밀도, 밀폐형, Li-이온 전도성 세라믹 전해질 막을 제조하기 위한 방법은 개시된다. 동종의 유리 출발 상이 요구되지 않기 때문에, 상기 방법은 종래의 유리-세라믹 공정을 사용하여 수용가능한 것보다 훨씬 더 넓은 조성적 공간에 적용될 수 있다. 부가하여, 사용된 반응물 물질이 통상적으로 유리-세라믹 경로에서 사용된 것과 비교하여 더 낮은 공정 온도를 갖기 때문에, 우수한 공정 조절을 나타내는 더 낮은 비용 공정은, 특히 휘발성 인산 리튬 종이 존재하는 경우, 달성가능하다.
- [0051] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어들의 "단수" 또는 "복수"는 특별히 구분없이 사용하며, 비록 "단수"일지라도, 특별한 언급이 없는 한, 적어도 하나 또는 하나 이상을 의미한다. 따라서, 예를 들어, "반응물"을 참조하면, 특별한 언급이 없는 한 둘 이상의 "반응물"을 갖는 예들을 포함한다.
- [0052] 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 본 발명에서 표현될 수 있다. 이러한 범위로 표현된 경우, 예들은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행하는 "약"의 사용에 의해, 값이 대략으로 표현된 경우, 특정 값이 또 다른 관점을 형성하는 것으로 이해될 것이다. 상기 범위의 각 말단 점은 다른 말단 점과 관련하여, 그리고 상기 다른 말단 점에 독립적으로 모두 의미 있는 것으로 더욱 이해될 것이다.
- [0053] 특별한 언급이 없는 한, 본 발명에 설명된 어떤 방법의 단계들이 특정한 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되는 것을 의도하지는 않는다. 따라서, 방법 청구항은 이의 단계를 수반하는 순서를 실제로 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정 순서로 제한되도록 청구항 또는 상세한 설명에서 명시적으로 언급되지 않는 경우, 어떤 특정 순서로 추정되는 것을 의도하지 않는다.
- [0054] 이것은 또한 본 발명에서 열거가 특정 방식의 기능에 "설계되거나" 또는 "적용된" 본 발명의 구성 요소를 의미하는 것에 주목해야 한다. 이러한 구성 요소는 특정 방식의 기능, 또는 특정한 특성을 구체화하기 위해 "설계" 또는 "적용되고", 여기서 이러한 열거는 의도된 용도의 열거와 대립하는 구조적 열거이다. 좀더 구체적으로는, 상기 방식에 대한 본 발명에서의 기준에서 상기 구성요소는 현존하는 물리적 조건을 나타내기 위해 설계 또는 적용되고, 그것으로서, 상기 구성요소의 구조적 특징의 분명한 열거로 받아들여야 한다.
- [0055] 당업자들에게 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 만들어질 수 있음은 자명하다. 본 발명의 사상 및 물질을 포함하는 개시된 변형 결합, 준-결합 및 변경이 당업자에게 일어날 수 있기 때문에, 본 발명은 첨부된 청구항의 범주 및 이들의 균등물 내의 모든 것을 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

부호의 설명

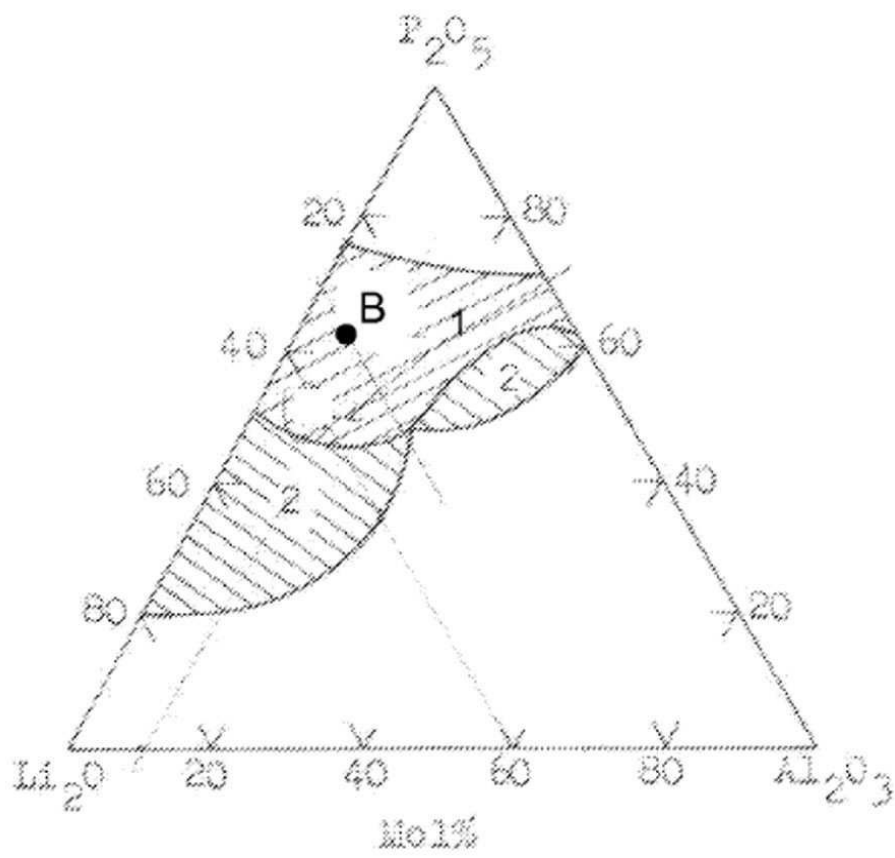
- [0056] 300: 막

도면

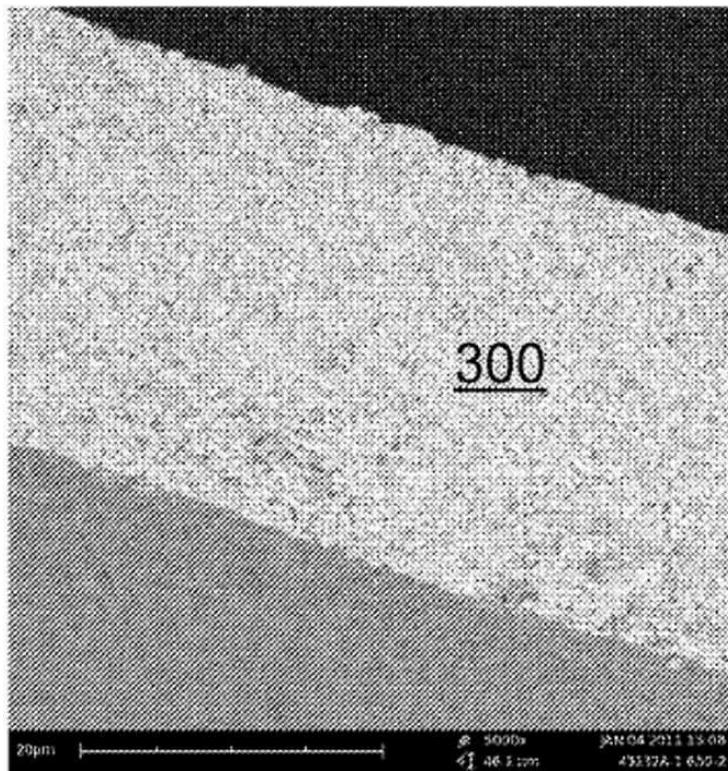
도면1



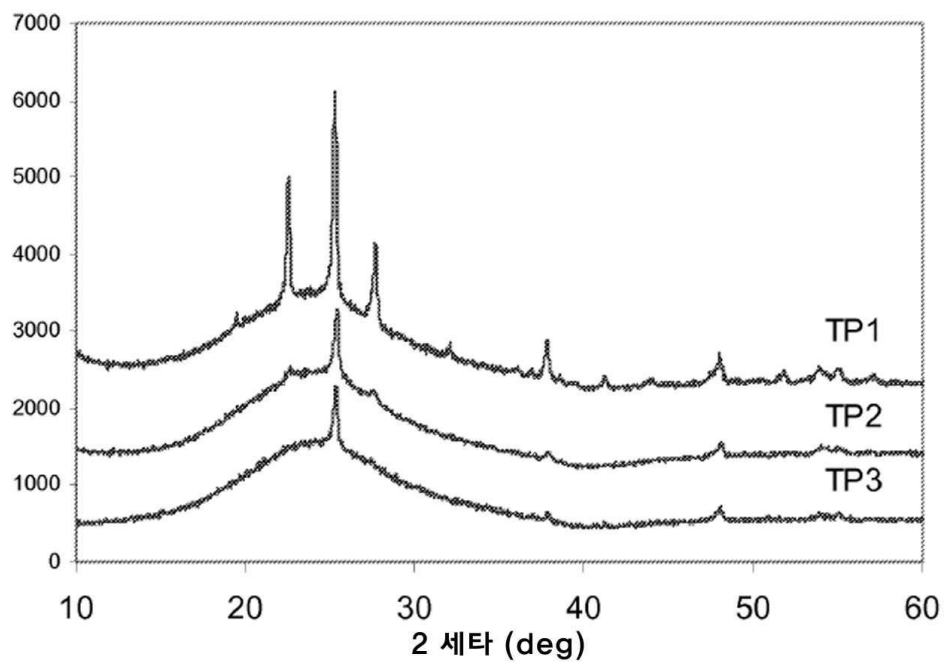
도면2



도면3



도면4



도면5

