



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0038776
(43) 공개일자 2019년04월09일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/136</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/0562</i> (2010.01) <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/40</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/136</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0037726(분할)
 (22) 출원일자 2019년04월01일
 심사청구일자 2019년04월01일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2017-0062274
 원출원일자 2017년05월19일
 심사청구일자 2017년05월19일</p> | <p>(71) 출원인
 창원대학교 산학협력단
 경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)</p> <p>(72) 발명자
 임형태
 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동
 1708호(반림동, 트리비아아파트)</p> <p>진주성
 부산광역시 해운대구 해운대로469번길 190, 102동
 101호(우동, 센텀현대아파트)</p> <p>최한울
 경상남도 창원시 의창구 천주로 33, 105동 1103호(동정동, 동정동홍한웰가)</p> <p>(74) 대리인
 김정수</p> |
|--|---|

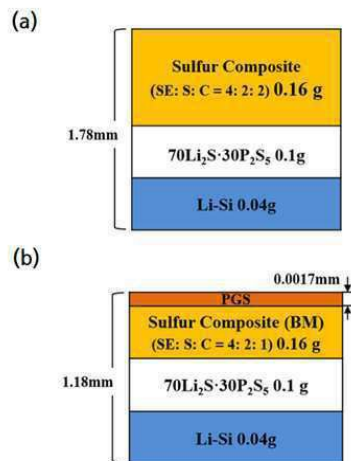
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **카본 함량이 감소된 황 복합 전극을 포함하는 전고체전지**

(57) 요약

본 발명은 황(sulfur)을 함유하는 양극 및 양극 집전체 사이에 개재(介在)된 흑연 시트(graphite sheet)를 포함하는 리튬-황 전고체전지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 리튬-황 전고체전지는 집전체층과 양극층 간의 원활한 전하이동을 가능케하는 흑연 시트를 전극 및 양극 집전체 사이에 삽입시킴으로써, 이차전지 전체 부피를 현저히 감소시킴과 동시에 부피당 용량을 크게 증가시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/405 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A1A1A05001187
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 연구재단
 연구사업명 일반연구자지원사업-신진연구
 연구과제명 전해질 내부 기준전극을 이용한 전고체 리튬이차전지 성능 및 안정성 분석 기술 개발
 기 여 율 70/100
 주관기관 창원대학교 산학협력단
 연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20153010130460
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 에너지기술평가원
 연구사업명 에너지기술개발사업
 연구과제명 바이오가스 기반 고온형 연료전지 융합 시스템 개발
 기 여 율 30/100
 주관기관 RIST
 연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

황(sulfur)을 함유하는 양극 및 양극 집전체 사이에 개재(介在)된 흑연 시트(graphite sheet)를 포함하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연 시트는, 고분자 시트를 열분해에 의해 흑연화(graphitization)시켜 형성된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 흑연 시트는 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극은 황, 고체전해질 및 카본(carbon)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 양극은, 황 100 중량부당 카본 50 중량부 이하를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 고체전해질은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지.

청구항 7

(a) 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계;

(b) 황, 고체전해질 및 카본을 포함하는 분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후 가압하여 양극층을 형성시키는 단계;

(c) 흑연 시트를 상기 양극층 상에 적층시키는 단계; 및

(d) 음극 분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성시키는 단계를 포함하는 리튬-황 전고체전지의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 흑연 시트는, 고분자 시트를 열 분해에 의해 흑연화(graphitization)시켜 형성된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 흑연 시트는 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 음극층은 Li-Si 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전고체전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 전고체전지에 대한 것으로서, 보다 상세하게는, 카본 함량이 감소된 황 복합 전극을 포함하는 리튬-황 전고체전지에 대한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이차전지의 양극재는 전지 구성요소 중 약 20%의 단가를 차지하는데, 황(sulfur)은 자원이 풍부하고 이론 용량이 커 이차전지의 양극재로 사용할 경우 대용량 전지를 낮은 가격으로 제조할 수 있다. 이러한 제조단가와 에너지 밀도에서의 장점 때문에 최근 리튬-황 전지에 대한 연구가 현재 진행 중에 있다.
- [0003] 하지만 유기성 액체 전해질을 사용한 리튬-황 전지는 충/방전 시 양극에서 형성된 lithium polysulfide가 전해질에 용해되어 그 결과로 전지의 활물질이 점차 감소하여 전지의 수명이 짧아진다. 또한, 액체 전해질 사용 시 음극의 경우 리튬 금속의 표면에서 리튬 수지상(Li dendrites)의 형성은 분리막을 손상시켜 전지 내부의 단락을 유발할 수 있다.
- [0004] 이러한 황 용출 문제와 리튬 수지상 형성을 근본적으로 해결하기 위하여 폴리머나 세라믹 재료를 적용한 전고체 리튬-황 전지 시스템에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다. 고체전해질의 적용으로 리튬 금속의 수지상 성장을 억제 할 수 있을 뿐 아니라 polysulfide 황 용출 문제도 함께 해결할 수 있을 것이라 기대된다.
- [0005] 하지만 고체 전해질을 사용하는 전고체전지는 전해질과 접촉하는 전극의 면적이 액체전해질을 사용할 경우에 비하여 매우 제한적이다. 이를 해결하기 위하여 황 양극 제조 시 고체전해질을 포함하여 제조해야 하며 또한 황은 전자전도성이 매우 낮은 절연성 물질이므로 추가적인 도전재로서 카본(carbon)을 첨가하여 전자 전도 통로를 충분히 제공해야한다.
- [0006] 하지만, 카본은 밀도가 낮아 황의 도전재로 사용할 경우 전체 전지의 부피를 증가시키는 요인이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2017-0036045호 (공개일: 2017.03.31.)
 (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2016-0135367호 (공개일: 2016.11.25.)
 (특허문헌 0003) 한국 공개특허공보 제10-2016-0048892호 (공개일: 2016.05.04.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 황 복합 전극에 포함되는 카본 함량을 줄여 전지 전체의 부피를 줄임과 동시에, 도전재인 카본 함량 감소에 따른 전지 성능 저하 또한 방지할 수 있는 리튬-황 전고체전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 황(sulfur)을 함유하는 양극 및 양극 집전체 사이에 개재(介在)된 흑연 시트(graphite sheet)를 포함하는 리튬-황 전고체전지를 제안한다.
- [0010] 여기서, 상기 흑연 시트는, 고분자 시트를 열분해에 의해 흑연화(graphitization)시켜 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 흑연 시트는 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 상기 양극은 황, 고체전해질 및 카본(carbon)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 상기 양극은, 황 100 중량부당 카본 50 중량부 이하를 포함하는 것을 특징으로 하며, 또한, 상기 양극은 황 100 중량부당 고체전해질 150 중량부 내지 250 중량부를 포함할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 고체전해질은 황화물계 전해질인 것이 바람직하며, 일례로, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 일 수 있다.
- [0015] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, (a) 황화물계 고체전해질 분말을 가압하여 고체전해질층을 형성시키는 단계; (b) 황, 고체전해질 및 카본을 포함하는 분말을 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후 가압하여 양극층을 형성시키는 단계; (c) 흑연 시트(graphite sheet)를 상기 양극층 상에 적층시키는 단계; 및 (d) 음극 분말을 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성시키는 단계를 포함하는 리튬-황 전고체전지의 제조방법을 제안한다.
- [0016] 이때, 상기 고체전해질 분말은 입자 크기를 미세화하여 고체와 고체 간의 계면 특성을 향상시키도록 구성하는 것이 바람직하며, 예를 들어, 황화리튬(Li_2S)과 황화인(P_2S_5)의 혼합 분말을 메커니컬 밀링(mechanical milling) 방법으로 분쇄하고 기계적으로 서로 결합시켜 양극에 적합한 황화리튬-황화인($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$)인 미세 고체전해질 분말을 제조할 수 있다.
- [0017] 상기한 메커니컬 밀링(mechanical milling) 방법은, 복수 개의 지르코니아 볼을 이용한 유성 볼 밀링(planetary ball milling) 방법을 대표적인 예로 들 수 있으나, 이에 제한받는 것은 아니다.
- [0018] 참고로, 상기 황화리튬(Li_2S)과 황화인(P_2S_5)은 원료단계에서는 이온이 움직이는 전도성이 매우 적어 고체전해질로서는 사용할 수 없으나, 메커니컬 밀링 방법으로 처리한 후에는 양극에 적합한 황화리튬-황화인($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$)의 고체전해질 분말로 제조되어 이온 전도성이 엄청나게 향상되어 전지 재료로서의 이용이 가능한 수준에 이른다.
- [0019] 한편, 상기 본 발명에 따른 리튬-황 전고체전지의 제조방법에 있어서, 상기 흑연 시트는 고분자 시트를 열 분해에 의해 흑연화(graphitization)시켜 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전고체전지의 제조방법에 있어서, 상기 흑연 시트는 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전고체전지의 제조방법에 있어서, 상기 음극층은 $\text{Li}-\text{Si}$ 합금을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 리튬-황 전고체전지는 집전체층과 양극층 간의 원활한 전자이동을 가능케 하는 흑연 시트를 전극 및 양극 집전체 사이에 삽입시킴으로써, 이차전지 전체 부피를 현저히 감소시킴과 동시에 부피당 용량을 크게 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본원 실시예에 따른 리튬-황 전고체전지 제작 공정을 모식적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2(a)는 비교예에 따른 종래의 리튬-황 전고체전지의 단면 구조에 대한 모식도이고, 도 2(b)는 본원 실시예에 따른 PGS를 적용한 리튬-황 전고체전지의 단면 구조에 대한 모식도이다.
- 도 3은 비교예에 따른 전고체전지와 본원 실시예에 따른 전고체전지 각각의 단위 무게당 충·방전 용량 그래프이다.

도 4는 비교예에 따른 전고체전지와 본원 실시예에 따른 전고체전지 각각의 단위 부피당 충·방전 용량 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0026] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0030] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.
- [0032] 황은 상온에서 약 5×10^{-30} S/m의 매우 낮은 전자 전도도를 띄며 이를 전고체전지의 양극재로 사용할 경우 전자 이동 통로를 생성하기 위하여 별도의 도전재를 첨가하여야 한다. 카본의 밀도는 약 2.2g/cm^3 으로 전지의 부피당 용량을 저하시키는 요인이 된다.
- [0034] 본 발명에서는 황 복합전극의 카본 함량을 줄이고 양극과 집전체 사이에 PGS (Pyrolytic Graphite Sheet)를 삽입하는 방법으로 전지의 용량과 가역성에 영향을 미치지 않으면서 전극의 부피를 감소시킬 수 있는 방안을 제시하고자 한다.
- [0036] 전형적인 황 복합전극(비교예)의 고체 전해질과 황, 카본의 비율은 4: 2: 2이며, PGS 삽입 구조(실시예)의 경우 황 복합전극 카본의 양을 반으로 줄여 4: 2: 1 비율로 전극을 제조하여 테스트하였으며, 이하 상세히 설명한다.
- [0038] **1) 양극재 (sulfur+carbon+solid electrolyte) 제조**
- [0039] **① Ball milling으로 제조된 황 복합양극(비교예에 따른 전고체전지 제조용 양극)**
- [0040] 구성물질의 부피 비를 고려하여 solid electrolyte, sulfur, carbon을 2 : 1 : 1 (wt%) 비율로 혼합한다. 물질의 고른 분산을 위하여 planetary ball milling 방법을 채택하였다. Milling pot에 분말형태의 각 구성요소와 5φ의 zirconia ball을 BPR (ball to powder weight ratio) 50:1 (wt%)로 넣고 milling pot 내부 Ar분위기를 유지하기 위하여 glove box내에서 sealing한다. Sealing된 milling pot를 370rpm으로 planetary ball milling 하면 균일한 분포를 가지는 composite cathode가 제조된다.
- [0041]
- [0042] **② 카본 함량을 감소시킨 황 복합양극(본원 실시예에 따른 전고체전지 제조용 양극)**
- [0043] Solid electrolyte, sulfur, carbon을 4 : 2 : 1 (wt%) 비율로 milling pot에 넣고 ①과 동일한 조건에서 제조

한다.

[0044]

[0045] **2) 황화물계 고체전해질(Li₂S-P₂S₅) 제조 - 본 발명의 성능 평가를 위한 전해질 제조**

[0046] Bulk type 의 전고체전지 제조가 용이하고, 황 전극과의 부 반응을 최소화 할 수 있는 황화물계 고체전해질을 제조한다. 황화물계 고체전해질 중 상온에서 비교적 높은 이온전도도를 가지는 Li₂S-P₂S₅를 선택 한다. Milling pot에 7:3의 mol%의 70Li₂S-30P₂S₅와 10φ zirconia ball 10개를 넣어 BPR 100:1 (wt%), 370rpm으로 planetary ball milling 을 실시한다. 양극재와 마찬가지로 Glove box내에서 진행한다.

[0047] **3) 음극재 (Li_{4.4}Si) 제조 - 본 발명의 성능 평가를 위한 음극 제조**

[0048] Li 합금화 원소 중 높은 부피당 용량을 가지는 LI-Si alloy를 제조하여 전고체전지의 음극재로 적용한다. 양극재, 고체전해질과 마찬가지로 glove box내에서 제조한다. Granular 형태의 Li 0.213g과 Si 분말 0.196g을 milling pot에 넣고 BPR 110:1 (wt%) 조건으로 5φ, 10φ zirconia ball을 함께 넣어준 후 370rpm으로 planetary ball milling 을 실시한다.

[0050] **4) 전고체 리튬-황 전지 full cell 제조**

[0051] **① 비교예에 따른 전고체전지의 제조(도 2(a) 참조)**

- [0052] - 지름 14φ로 제작된 알루미늄 몰드에 전해질 0.1g을 넣고 oil pressure machine으로 25MPa의 압력을 가해 disc pellet 형태로 성형한다.
- [0053] - 고체전해질/ 황/ 카본을 2 : 1 : 1 (wt%)비율로 혼합하여 제조한 복합전극을 양극으로 사용한다.
- [0054] - (양극 활물질 S: 0.04g) 양극을 몰드 한쪽에 넣은 후 압력을 가하여 양극층을 만든다.
- [0055] - 양극 활물질 질량에 맞추어 Li-Si 음극 활물질 0.04g을 몰드 반대편에 넣고 압력을 가해 음극층을 만든다.

[0057] **② 실시예에 따른 전고체전지의 제조(도 2(b) 참조)**

- [0058] - 지름 14φ로 제작된 알루미늄 몰드에 전해질 0.1g을 넣고 oil pressure machine으로 25MPa의 압력을 가해 disc pellet 형태로 성형한다.
- [0059] - 고체전해질/ 황/ 카본을 4 : 2 : 1 (wt%)비율로 혼합하여 제조한 복합 전극을 양극으로 사용한다.(양극 활물질 S: 0.04g) 양극을 몰드 한쪽에 넣은 후 압력을 가하여 양극 층을 만든다.
- [0060] - 황 복합 양극 위에 PGS를 적층하여 경사구조의 양극을 만든다. 참고로, 상기PGS (Pyrolytic Graphite Sheet): PGS의 전기전도도는 1×10^4 S/cm이며 두께는 약 0.017mm로 집전체와 양극사이에 삽입할 경우 전지의 부피에 큰 변화를 미치지 않으며 전자전도가 원활하게 이루어지게 한다.
- [0061] - 양극 활물질 질량에 맞추어 Li-Si 음극 활물질 0.04g을 몰드 반대편에 넣고 압력을 가해 음극층을 만든다.

[0063] **5) 실시예 및 비교예에서 제조된 전고체 리튬-황 전지에 대한 충·방전 실험**

[0064] 상기에 따라 제조된 실시예 및 비교예 각각에 따른 전고체전지에 대해 200μA 정전류 하에서 충·방전 실험을 진행하였으며, 충·방전 실험 이후 몰드에서 분리하여 전지의 두께를 측정하였다.

[0065] 황 활물질 무게 당 용량을 비교할 경우 본원 실시예에 따른 전고체전지의 용량이 비교예에 따른 전고체전지의 1cycle 이후 용량과 동등한 수준임을 볼 수 있다(도 3 참조).

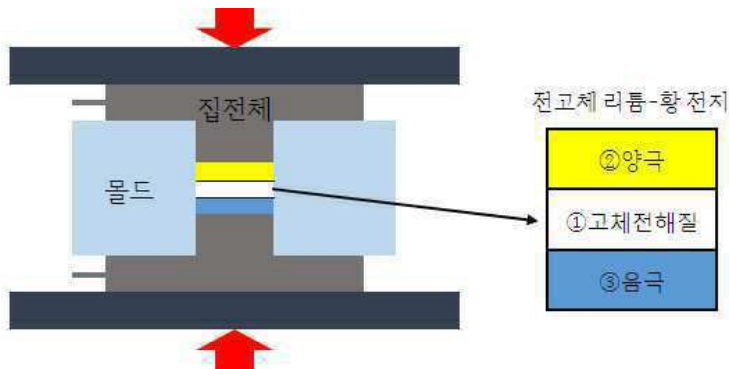
[0066] 즉, PGS 도입으로 무게 당 용량 감소와 같은 부 효과는 미미한 것으로 판단된다. 본원 실시예에 따른 전고체전지의 황 복합 양극의 도전재 양을 감소시켰지만 PGS를 통해 전자전도가 원활히 이루어져 황 활물질 무게 당 용량은 감소되지 않았다는 것을 보여준다.

[0067] 본원 실시예에 따른 전고체전지의 양극 부피는 비교예에 따른 전고체전지에 비해 1/1.5 수준이기 때문에 본원 실시예에 따른 전고체전지의 단위 부피 당 용량이 비교예에 따른 전고체전지에 비하여 약 1.6배 이상 증가한 것을 볼 수 있다(도 4 참조).

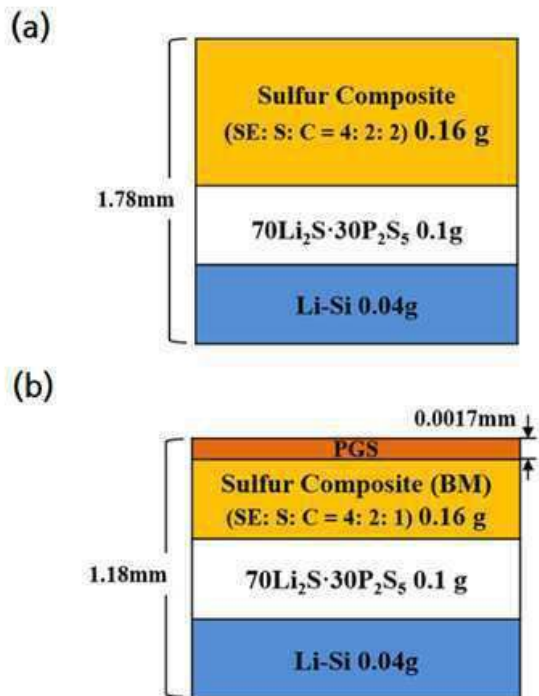
[0068] 상기 결과로부터, 본 발명에 의하면 양극의 도전재를 감소시킴으로써 전지의 부피를 감소시켰을 뿐만 아니라 PGS를 도입을 통하여 도전재 감소로 인한 부 효과는 방지하였음을 알 수 있다.

도면

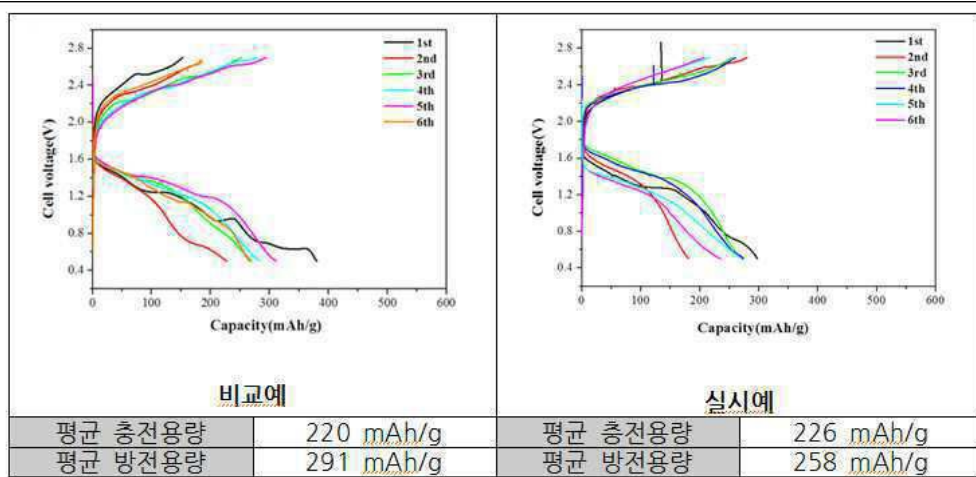
도면1



도면2



도면3



도면4

