(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0146990
(43) 공개일자 2014년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/64 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0153192
(22) 출원일자 2013년12월10일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020130069090 2013년06월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국전자통신연구원
대전광역시 유성구 가정로 218 (가정동)
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이영기
대전 유성구 송림로 13, 301동 1506호 (하기동, 송림마을1단지아파트)
김광만
대전 유성구 신성로61번안길 22, 401호 (신성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권혁수, 오세준, 송윤호

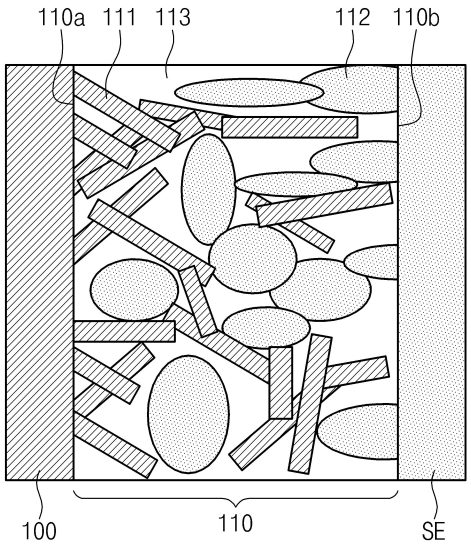
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 실시예에 따른 리튬 전지 제조방법은 리튬 인황화물 및 금속 황화물을 포함하는 혼합물을 준비하는 것; 상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하여, 전극 복합체를 제조하되, 상기 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물 및 비정질 황화물을 포함하는 것; 상기 전극 복합체를 사용하여 전극 활성층을 제조하는 것; 상기 전극 활성층의 일면 상에 전극 집전체를 형성하는 것; 및 상기 전극 활성층의 타면 상에 전해질층을 형성하는 것을 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

강근영

대전광역시 유성구 노은로79 행복타운 402호

신동옥

대전 유성구 가정로 270, ETRI 기숙사 1동 229호 (가정동)

정윤석

울산 울주군 범서읍 구영로 75-25, 107동 1403호 (동문굿모닝힐)

신범룡

경북 포항시 북구 중흥로213번길 39, 나동 105호 (용흥동, 금잔듸맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415126569
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지자원융합원천기술개발
연구과제명	중대형 전고체 리튬이차전지용 유무기 하이브리드 고체전해질
기 여 율	1/1
주관기관	한국전자통신연구원
연구기간	2012.09.01 ~ 2013.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

전극 집전체;

상기 전극 집전체와 이격배치되는 고체 전해질층; 및

상기 전극 집전체 및 상기 고체 전해질층 사이에 개재되며,

리튬 금속 황화물을 포함하며, 상기 전극 집전체와 전기적으로 연결되는 제1 부들,

리튬 인황화물을 포함하며, 상기 고체 전해질층과 연결되는 제2 부들, 및

상기 제1 부들 및 상기 제2 부들 사이에 제공되며, 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함하는 비정질 황화물을 포함하는 전극 활성층을 포함하는 리튬 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고체 전해질은 상기 제2 부들과 동일한 물질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제1 부들은 상기 제2 부들과 연결되는 리튬 전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제1 부들은 상기 전극 활성층 내에 분산되어 제공되며, 서로 연결되는 리튬 전지.

청구항 5

리튬 인황화물 및 금속 황화물을 포함하는 혼합물을 준비하는 것;

상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하여, 전극 복합체를 제조하되, 상기 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물 및 비정질 황화물을 포함하는 것;

상기 전극 복합체를 사용하여 전극 활성층을 제조하는 것;

상기 전극 활성층의 일면 상에 전극 집전체를 형성하는 것; 및

상기 전극 활성층의 타면 상에 고체 전해질층을 형성하는 것을 포함하는 리튬 전지 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 리튬 금속 황화물 및 상기 비정질 황화물은 상기 혼합물 내에 포함된 리튬 원소가 금속 황화물과 반응하여 제조되며,

상기 리튬 원소 및 상기 금속 황화물의 반응은 상기 물리적인 압력에 의하여 수행되는 리튬 전지 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 전극 복합체에 포함된 상기 리튬 인황화물은 상기 혼합물에 포함된 상기 리튬 인황화물의 일부가 반응하지 않고 남아 제공되는 리튬 전지 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하는 것은 볼밀링 공정에 의해 수행되는 리튬 전지 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 리튬 황화물은 Li_3PS_4를 포함하고,

상기 금속 황화물은 TiS_2를 포함하는 리튬 전지 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서,

상기 전극 활성층은:

상기 리튬 금속 황화물을 포함하며, 상기 전극 집전체와 전기적으로 연결되는 제1 부들;

상기 리튬 인황화물을 포함하며, 상기 고체 전해질층과 연결되는 제2 부들; 및

상기 제1 부들 및 상기 제2 부들 사이에 제공되며, 상기 비정질 황화물을 포함하는 리튬 전지 제조방법.

청구항 11

제 5항에 있어서,

상기 비정질 황화물은 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함하는 리튬 전지 제조방법.

청구항 12

리튬 황화물, 인황화물, 금속, 및 황을 포함하는 혼합물을 준비하는 것;

상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하여, 전극 복합체를 제조하되, 상기 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물 및 비정질 황화물을 포함하는 것;

상기 전극 복합체를 사용하여 전극 활성층을 제조하는 것;

상기 전극 활성층의 일면 상에 전극 집전체를 형성하는 것; 및

상기 전극 활성층의 타면 상에 전해질층을 형성하는 것을 포함하는 리튬 전지 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로 리튬 전지용 전극 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 리튬 전지에 대한 관심이 크게 증대되고 있다. 리튬 전지는 애노드(anode), 분리막(separator), 캐소드(cathode) 및 전해질 (electrolytes)을 포함할 수 있다. 전해질은 양극과 음극 사이에 이온들이 이동할 수 있는 매개체 역할을 한다. 리튬전지는 에너지밀도가 다른 전지와 비교하여 매우 높아, 왕성하게 연구 개발되고 있다. 최근 리튬전지는 스마트폰 또는 노트북 컴퓨터와 같은 휴대용 전자기기 뿐만 아니라, 전기자동차에도 적용되고 있다. 중대형 리튬전지의 경우, 가혹한 작동환경으로 인하여, 우수한 성능 및 안정성이 요구되고 있다.

[0003] 리튬 전지 전해질은 유기계 액체 전해질과 무기계 고체 전해질을 포함할 수 있다. 유기계 액체 전해질은 리튬염이 녹아있으며, 높은 이온전도도 및 안정한 전기화학적 특성으로 인해 널리 사용되고 있다. 그러나, 유기계 액체 전해질은 높은 가연성, 휘발성 및 누액(leakage)문제로 인해 안전성과 관련하여 많은 문제들이 제기되고 있다. 무기계 고체 전해질은 고용량화, 공정의 저가화, 및 안정성으로 인하여 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 해결하고자 하는 일 기술적 과제는 고용량 및 높은 이온 전도성을 갖는 황화물계 전극 복합체에 관한 것이다.

[0005] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 고성능 황화물계 전극 복합체를 용이하게 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 리튬 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 개념에 따른 리튬 전지 제조방법은 리튬 인황화물 및 금속 황화물을 포함하는 혼합물을 준비하는 것; 상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하여, 전극 복합체를 제조하되, 상기 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물 및 비정질 황화물을 포함하는 것; 상기 전극 복합체를 사용하여 전극 활성층을 제조하는 것; 상기 전극 활성층의 일면 상에 전극 집전체를 형성하는 것; 및 상기 전극 활성층의 타면 상에 고체 전해질층을 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속 황화물 및 상기 비정질 황화물은 상기 혼합물 내에 포함된 리튬 원소가 금속 황화물과 반응하여 제조되며, 상기 리튬 원소 및 상기 금속 황화물의 반응은 상기 물리적인 압력에 의하여 수행될 수 있다.

[0009] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 복합체에 포함된 상기 리튬 인황화물은 상기 혼합물에 포함된 상기 리튬 인황화물의 일부가 반응하지 않고 남아 제공되는 리튬 전지 제조방법.

[0010] 일 실시예에 따르면, 상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하는 것은 볼밀링 공정에 의해 수행될 수 있다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 황화물은 Li_3PS_4를 포함하고, 상기 금속 황화물은 TiS_2를 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 전극 활성층은 상기 리튬 금속 황화물을 포함하며, 상기 전극 집전체와 전기적으로 연결되는 제1 부들; 상기 리튬 인황화물을 포함하며, 상기 고체 전해질층과 연결되는 제2 부들; 및 상기 제1 부들 및 상기 제2 부들 사이에 제공되며, 상기 비정질 황화물을 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 비정질 황화물은 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 리튬 전지 제조방법은 리튬 황화물, 인황화물, 금속, 및 황을 포함하는 혼합물을 준비하는 것;

상기 혼합물에 물리적인 압력을 가하여, 전극 복합체를 제조하되, 상기 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물 및 비정질 황화물을 포함하는 것; 상기 전극 복합체를 사용하여 전극 활성층을 제조하는 것; 상기 전극 활성층의 일면 상에 전극 집전체를 형성하는 것; 및 상기 전극 활성층의 타면 상에 전해질층을 형성하는 것을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 개념에 따른 리튬 전지는 전극 집전체; 상기 전극 집전체와 이격배치되는 고체 전해질층; 및 상기 전극 집전체 및 상기 고체 전해질층 사이에 개재되며, 리튬 금속 황화물을 포함하며, 상기 전극 집전체와 전기적으로 연결되는 제1 부들; 리튬 인황화물을 포함하며, 상기 고체 전해질층과 연결되는 제2 부들; 및 상기 제1 부들 및 상기 제2 부들 사이에 제공되며, 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함하는 비정질 황화물을 포함하는 전극 활성층을 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 고체 전해질은 제2 부들과 동일한 물질을 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 부들은 상기 제2 부들과 연결될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 부들은 상기 전극 활성층 내에 분산되어 제공되며, 서로 연결될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 리튬 전지용 전극 복합체는 볼밀링 공정 또는 열처리에 의하여 용이하게 제조될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물, 및 비정질 황화물을 포함할 수 있다. 전극 복합체가 리튬 인황화물을 포함함에 따라, 전극 활성층 및 고체 전해질의 계면에서 이온 전도도가 향상될 수 있다. 전극 복합체가 리튬 금속황화물을 포함함에 따라, 전극 집전체 및 전극 활성층 사이에 계면에서 전자 전도도가 향상될 수 있다. 상기 전극 복합체를 사용하여 제조된 리튬 전지는 우수한 충전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 본 발명의 보다 완전한 이해와 도움을 위해, 참조가 아래의 설명에 첨부도면과 함께 주어져 있고 참조번호가 아래에 나타나 있다.

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬 전지를 도시한 단면도이다.

도 2는 도 1의 Ⅱ영역을 확대하여 도시하였다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지의 제조방법을 도시한 순서도이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 전지의 제조방법을 도시한 순서도이다.

도 5는 실험예 1-1 및 비교예 1-1의 X선 회절(X-Ray Diffraction)분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 1.5 V 내지 3.0V의 전압 범위에서 실험예 2-1의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 1.0 V 내지 3.0V의 전압 범위에서 실험예 2-1의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실험예 2-1의 충방전 횟수에 따른 용량을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나 본 발명은, 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 개념이 어떤 적합한 환경에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0022] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0023] 본 명세서에서 어떤 막(또는 층)이 다른 막(또는 층) 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막(또는 층) 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 막(또는 층)이 개재될 수도 있다.

[0024] 본 명세서의 다양한 실시 예들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 영역, 막들(또는 층들) 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 막들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 막(또는 층)을 다른 영역 또는 막(또는 층)과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에의 제1막질로 언급된 막질이 다른 실시 예에서는 제2막질로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다

[0025] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.

[0026] 이하, 본 발명에 따른 리튬 전지를 설명한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬 전지를 도시한 단면도이다. 도 2는 도 1의 Ⅱ영역을 확대하여 도시하였다.

[0028] 도 1을 참조하면, 리튬 전지(1)는 제1 전극 집전체(100), 제1 전극 활성층(110), 고체 전해질층(SE), 제2 전극 활성층(210), 및 제2 전극 집전체(200)를 포함할 수 있다. 제1 전극(100, 110) 및 제2 전극(110, 210) 중에서 어느 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐쏘드일 수 있다.

[0029] 제1 전극 집전체(100)는 제2 전극 집전체(200)와 이격될 수 있다. 제1 전극 집전체(100) 및 제2 전극 집전체(200)는 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다.

[0030] 고체 전해질층(SE)이 제1 전극 집전체(100) 및 제2 전극 집전체(200) 사이에 개재될 수 있다. 고체 전해질층(SE)은 리튬 이온 전도성 물질을 포함할 수 있다. 고체 전해질층(SE)는 $Li_aM_bP_cS_4$로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.(여기에서, M은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta 및 W 중에서 어느 하나이고, $2.0 \leq a \leq 5.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.5 \leq c \leq 1.3$이다) 일 예로, 고체 전해질층(SE)은 thio-LISICON($Li_{3.75}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$) 또는 $Li_{10}GeP_2S_{12}$를 포함할 수 있다. 다른 예로, 고체 전해질층(SE)은 $Li_aP_cS_4$ 또는 $Na_aP_cS_4$와 같은 리튬 황화물 또는 소듐 황화물을 포함할 수 있다. ($2.0 \leq a \leq 4.0$, $0.8 \leq c \leq 1.3$)

[0031] 제1 전극 활성층(110)이 제1 전극 집전체(100) 및 고체 전해질층(SE) 사이에 개재될 수 있다. 제1 전극 활성층(110)은 제1 전극 집전체(100)로부터 전자를 전달받을 수 있다. 제1 전극 활성층(110)은 고체 전해질층(SE)으로부터 리튬 이온을 전달 받을 수 있다.

[0032] 도 2를 참조하면, 제1 전극 활성층(110)은 서로 대향하는 일면(110a) 및 타면(110b)을 가질 수 있다. 고체 전해질층(SE)은 제1 전극 활성층(110)의 타면(110b) 상에 제공될 수 있다. 제1 전극 집전체(100)는 제1 전극 활성층(110)의 일면(110a) 상에 제공될 수 있다. 제1 전극 활성층(110)은 제1 부들(111), 제2 부들(112), 및 비정질 황화물(113)을 포함할 수 있다. 제1 전극 활성층(110)은 탄소 물질(미도시)을 더 포함할 수 있다.

[0033] 제1 부들(111)은 제1 전극 집전체(100)와 연결될 수 있다. 제1 부들(111)은 제1 전극 활성층(110) 내에 분산되어 제공되며, 서로 연결될 수 있다. 제1 전극 집전체(100)는 제1 부들(111)을 통하여 제1 전극 활성층(110)으로 전자를 전달할 수 있다. 이에 따라, 제1 전극 집전체(100) 및 제1 전극 활성층(110)의 계면에서 전자 전도도가 향상될 수 있다. 제1 부들(111)은 전기 전도성 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 부들(111)은 Li_xTiS_2와 같은 리튬 금속 황화물 또는 소듐 금속 황화물을 포함할 수 있다. 제1 부들(111)은 제1 전극 활성층(110) 내에서 리튬 이온을 저장할 수 있다.

[0034] 제2 부들(112)은 고체 전해질층(SE)과 연결될 수 있다. 제2 부들(112)은 제2 전극 활성층(210) 내에 분산되어 제공되며, 서로 연결될 수 있다. 제2 부들(112)은 제1 부들(111)과 연결될 수 있다. 제2 부들(112)은 제2 부들(112)은 고체 전해질층(SE)과 동일한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 부들(112)는 앞서 설명한 $Li_aM_bP_cS_4$로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.(여기에서, M은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta 및 W 중에서 어느 하나이고, $2.0 \leq a \leq$

5.0, 0≤b≤0.5, 0.5≤c≤1.3이다) 고체 전해질층(SE)은 제2 부들(112)을 통하여 제1 전극 활성층(110) 내에 리튬 이온을 공급할 수 있다. 제2 부들(112)로 인하여, 고체 전해질층(SE) 및 제1 전극 활성층(110)의 계면에서, 리튬 이온이 보다 원활하게 이동할 수 있다. 제2 부들(112)은 제1 전극 활성층(110) 내에서 리튬 이온 전달 통로의 역할을 할 수 있다. 예를 들어, 제2 부들(112)은 Li_3PS_4와 같은 리튬 인황화물 또는 소듐 인황화물을 포함할 수 있다.

[0035] 비정질 황화물(113)이 제1 전극 활성층(110) 내에서 제1 부들(111) 및 제2 부들(112) 사이에 채워질 수 있다. 비정질 황화물(113)은 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함할 수 있다. 일 예로, 비정질 황화물(113)은 LiTiPS일 수 있다. 비정질 황화물(113)은 고체 전해질층(SE)으로부터 전달받은 리튬 이온을 저장할 수 있다.

[0036] 도 1을 다시 참조하면, 제2 전극 활성층(210)이 제2 전극 집전체(200) 및 고체 전해질층(SE) 사이에 개재될 수 있다. 제2 전극 활성층(210)은 제2 전극 집전체(200)로부터 전자를 전달받고, 고체 전해질층(SE)으로부터 리튬 이온을 전달받을 수 있다. 제2 전극 활성층(210)은 제1 전극 활성층(110)과 동일 또는 유사할 수 있다.

[0037] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지의 제조방법을 설명한다.

[0038] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지의 제조방법을 도시한 순서도이다. 이하, 앞서 설명한 바와 중복되는 내용은 생략한다.

[0039] 도 3을 참조하면, 리튬 원소, 금속 원소, 인 원소, 및 황 원소를 포함하는 혼합물이 준비될 수 있다.(S10) 일 예로, 리튬 인황화물 및 금속 황화물이 첨가되어, 혼합물이 제조될 수 있다. 리튬 인황화물 및 금속 황화물은 1: 10 내지 3: 1의 무게비로 첨가될 수 있다. 리튬 인 황화물은 $Li_aM_bP_cS_4$로 표시되는 물질일 수 있다.(여기에서, M은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta 및 W 중에서 어느 하나이고, 2.0≤a≤5.0, 0≤b≤0.5, 0.5≤c≤1.3이다) 예를 들어, 리튬 인황화물은 Li_3PS_4일 수 있다. 상온(25℃)에서 10^{-4} S/cm이상의 이온 전도도를 갖는 리튬 인황화물이 사용될 수 있다. 금속 황화물은 Li_aMS_b으로 나타낼 수 있다. (여기에서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Mg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, 및 Bi 중에서 선택된 어느 하나이고, a 및 b는 각각 0 내지 8 사이의 실수이다.) 예를 들어, 금속 황화물은 TiS_2일 수 있다. 리튬 인황화물 및 금속 황화물은 고체 상태일 수 있다.

[0040] 다른 예로, 리튬 황화물, 인황화물, 금속, 및 황을 포함하는 혼합물이 준비될 수 있다. 예를 들어, 리튬 황화물은 Li_2S일 수 있다. 인 황화물은 P_2S_5일 수 있다. 금속은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Mg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, 및 Bi 중에서 적어도 하나의 금속, 보다 상세하게는 Ti일 수 있다. 혼합물은 고체 상태일 수 있다.

[0041] 혼합물에 기계적 힘을 가하여, 전극 복합체가 제조될 수 있다.(S20) 예를 들어, 혼합물에 볼밀링 공정이 수행될 수 있다. 볼밀링 공정에 의해, 혼합물 내에 포함된 금속 원소(예를 들어, 티타늄) 및 인 원소가 균일하게 분포할 수 있다. 볼밀링 공정에 의해, 혼합물 내에 포함된 리튬 인황화물은 금속 황화물과 화학적인 반응을 할 수 있다. 예를 들어, 리튬 원소가 TiS_2에 삽입될 수 있다. 다른 예로, 혼합물에 열 에너지를 가하여, 전극 복합체가 제조될 수 있다. 예를 들어, 혼합물의 열처리에 의해, 혼합물 내에 포함된 리튬 원소가 TiS_2에 삽입될 수 있다. 리튬 원소가 TiS_2에 삽입됨에 따라, 리튬 금속 황화물(예를 들어, Li_xTiS_2) 및 비정질 황화물이 제조될 수 있다. 리튬 금속 황화물은 결정질일 수 있다. 비정질 황화물은 리튬, 금속, 인, 및 황을 포함할 수 있다. 일 예로, 비정질 황화물은 LiTiPS일 수 있다. 혼합물에 포함된 리튬 인황화물의 일부는 반응하지 않고 남아있을 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 전극 복합체는 리튬 인황화물, 리튬 금속 황화물, 및 비정질 황화물을 포함할 수 있다. 실시예에 따른 전극 복합체는 $Li_aPM_bS_cX_d$으로 나타낼 수 있다. (여기에서, M은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta 및 W 중에서 어느 하나이고, X는 F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이며, a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 6 사이의 실수일 수 있다.)

[0042] 상기 전극 복합체를 사용하여 리튬 전지가 형성될 수 있다.(S30) 예를 들어, 상기 전극 복합체가 제공된 몰드에 압력이 가해질 수 있다. 이에 따라, 제1 전극 활성층이 형성될 수 있다. 제1 전극 활성층의 형상, 크기, 및 제

조방법은 다양할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 제1 전극 집전체(100)가 제1 전극 활성층(110)의 일면(110a) 상에 형성될 수 있다. 고체 전해질층(SE)이 제1 전극 활성층(110)의 타면(110b) 상에 형성될 수 있다. 제2 전극 활성층(210) 및 제2 전극 집전체(200)가 고체 전해질층(SE) 상에서 상기 제1 전극 활성층(110)과 이격되도록 형성될 수 있다. 제1 전극 집전체(100), 제1 전극 활성층(110), 고체 전해질층(SE), 제2 전극 활성층(210), 및 제2 전극 집전체(200)의 형성 순서는 이에 제한되지 않고 다양할 수 있다. 제1 전극 집전체(100), 제1 전극 활성층(110), 고체 전해질층(SE), 제2 전극 활성층(210), 및 제2 전극 집전체(200)는 앞서 도1의 예로써 설명한 바와 동일 또는 유사할 수 있다.

[0043] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 전지의 제조방법을 도시한 순서도이다. 이하, 앞서 설명한 바와 중복되는 내용은 생략한다.

[0044] 도 4를 참조하면, 소듐 원소, 금속 원소, 인 원소, 및 황 원소를 포함하는 혼합물이 준비될 수 있다.(S11) 일예로, 소듐 인황화물 및 금속 황화물이 첨가되어, 혼합물이 제조될 수 있다. 이 때, 금속 황화물은 Na_aMS_b 으로 나타낼 수 있다. (여기에서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Mg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, 및 Bi 중에서 선택된 어느 하나이고, $0 \leq a \leq 8$이고, $0 \leq b \leq 8$이다.) 혼합물은 고체 상태일 수 있다.

[0045] 혼합물에 기계적 힘 또는 열 에너지를 가하여, 전극 복합체가 제조될 수 있다.(S20) 실시예에 따른 전극 복합체는 $Na_aPM_bS_cX_d$으로 나타낼 수 있다. (여기에서, M은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta 및 W 중에서 어느 하나이고, X는 F, Cl, Br, 및 I 중에서 선택된 어느 하나이며, a, b, c, 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 6 사이의 실수일 수 있다.) 예를 들어, 혼합물에 볼밀링 공정이 수행될 수 있다. 볼밀링 공정은 앞서 도 1의 예로써 설명한 볼밀링 공정과 동일 또는 유사한 방법에 의해 진행될 수 있다. 다른 예로, 혼합물의 열처리에 의하여, 전극 복합체가 제조될 수 있다.

[0046] 상기 전극 복합체를 사용하여 리튬 전지가 형성될 수 있다.(S30) 상기 리튬 전지의 제조는 도 3의 예로써 설명한 바와 동일 또는 유사한 방법에 의해 진행될 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명의 실험예를 참조하여, 본 발명에 따른 전극 복합체의 제조 및 상기 전극 복합체의 특성평가 결과를 보다 상세하게 설명한다.

[0048] 전극 복합체의 제조

[0049] <실험예 1>

[0050] TiS_2 및 Li_3PS_4가 1:2의 무게비로 첨가되어, 100mg의 혼합물이 제조된다. 상기 혼합물은 25ml의 부피를 가지는 반응기에 제공된다. 5mm의 지름을 가지는 ZrO_2볼이 반응기 내에 제공된다. 상기 ZrO_2볼을 사용한 볼밀링 공정이 상기 반응기 내의 혼합물에 수행된다. 볼밀링 공정은 2000rpm의 조건에서 10분 동안 진행된다.

[0051] <실험예 2>

[0052] 전극 복합체가 제조될 수 있다. 다만, 본 실시예에서는 TiS_2, Li_2S, 및 P_2S_5가 1: 4.3: 2.2의 몰 비로 혼합되어, 100mg의 혼합물이 제조된다. 상기 혼합물 및 5mm의 지름을 가지는 ZrO_2볼이 반응기에 제공된다. 상기 ZrO_2볼을 사용한 볼밀링 공정이 상기 반응기 내의 혼합물에 수행된다. 볼밀링 공정은 500rpm의 조건에서 10 시간 동안 진행된다.

[0053]

[0054] <비교예1>

[0055] 전극 복합체가 제조될 수 있다. 다만, 본 실시예에서는 볼밀링 공정이 생략될 수 있다. 예를 들어, 실험예 1과 동일한 방법으로 제조된 100mg의 혼합물이 볼밀링을 사용하지 않고 혼합될 수 있다.

[0056] 리튬 전지의 제조

[0057] <실험예 2-1>

[0058] 200g의 Li3PS4가 13㎜의 지름을 갖는 원통형 몰드에 제공된다. 상기 원통형 몰드에 360MPa의 압력이 가해져, 고체 전해질 펠렛이 제조된다. 상기 고체 전해질 펠렛의 제1 면 상에 실험예 1-1에서 제조된 전극 복합체 10 g이 제공된다. 상기 전극 복합체를 포함하는 원통형 몰드에 360MPa의 압력이 가해져, 캐쏘드가 고체 전해질 펠렛 제1 면상에 형성된다. 리튬 포일이 상기 고체 전해질 펠렛의 제2 면 상에 적층된다. 고체 전해질의 제2 면은 제1 면과 대향된다. 리튬 포일에 30 MPa의 압력이 가해져, 애노드가 고체 전해질 펠렛의 제2 면 상에 제조된다.

[0059] <실험예 2-2>

[0060] 실험예 2-1과 동일한 방법에 의해 리튬 전지가 제조된다. 다만, 본 실시예에서는 실험예 1-2에서 제조된 전극 복합체가 사용된다.

[0061] <비교예 2-1>

[0062] 실험예 2-1과 동일한 방법에 의해 리튬 전지가 제조된다. 다만, 본 실시예에서는 실험예 1-2에서 제조된 전극 복합체가 사용된다.

[0063] 도 5는 실험예 1-1 및 비교예 1-1의 X선 회절(X-Ray Diffraction)분석 결과를 나타낸 그래프이다. a는 실험예 1-1을, b는 비교예 1-2의 분석결과이다.

[0064] 도 5를 참조하면, 실험예 1-1은 비교예 1-1보다 낮은 강도(intensity)의 TiS_2 피크(*)를 나타낸다. 혼합물 내에 포함된 리튬 원소는 볼밀링 공정에 의해 TiS_2의 결정 내에 삽입될 수 있다. 이에 따라, 실험예 1의 고체 전해질의 TiS_2는 비교예 1의 고체 전해질의 TiS_2 보다 작은 결정 크기를 가질 수 있다.

[0065] 실험예 1의 TiS_2 피크(*)는 비교예 1의 TiS2 피크(*)보다 왼쪽에 위치하는 것을 알 수 있다. 혼합물에 볼밀링 공정과 같은 물리적인 힘이 가해짐에 따라, 혼합물 내에 포함된 Li_3SP_4가 TiS_2와 반응할 수 있다. 이에 따라, 실험예 1의 경우, 순수한 TiS_2와 다른 격자 구조, 예를 들어, 리튬 원소가 삽입된 TiS_2 격자 구조가 형성될 수 있다.

[0066] Li_3SP_4(^)의 피크가 실험예 1에서 나타난다. 이로부터, 혼합물에 포함된 Li_3SP_4가 반응하지 않고 전극 복합체 내에 남아 있음을 알 수 있다. 실험예 1에 따라 제조된 고체 전해질은 이온 전도 통로의 역할을 하는 Li_3SP_4가 존재함을 확인할 수 있다.

[0067] 도 6은 1.5 V 내지 3.0V의 전압 범위에서 실험예 2-1의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 도 7은 1.0 V 내지 3.0V의 전압 범위에서 실험예 2-1의 충방전 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6 및 도 7의 충방전 특성은 30도의 온도 및 0.1C(Current rate)의 전류 속도 조건에서 평가되었다. 가로축은 용량을 세로축은 전압을 나타낸다. 점선은 충전 시의 측정 결과, 실선은 방전 시의 측정 결과를 나타낸다.

[0068] 도 6을 참조하면, 실험예 2-1은 두 번째 싸이클에서 416 $mAhg^{-1}$의 충전 용량(charge capacity)을 나타낸다. 실험예 2-1의 충전 용량은 TiS_2의 이론적 충전 용량(239 $mAhg^{-1}$)보다 크다.

[0069] 도 7을 참조하면, 실험예 2-1은 810mA/g의 충전 용량을 나타낸다. 이 경우, 실험예 2-1에 가해지는 전압이 감소함에 따라, 전극의 충전 용량이 증가함을 알 수 있다.

[0070] 표 1은 실험예 2-1 및 비교예 2-1의 충방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸다. 표 1은 도 6에 도시된 충방전 특성

평가 결과로부터 분석된다.

표 1

[0071]

	첫번째 싸이클의 용량($mAhg^{-1}$)		쿨롱 효율(%)
	방전 용량	충전 용량	
실험예 1	263	416	158
비교예 1	237	220	93

[0072] 실험예 1은 비교예 1보다 높은 충전 용량 및 쿨롱효율을 나타낸다. TiS_2의 이론적 방전 용량은 239 $mAhg^{-1}$이다. 실험예 1의 리튬 전지는 이론적 방전 용량 보다 더 큰 충전 용량을 가진다. 볼밀링에 의해 제조된 실험예 1-1의 전극 복합체는 리튬 금속황화물(예를 들어, Li_xTiS_2) 및 비정질 황화물(예를 들어, 리튬 티타늄 인황화물)을 포함할 수 있다. 실험예 1-1을 사용하여 제조된 실험예 2-1의 리튬 전지는 충전 용량 및 쿨롱 효율이 더 향상될 수 있다.

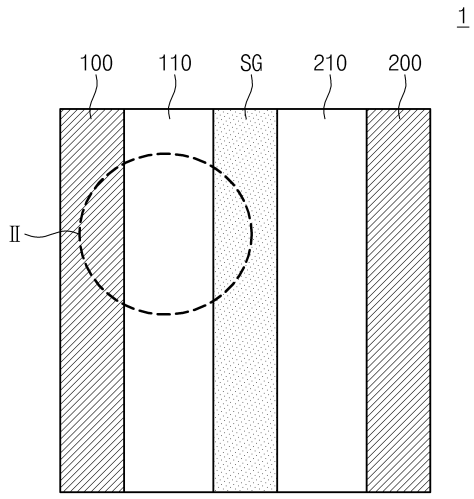
[0073] 도 8은 실험예 2-1의 충방전 횟수에 따른 용량을 도시한 그래프이다.

[0074] 도 8을 참조하면, 실험예 2-1의 리튬 전지는 충방전 횟수 증가함에 따른 용량의 변화가 적다. 이에 따라, 실험예 2-1의 리튬 전지는 우수한 싸이클 특성 및 내구성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

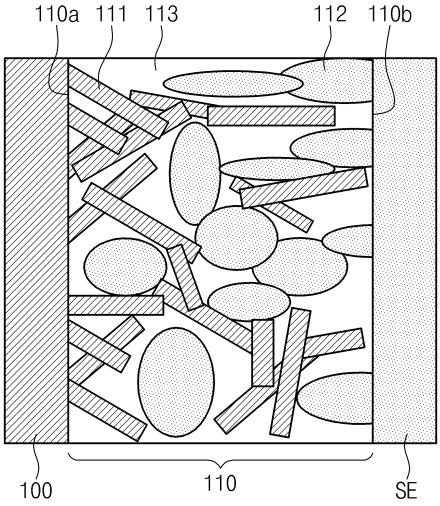
[0075] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

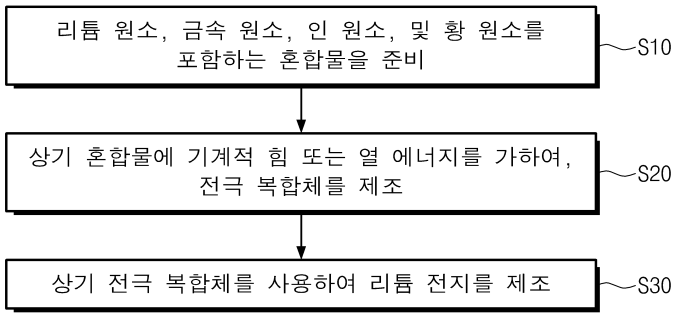
도면1



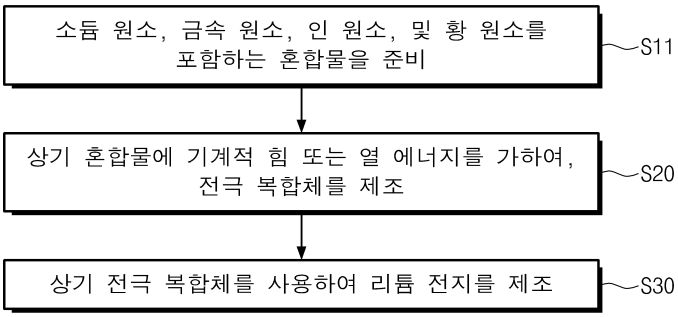
도면2


110a
111
113
112
110b
100
110
SE

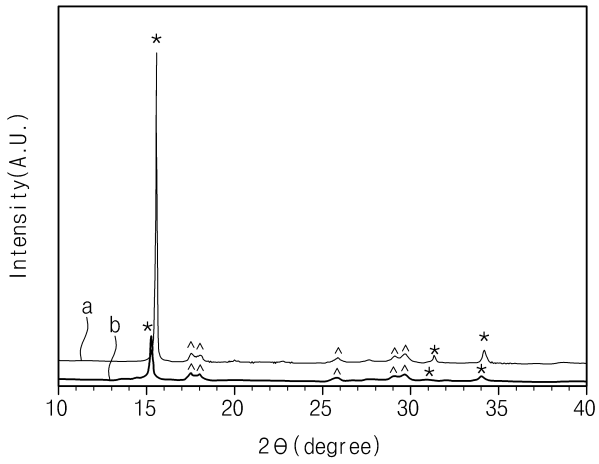
도면3


리튬 원소, 금속 원소, 인 원소, 및 황 원소를 포함하는 혼합물을 준비
S10
상기 혼합물에 기계적 힘 또는 열 에너지를 가하여, 전극 복합체를 제조
S20
상기 전극 복합체를 사용하여 리튬 전지를 제조
S30

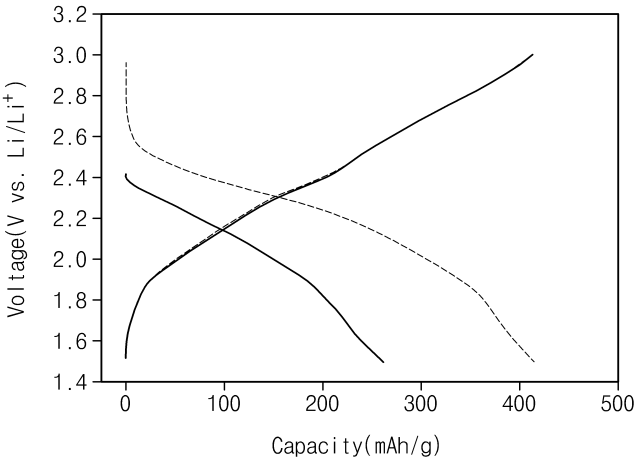
도면4


소듐 원소, 금속 원소, 인 원소, 및 황 원소를 포함하는 혼합물을 준비
S11
상기 혼합물에 기계적 힘 또는 열 에너지를 가하여, 전극 복합체를 제조
S20
상기 전극 복합체를 사용하여 리튬 전지를 제조
S30

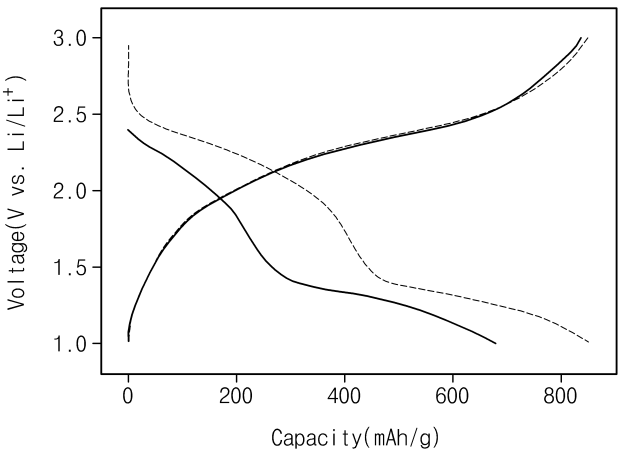
도면5


Intensity(A.U.)
a
b
*
10
15
20
25
30
35
40
2Θ(degree)

도면6


Voltage(V vs. Li/Li+)
3.2
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
0
100
200
300
400
500
Capacity(mAh/g)

도면7


Voltage(V vs. Li/Li+)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
200
400
600
800
Capacity(mAh/g)

도면8

