

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0104225

(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) *C22C 1/02* (2006.01)*C22C 24/00* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)*H01M 10/0562* (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)*C22C 1/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0196377

(22) 출원일자 2023년12월29일

심사청구일자 2023년12월29일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 조선대길 126(서석동, 산학협력단)

(72) 발명자

박현중

서울특별시 성동구 왕십리로31나길 22

(74) 대리인

특허법인지원

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 리튬-마그네슘 음극용 합금 및 이를 활용한 전고체 배터리

(57) 요약

본 발명은 리튬-마그네슘 음극용 합금 제조에 관한 발명이다. 또한, 리튬-마그네슘 합금 기반 음극을 활용한 전고체 배터리에 관한 발명이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C22C 24/00 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370662
과제번호	LINC3.0-2023-43
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원
연구과제명	3단계산학연협력선도대학육성사업(LINC3.0)(0.5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	조선대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345370809
과제번호	2021RIS-002
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	전고체 전지용 마그네슘 기반 합금 기준 전극(음극)개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	광주전남지역혁신플랫폼 미래형운송기기육성사업단
연구기간	2023.04.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

리튬과 마그네슘을 포함하는 음극용 합금.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 음극용 합금 총 중량 대비 상기 리튬과 마그네슘의 무게비는 9~5: 1~5인,

음극용 합금.

청구항 3

리튬 금속을 녹이는 단계;

상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 상온에서 냉각시키는 단계; 및

상기 냉각된 혼합물을 롤 프레스를 사용하여 합금으로 제조하는 단계를 포함하는 음극용 합금 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 리튬 금속을 녹이는 단계는 200 ~ 240℃ 분위기 하에서 진행되는,

합금 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계는 320 ~ 380℃ 분위기 하에서 진행되는,

합금 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제2항 중 어느 한 항의 음극용 합금을 포함하는,

전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-마그네슘 음극용 합금 제조에 관한 발명이다. 또한, 리튬-마그네슘 합금 기반 음극을 활용한 전고체 배터리에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002] 종래 리튬 금속 음극은 낮은 표준 환원 전위를 가져 이론상 가장 높은 출력을 가질 수 있다. 하지만 충방전시 리튬의 분해와 재생성을 거듭하며 생성되는 수지 성장으로 인한 전지의 성능 저하의 문제가 발생할 수 있다.

[0003] 이에 대한 개선 방안으로 리튬-인듐이 사용되고 있지만 기존 리튬 금속에 비하여 낮은 전위로 인한 출력저하의 문제가 제기되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 상기 종래 리튬-인듐 합금을 사용하는 경우 가격이 비싸며, 리튬의 산화환원 전위가 변경되는 문제점이 존재한다. 이를 해결하고자 리튬-마그네슘 합금을 이용하며 이를 전고체전지 시스템에서 음극으로 활용하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 합금은 리튬(Li)과 마그네슘(Mg)을 포함할 수 있다.

[0006] 상기 음극용 합금 총 중량 대비 상기 리튬과 마그네슘의 무게비는 9~5: 1~5일 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극용 합금 총 중량 대비 상기 리튬과 마그네슘의 무게비는 8~6: 2~4일 수 있다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 합금 제조방법은 리튬 금속을 녹이는 단계, 상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 상온에서 냉각시키는 단계 및 상기 냉각된 혼합물을 롤 프레스를 사용하여 합금으로 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 상기 리튬 금속을 녹이는 단계는 200 ~ 240℃ 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0009] 상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계는 320 ~ 380℃ 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 음극용 합금을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 리튬-마그네슘 합금 음극은 황화물 전고체 전지에 적용시 기존 리튬 금속 음극에 비해 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 보다 높은 가압 조건에서도 전해질과 활물질 사이의 반응 면적을 넓혀 이온전도도 또한 우수한 효과가 존재한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 리튬-마그네슘 합금기반 음극 금속의 모습을 도시한 것이다.

도 2는 리튬-마그네슘의 상 평형도를 도시한 것이다.

도 3은 리튬-마그네슘 합금의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

도 4는 리튬-마그네슘 합금의 롤 프레스 단계 전의 모습을 도시한 것이다.

도 5는 리튬-마그네슘의 합금의 롤 프레스 단계 후의 모습을 도시한 것이다.

도 6은 리튬 및 본 발명의 실시예에 따른 리튬-마그네슘 합금의 주사전자현미경으로 촬영한 사진을 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지 셀의 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

도 8은 리튬-마그네슘 합금과 리튬-인듐 합금의 시간에 따른 전압차이 그래프를 도시한 것이다.

도 9은 리튬-마그네슘 합금과 리튬-인듐 합금의 SEM 이미지를 비교한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-마그네슘 합금 기반 음극 및 내부셀 조립 공정을 시간 순서에 따라 도시한 것이다.

도 11은 각 리튬-마그네슘 합금과 리튬-인듐 합금으로 제조된 전고체 전지의 용량 비교 그래프를 도시한 것이다.

도 12은 각 리튬-마그네슘 합금과 리튬-인듐 합금으로 제조된 전고체 전지의 효율 및 사이클 비교 그래프를 도

시한 것이다.

도 13은 각 리튬-마그네슘 합금과 리튬-인튬 합금으로 제조된 전고체 전지의 용량유지 비교 그래프를 도시한 것이다.

도 14은 서로 다른 리튬-마그네슘 무게 비에 따라 제조된 합금으로 제조된 전고체 전지의 용량 비교 그래프를 도시한 것이다.

도 15은 서로 다른 리튬-마그네슘 무게 비에 따라 제조된 합금으로 제조된 전고체 전지의 효율 및 사이클 비교 그래프를 도시한 것이다.

도 16은 서로 다른 리튬-마그네슘 무게 비에 따라 제조된 합금으로 제조된 전고체 전지의 용량 비교 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위한 용어로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0014] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0015] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다. 또한, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0016] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 합금은 리튬(Li)과 마그네슘(Mg)을 포함할 수 있다.
- [0019] 도 1은 리튬-마그네슘 음극용 합금의 모습을 도시한 것이다.
- [0020] 도 1-1)은 리튬-마그네슘의 무게비가 9:1인 리튬-마그네슘 음극용 합금의 모습을 도시한 것이다.
- [0021] 도 1-2)은 리튬-마그네슘의 무게비가 7:3인 리튬-마그네슘 음극용 합금의 모습을 도시한 것이다.
- [0022] 도 1-3)은 리튬-마그네슘의 무게비가 5:5인 리튬-마그네슘 음극용 합금의 모습을 도시한 것이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬과 마그네슘을 포함하는 음극용 합금은 리튬-마그네슘 합금으로, 기존 리튬-인튬 마그네슘 합금에 비해 다음과 같은 이점이 존재한다.
- [0024] 마그네슘(Mg)의 경우 1g 기준 0.4 달러이며 인튬(In)은 1g 기준 17 달러로, 리튬-마그네슘 합금을 이용하는 경우 경제적인 측면에서 이점이 존재한다.
- [0025] 또한, 마그네슘과 인튬의 표준 환원전위를 비교하는 경우에 있어서, 마그네슘의 경우 $-2.37V(vs. SHE)$ 이며, 인튬의 경우 $-0.34V(vs. SHE)$ 이다. 이는 리튬의 환원전위가 $-3.04V$ 에 가깝기 때문에 리튬과 합금으로 제조하는 경우 기전력의 큰 변화가 없어 마그네슘이 인튬보다 높은 용량과 큰 에너지밀도 측면에서 이점이 존재한다.
- [0026] 도 2는 리튬-마그네슘의 상평형도를 나타낸 것이다.
- [0027] 리튬의 상과 결정구조를 유지하기 위해서는 리튬-마그네슘 합금은 고용체(Solid solution) 반응을 하여야 한다.
- [0028] 도 2를 참조하면, 상평형도에서 고용체 합금 형성이 가능한 리튬과 마그네슘의 비율은 3:7 내이어야 한다.

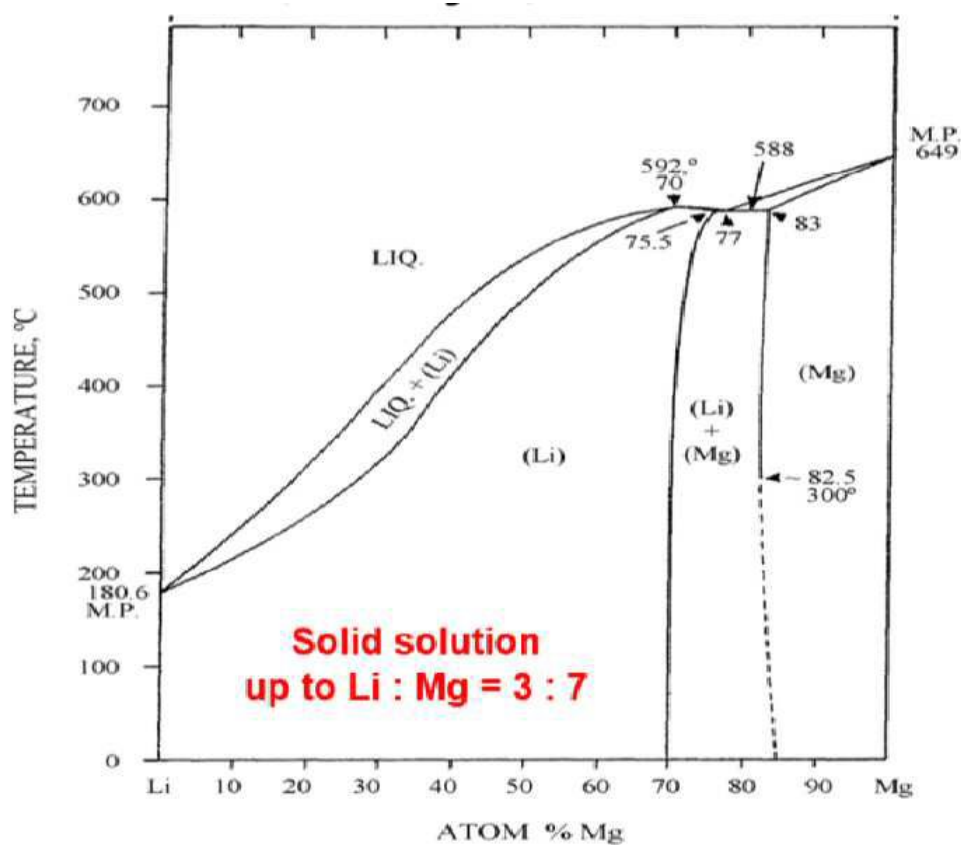
- [0029] 상기 음극용 합금 총 중량 대비 상기 리튬과 마그네슘의 무게비는 9~5: 1~5일 수 있다. 바람직하게는, 상기 음극용 합금 총 중량 대비 상기 리튬과 마그네슘의 무게비는 8~6: 2~4일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 합금 제조방법은 리튬 금속을 녹이는 단계, 상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계, 상기 혼합물을 상온에서 냉각시키는 단계 및 상기 냉각된 혼합물을 롤 프레스를 사용하여 합금으로 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 리튬 금속을 녹이는 단계는 200 ~ 240℃ 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0032] 상기 리튬 금속과 마그네슘 금속을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계는 320 ~ 380℃ 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 전고체 전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 음극용 합금을 포함할 수 있다.
- [0035] 제조예 1. 리튬-마그네슘 합금 제조
- [0036] 리튬 금속을 약 220℃의 온도에서 충분히 가열하여 녹여준다. 이후 녹인 리튬 금속을 약 350℃의 온도로 가열하여준 후 잘게 조각낸 마그네슘 금속을 조금씩 리튬 금속과 혼합하여 준다. 마그네슘 금속과 리튬 금속이 충분히 녹아 혼합된 리튬-마그네슘 합금을 상온에서 냉각시켜준다. 이후 냉각된 리튬-마그네슘 합금을 롤 프레스를 사용하여 호일 형태의 합금을 제조한다.
- [0038] 제조예 2. 전고체 전지 셀 조립 공정.
- [0039] 전고체 셀에 고체 전해질을 고르게 분산시켜준다. 이후 분산된 전해질을 평편한 면을 갖도록 하여 고체전해질을 고정시켜준다. 이후 가압과정을 통해 고체전해질을 펠릿 형태로 만들어준다. 고체전해질 펠릿 위에 음극 금속을 붙여준다. 이후 내부셀을 조립한다.
- [0041] 실시예 1. 전고체 전지 용량 측정 방법.
- [0042] 상기 제조예 2에서 제조된 전고체 전지의 충방전 과정을 통해 양극 용량을 측정한다.
- [0043] 충전의 경우 비자발적인 반응을 이용하며, 방전의 경우 자발적인 반응을 이용한다. 충전의 경우 양극활물질의 Li 이온을 탈리시키며, 방전의 경우 Li 이온을 활물질에 삽입시킨다.
- [0044] 음극의 경우 기준적으로 사용용량을 이용하여 전고체 전지의 용량을 측정하였다.
- [0046] 실시예 2. 전고체 전지 효율 및 사이클 측정방법.
- [0047] 제조예 2에서 제조된 전고체 전지를 이용하여 실험을 진행하였다.
- [0048] Wonatech기업의 저전류형 WBCS3000Ls를 사용하고, 전류를 약 10mA 범위 내에서 충방전을 시행하였다.
- [0049] 전고체 전지의 효율 측정은 전지의 충전된 용량에서 방전된 용량을 나누어 효율을 평가하였다.
- [0050] 전고체 전지의 사이클 측정은 충방전 과정을 반복적으로 시행하여 측정하였다.
- [0052] 실시예 3. 전고체 전지 용량 유지 측정 방법.
- [0053] 제조예 2에서 제조된 전고체 전지를 이용하여 실험을 진행하였다.
- [0054] 충방전 과정을 여러 번 시행하여 첫 방전용량에서 감소된 비율을 확인하여 측정을 진행하였다.

도면

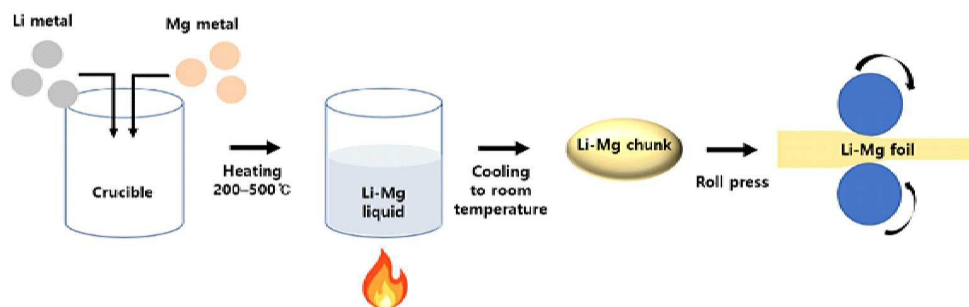
도면1



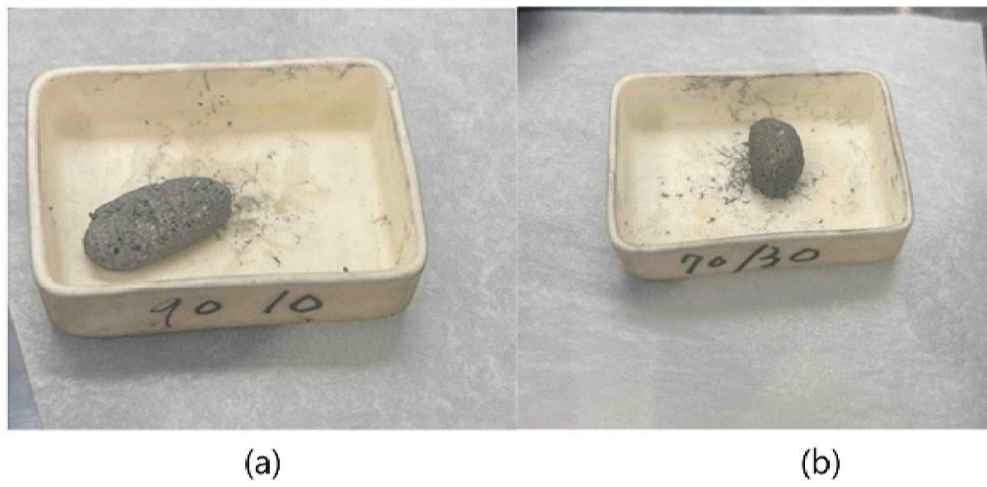
도면2



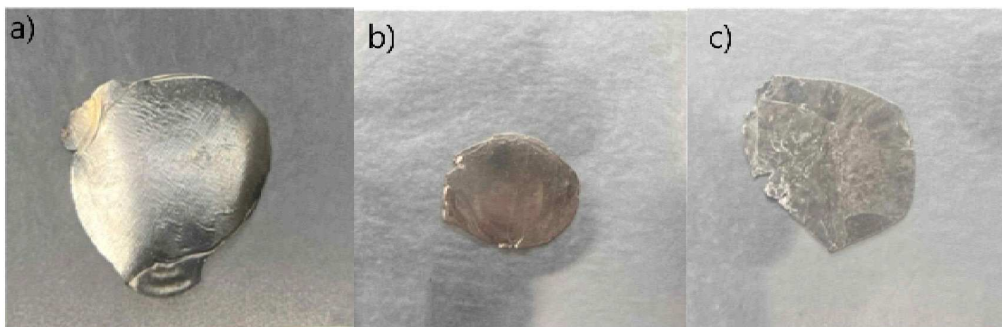
도면3



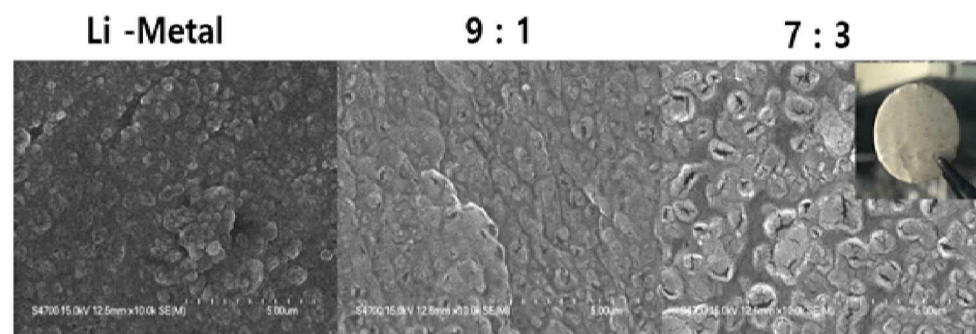
도면4



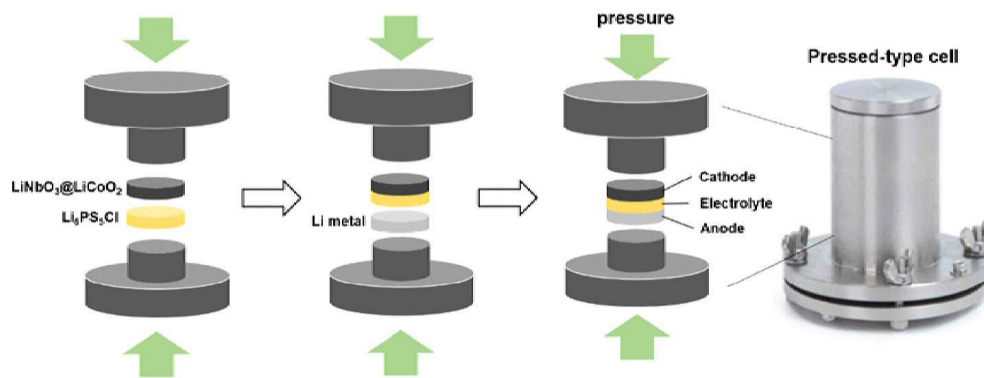
도면5



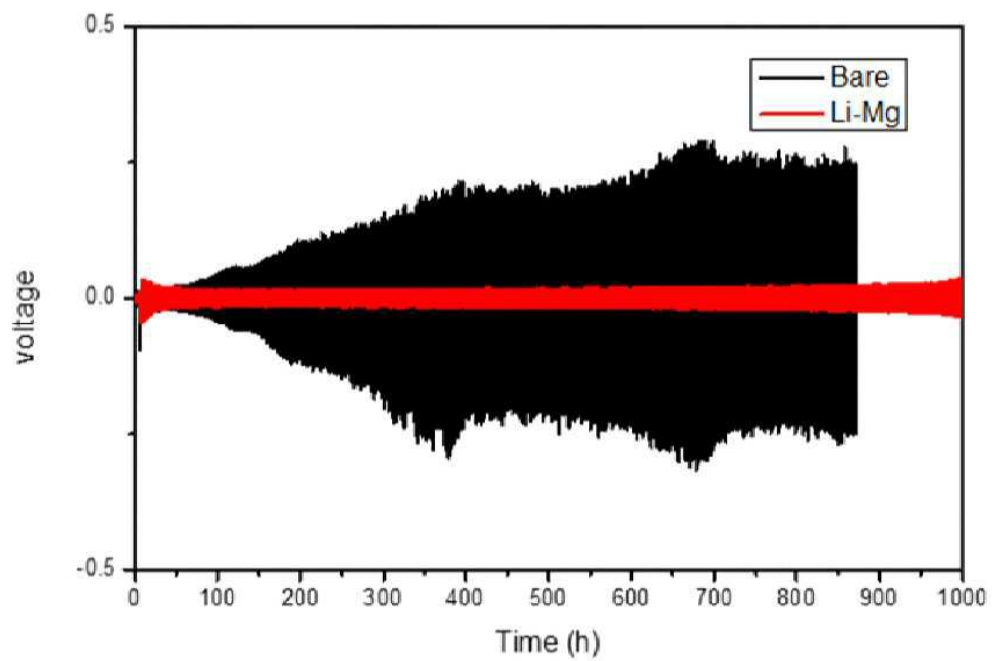
도면6



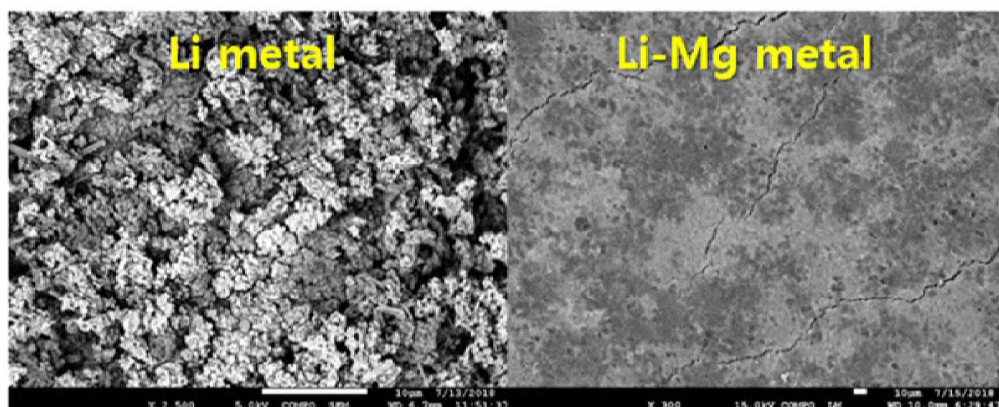
도면7



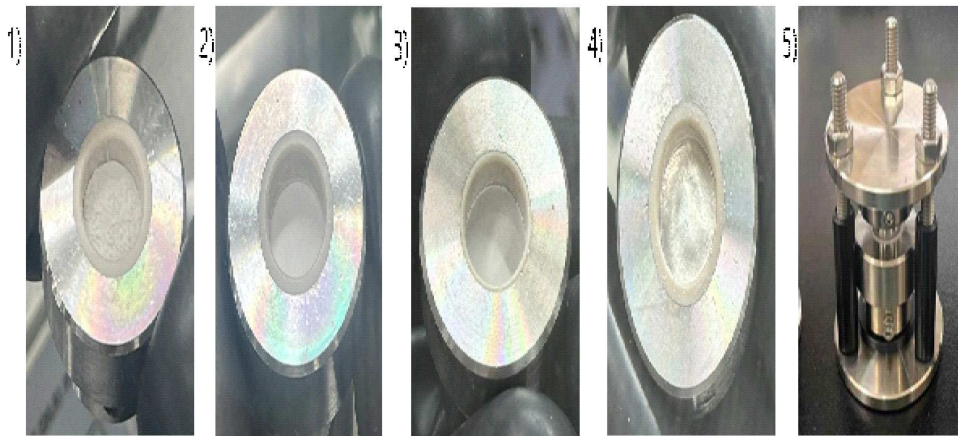
도면8



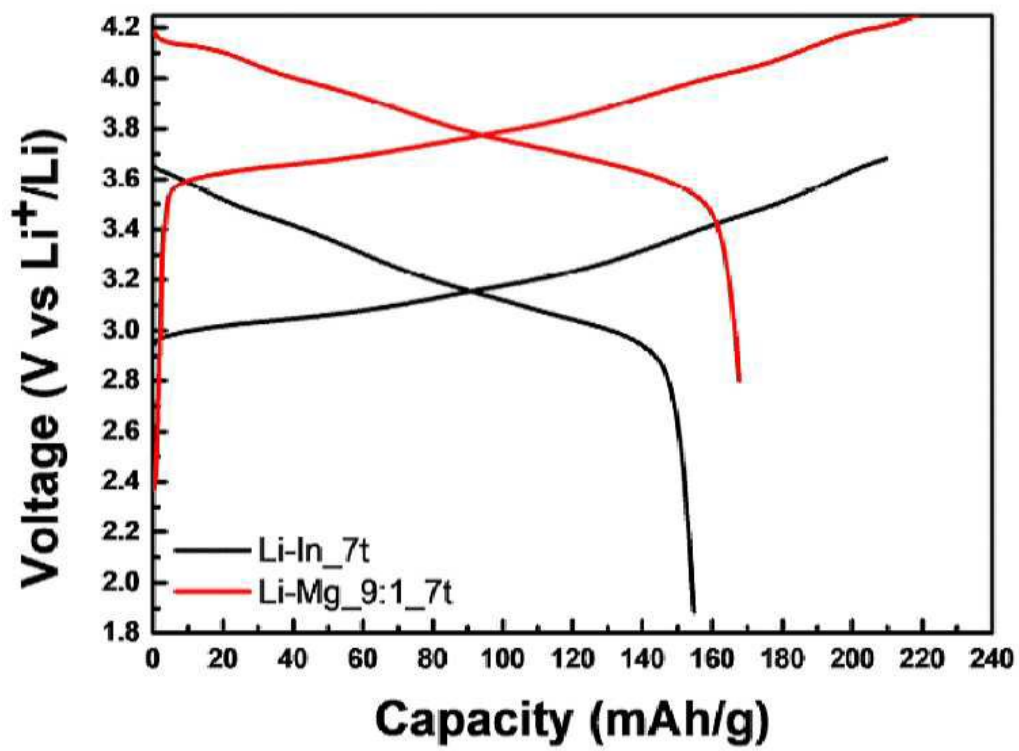
도면9



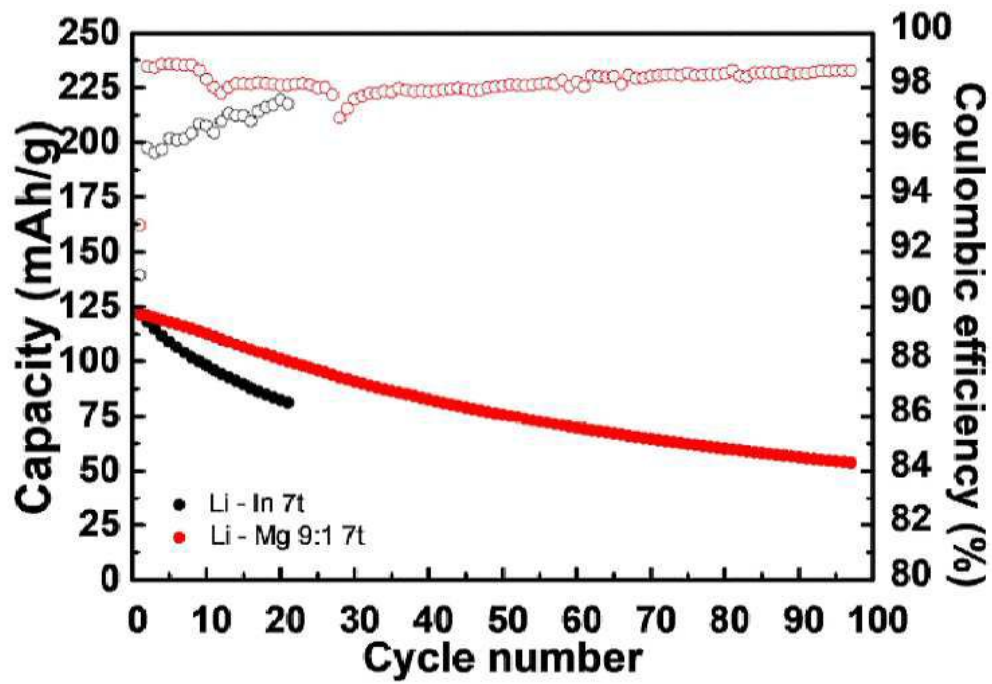
도면10



도면11

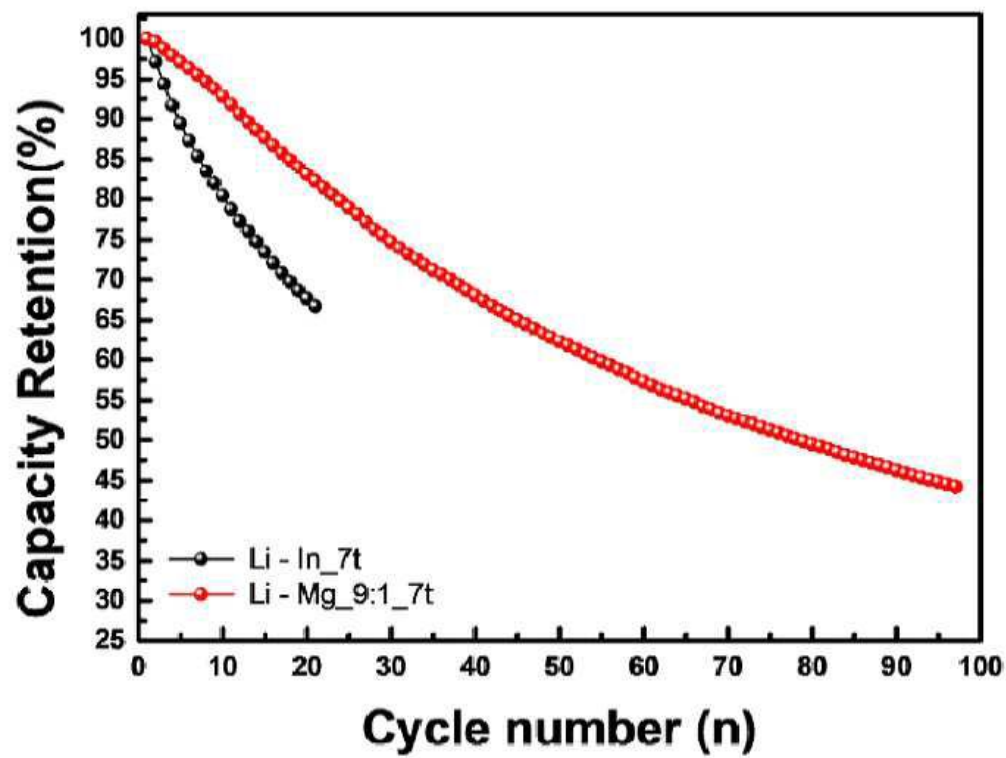


도면12



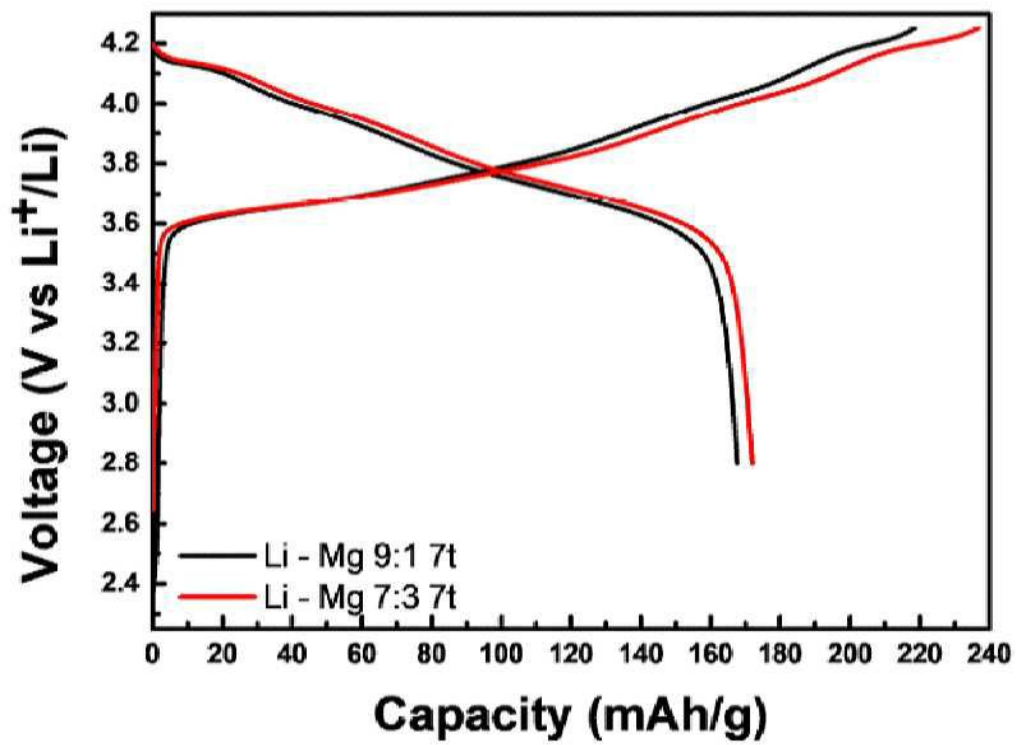
(b)

도면13

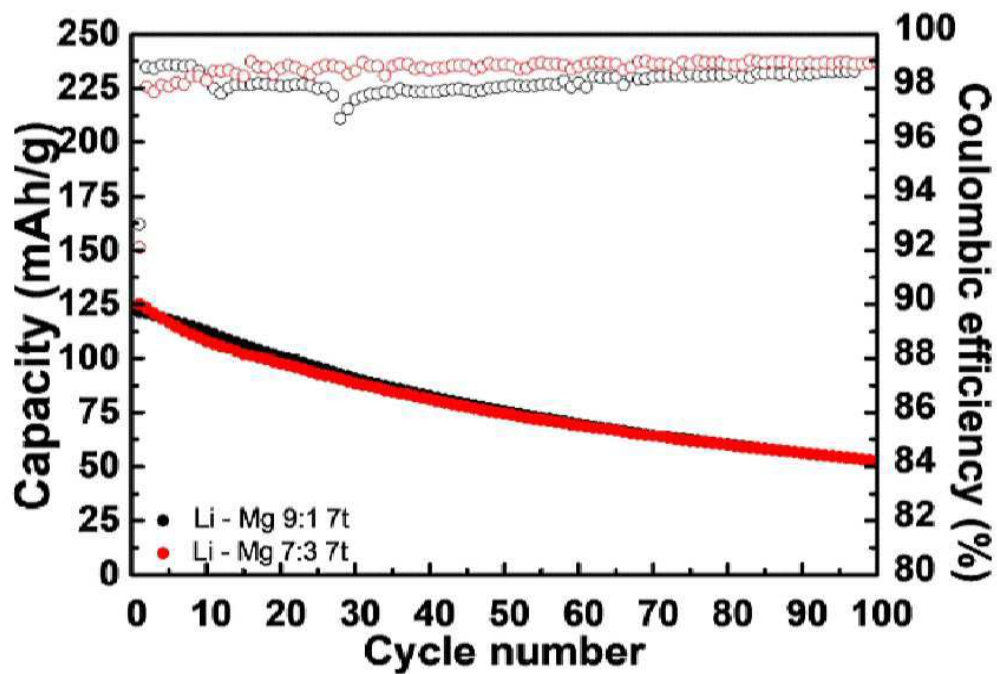


(c)

도면14



도면15



도면16

