



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0093889
(43) 공개일자 2023년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0182879
(22) 출원일자 2021년12월20일
심사청구일자 2021년12월20일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
임형태
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 218동
1708호(반림동, 트리비아아파트)
오영선
경상남도 창원시 의창구 용지로281번길 24, 101호(사림동)
김민형
경상남도 창원시 성산구 용지로265번길 33, 102호(용호동)
(74) 대리인
김정수

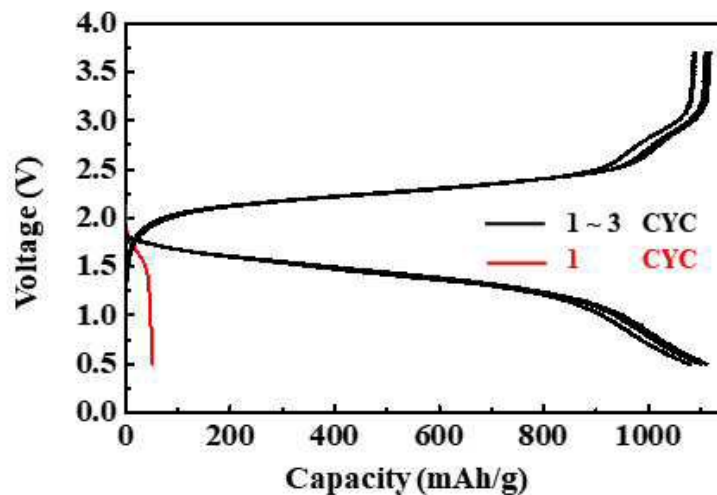
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 화학-기계적 특성이 향상된 전고체 전지

(57) 요약

본 발명은, 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치된 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS), 및 상기 열분해 흑연 시트 상에 배치되며, Li-Si 합금으로 이루어진 음극 활물질 및 황화물계 고체 전해질을 70 : 30 ~ 90 : 10의 중량비로 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극층을 구비하는 전고체 전지에 대한 것이다. 본 발명에 따른 전고체 전지는, 음극 활물질(Li-Si 합금) 및 황화물계 고체 전해질을 특정 중량비로 포함하는 음극을 구비함으로써, 전지의 용량과 가역성에 영향을 미치지 않으면서 전극과 전해질 사이 접촉 면적을 넓힐 수 있기 때문에, 고체 전해질의 산화·환원 반응에 의해 발생하는 단락(short circuit) 및 기계적 파괴(mechanical failure)가 방지되어 공지 기술에 비해 현저히 향상된 화학적 및 기계적 특성을 가진다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/405 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345283048
과제번호	2018R1D1A1B07047623
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	이중층 고체 전해질을 이용한 전극/전해질 계면의 Lithium Chemical Potential 증대

(Li Dendrite 성장) 방지 기술 개발

기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2021.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093013
과제번호	2017M1A2A2045018
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	SOFC 스택 디자인 최적화를 위한 in-situ 진단 기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2017.08.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173023
과제번호	20004963
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	전원 독립형 파워 패키지용 고품질 고온 연료전지 시스템 및 핵심소재부품 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2019.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

음극층; 양극층; 및 상기 음극층과 양극층 사이에 구비된 황화물계 고체 전해질층을 포함하고,

상기 음극층은,

음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 배치된 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS); 및 상기 열분해 흑연 시트 상에 배치되며, Li-Si 합금으로 이루어진 음극 활물질 및 황화물계 고체 전해질을 70 : 30 ~ 90 : 10의 중량비로 포함하는 음극 활물질층;을

포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Li-Si 합금은 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ 이고,

상기 황화물계 고체 전해질은 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 음극 활물질층은 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ 및 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 을 80 : 20의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극층은 황(sulfur), 황화물계 고체 전해질 및 카본(carbon)을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

청구항 5

(a) 황화물계 고체 전해질 분말을 가압하여 고체 전해질층을 형성시키는 단계;

(b) Li-Si 합금으로 이루어진 음극 활물질 분말 및 황화물계 고체 전해질 분말을 70 : 30 ~ 90 : 10의 중량비로 포함하는 복합 분말을 상기 고체 전해질층의 일면에 구비시킨 후 가압하여 음극 활물질층을 형성시키는 단계;

(c) 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)를 상기 음극층 상에 적층시키는 단계; 및

(d) 황(sulfur), 황화물계 고체 전해질 및 카본(carbon)을 포함하는 복합 분말을 상기 고체 전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성시키는 단계;를 포함하는

전고체 전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 전지에 대한 것으로서, 보다 상세하게는, 황화물계 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지의 화학적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있도록 설계된 음극을 구비한 전고체 전지에 대한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 전기자동차(EV)와 고성능의 휴대기기, 에너지 저장 시스템(ESS)의 기술발전 및 보편화로 인해 고에너지/고용량 전지의 수요가 증가함에 따라 차세대 전지에 관한 다양한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다.
- [0003] 그러나, 최근 리튬 이차전지의 폭발 및 발화의 위험성으로 인해 안정성에 관한 이슈가 대두되고 있는데, 이는 현재 상용화되어 있는 리튬 이차전지에 증발, 누액, 발화, 폭발에 취약한 유기 전해액을 사용하고 있기 때문이다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 액체 전해질을 대신해 고체 전해질을 적용한 전고체 전지(all-solid-state battery)가 많은 관심을 받고 활발한 연구가 이루어지고 있다.
- [0005] 전고체 전지에 적용되는 고체 전해질 종류로는 크게 황화물계 전해질, 산화물계 전해질, 폴리머계 전해질 등으로 나눌 수 있다. 그 중 황화물계 고체 전해질은 결정성에 따라 비정질의 glasses 고체 전해질, 결정질의 ceramic 고체 전해질, 그리고 비정질 구조 속에 결정상을 석출시킨 glass-ceramics 고체 전해질로 분류되고 종류에 따라 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ S/cm의 이온 전도도를 가진다. 또한, 황화물계 고체 전해질은 영률(Young's modulus)가 낮아 변형성이 좋기 때문에 냉간 압축(cold pressing)으로 가공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0006] 하지만, 황화물계 고체 전해질은 전기화학 안정 전위 창 (stability voltage window)이 좁다는 단점이 있다 ($1.7 \sim 2.1$ V vs. Li/Li^+). 작동 전압이 전해질의 전기화학 안정 범위를 벗어나면 전해질의 산화 혹은 환원이 발생한다. 그에 따른 분해물 생성에 의해 전극 내 전해질의 이온 전도도가 떨어지면서 내부 저항이 증가한다.
- [0007] 예를 들어, Sulfur composite cathode | $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS) electrolyte | Li-Si alloy anode의 양극/고체 전해질/음극 구조를 가지는 전고체 전지의 경우 $0.5 \sim 3.7\text{V}$ 작동 전압 범위에서 충방전 시 Cathode의 전극 전위는 Li/Li^+ $0.94 \sim 3.56\text{V}$ 의 전압 변화를 겪게 된다(도 1). 이는 전해질의 전기화학 안정 범위를 벗어난 전압이기 때문에 충전 시 LPS 전해질은 산화 반응에 의해 분해되어 Anode와 전해질 사이 계면에 Li 이온이 비가역적으로 증착하게 된다. 그로 인해 리튬 수지상 결정(Li-dendrite)이 생성되고 마이크로 단락(micro short circuit)이 형성됨으로써 충전 시 전압 노이즈 현상이 발생하게 된다(도 2 내지 도 4).
- [0008] 따라서, LPS 분해에 의해서 발생하는 계면에서의 집중적인 리튬 증착 현상을 해소하기 위해서는 Li 이온이 환원될 수 있는 반응 자리(site)의 확대가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 국제공개공보 WO 2020/067108 A1 (공개일: 2020.04.02)
- (특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2020-0128256호 (공개일: 2020.11.12)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 충·방전시 황화물계 고체 전해질의 산화·환원 반응에 의한 분해와 그에 따른 리튬 수지상 결정(Li-dendrite)의 생성으로 인한 단락(short circuit) 현상 및 기계적 파괴(mechanical failure)를 방지할 수 있는 음극을 구비한 전고체 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 음극층, 양극층, 및 상기 음극층과 양극층 사이에 구비된 황화물계 고체 전해질층을 포함하는 전고체 전지에 있어서, 상기 음극층이, (i) 음극 집전체, (ii) 상기 음극 집전체 상에 배치된 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS), 및 (iii) 상기 열분해 흑연 시트 상에 배치되며, Li-Si 합금으로 이루어진 음극 활물질 및 황화물계 고체 전해질을 70 : 30 ~ 90 : 10의 중량비로 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 전지를 제안한다.

[0012] 이때, 상기 음극 활물질층은, 음극 활물질인 Li-Si 합금으로서 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ 를 포함하고 황화물계 고체 전해질로서 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는, 상기 음극 활물질층은 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ 및 $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 을 80 : 20의 중량비로 포함할 수 있다.

[0013] 한편, 상기 양극층은 황(sulfur)을 포함하는 복합체로 이루어지는 것이 바람직하며, 일례로 황(sulfur), 황화물계 고체 전해질 및 카본(carbon)을 포함한 복합체로 이루어질 수 있다.

[0014] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 전고체 전지의 제조방법으로서, (a) 황화물계 고체 전해질 분말을 가압하여 고체 전해질층을 형성시키는 단계, (b) Li-Si 합금으로 이루어진 음극 활물질 분말 및 황화물계 고체 전해질 분말을 70 : 30 ~ 90 : 10의 중량비로 포함하는 복합 분말을 상기 고체 전해질층의 일면에 구비시킨 후 가압하여 음극 활물질층을 형성시키는 단계, (c) 열분해 흑연 시트(pyrolytic graphite sheet, PGS)를 상기 음극층 상에 적층시키는 단계, 및 (d) 황(sulfur), 황화물계 고체 전해질 및 카본(carbon)을 포함하는 복합 분말을 상기 고체 전해질층의 타면에 구비시킨 후 가압하여 양극층을 형성시키는 단계를 포함하는 전고체 전지의 제조방법을 제안한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 전고체 전지는, 음극 활물질(Li-Si 합금) 및 황화물계 고체 전해질을 특정 중량비로 포함하는 음극을 구비함으로써, 전지의 용량과 가역성에 영향을 미치지 않으면서 전극과 전해질 사이 접촉 면적을 넓힐 수 있기 때문에, 고체 전해질의 산화·환원 반응에 의해 발생하는 단락(short circuit) 및 기계적 파괴(mechanical failure)가 방지되어 공지 기술에 비해 현저히 향상된 화학적 및 기계적 특성을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 전고체 전지(Sulfur composite cathode| $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ electrolyte|Li-Si alloy anode)의 0.5~3.7V 방·충전 시 양극(cathode)의 전극 전위 변화 곡선(붉은선)이다.

도 2는 Li-Si 합금으로만 이루어진 음극을 구비한 전고체 전지의 방·충전 곡선이다.

도 3은 LPS ($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$) 전해질의 산화·환원에 의해 생성되는 분해물을 보여주는 모식도이다.

도 4는 Li-Si 합금으로만 이루어진 음극을 구비한 전고체 전지의 3.7V 충전상태에서의 주사전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 본원 실시예에서 제작한 복합 Anode 구조를 도입한 완전 전지(full cell)의 모식도이다.

도 6은 본원 실시예에서 제작한 복합 Anode 구조 (음극 활물질 : 전해질 = 80 : 20 wt%)를 적용한 셀의 방·충전 곡선 (검정색) 및 복합 Anode 구조 (음극활물질: 전해질 = 50: 50 wt%)를 적용한 셀의 방전 곡선 (빨강색)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 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.

[0018] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변형을 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 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 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.

[0020] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.

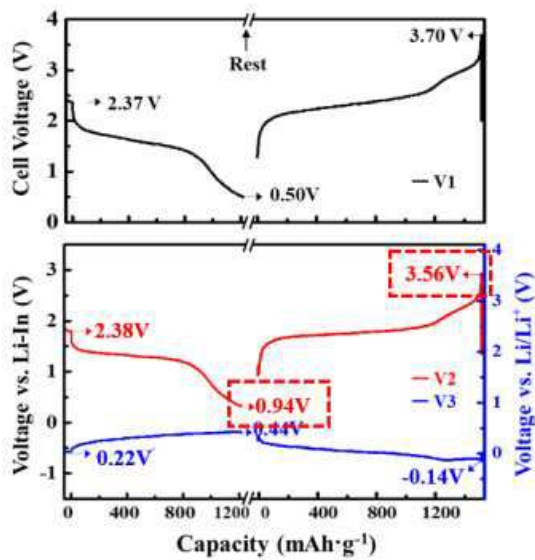
- [0021] **<실시예>**
- [0022] 종래 기술에 따라 고용량 음극 활물질인 Lithium silicon($\text{Li}_{13}\text{-Si}_4$)으로만 음극을 구성할 경우 전해질의 전기화학 안정 전압 범위를 벗어난 조건에서는 음극/전해질 계면에서 비가역적인 Li 이온 증착으로 인한 Li-dendrite 현상이 나타난다. 따라서, 기존의 음극 활물질로만 이루어진 음극 구조와는 다른 '복합체' 구조를 적용하여 Li-Si alloying 반응 site를 분산시킬 필요가 있다.
- [0023] 이에, 본 발명에 따른 실시예에서는 다음과 같이 음극의 기존 음극 활물질 함량을 그대로 유지한 채 추가로 고체 전해질을 첨가하는 방법으로 전지의 용량과 가역성에 영향을 미치지 않으면서 전극과 전해질 사이 접촉 면적을 넓힐 수 있는 전고체 전지를 제시한다. 또한, 본 발명에 따른 전고체 전지에서는 음극에 전자 전도도가 낮은 고체 전해질이 첨가되기 때문에 원활한 전자 이동을 위해 음극 활물질층과 집전체 사이에 PGS (Pyrolytic Graphite Sheet)를 추가로 삽입한다.
- [0024] **1) Sulfur composite cathode (sulfur+solid electrolyte+carbon) 제조**
- [0025] Cathode 제조 구성물질의 부피 비를 고려하여 sulfur, solid electrolyte, carbon을 25 : 50 : 25 wt%로 혼합한다. 물질의 고른 분산 및 입자 사이즈 감소를 위하여 planetary ball milling 방법을 채택하였다. Milling pot에 분말 형태의 각 구성요소와 5Φ의 zirconia ball을 BPR (ball to powder) 35 : 1 무게 비율로 넣고 milling pot 내부 Ar 분위기를 유지하기 위하여 glove box내에서 sealing한다. Sealing된 milling pot를 370rpm으로 planetary ball milling하면 균일한 분포를 가지는 composite cathode가 제조된다.
- [0026] **2) 황화물계 고체전해질($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) 제조 - 본 발명의 성능 평가를 위한 전해질 제조**
- [0027] Bulk type의 전고체 전지 제조가 용이하고, 황 전극과의 부 반응을 최소화할 수 있는 황화물계 고체 전해질을 제조한다. 황화물계 고체 전해질 중 상온에서 비교적 높은 이온전도도를 가지는 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 를 선택한다. Milling pot에 75 : 25 mol%의 Li_2S 분말 0.532g과 P_2S_5 분말 0.858g을 10Φ zirconia ball 10개와 함께 BPR 30 : 1 무게 비율로 넣는다. 그 뒤 370rpm으로 planetary ball milling을 실시한다. Cathode와 마찬가지로 glove box내에서 진행한다.
- [0028] **3) Anode ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$) 제조 - 본 발명과의 비교 대상 Anode 제조**
- [0029] Li 합금화 원소 중 높은 부피당 용량을 가지는 Li-Si alloy를 제조하여 전고체전지의 Anode로 적용한다. Cathode, 고체전해질과 마찬가지로 glove box내에서 제조한다. Granular 형태의 Li 0.2140g과 Si 분말 0.2664g을 milling pot에 넣고 BPR 110 : 1 무게 비율 조건으로 5Φ, 10Φ zirconia ball을 함께 넣어준 후 370rpm으로 planetary ball milling을 실시한다.
- [0030] **4) 복합 Anode ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ +solid electrolyte) 제조 - 본 발명의 성능 평가를 위한 복합 Anode 제조**
- [0031] 전해질층과 음극층 계면에서 집중될 수 있는 리튬이온 환원 (합금화 및 리튬 석출)을 분산시키기 위해 음극 활물질과 고체 전해질로 구성된 복합체 Anode를 제조한다. Milling pot에 80 : 20 wt%의 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$: ($75\text{Li}_2\text{S-}25\text{P}_2\text{S}_5$)와 5Φ, 10Φ zirconia ball을 함께 넣어준 후 370rpm으로 planetary ball milling을 실시한다. 기존 Anode와 마찬가지로 glove box내에서 진행한다.
- [0032] **5) 전고체 전지 full cell 제조 (도 5)**
- [0033] - 지름 14Φ로 제작된 알루미늄 몰드에 전해질 0.1g을 넣고 oil pressure machine으로 330MPa의 압력을 가해 disc pellet형태로 성형한다.
- [0034] - 음극 활물질 ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ = 0.01g) : 전해질을 80 : 20 wt%로 혼합하여 제조한 복합체를 몰드 한쪽에 넣은 후 압력을 가하여 Anode 층을 만든다.
- [0035] - 복합 Anode 위에 PGS를 적층하여 압력을 가하여 Anode 층을 완성한다.
- [0036] - 황 복합 Cathode 0.02g을 몰드 반대편에 넣고 압력을 가해 황 복합 Cathode 층을 만든다. (양극활물질 S = 0.005g, 전해질 = 0.01 g, 카본 도전체 = 0.005 g)
- [0037] **6) 복합 Anode 포함 전고체 전지에 대한 충·방전 실험**

[0038] 복합 Anode의 음극 활물질과 고체 전해질의 비율은 50 : 50 wt% 와 80 : 20 wt% 로 맞춰 테스트하였다. 50 : 50 wt% 의 음극을 적용한 전지는 전해질의 높은 비율로 인해 저항이 증가하여 50 mAh/g 의 방전 용량이 기록되었다 (도 6의 빨간색 그래프). 반면, 중량비 80 : 20wt% 의 복합 Anode 구조를 도입한 셀의 경우, 기존의 Anode 구조를 가지고 있는 셀과 비교했을 때 유사한 수준의 무게당 용량을 나타내면서 Li-dendrite로 인한 노이즈 현상은 나타나지 않아 기본 성능 및 화학-기계적 안정성 모두 우수함을 알 수 있다(도 6의 검정색 그래프).

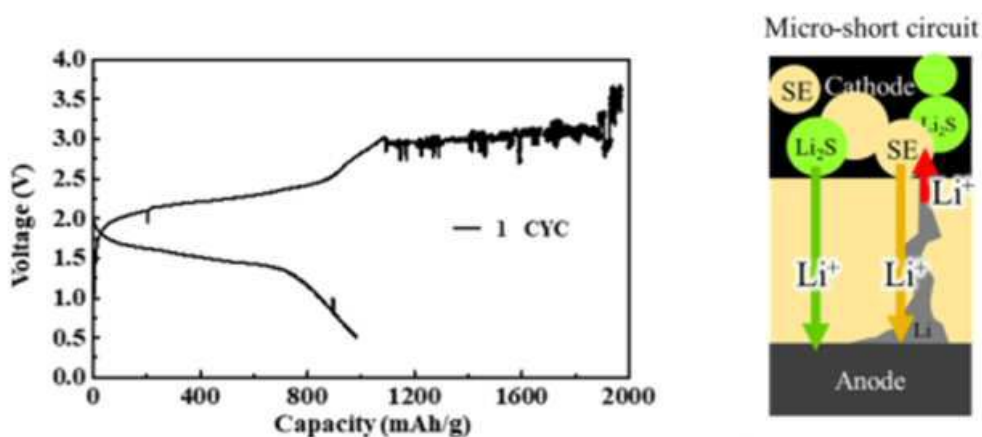
[0039] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

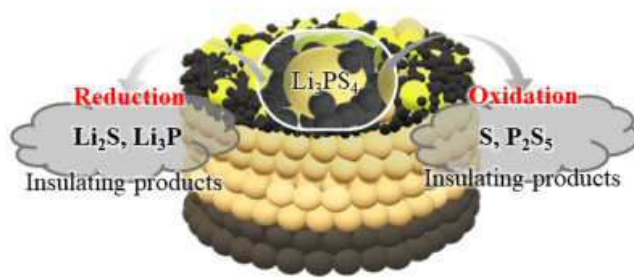
도면1



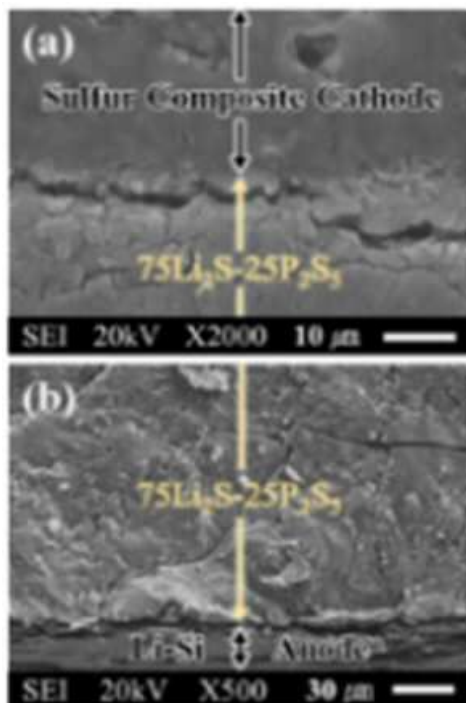
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6

