



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월28일
(11) 등록번호 10-0870902
(24) 등록일자 2008년11월21일

(51) Int. Cl.

C01D 15/06 (2006.01) C01B 17/20 (2006.01)

C01G 49/12 (2006.01) C01G 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0075633

(22) 출원일자 2007년07월27일

심사청구일자 2007년07월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040014436 A

KR1019910013452 A

KR1020040028364 A

KR200437566 Y1

(73) 특허권자

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

가야에이엠에이 주식회사

서울 구로구 구로동 191-7 에이스테크노타워8차 708호

(72) 발명자

김기원

경남 진주시 평거동 한보아파트 101동 1409호

안주현

경남 진주시 신안동 평거현대2차 아파트 202동 1204호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이덕록

전체 청구항 수 : 총 8 항

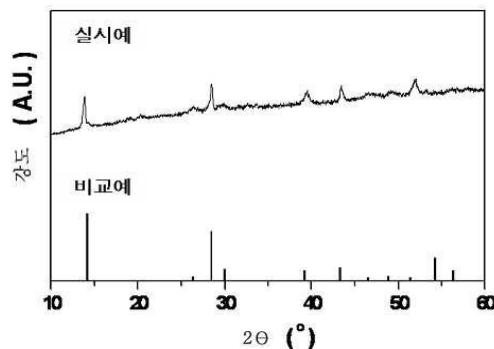
심사관 : 원용준

(54) 리튬금속황화물 분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 진공봉입법에 의하여 금속황화물과 리튬염을 원료물질로 하여 리튬금속황화물 분말의 제조 방법에 관한 것으로, 제어된 분위기에서의 혼합 및 열처리와 같은 단순공정만으로 리튬황화철을 제조할 수 있으므로 제조공정의 간략화를 통하여 전지제조 단가를 절감할 수 있고, 이로부터 제조된 리튬황화철 분말을 리튬/금속황화물 전지에 사용함에 따라 전지 사용에 의해 발생되는 리튬 수지상 성장에 의한 단락, 누설 시 리튬과 공기와의 반응에 의한 발화의 위험성 등의 문제를 해결하여 전지의 안전성을 확보할 수 있으며, 고전압을 가지는 기존의 리튬이온이차전지용 양극 활물질에 대해 음극 활물질로 적용하여 전지를 구성할 수 있고, 저전압의 리튬이온이차전지용 음극 활물질에 대해 양극 활물질로 적용하여 전지를 구성할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

남태현

경남 진주시 평거동 들말홍한아파트 102동 1104호

안효준

경남 진주시 신안동 평거현대2차아파트 201동 1303호

조권구

경남 진주시 금산면 장사리 100번지 흥한골든빌 106동 901호

조규봉

경남 진주시 인사동 180-12번지

최영진

경남 창원시 사림동 136-10번지 305호

김성현

경남 마산시 석전동 264-38번지

이덕준

경남 진해시 용원동 1199-9번지 401호

신동현

경북 영덕군 축산면 축산3리 86-22

정성훈

경남 마산시 석전1동 건우맨션 가동 1207호

정지화

경남 사천시 축동면 배춘리 양동 172번지

김남원

경남 사천시 봉남동 349번지

박동규

부산광역시 금정구 남산동 483-8 14/4

정우현

경남 양산시 하북면 백록리 1010-1

특허청구의 범위

청구항 1

원료물질로 금속황화물과 리튬염을 혼합하여 석영관에 첨가한 후 밀봉하는 단계;

상기 밀봉된 석영관에 진공펌프를 연결하여 진공 분위기를 만든 후, 진공 석영관을 가열하여 석영 튜브로 제조하는 단계;

상기에서 제조된 석영 튜브를 열처리 하여 석영관 내에 원통형 화합물을 형성시키는 단계;

상기에서 형성된 원통형 화합물을 속슬렛(S Soxhlet) 방법으로 추출하여 잔류 리튬염을 제거된 추출물을 수득하는 단계; 및

상기에서 수득된 추출물을 진공 건조하여 리튬금속황화물 분말을 수득하는 단계

를 포함하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속황화물이 황과 Fe, Cu, Mo, Ni, Ti, Mn, Co, Li, Pb, Ag로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 금속황화물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 금속황화물이 황화리튬과 황화철의 1:1 몰비로 혼합된 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 리튬염은 리튬과 Cl, I, Br, CF₃SO₃, BF₄, PF₆, ClO₄ 로 구성된 군으로부터 선택된 것의 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서 상기 리튬염이 아이오딘화 리튬인 것을 특징으로 하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 금속황화물과 리튬염의 혼합비는 무게중량비로 1:3임을 특징으로 하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 속슬렛 추출에 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN), 피리딘(Pyridine), 증류수, 아세톤(Acetone) 또는 N-메틸피롤라이돈(N-Methyl Pyrrolidone, NMP)로 구성된 군으로부터 선택된 용매를 이용하는 것을 특징으로 하는 리튬황화철 분말의 제조 방법.

청구항 8

상기 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 방법에 따라 원료물질로 황화리튬과 황화철 및 아이오딘화 리튬을 사용하여 제조된, 1.7몰의 리튬과 1.17몰의 철 그리고 2몰의 유황으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬황화철 분말.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 리튬금속황화물 분말의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 진공봉입법을 이용하여 금속황화

물과 리튬염으로 리튬금속황화물을 제조함으로써 리튬/금속황화물전지에서 리튬 금속 음극의 수지상 성장으로 인한 전지 단락 문제와 리튬 금속의 높은 반응성으로 인한 안전성 문제를 해결함으로써 전지의 안전성을 형성할 수 있는 리튬황화물 분말의 제조방법에 관한 것이다.

<2>

배경 기술

<3>

현재 전지는 일차전지 또는 이차전지의 형태로 자동차, 전자기기, 산업기계 및 일상생활의 소형전자기기에서 널리 이용되고 있다. 과학기술이 발달함에 따라 디스플레이, 자동차, 휴대용 전자기기의 발전 또한 가속화되고 있으며 이들 중 디스플레이를 인간의 얼굴, 반도체를 인간의 두뇌, 전지를 인간의 심장으로 비유할 만큼 전지는 기계 또는 전자기기에 필수적인 요소라 할 수 있다. 더욱이 전자기기의 휴대화 및 요소기술들의 집적화에 따라 휴대용 전자기기의 전력 공급원으로 사용되는 전지의 중요성은 지속적으로 증가하고 있으며 전지의 에너지 밀도 또한 고에너지 밀도를 요구하고 있다.

<4>

상용화된 휴대용 전자기기에는 양극 활물질로 높은 전위를 가지는 리튬전이금속산화물(LiMO_2 , $\text{M}=\text{Co}$, Mn , Ni)을 사용하고 음극 활물질로는 흑연(Graphite), 메조페이스계 탄소(Meso carbon micro beads, MCMB) 그리고 무정형 탄소인 카본블랙(Carbon black, CB)등의 탄소계 재료를 사용하는 리튬이온이차전지가 적용되고 있다. 그러나 카메라, 캠코더, MP3 플레이어, 네비게이션 그리고 디지털 멀티미디어 방송(Digital multimedia broadcasting, DMB)등의 다양한 기능이 하나의 전자기기에 집적됨에 따라 이들의 전력 공급원으로 이용되고 있는 리튬이온이차전지는 고에너지 밀도 실현에 한계가 있으므로 이를 대체하기 위한 전극 활물질의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

<5>

그 뿐만 아니라 양극 활물질에 사용되는 코발트(Cobalt, Co)가 고가이며, 독성을 가지므로 환경규제 물질 중의 하나이다. 최근 미국의 컴퓨터회사인 델의 노트북 PC에 장착된 일본 소니의 리튬이온이차전지에서의 발화 사고와 일본 NTT도코모가 채용한 미쓰비시의 휴대폰용 리튬이온이차전지 일부에서 이상 발열 및 과열이 발생한 사고는 새로운 전지 시스템의 개발을 가속화 하고 있다.

<6>

이에 금속황화물을 양극 활물질로 사용하고 리튬금속을 음극 활물질로 사용하는 Li/MS_x ($\text{M}=\text{Fe}$, Cu , Mo , Ni , Ti , Mn , Co , Ag , $x=1,2$)전지가 많이 연구되고 있다. 리튬/금속황화물전지는 리튬이온이차전지에 비해 비교적 안전한 전지시스템이며 양극 활물질이 무독성이고, 저가인 장점을 가지고 있고 리튬/금속황화물전지 중 Li/FeS 또는 Li/FeS_2 전지 시스템은 이론에너지 밀도가 각각 914Wh/kg 과 $1,273\text{Wh/kg}$ 으로써 리튬이온이차전지에 비해 2~4배 정도의 높은 수치를 나타내므로 고에너지밀도를 가지는 리튬이차전지를 실현할 수가 있다.

<7>

그러나 리튬/금속황화물전지는 음극으로 사용되는 리튬금속에 의해 충/방전 시 리튬금속 표면에서의 수지상(Dendrite) 성장에 의한 단락, 누설 시 공기와의 접촉으로 인해 발생하는 발화 등의 문제가 있다. 최근 리튬금속을 음극으로 이용하는 전지 시스템 중 리튬/유황전지 시스템을 연구하는 미국의 Sion Power Corporation에서 리튬에 의한 문제를 해결하고자 리튬금속을 고분자 막으로 코팅하는 연구가 진행되었으나 리튬금속 사용에 의해 발생하는 문제점의 근본적인 해결방법이 되지 못하고 있다.

<8>

상기한 바와 같이 리튬/금속황화물전지의 양극 활물질인 금속황화물을 리튬과 결합시켜 삼원계황화물을 형성하기 위해 진공봉입법을 이용하여 제조된 리튬황화물분말은 무독성, 자원의 풍부함 등의 장점을 가지며 공정이 비교적 간단하여 전지제조 단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 환경 친화적이므로 현재 연구되고 있는 리튬/금속황화물전지 시스템의 리튬금속 사용에 의해 발생하는 안전성 문제를 해결할 수 있는 기대되는 전극 활물질이다.

<9>

따라서 본 발명자 등은 상기 리튬/금속황화물전지의 리튬금속 사용에 따른 안전성 문제점을 해결하고 제조공정의 간략화를 통한 전지제조 단가 절감을 위해 진공봉입법을 이용하여 금속황화물과 리튬염을 진공봉입열처리 함으로써 리튬금속황화물 분말을 제조하고 X-ray 회절 시험(X-ray diffraction, XRD)과 주사전자현미경(Secondary electron microscope, SEM) 관찰 등의 물리적 특성 조사를 통해 리튬황화물이 잘 형성되었음을 알아내어 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<10>

본 발명의 목적은 리튬/금속황화물전지에서 리튬금속을 사용함에 의해 발생하는 리튬 수지상 성장에 의한 단락,

누설 시 리튬과 공기와의 반응에 의한 발화의 위험성 등의 문제를 해결하고, 상기 전지시스템의 금속황화물계 활물질과 리튬의 화합물을 형성하여 전지의 안전성을 확보하기 위한 것이며, 제어된 분위기에서의 혼합 및 열처리와 같은 단순공정만으로 리튬황화철을 제조할 수 있으므로 제조공정의 간략화를 통하여 전지제조 단가를 절감하기 위한 것이다.

- <11> 또한 본 발명의 다른 목적은 리튬금속황화물을 제조함으로써 고전압을 가지는 기존의 리튬이온이차전지용 양극 활물질에 대해 음극 활물질로 적용하여 전지를 구성하기 위함이며 저전압의 리튬이온이차전지용 음극 활물질에 대해 양극 활물질로 적용하여 전지를 구성하기 위한 것이다.

과제 해결수단

- <12> 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 진공봉입법을 이용한 리튬황화철 분말의 제조 방법은 원료물질인 금속황화물을 리튬염과 혼합한 후 진공봉입 열처리를 하여 달성된다.
- <13> 본 발명에서는 원료물질로 금속황화물과 리튬염을 혼합하여 석영관에 첨가한 후 밀봉하는 단계; 상기 밀봉된 석영관에 진공펌프를 연결하여 진공 분위기를 만든 후, 진공 석영관을 가열하여 석영 튜브로 제조하는 단계; 상기에서 제조된 석영 튜브를 열처리 하여 석영관 내에 원통형 화합물을 형성시키는 단계; 상기에서 형성된 원통형 화합물을 속슬렛(Soxhlet) 방법으로 추출하여 잔류 리튬염을 제거된 추출물을 수득하는 단계; 및 상기에서 수득된 추출물을 진공 건조하여 리튬금속황화물 분말을 수득하는 단계를 포함하는 리튬금속황화물 분말의 제조 방법을 제공한다.
- <14> 또한, 본 발명에서는 상기의 방법에 따라 제조된 리튬금속황화물 분말을 제공한다.
- <15> 상기와 같이 본 발명에 따른 리튬금속황화물 분말은 리튬을 포함하므로, 리튬금속을 음극으로 사용하는 리튬/금속황화물계 전지의 안전성에 대한 문제를 해결할 수 있으며 간단한 제조공정에 의한 전지제조 단가의 절감 그리고 기존의 리튬이온이차전지에 양극 및 음극 활물질로 사용할 수 있다.
- <16> 상기 금속황화물(MS)로는 M이 Fe, Cu, Mo, Ni, Ti, Mn, Co, Li, Pb 또는 Ag로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속황화물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 황화리튬과 황화철의 혼합물이 바람직하다.
- <17> 또한, 리튬염(LiX)로는 X가 Cl, I, Br, CF₃SO₃, BF₄, PF₆ 또는 ClO₄ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 리튬염 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 아이오딘화 리튬이 바람직하다.
- <18> 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 속슬렛 추출에 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN), 피리딘(Pyridine), 증류수, 아세톤(Acetone) 또는 N-메틸피롤라이돈(N-Methyl Pyrrolidone, NMP)로 구성된 군으로부터 선택된 용매를 이용할 수 있다.
- <19> 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기의 방법에 따라 원료물질로 황화리튬과 황화철 및 아이오딘화 리튬을 사용하여 제조된, 1.7몰의 리튬과 1.17몰의 철 그리고 2몰의 유황으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬황화철 분말을 제공한다.
- <20> 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 본 발명에 따른 리튬황화철 분말을 음극 활물질로 사용하고 양극 활물질로써 고전압을 가지는 리튬이온이차전지의 리튬전이금속산화물 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지가 제공된다.
- <21> 본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 본 발명에 따른 리튬황화철 분말을 양극 활물질로 사용하고 음극 활물질로써 저전압의 카본계 재료, 실리콘계 재료, 주석계 재료, 알루미늄계 재료, 구리계 재료, 철계 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온이차전지가 제공된다.
- <22> 이하, 본 발명의 첨부 도면을 참고로 보다 자세하게 설명한다.
- <23> 본 발명에 따라 진공봉입법을 이용한 리튬황화철 분말은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- <24> 상기 본 발명에 따른 리튬황화철 분말은 한쪽 끝이 막힌 석영관에 황화리튬, 황화철 그리고 아이오딘화 리튬을 적당량 혼합하여 첨가한 후 밀봉한다. 이때 황화리튬과 황화철은 비는 몰비로 1:1로 한다.
- <25> 다음으로 밀봉된 석영관을 진공펌프와 연결하여 고진공($\sim 10^{-6}$ torr) 분위기로 만든다. 고진공이 된 석영관을 산소 토치를 사용하여 가열하고 밀봉을 시키면 양쪽 끝이 막힌 시험관 형태의 석영 튜브가 된다. 제조된 석영 튜브를 전기열처리로에 넣은 후 460℃에서 4시간 동안 열처리한다. 열처리 후 석영관 내에 형성된 원통형의 화합

물은 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)용매를 이용하여 12시간 동안 Soxhlet추출을 하여 잔류 아이오딘화 리튬을 제거한다. 추출 후 얻어진 리튬황화철 분말은 진공 건조하여 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스에서 보관한다.

- <26> 상기 리튬황화철 분말을 제조함에 있어서, 원료물질인 황화리튬과 황화철의 비는 바람직하기로는 몰비로 1:1로 할 수 있으며, 원료물질과 아이오딘화 리튬의 비는 바람직하기로는 무게 중량비로 1:3으로 할 수 있다.

효 과

- <27> 본 발명에 따른 진공봉입법을 이용한 리튬황화철 분말의 제조 방법은 제어된 분위기에서의 혼합 및 열처리와 같은 단순공정만으로 리튬황화철을 제조할 수 있으므로 제조공정의 간략화를 통하여 전지제조 단가를 절감할 수 있고, 이로부터 제조된 리튬황화철 분말을 리튬/금속황화물전지에 사용함에 따라 전지 사용에 의해 발생하는 리튬 수지상 성장에 의한 단락, 누설 시 리튬과 공기와의 반응에 의한 발화의 위험성 등의 문제를 해결하여 전지의 안전성을 확보할 수 있으며, 고전압을 가지는 기존의 리튬이온이차전지용 양극 활물질에 대해 음극 활물질로 적용하여 전지를 구성할 수 있고, 저전압의 리튬이온이차전지용 음극 활물질에 대해 양극 활물질로 적용하여 전지를 구성할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <28> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 자세히 설명하지만 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

<29> 실시예 1 : 리튬황화철 분말의 제조

- <30> 본 발명의 리튬황화철 분말은 원료물질로 황화리튬, 황화철 그리고 아이오딘화 리튬을 사용하였다.

- <31> 먼저, 석영관의 한쪽 끝을 산소 토치를 이용하여 밀폐시킨 후 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스(Glove box)에서 원료물질인 황화리튬, 황화철 그리고 아이오딘화 리튬을 석영관에 충전시킨 후 진공펌프를 이용하여 석영관 내부의 압력을 10^{-6} torr의 고진공 분위기로 만든다. 이때 상기 원료물질인 황화리튬, 황화철의 비는 몰비로 1:1로 하였으며, 황화리튬과 황화철의 혼합물과 아이오딘화 리튬은 무게중량비로 1:3으로 하였다.

- <32> 고진공 분위기의 석영관은 산소 토치를 이용하여 가열하고 나머지 끝을 밀폐시키면 고진공의 분위기가 유지되는 시험관형태의 석영관이 제조된다. 밀폐된 석영관은 전기 가열로를 이용하여 460℃에서 4시간 동안 열처리를 한다. 열처리 후 제조된 분말은 아세토니트릴 용매를 이용하여 12시간동안 속슬렛(Soxhlet) 추출법을 이용하여 잔류 아이오딘화 리튬을 제거하였다. 최종적인 분말은 80℃ 오븐에서 건조하여 보관되었다.

<33> 실시예 2 : 리튬황화철분말의 물리적 특성 조사

- <34> 상기 실시예 1에서 제조된 리튬황화철 분말의 물리적 특성을 조사하기 위해 X-ray 회절 시험을 실시하고 JCPDS 카드를 이용하여 분석하였다. 또한 제조된 리튬황화철 분말의 입자크기 및 형상을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경을 이용하였다.

- <35> 도 1은 Cu-K α 파장을 이용하여 $2\theta=10-60^\circ$ 의 범위에서 $2^\circ/\text{min}$ 의 속도로 실시된 X-ray 회절 시험 결과를 나타내며, 본 발명의 리튬황화철은 14° 의 (0 0 1)면에서 가장 강한 회절강도를 나타내는 $\text{Li}_{1.7}\text{Fe}_{1.17}\text{S}_2$ 임을 비교예의 JCPDS 카드의 PDF(Powder Diffraction File)number-841468을 통하여 알 수 있다.

- <36> 도 3은 제조된 리튬황화철 분말을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 입자형상의 저배율 및 고배율 사진을 나타내며, 600배로 관찰한 저배율 사진에서 리튬황화철 분말은 10-20 μm 크기를 가지며 뭉쳐져 있는 것을 알 수 있고, 20,000배의 고배율로 리튬황화철 표면을 관찰한 결과 입자표면이 침상으로 형성되어있는 것으로 보아 문헌[Yang Shao-Horn et al., 2002. FeS_2 (Pyrite)와 리튬 반응 메커니즘 분석. Journal of The Electrochemical Society vol.149 A1547-A1555]을 통하여 리튬황화철이 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다.

산업이용 가능성

- <37> 상기와 같이 구성되는 본 발명의 진공봉입법을 이용한 리튬황화철 분말의 제조 방법은 황화리튬을 이용하여 황화철과 반응시킴으로써 황화철과 리튬의 삼원계황화물을 형성시켜 리튬금속을 대체하고 리튬이온이차전지용 양극 활물질 또는 음극 활물질과 전지를 구성하여 리튬이온이차전지를 형성시키며, 이렇게 제조된 리튬황화철 분말은 종래의 리튬/금속황화물전지의 시스템에 안전성을 형성하여 상용화에 기여할 수 있으며, 또한, 본 발명은

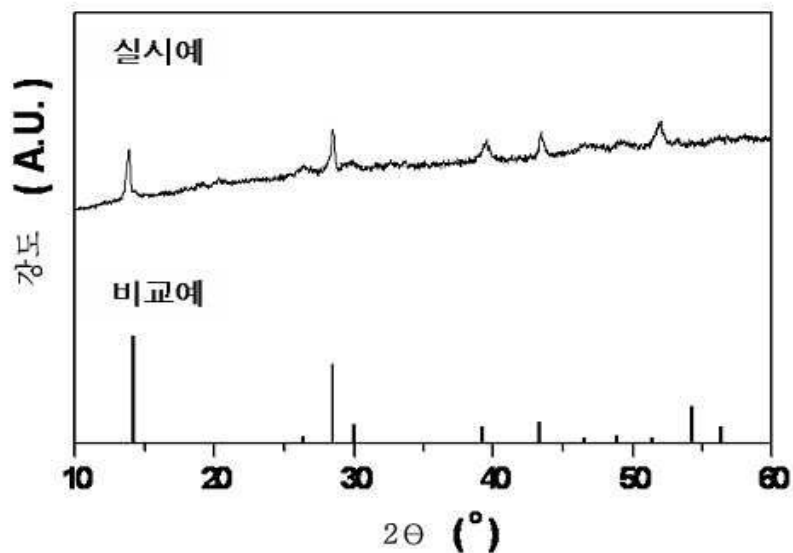
황화리튬과 황화철을 이용하여 기존의 용융법으로 제조 시 900℃이상의 고온에서 액상으로 혼합하여 리튬황화철을 제조할 수 있지만 진공 분위기에서 제조함으로써 낮은 온도에서 리튬황화철을 제조할 수 있으며 제조공정이 간단하여 전지 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 전지 산업상 매우 유용한 발명이다.

도면의 간단한 설명

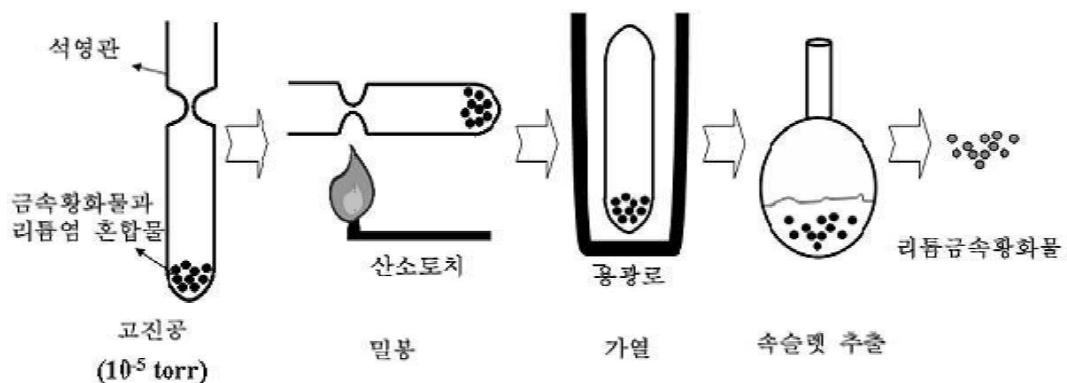
- <38> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 리튬황화철 분말의 X-선 회절 시험 결과와 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드에 의한 회절 데이터이고,
- <39> 도 2는 본 발명에 따른 진공봉입법을 이용한 리튬금속황화물 분말의 제조 과정이고,
- <40> 도 3은 제조된 리튬황화철 분말을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰한 입자 형상의 사진을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

