



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월01일
(11) 등록번호 10-1671219
(24) 등록일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0062636
(22) 출원일자 2015년05월04일
심사청구일자 2015년05월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010238484 A*
JP2015076181 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
임형태
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495,
218-1708(반림동, 트리비아아파트)
진주성
경상남도 창원시 의창구 용지로 303-1, 102호(사
림동 7-16번지)
박혜원
경상남도 창원시 성산구 대정로 142, 109-907(대
방동, 대방대동아파트)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 10 항

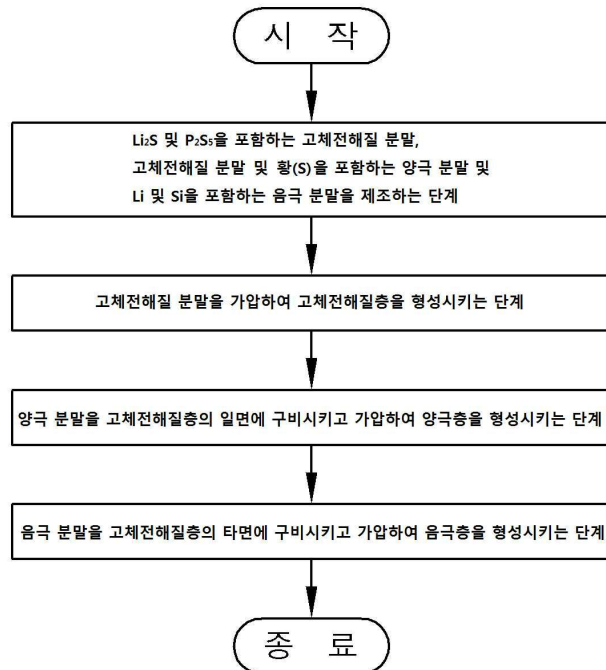
심사관 : 김윤희

(54) 발명의 명칭 전고체 리튬-황 전지 제조 방법 및 이에 의해 제조된 전고체 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 (a) 황화리튬(Li₂S)과 황화인(P₂S₅)을 포함하는 고체전해질 분말, 상기 고체전해질 분말과 황(S)을 포함하는 양극 분말 및 리튬(Li)과 실리콘(Si)을 포함하는 음극 분말을 각각 제조하는 단계 (b) 상기 단계 (a)에서 제조한 고체전해질 분말을 몰드에 넣은 후, 가압하여 고체전해질층을 형성하는 단계 (c) 상기 단계 (a)에서 제조 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한 양극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성하는 단계 및 (d) 상기 단계 (a)에서 제조한 음극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성하는 단계를 포함하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조방법에 따르면, 간단한 가압 성형을 통해 전고체 리튬-황 전지를 제조할 수 있으며, 특히, 음극재로 리튬합금(Li-Si)계 분말을 사용하여 저렴한 공정으로 음극을 형성시킬 수 있는 효과가 있다.

또한, 상기한 방법에 의해 제조된 전고체 리튬-황 전지는 종래의 액체전해질을 사용한 리튬-황 전지에서 지속적인 증방전 시 발생하는 황의 용출을 방지할 수 있고, 리튬의 수지상 성장에 의해 발생하는 전지의 수명 단축을 효과적으로 방지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A1A1A05001187

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구지원사업 (후속)

연구과제명 전해질 내부 기준전극을 이용한 전고체 리튬이차전지 성능 및 안정성 분석 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.31 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014-0119

부처명 교육부

연구관리전문기관 산업기술진흥원

연구사업명 메카융합산업단지캠퍼스조성사업

연구과제명 리튬합금계 음극재를 적용한 리튬-황 이차전지 제조 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2014.07.31 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 황화리튬(Li_2S)과 황화인(P_2S_5)을 포함하는 고체전해질 분말, 상기 고체전해질 분말과 황(S)을 포함하는 양극 분말 및 리튬(Li)과 실리콘(Si)을 포함하는 음극 분말을 각각 제조하는 단계;
- (b) 상기 고체전해질 분말을 몰드에 넣은 후, 가압하여 고체전해질층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 양극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 음극 분말을 상기 양극층에 포함된 황과 동일한 무게비로 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단계 (a)는, 상기 황화리튬(Li_2S) 및 상기 황화인(P_2S_5)을 혼합한 혼합 분말을 불활성 기체 분위기에서 분쇄 및 서로 결합하여 황화리튬-황화인($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)인 고체전해질 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 단계 (a)는, 상기 리튬(Li)과 상기 실리콘(Si)을 혼합한 혼합 분말을 불활성 기체 분위기에서 분쇄 및 서로 결합하여 리튬-실리콘(Li-Si)인 음극 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 4

제 2항 또는 제 3항에 있어서,

상기 불활성 기체는 아르곤(Ar) 또는 질소(N_2)인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 고체전해질 분말은 상기 황화리튬(Li_2S)과 상기 황화인(P_2S_5)을 7:2~4의 몰(mol%)비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양극 분말은 도전성 부여 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 도전성 부여 물질은 카본 나노튜브(carbon nanotube), 카본 블랙(carbon black), 카본 섬유(carbon fiber), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양극 분말은 상기 황과 상기 고체전해질 분말을 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 단계 (b), (c) 및 (d)는, 각각 25 내지 35 MPa의 압력으로 상기 고체전해질 분말, 상기 양극 분말 및 상기 음극 분말을 가압하는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 기재된 방법을 이용해 제조된 전고체 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 리튬-황 전지 제조 방법 및 이에 의해 제조된 전고체 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 석유 연료의 가격 상승과 환경오염의 주범이 되는 이산화탄소(CO₂)의 배출 규제 강화 등으로 인해 국내뿐 아니라 전 세계적으로 친환경 신재생 에너지 기술 및 이를 저장할 수 있는 차세대 고용량 배터리의 중요성이 대두되고 있다.

[0003] 상기 고용량의 배터리로 리튬이차전지가 주로 사용되고 있으며, 리튬이차전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지로서, 상기 리튬이차전지의 성능을 향상시켜 경량화, 고출력 및 고용량을 가지는 배터리로 발전시켜 친환경이 요구되는 다양한 산업 분야, 특히, 전기자동차(EV) 등의 산업용 전지 또는 에너지 저장 시스템(Energy Storage System) 등으로 개발하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있다.

[0004] 이러한 관점에서 리튬이차전지의 응용범위가 더욱 확대될 전망이며, 국내에서도 이차전지의 안정성과 고용량화 및 고에너지화를 달성하여 이차전지 시장을 더욱 활성화 시킬 수 있는 방법에 관한 연구가 필요하다.

[0005] 일반적으로, 리튬이차전지는 층상·스피넬·올리빈 구조의 양극재를 사용하는데, 이러한 구조는 충·방전 시 리튬이온을 안정적으로 원활하게 받을 수 있지만, 용량 측면에서는 제한이 있다.

[0006] 이와 같은 용량 측면의 제한을 해결하기 위해 새로운 양극소재를 모색하고 있는바, 황(S)은 이론적으로 최대 2100mAh/g의 용량을 가지기 때문에, 기존 양극재 대비하여 10배 정도 증대된 높은 용량을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 쉽게 구할 수 있기 때문에 경제적인 면에서 대체 소재로 적합하며, 독성이 없다는 장점이 있어 리튬-황 전지 기술이 많은 각광을 받고 있다.

[0007] 이러한 고용량의 황을 이용한 양극재를 셀에 적용하여 고용량 특성을 달성하기 위해서는, 음극도 마찬가지로 고용량이어야 하기 때문에 이에 대한 연구도 필요한 실정이다.

[0008] 상기 리튬(금속)-황 이차전지는 액체전해질을 사용하기 때문에 지속적인 충방전 시 황이 전해액에 용출되거나, 리튬 금속의 수지상 성장으로 인해 전지의 수명이 단축되기 때문에 이를 억제할 수 있는 기술이 필요하고, 황(S) 자체가 낮은 가역성과 전도도를 가지기 때문에 전도도를 올려주기 위한 추가적인 도전제가 필요한 단점이 있다.

[0009] 또한, 종래의 리튬(금속)-황 이차전지 음극재의 리튬금속은 호일(foil) 형태이기 때문에 셀 제조 시 고체전해질

을 박막 형태로 코팅해야하며, 이러한 제조과정은 비용적인 측면에서도 고가이며, 금속에 세라믹을 코팅해야 하므로 기술적으로 매우 어렵다.

[0010] 따라서, 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있는 리튬-황 전지에 관한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1367787호 (공개일 : 2012.08.29)
 (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0064925호 (공개일 : 2014.05.28)
 (특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1487862호 (공개일 : 2009.07.27)
 (특허문헌 0004) 한국등록특허 제10-1511206호 (공개일 : 2014.03.19)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 일축 가압 성형이 가능한 리튬 합금계 음극재를 사용함으로 저렴하고 간편한 공정을 이용한 리튬합금-황 전지의 제조 방법을 제공하며, 이에 의해 제조되어 리튬금속의 전해액과의 부반응 및 수지상 성장이 발생하지 않고, 황(S)이 전해액에 용출되는 문제점을 해결할 수 있는 리튬-황 전지에 관한 기술 내용을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해서 본 발명은, (a) 황화리튬(Li_2S)과 황화인(P_2S_5)을 포함하는 고체전해질 분말, 상기 고체전해질 분말과 황(S)을 포함하는 양극 분말 및 리튬(Li)과 실리콘(Si)을 포함하는 음극 분말을 각각 제조하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 제조한 고체전해질 분말을 몰드에 넣어 후, 가압하여 고체전해질층을 형성하는 단계; (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 양극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성하는 단계; 및 (d) 상기 단계 (a)에서 제조한 음극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성하는 단계;를 포함하는 전고체 리튬-황 전지 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 상기 단계 (a)는, 상기 황화리튬(Li_2S) 및 상기 황화인(P_2S_5)을 혼합한 혼합 분말을 불활성 기체 분위기에서 분쇄 및 서로 결합하여 황화리튬-황화인($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$)인 고체전해질 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 단계 (a)는, 상기 리튬(Li)과 상기 실리콘(Si)을 혼합한 혼합 분말을 불활성 기체 분위기에서 분쇄 및 서로 결합하여 리튬-실리콘(Li-Si)인 음극 분말을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 상기 불활성 기체는 아르곤(Ar) 또는 질소(N_2)인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 고체전해질 분말은 상기 황화리튬(Li_2S)과 상기 황화인(P_2S_5)을 7:2~4의 몰(mol%)비로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 양극 분말은 도전성 부여 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 도전성 부여 물질은 카본 나노튜브(carbon nanotube), 카본 블랙(carbon black), 카본 섬유(carbon fiber), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 구리(Cu)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 양극 분말은 상기 황과 상기 고체전해질 분말을 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 단계 (b), (c) 및 (d)는, 각각 25 내지 35 MPa의 압력으로 상기 고체전해질 분말, 상기 양극 분말

및 상기 음극 분말을 가압하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 상기 단계 (d)는, 상기 양극 분말에 포함된 황과 동일한 무게비의 음극 분말을 상기 고체전해질의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기에 기재된 방법을 이용해 제조된 전고체 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조방법에 따르면, 고체전해질 분말, 음극 분말 및 양극 분말을 간단한 가압 성형을 통해 전고체 리튬-황 전지를 제조할 수 있으며, 특히, 음극재로 리튬합금(Li-Si)계 분말을 사용하여 음극을 형성시킬 수 있어 기존의 리튬 금속을 이용한 음극재를 포함하는 리튬-황 전지의 전극과 고체전해질 코팅 방법에 비해 저렴한 공정으로 음극을 형성시킬 수 있는 효과가 있다.

[0025] 또한, 황(S)의 도전성 증가를 위한 도전성 부여 물질의 추가가 용이할 뿐만 아니라, 분말을 가압해 제조하기 때문에 양극, 음극 및 고체전해질 간의 접착력이 우수해 고용량 특성 및 안정성을 동시에 달성할 수 있는 리튬-황 전지를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0026] 또한, 상기한 방법에 의해 제조된 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지는 종래의 액체전해질을 사용한 리튬-황 전지에서 지속적인 충방전 시 발생하는 전해액으로의 황(S)의 용출을 방지할 수 있고, 리튬금속의 리튬금속의 전해액과의 부반응 및 수지상 성장으로 인한 전지의 수명 단축을 효과적으로 방지할 수 있으며, 고용량 특성 및 안정성을 동시에 가질 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조 방법의 각 단계를 나타낸 공정도이다.

도 2는 (a) 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 및 (b) 종래의 액체전해질을 사용한 리튬-황 전지를 나타낸 개략도이다.

도 3은 본원 실시예에 따라 제조된 전고체 리튬-황 전지를 나타낸 개략도이다.

도 4는 본원 실시예에 따라 제조된 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 고체전해질 및 Li-Si 작업 전극(working electrode)을 포함하는 반 전지에 인듐 박막(indium foil)을 상대 전극(counter electrode)으로 증착시켜 제조한 전지의 충방전 테스트 결과를 나타낸 충방전 용량 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조 방법의 각 단계를 나타낸 공정도이다.

[0030] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조 방법은 (a) 황화리튬(Li_2S)과 황화인(P_2S_5)을 포함하는 고체전해질 분말, 상기 고체전해질 분말과 황(S)을 포함하는 양극 분말 및 리튬(Li)과 실리콘(Si)을 포함하는 음극 분말을 각각 제조하는 단계, (b) 상기 단계 (a)에서 제조한 고체전해질 분말을 몰드에 넣은 후, 가압하여 고체전해질층을 형성하는 단계, (c) 상기 단계 (a)에서 제조한 양극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 일면에 구비시킨 후, 가압하여 양극층을 형성하는 단계 및 (d) 상기 단계 (a)에서 제조한 음극 분말을 상기 몰드에 넣어 상기 고체전해질층의 타면에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0031] 상기 단계 (a)는 전고체 리튬-황 전지를 제조하기 위한 원료 분말을 준비하는 단계로서, 고체전해질 분말, 양극 분말 및 음극 분말을 각각 제조하는 단계이다.

[0032] 상기 고체전해질 분말은 입자 크기를 미세화하여 고체와 고체 간의 계면 특성을 향상시키도록 구성하는 것이 바

람직하며, 이를 위해서 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.

[0033] 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.

[0034] 이때, 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.

[0035] 이때, 고체전해질 분말을 제조하기 위해서 상기 황화리튬(Li_2S) 및 황화인(P_2S_5)은 7:2~4의 몰(mol%)비로 혼합하는 것이 바람직한데, 이는 몰(mol%)비가 7:2 미만인 경우나 7:4를 초과하는 경우에는 이온 전도도가 감소될 수 있기 때문이다.

[0036] 상기 양극 분말은 상기와 같이 하여 제조된 황화리튬-황화인($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$) 고체전해질 분말 및 황(S) 분말을 혼합한 혼합 분말로서, 황(S) 분말 및 고체전해질 분말을 1:0.5~1.5의 무게비로 포함하도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 양극 분말을 황의 도전성을 증가시키기 위해 도전성 부여 물질을 더 포함하도록 구성할 수 있으며, 황 분말과 도전성 부여 물질의 부피비를 고려하여 첨가하도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0038] 이때, 상기 도전성 부여 물질은 양극 분말에 첨가되는 황 분말을 기준으로 0.5 내지 2 중량%로 첨가하도록 구성하여 상기 양극 분말에 포함된 황의 도전성을 증가시키도록 구성할 수 있다.

[0039] 상기한 도전성 부여 물질은 전도성이 높은 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본 나노튜브(carbon nanotube), 카본 블랙(carbon black), 카본 섬유(carbon fiber), 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 또는 구리(Cu) 등을 단독 또는 이들의 혼합물을 도전성 부여 물질로 사용할 수 있으며, 이에 제한 받지 않고 다양한 도전성 물질을 사용할 수 있다.

[0040] 상기 음극 분말은 리튬(Li) 및 실리콘(Si)을 혼합한 혼합 분말을 아르곤 또는 질소 등의 불활성 기체 분위기에 분쇄 및 서로 결합하여 리튬-실리콘(Li-Si)인 음극 분말을 제조할 수 있으며, 상기 분쇄 및 결합은 상기 고체전해질 분말 제조시와 같이 메커니컬 밀링 방법을 사용할 수 있고, 밀링을 위해 사용되는 볼의 크기를 조절하여 목적하는 크기의 균일하고 미세한 리튬-실리콘(Li-Si) 분말을 제조하도록 구성할 수 있다.

[0041] 상기와 같이 하여 제조된 리튬-실리콘(Li-Si) 분말로 음극층을 형성시키면, 종래의 리튬 메탈을 이용한 음극을 포함하는 리튬-황 전지에 비해 질량 및 부피에 대한 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0042] 상기 단계 (b)에서는 리튬-황 전지의 고체전해질층을 형성시키는 단계로서, 상기 단계 (a)에서 제조한 고체전해질 분말을 몰드(mold)에 넣은 후, 가압하여 고체전해질층을 형성시킬 수 있다.

[0043] 고체전해질층을 형성시키기 위해, 상기한 바와 같이 미세화된 입자를 가지는 고체전해질 분말을 몰드(mold)에 공급한 후, 가압하여 고체전해질층을 형성시킬 수 있다.

[0044] 이때, 고체전해질층을 형성시키는 과정에서 발생하는 계면에서의 저항을 낮추는 요인이 되는 기공(defect) 및 크랙(crack)을 최소화하도록 가압하는 것이 바람직하며, 상기 가압은 25 내지 35 MPa에서 수행되도록 구성하며, 고체전해질층의 두께를 제어하여 충분한 기계적 강도를 가지도록 구성할 수 있다.

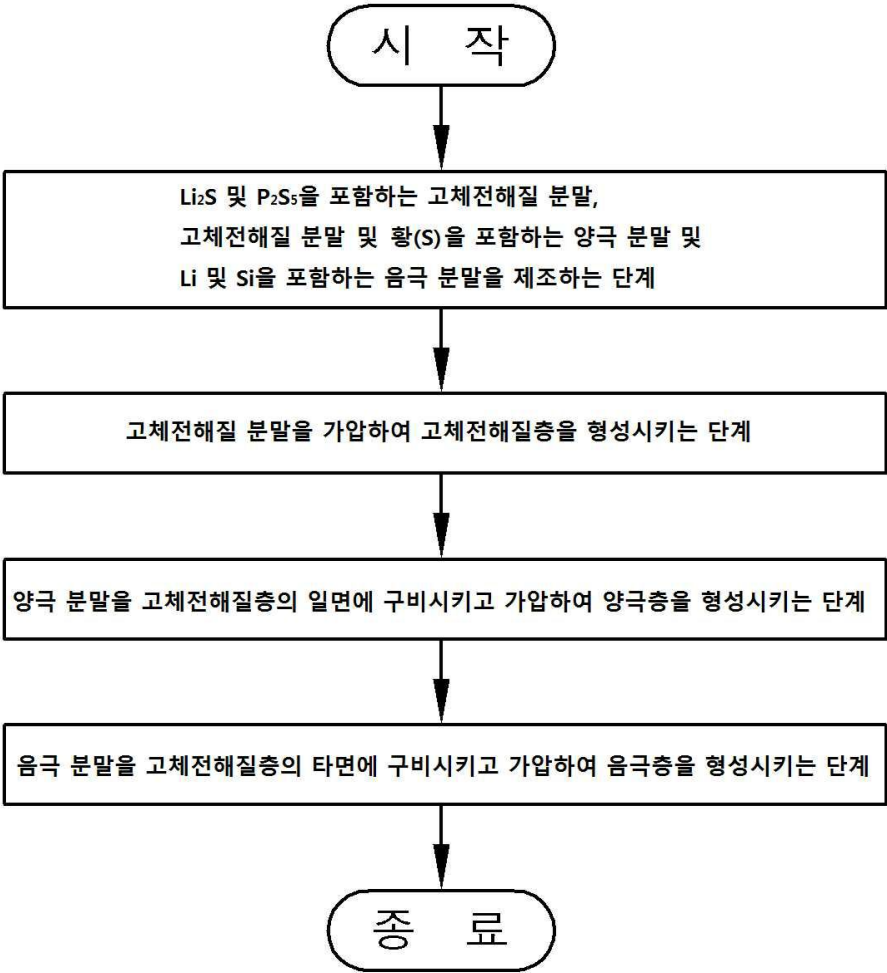
[0045] 상기 단계 (c)에서는 양극층을 형성시키는 단계로서, 양극층을 형성시키기 위해, 상기 단계 (a)에서 제조한 양극 분말을 몰드에 넣은 후, 상기 고체전해질층의 일면에 구비시키고 가압하여 양극층을 형성시킬 수 있다.

- [0046] 이때, 양극층을 형성시키는 과정에서 발생하는 계면에서의 저항을 낮추는 요인이 되는 기공(defect) 및 크랙(crack)을 최소화하도록 가압하는 것이 바람직하며, 이를 위해, 상기 가압은 25 내지 35 MPa에서 수행되도록 구성할 수 있다. 이는 상기 가압이 25 MPa 미만으로 수행되는 경우에는 양극층과 고체전해질층의 계면 간 비접촉이 발생하는 문제가 있고, 35 MPa를 초과하는 경우에는 양극과 고체전해질에 균열(crack)이 발생할 수 있기 때문이다.
- [0047] 상기 단계 (d)에서는 음극층을 형성시키는 단계로서, 상기 단계 (a)에서 제조한 음극 분말을 몰드에 넣은 후, 상기 고체전해질층의 타면에 구비시키고 가압하여 음극층을 형성시킬 수 있다.
- [0048] 또한, 본 단계에서는, 상기 음극층의 전기 화학 반응속도의 감소가 발생하지 않도록 상기 양극 분말에 포함된 황과 동일한 무게비의 음극 분말을 고체전해질층상에 구비시킨 후, 가압하여 음극층을 형성시키도록 구성할 수 있다.
- [0049] 이때, 음극층을 형성시키는 과정에서 발생하는 계면에서의 저항을 낮추는 요인이 되는 기공(defect) 및 크랙(crack)을 최소화하도록 가압하는 것이 바람직하며, 이를 위해, 상기 가압은 25 내지 35 MPa에서 수행되도록 구성할 수 있다. 이는 상기 가압이 25 MPa 미만으로 수행되는 경우에는 음극층과 고체전해질층의 계면 간 비접촉이 발생하는 문제가 있고, 35 MPa를 초과하는 경우에는 음극층, 양극층과 고체전해질층에 균열(crack)이 발생할 수 있기 때문이다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 제조방법은 리튬 이온이 공기 중에 노출되면 반응을 일으키기 때문에 모든 공정이 아르곤 기체나 질소 기체 등의 불활성 기체 분위기 하에서 진행되는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기한 바와 같은 본 발명에 따른 리튬-황 전지 제조방법에 따르면, 고체전해질 분말, 음극 분말 및 양극 분말을 간단한 가압 성형을 통해 전고체 리튬-황 전지를 제조할 수 있으며, 특히, 음극재로 리튬합금(Li-Si) 분말을 사용하여 음극을 형성시킬 수 있어 기존에 리튬 금속을 이용한 음극재를 포함하는 리튬-황 전지가 가지는 박막 고체전해질 코팅 방법에 비해 저렴한 공정으로 음극을 형성시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 황(S)의 도전성 증가를 위한 도전성 부여 물질의 추가가 용이할 뿐만 아니라, 분말을 가압해 제조하기 때문에 양극, 음극 및 고체전해질 간의 접촉력이 우수해 고용량 특성 및 안정성을 동시에 달성할 수 있는 리튬-황 전지를 제조할 수 있다.
- [0053] 한편, 본 발명은 상기에 기재된 방법을 이용해 제조된 전고체 리튬-황 전지를 제공한다.
- [0054] 도 2는 (a) 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지 및 (b) 종래의 액체전해질을 사용한 리튬-황 전지를 나타낸 개략도이다.
- [0055] 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 전고체 리튬-황 전지는 양극에 적합한 황화물($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$)계 양극재를 포함하는 고체전해질층과, 고용량 리튬합금(Li-Si)계 음극재를 포함하는 음극층과 양극 활물질인 황(S), 황화물($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$)계 고체전해질층 및 도전성 부여 물질을 포함하는 양극층을 포함함으로써, 도 2(b)에 나타난 바와 같은 종래의 액체전해질을 사용한 리튬-황 전지에서 지속적인 충방전 시 발생하는 전해액으로의 황(S)의 용출을 방지할 수 있고, 리튬(Li)금속의 전해액과의 부반응 및 수지상 성장에 의한 전지의 수명 단축을 효과적으로 방지할 수 있으며, 고용량 특성 및 안정성을 동시에 가질 수 있다.
- [0056] 이하, 본 발명의 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [0057] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0058] <실시예> 전고체 리튬-황 전지의 제조

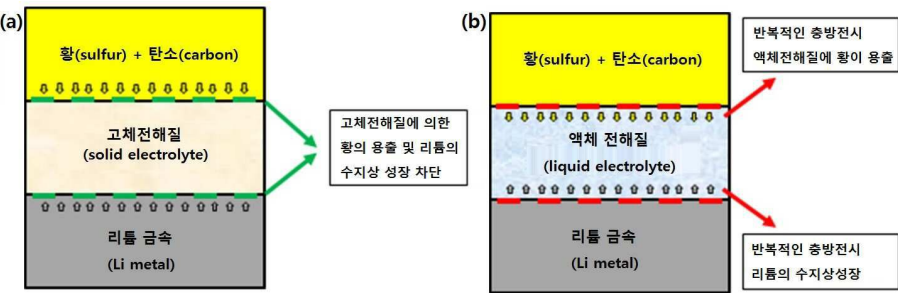
- [0059] (1) 전지 제조용 원료 분말의 제조
- [0060] 전고체 리튬-황 전지를 제조하기 위해, 반응을 일으키지 않도록 아르곤 (Ar)기체 분위기를 유지할 수 있는 글러브 박스(Glove box) 내에서 음극 분말을 제조하였다.
- [0061] 이를 위해, 제작된 포트(Pot) 안에 무게 비를 고려하여 리튬 과립 0.213 g과 실리콘 분말 0.196 g을 혼합한 혼합 분말을 넣은 후 패킹하고, 5mm 크기의 지르코니아 볼(Zirconia ball)과 10mm 크기의 지르코니아 볼(Zirconia ball)이 각각 15개씩 들어있는 유성형 볼밀링기(Planetary Ball Mill)를 이용해 370 rpm으로 2시간 30분 동안 분쇄하였으며, 이와 같이, 크기가 서로 다른 지르코니아 볼을 사용함으로써, 10mm 크기의 지르코니아 볼은 Li 과립(granule)을 분쇄시키고 5mm 크기의 지르코니아 볼은 Li 과립 및 Si 분말을 미세화시켜, 분쇄 및 미세화를 동시에 수행함으로써 음극(Li-Si) 분말을 제조하였다.
- [0062] 또한, 전고체 리튬-황 전지를 제조하기 위해, 반응을 일으키지 않도록 아르곤 (Ar)기체 분위기를 유지할 수 있는 글러브 박스(Glove box) 내에서 고체전해질 분말을 제조하였다.
- [0063] 이를 위해, 포트 안에 Li_2S 분말 0.45g 및 P_2S_5 분말 0.933 g을 넣은 후, 잘 합성 되도록 10mm 크기의 지르코니아 볼을 10개 넣고 유성형 볼밀링기를 이용해 370 rpm에서 20시간 동안 합성하여 고체전해질($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) 분말을 제조하였다.
- [0064] 또한, 전고체 리튬-황 전지를 제조하기 위해, 반응을 일으키지 않도록 아르곤(Ar) 기체 분위기를 유지할 수 있는 글러브 박스(Glove box) 내에서 양극 분말을 제조하였다.
- [0065] 이를 위해, 포트 안에 황 0.06 g, 상기와 같이 하여 제조된 고체전해질 분말 0.06 g 및 탄소 분말 0.0006 g을 넣고 포트를 이용해 혼합하여 황-고체전해질-탄소 혼합 분말로 이루어진 양극($\text{S-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-C}$) 분말을 제조하였다.
- [0066] (2) 전고체 리튬-황 전지의 제조
- [0067] 전고체 리튬-황 전지를 제조하기 위해서, 먼저 제작된 몰드(mold) 안에 고체전해질 분말 0.1 g을 넣고 25MPa 압력의 스테인레스 로드(stainless rod)로 가압(press)하여 디스크 펠릿(disc pellet)화함으로써, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 고체전해질 층을 제조하였다.
- [0068] 또한, 몰드에 제조된 고체전해질 층의 상면에 음극 분말 0.06 g을 넣고 25 MPa로 가압하여 Li-Si 음극층을 형성 시킴으로써 반전지를 제조하였다.
- [0069] 아울러, 상기 몰드를 반대편으로 돌려 상기 양극 분말 0.12 g을 넣고 가압하여 $\text{S-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-C}$ 양극층을 제조하였으며, 도 3에 나타낸 바와 같은 구조를 가지는 전고체 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0070] **시험예. 반전지의 충방전 테스트 결과**
- [0071] 실시예에 따라 제조된 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 고체전해질 및 Li-Si 작업 전극(working electrode)을 포함하는 반전지에 인듐 박막(indium foil)을 상대 전극(counter electrode)으로 증착시켜 제조한 전지를 이용하여 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 고체전해질 및 반전지의 충방전 능력을 시험하였다.
- [0072] 이를 위해, 상기 전지의 Li-Si 전극에 대하여 정전류 충전을 실시하였다. 충방전을 실시한 후 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0073] 도 4에 나타난 바와 같이, 충방전 시에 전압이 넓은 용량 범위에서 낮게 나타났으며, 특히, 80 내지 100 mAh/g의 방전용량을 나타내어 이차 전지로 효율적으로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

도면

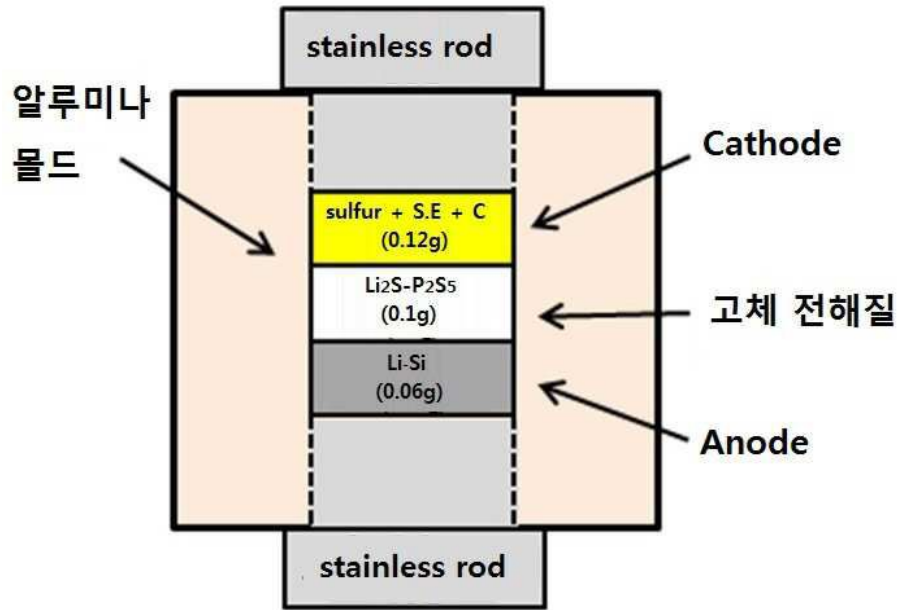
도면1



도면2



도면3



도면4

