



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월17일
(11) 등록번호 10-1939959
(24) 등록일자 2019년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7026059
(22) 출원일자(국제) 2017년03월09일
심사청구일자 2018년09월07일
(85) 번역문제출일자 2018년09월07일
(65) 공개번호 10-2018-0104173
(43) 공개일자 2018년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/009359
(87) 국제공개번호 WO 2017/155012
국제공개일자 2017년09월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-048272 2016년03월11일 일본(JP)
JP-P-2017-034653 2017년02월27일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013191547 A*
US05814420 A*
JP2016033917 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도쿄 덴료쿠 홀딩스 가부시카이가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 우치사이와이쵸 1쵸메 1
반 3고
도쿄 메트로폴리탄 유니버시티
일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2쵸메 3방 1고
(72) 발명자
미치바타 히데오
일본국 도쿄도 치요다구 우치사이와이쵸 1쵸메 1
반 3고 도쿄 덴료쿠 홀딩스 가부시카이가이샤 내
카나무라 키요시
일본국 도쿄도 하치오지시 미나미오사와 1-1 도쿄
메트로폴리탄 유니버시티 미나미오사와 캠퍼스 내
쇼지 마오
일본국 도쿄도 하치오지시 미나미오사와 1-1 도쿄
메트로폴리탄 유니버시티 미나미오사와 캠퍼스 내
(74) 대리인
최달용

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김유희

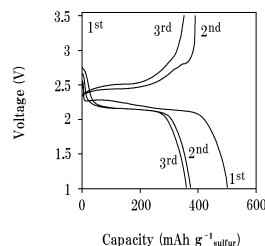
(54) 발명의 명칭 고체 전지용 정극재 및 그 제조 방법 및 고체 전지용 정극재를 이용한 전고체 리튬 유황 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

충방전 사이클에 의한 전지 성능의 열화가 억제되고, 또한 전해액에 의한 화재의 위험도 없는, 전지 성능과 안전성이 양립하는 리튬 유황 고체 전지를 얻기 위한 정극재 및 상기 정극재를 이용한 전고체 리튬 유황 전지 및 제조 방법을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도



유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재, 상기 정극재로 이루어지는 정극과 부극과 산화물계 고체 전해질을 갖는 전고체 리튬 유황 전지. 상기 정극재는, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체에 유기 용매를 첨가한 슬러리를, 산화물계 고체 전해질 성형체의 편면에 도포, 건조하여 유기 용매를 제거하는 방법에 의해 제작된다. 이에 의해, 고체 전해질에 밀착한 상태의 정극재를 제작할 수 있고, 정극과 고체 전해질과의 계면 저항을 저감시켜서 전지 성능의 향상을 도모할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 10/0585 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2300/0045 (2013.01)

H01M 2300/0071 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로부터 구성되는 리튬 유황 고체 전지용 정극재에 있어서,

상기 정극재에서의 각 성분의 비율은, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체가, 각각 45 ~ 60질량%, 20 ~ 35질량%, 0.1 ~ 10질량%, 10 ~ 20질량%인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온 액체가 리튬염을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 용매화 이온 액체가, 리튬염과 글라임으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 리튬염이, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드 및 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드에서 선택되는 적어도 1종이고, 상기 글라임이 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재가, 도전성 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더가, 폴리불화비닐리덴인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.

청구항 7

유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로부터 구성되는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법으로서,

산화물계 고체 전해질 성형체의 편면에, 정극을 형성하는 부분을 남겨서 마스킹 테이프를 부착하는 스텝과,

상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 정극을 형성하는 부분에, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로부터 구성되는 정극 슬러리를 도포하고, 균일하게 눌러 펼치는 스텝과,

상기 정극 슬러리를 진공 건조하여 고화시킨 후, 마스킹 테이프를 제거하여, 산화물계 고체 전해질 성형체상에 정극을 형성하는 스텝을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 정극 슬러리가, 유황과 도전재를 분쇄 혼합한 후, 바인더 용액 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 가하고, 또한 용매를 첨가하여 슬러리화한 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 정극 슬러리의 상기 용매를 제외한 불휘발분이, 유황 : 45 ~ 60질량%, 도전재 : 20 ~ 35질량%, 바인더 : 0.1 ~ 10질량%, 이온 액체 또는 용매화 이온 액체 : 10 ~ 20질량%로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온 액체가 리튬염을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 11

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매화 이온 액체가, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드 및 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드에서 선택되는 적어도 1종과, 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 12

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 도전재가, 도전성 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 13

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더가, 폴리불화비닐리덴인 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 14

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질 성형체에 있어서의 산화물계 고체 전해질이, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재로 이루어지는 정극과, 리튬 금속을 함유하는 부극과, 정극과 부극의 사이에 개재하는 산화물계 고체 전해질의 층을 갖는 것을 특징으로 하는 전고체 리튬 유황 전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

산화물계 고체 전해질이, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬 유황 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

리튬-란탄-지르코늄 복합산화물이, 또한 알루미늄, 탄탈, 니오브 및 비스무트에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 복합산화물인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬 유황 전지.

청구항 18

제15항에 있어서,

작동 온도가 110℃ 이하인 것을 특징으로 하는 전고체 리튬 유황 전지.

청구항 19

제15항에 기재된 전고체 리튬 유황 전지를 탑재한 것을 특징으로 하는 자동차.

청구항 20

제15항에 기재된 전고체 리튬 유황 전지로부터 전력망에 전력이 공급되고, 또는, 상기 전고체 리튬 유황 전지에 전력망으로부터 전력이 공급되는 것을 특징으로 하는 전력 저장 시스템.

청구항 21

산화물계 고체 전해질 성형체의 편면에 부극 금속을 맞붙여서 가열 처리하는 스텝과,

상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 부극을 형성한 면과 반대측의 면에, 정극을 형성하는 부분을 남겨서 마스킹 테이프를 부착하는 스텝과,

상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 정극을 형성하는 부분에, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로부터 구성되는 정극 슬러리를 도포하고, 균일하게 눌러 펼치는 스텝과,

상기 정극 슬러리를 진공 건조하여 고화시킨 후, 마스킹 테이프를 제거하여, 산화물계 고체 전해질 성형체상에 정극을 형성하는 스텝을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지의 제조 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 고체 전지용 정극재 및 그 제조 방법 및 고체 전지용 정극재를 이용한 전고체(全固體) 리튬 유황 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래, AV 기기, 퍼스널 컴퓨터 등의 전자 기기나 통신 기기 등의 포터블화, 코드리스화가 급속하게 진전되고 있다. 이들의 전자 기기나 통신 기기의 전원으로서, 에너지 밀도가 높고 부하 특성이 우수한 2차 전지가 요망되고 있고, 고전압, 고에너지 밀도로 사이클 특성에도 우수한 리튬 2차 전지의 이용이 확대되고 있다.

[0003] 그렇지만, 종래의 리튬 2차 전지는, 전해질로서 일반적으로 전해액이 이용되고 있고, 이들의 전해액을 구성하는 유기 용매는 가연성이어서 발화의 위험성이 있기 때문에, 안전성에 과제가 있다.

[0004] 전해질로서 고체 전해질을 이용하는, 이른바 고체 전지는, 가연성의 전해액을 이용하지 않기 때문에, 안전성이 높고, 또한 이론적으로 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있을 가능성도 있다. 많은 대학이나 기업에서 연구가 진행되고 있다.

[0005] 그렇지만, 고체 전지는, 전극뿐만 아니라 전해질도 고체로가 되기 때문에, 전극을 구성하는 입자와 전해질을 구성하는 입자의 계면에서의 접촉 부분이 작아져서, 전해질로서 전해액을 이용하는 경우에 비하여 리튬 이온이나 전자의 이동이 곤란해진다. 그리고, 계면 저항이 커지는 결과, 에너지 밀도 등의 전지 특성은 낮은 경향이 있다.

[0006] 고체 전해질과 전극의 계면 저항을 억제하는 방법으로서, 전해질 입자와 전극 입자의 혼합물로 이루어지는 계면

층을 전해질과 전극의 사이에 끼우는 방법, 또는, 전해질 입자나 전극 입자의 표면을 도전성 피막으로 코트하는 방법 등이 검토되어 있지만, 계면 저항의 대폭적인 저감에는 이르고 있지 않다.

[0007] 한편, 유황은 1675mAh/g로 극히 높은 이론 용량 밀도를 갖고 있고, 고에너지 밀도의 전지 재료로서 기대되기 때문에, 유황을 정극 활물질로서 이용하고, 리튬 금속을 부극으로서 이용한 리튬 유황 전지의 검토가 진행되고 있다.

[0008] 그런데, 리튬 유황 전지의 경우도, 전해질로서, 고체 전해질을 이용한 경우에는, 상기한 바와 같이, 전해질과 전극의 계면에서 생기는 계면 저항 때문에 전지의 에너지 밀도가 기대되는 정도 높아지지 않는다는 문제점이 있다.

[0009] 또한, 유기 용매를 함유하는 전해질을 이용한 경우에는, 화재의 위험성에 더하여, 충방전할 때에 유황 분자나 리튬 이온과 유황과의 반응에 의해 생성한 반응 중간체(다황화리튬 등)가 전해질 용액 중에 용출하고 확산함으로써, 자기방전의 발생이나 부극의 열화를 야기한다는 문제점이 있다. 이온 액체를 전해질로서 이용함으로써, 화재의 위험성은 피할 수 있지만, 유황 분자나 다황화물 이온이 용출하는 것은 막을 수 없기 때문에, 역시 전지 성능이 저하되는 경우가 있다.

[0010] 특허 문헌 1에는, 전지용 전극의 제조 방법으로서, 전극 활물질과 상온(常溫) 용융염을 포함하는 혼합물을 가열하여 감압 처리를 시행한 페이스트를 집전체에 부착시킴에 의해, 활물질층을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 상온 용융염은, 에틸메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트 등의 이미다졸륨 카티온, 디에틸메틸프로필암모늄트리플루오로메탄술포닐이미드 등의 암모늄 카티온, 에틸피리디늄테트라플루오로보레이트 등의 피리디늄 카티온 등의 카티온 성분과, 4불화붕소 아니온(BF_4^-), 6불화인 아니온(PF_6^-), 트리플루오로술포닐 아니온($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 비스(트리플루오로술포닐)이미드 아니온($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) 등의 아니온 성분을 조합시킨 것이다. 이 상온 용융염에, 지지염(리튬염)을 첨가한 액상 전해질에, 정극 활물질로서, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬니켈코발트산화물, 리튬망간산화물 등의 분말을 혼합하고 있다.

[0011] 그렇지만, 특허 문헌 1에 기재된 리튬 이온 2차 전지에서는, 세퍼레이터를 끼우고, 정극 활물질층과 부극 활물질층이 대향하도록 적층 배치한 것에, 상온 용융염 전해질을 함침시켜서 코인형 리튬 이온 2차 전지를 제작하고 있다. 따라서, 전해질로서 고체 전해질을 이용하는 전고체형의 리튬 2차 전지가 아니다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특개2004-022294호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은, 고체 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 저감함으로써, 고체 전해질에 유래하는 문제점을 해결하는 것, 그리고, 안전성과 전지 성능이 양립하는 리튬 유황 고체 전지를 얻기 위한 정극재 및 상기 정극재를 이용한 전고체 리튬 유황 전지 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명자 등은 예의 검토하였다. 그 결과, 리튬 유황 고체 전지용 정극재 중에, 이온 액체 또는 용매화 이온 액체[솔베이트드 이온성 액체]를 함유시킴에 의해, 고체 전해질과 전극 사이의 계면 저항을 저감시키는 것이 가능해지고, 리튬 유황 고체 전지의 충방전 용량이 향상한다는 새로운 지견을 얻었다.

[0015] 또한, 유황, 탄소 재, 바인더(결착제) 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 정극 슬러리를, 고체 전해질 성형체의 소정의 위치에 도포, 건조하여 용매를 제거하여 정극재를 형성함에 의해, 고체 전해질과 정극재를 밀착시킬 수 있다는 새로운 지견을 얻었다.

- [0016] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0017] (1) 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0018] (2) 상기 이온 액체가 리튬염을 함유하는 상기 (1)에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0019] (3) 상기 용매화 이온 액체가, 리튬염과 글라임으로 이루어지는 상기 (1)에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0020] (4) 상기 리튬염이, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드 및 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드에서 선택되는 적어도 1종이고, 상기 글라임이 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 적어도 1종인 상기 (3)에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0021] (5) 상기 도전재가, 도전성 카본 블랙인 상기 (1)~(4)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0022] (6) 상기 바인더가, 폴리불화비닐리덴인 상기 (1)~(5)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0023] (7) 상기 정극재에서의 각 성분의 비율은, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체가, 각각, 45~60질량%, 20~35질량%, 0.1~10질량%, 10~20질량%인 상기 (1)~(6)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재.
- [0024] (8) 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법으로서,
- [0025] 산화물계 고체 전해질 성형체의 편면에, 정극을 형성하는 부분을 남겨서 마스크 테이프를 부착하는 스텝과,
- [0026] 상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 정극을 형성하는 부분에, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 정극 슬러리를 도포하고, 균일하게 눌러 펼치는 스텝과,
- [0027] 상기 정극 슬러리를 진공 건조하여 고화시킨 후, 마스크 테이프를 제거하여, 산화물계 고체 전해질 성형체상에 정극을 형성하는 스텝을
- [0028] 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0029] (9) 상기 정극 슬러리가, 유황과 도전재를 분쇄 혼합한 후, 바인더 용액 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 가하고, 또한 용매를 첨가하여 슬러리화한 것인 상기 (8)에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0030] (10) 상기 정극 슬러리의 상기 용매를 제외한 불휘발분이, 유황 : 45~60질량%, 도전재 : 20~35질량%, 바인더 : 0.1~10질량%, 이온 액체 또는 용매화 이온 액체 : 10~20질량%로 구성되는 상기 (8) 또는 (9)에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0031] (11) 상기 이온 액체가 리튬염을 함유하는 상기 (8)~(10)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0032] (12) 상기 용매화 이온 액체가, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드 및 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드에서 선택되는 적어도 1종과, 트리글라임 및 테트라글라임에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 상기 (8)~(10)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0033] (13) 상기 도전재가, 도전성 카본 블랙인 상기 (8)~(12)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0034] (14) 상기 바인더가, 폴리불화비닐리덴인 상기 (8)~(13)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0035] (15) 상기 산화물계 고체 전해질이, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물로 된 상기 (8)~(14)의 어느 하나에 기재된 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법.
- [0036] (16) 상기 (1)~(7)의 어느 하나에 기재된 정극재로 이루어지는 정극과, 리튬 금속을 함유하는 부극과, 정극과 부극의 사이에 개재하는 산화물계 고체 전해질의 층을 갖는 전고체 리튬 유황 전지.
- [0037] (17) 산화물계 고체 전해질이, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물인 상기 (16)에 기재된 전고체 리튬 유황 전지.

- [0038] (18) 리튬-탄탄-지르코늄 복합산화물이, 또한 알루미늄, 탄탈, 니오브 및 비스무트에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 복합산화물인 상기 (17)에 기재된 전고체 리튬 유황 전지.
- [0039] (19) 작동 온도가 110℃ 이하인 상기 (16)~(18)의 어느 하나에 기재된 전고체 리튬 유황 전지.
- [0040] (20) 상기 (8)~(15)의 어느 하나에 기재된 방법에 의해 제조된 리튬 유황 고체 전지용 정극재로 이루어지는 정극과, 리튬 금속을 함유하는 부극과, 정극과 부극의 사이에 개재하는 산화물계 고체 전해질의 층을 갖는 전고체 리튬 유황 전지.
- [0041] (21) 상기 (16)~(20)의 어느 하나에 기재된 전고체 리튬 유황 전지를 탑재한 자동차.
- [0042] (22) 상기 (16)~(20)의 어느 하나에 기재된 전고체 리튬 유황 전지로부터 전력망에 전력이 공급되고, 또는, 상기 전고체 리튬 유황 전지에 전력망으로부터 전력이 공급되는 전력 저장 시스템.
- [0043] (23) 산화물계 고체 전해질 성형체의 편면에 부극 금속을 맞붙여서 가열 처리하는 스텝과,
- [0044] 상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 부극을 형성한 면과 반대측의 면에, 정극을 형성하는 부분을 남겨서 마스크 테이프를 부착하는 스텝과,
- [0045] 상기 산화물계 고체 전해질 성형체의 정극을 형성하는 부분에, 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 정극 슬러리를 도포하고, 균일하게 눌러 펼치는 스텝과,
- [0046] 상기 정극 슬러리를 진공 건조하여 고화시킨 후, 마스크 테이프를 제거하여, 산화물계 고체 전해질 성형체상에 정극을 형성하는 스텝을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 고체 전지의 제조 방법.

발명의 효과

- [0047] 본 발명의 리튬 유황 고체 전지용 정극재는, 액상이지만 불휘발성, 불연성의 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하고 있다. 또한, 본 발명의 리튬 유황 고체 전지용 정극재의 제조 방법에 의하면, 정극재는 고체 전해질의 표면에 밀착한 상태로 형성되어 있기 때문에, 고체 전해질과 정극의 계면에 액상의 이온 액체 또는 용매화 이온 액체가 개재하는 결과, 고체 전해질과 정극의 접촉면적을 증대시킬 수 있다. 그리고, 이온 액체 또는 용매화 이온 액체는 리튬 이온 전도성을 갖기 때문에, 고체 전해질과 정극 사이의 계면 저항이 저감되고, 충방전 사이클을 반복하여도 성능 저하가 적은 리튬 유황 고체 전지를 얻는 것이 가능해진다.
- [0048] 또한, 전해질층이 고체 전해질로 되기 때문에, 유황이나 다황화물이 전해액중에 용해, 확산함에 의한 전지 성능의 저하를 막을 수 있음과 함께, 작동 온도가 110℃ 이하이기 때문에, 화재의 위험도 극히 적은 안전한 전고체 리튬 유황 전지로 하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 본 발명의 정극재를 이용한 코인형 전지의 충방전 사이클 시험(1~3사이클)의 결과를 도시하는 그래프.
- 도 2는 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 본 발명의 정극재를 이용한 코인형 전지의 충방전 사이클 시험(4~6사이클)의 결과를 도시하는 그래프.
- 도 3은 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 포함하지 않는 비교례의 정극재를 이용한 코인형 전지의 충방전 사이클 시험의 결과를 도시하는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명의 리튬 유황 고체 전지용 정극재는, 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하는 것이 필수이고, 기본적으로, 유황, 도전재, 폴리불화비닐리덴 등의 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로 구성된다.
- [0051] 본 발명에서 이용되는 이온 액체 또는 용매화 이온 액체는, 150℃ 정도 이하이면 액상을 나타내고, 불휘발성, 불연성이고, 이온 전도성을 갖는 액체이다.
- [0052] 이온 액체로서는, 예를 들면, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨-비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 트리메틸프로필암모늄-비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 에틸피리디늄테트라플루오로보레이트 등을 들 수 있다. 이온 액체는, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합시켜서 이용하여도 좋

다.

- [0053] 상기 이온 액체에는, 지지염으로서, 4 불화붕산리튬(LiBF_4), 과염소산리튬(LiClO_4), 트리플루오로메틸술포산리튬($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$), 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬-비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$), 6불화인산리튬(LiPF_6) 등의 공지의 리튬염을 혼합하여 이용할 수 있다. 지지염은, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.
- [0054] 이온 액체와 지지염의 혼합비(몰비)는, 1 : 0.1~2인 것이 바람직하고, 1 : 0.8~1.2인 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 1 : 1이다.
- [0055] 용매화 이온 액체는, 리튬염과 글라이ムの 혼합물이 이용된다. 리튬염과 글라이ムの 조합에 의해, 열분해 온도가 다른 것이 제작된다. 용매화 이온 액체는, 100℃ 정표에서 열분해하지 않는 것을 선택하는 것이 좋다.
- [0056] 리튬염으로서, 예를 들면, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), 리튬-비스(펜타플루오로에탄술포닐)이미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) 등을 들 수 있다. 리튬염은, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.
- [0057] 글라이ム으로서, 랑 말단이 같은 알킬기라도, 다른 알킬기라도 좋고, 예를 들면, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리메틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 트리글라이ム, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 테트라글라이ム을 들 수 있다. 또한, 알킬기는 불소로 치환되어 있어도 좋다. 이들의 리튬염 중에서도, 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드, 리튬-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드가 바람직하다. 글라이ム은, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.
- [0058] 상기한 이온 액체 또는 용매화 이온 액체 중, 리튬 이온 전도성에 우수함과 함께, 유황이나 다황화물이 용출하기 어렵기 때문에, 용매화 이온 액체가 바람직하고, 특히 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드(이하, LiFSI 라고 칭한다.)와, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 또는 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르와의 혼합물이 바람직하다.
- [0059] 리튬염과 글라이ムの 혼합비(몰비)는, 리튬염 : 글라이ム=40 : 60~60 : 40인 것이 바람직하고, 45 : 55~55 : 45인 것이 보다 바람직하다. 특히 바람직하게는 50 : 50이다.
- [0060] 본 발명의 정극재는, 활물질로서 유황을 이용하는데, 유황 자체는 전기 전도성이 부족하다는 문제점이 있기 때문에, 도전재를 병용할 필요가 있다. 도전재로서, 예를 들면, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙 등의 카본 블랙류, 인편(鱗片) 흑연 등의 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 그래파이트류, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유, 구리나 은 등의 금속 분말, 폴리페닐렌 화합물 등의 유기 도전재, 카본 나노튜브 등을 이용할 수 있다.
- [0061] 도전재 중에서도, 다공성이고 그 기공 내에 유황이나 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 취입함으로써 바인더로서의 효과를 발휘함과 함께, 도전성이 높기 때문에 카본 블랙류가 바람직하고, 특히 케첸 블랙 등의 중공 셀 구조를 갖는 도전성 카본 블랙이 바람직하다.
- [0062] 도전성 카본 블랙은, 질소 가스 흡착법에 의한 BET 비표면적이 500 m^2/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 750 m^2/g 이상, 더욱 바람직하게는 1000 m^2/g 이상이다.
- [0063] 또한, 본 발명의 정극재에는, 바인더를 병용하는 것이 바람직하다. 바인더로서, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 들 수 있지만, 폴리불화비닐리덴이 바람직하게 이용된다. 이들의 바인더는, 단독으로 이용하여도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용하여도 좋다.
- [0064] 이들의 바인더의 첨가 방법은, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 분말로 이용하는 것도 가능하고, 유기 용매에 용해한 용액 또는 물을 용매로 하는 에멀션으로 이용할 수도 있다. 유기 용매로서는, N-메틸-2-피롤리돈이 바람직하다.

- [0065] 유황, 도전재, 바인더 및 이온 액체 또는 용매화 이온 액체로 구성되는 본 발명의 정극재 중의 유황의 함유량은 45~60질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~55질량%이다. 유황이 45질량% 이상이면, 전지로서 높은 이론 에너지 밀도를 확보하는 것이 가능해진다. 한편, 유황이 60질량% 이하면, 도전재나 이온 액체 또는 용매화 이온 액체 등의 함유량을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 정극재에 필요한 도전성의 부여가 가능해짐과 함께, 정극재와 고체 전해질 사이의 계면 저항의 저감이 가능해진다.
- [0066] 도전재의 함유량은 20~35질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~30질량%이다. 도전재가 20질량% 이상이면, 정극에 충분한 도전성을 부여할 수 있다. 한편, 도전재가 35질량% 이하면, 유황이나 이온 액체 또는 용매화 이온 액체 등의 함유량을 충분히 확보할 수 있기 때문에, 전지의 에너지 밀도의 향상이 가능해짐과 함께, 정극재와 고체 전해질 사이의 계면 저항의 저감이 가능해진다.
- [0067] 바인더의 함유량은 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~10질량%, 더욱 바람직하게는 7~9질량%이다. 바인더가 0.1질량% 이상이면, 케첸 블랙 등의 도전재의 기공 중의 유황 또는 이온 액체 또는 용매화 이온 액체의 유지나 도전재의 고체 전해질에의 고정을 보다 효과적으로 높일 수 있다. 한편, 10질량% 이하면, 바인더 자체가 절연체인 것에 유래하는 정극재의 도전성의 저하를 피할 수 있다.
- [0068] 이온 액체 또는 용매화 이온 액체의 함유량은 10~20질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12~18질량%이다. 이온 액체 또는 용매화 이온 액체가 10질량% 이상이면, 정극재와 고체 전해질 사이의 계면 저항을 효과적으로 저감할 수 있다. 한편, 20질량% 이하면, 계면 저항의 저감 효과가 이제는 향상하지 않음에도 불구하고 필요없이 이용한다는 비경제적임을 피할 수 있다.
- [0069] 다음에, 본 발명의 정극재의 제조 방법에 관해 설명한다.
- [0070] 본 발명의 정극재의 제조 방법은, 고체 전해질의 표면에 가능한 한 밀착하도록 정극재를 형성함으로써, 정극재와 고체 전해질 사이의 계면 저항을 저감하는 것을 목표로 하고 있다.
- [0071] 고체 전해질로서는, 리튬 이온 전지에서 공지의 리튬 복합산화물이나 리튬 함유 황화물 등을 이용할 수 있지만, 리튬 함유 황화물은 대기 중의 수분이나 산소와 반응하여 유독 가스를 발생하는 경우가 있기 때문에, 산화물계 고체 전해질이 바람직하고, 리튬 복합산화물을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 리튬 복합산화물로서는, 예를 들면, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물, 리튬-란탄-티탄 복합산화물, 리튬-니오브 복합산화물, 리튬-니오브-지르코늄 복합산화물, 리튬-란탄-지르코늄-탄탈 복합산화물 등을 들 수 있지만, 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물(이하 「LLZ」라고 칭한다.)이 바람직하다. LLZ의 제조 방법은, 공지의 방법을 이용할 수 있다. LLZ는, 그 기본 조성을, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 로 하는 리튬, 란탄 및 지르코늄으로 이루어지는 복합산화물이고, 필요에 응하여, 알루미늄, 탄탈, 니오브 및 비스무트에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하고 있어도 좋다.
- [0073] 최종적으로 조립하는 전지의 형상이나 크기에 의해, 정극재를 형성하는 고체 전해질의 형상이나 크기가 다르기 때문에, 고체 전해질로서 LLZ를 이용하여, 코인형 전지를 조립하는 경우를 예로 하여, 본 발명의 정극재 및 그것을 이용한 전고체 리튬 유황 전지 및 그러한 제조 방법의 상세를 설명한다.
- [0074] 산화물계 고체 전해질 성형체로서는, 예를 들면, 직경이 약 12mm, 두께가 약 0.5mm의 LLZ 성형체를 이용할 수 있다. 당해 LLZ 성형체는, 공지의 방법으로 제작할 수 있고, 예를 들면, 일본 특개2015-146299호 공보에 개시된 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0075] 즉, 화학량론량(化學量論量)의 란탄 화합물의 분말과 지르코늄 화합물의 분말을 분쇄하면서 혼합하고, 프레스기로 소정의 형상으로 성형한 후, 전기로에서 바람직하게는 1300~1700℃로 소성하여, 란탄-지르코늄 산화물 성형체를 얻는다. 이 성형체는, 기공률이 75% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80~90%이다. 기공률이 75% 이상이면, 리튬 화합물이 함침되기 쉬워진다. 한편, 기공률이 90% 이하면, 성형체의 강도를 유지할 수 있다. 기공률은, 수은 압입법(JIS R 1655 준거)에 의한 전세공(全細孔) 용적(cm^3/g)과 아르키메데스법에 의해 측정된 겉보기 밀도(g/cm^3)로부터 산출한 값이다. 기공률은, 소성 온도 등에 의해 조정할 수 있다.
- [0076] 란탄 화합물로서는, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 수산화란탄, 산화란탄, 염화란탄, 질산란탄 등을 이용할 수 있다. 소성시에 유해 가스의 발생이 적은 수산화란탄이 바람직하다.
- [0077] 지르코늄 화합물로서는, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 산화지르코늄, 염화지르코늄, 질산지르코늄, 아세트산지르코늄 등을 이용할 수 있다. 소성시의 유독 가스의 발생이 적은 산화지르코늄이 바람직하다.
- [0078] 뒤이어, 란탄-지르코늄 산화물 성형체에 화학량론량의 리튬 화합물을 용해한 수용액을 첨가하고, 성형체의 기공

의 내부에 리튬 화합물을 함침시킨 후, 마이크로파 소성로 등을 이용하여, 바람직하게는 200~500℃, 보다 바람직하게는 300~450℃로 소성한다. 가열원으로서 마이크로파를 이용함에 의해, 치밀한 LLZ 소결체를 얻을 수 있는 이점이 있다. 가열원으로서 열풍이나 적외선을 이용한 경우는, 가열 부분에서 리튬 화합물이 반응하기 때문에, 성형체의 표면에서만 반응이 진행하고, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 구조의 치밀한 성형체를 얻는 것이 곤란해지는 일이 있다. 마이크로파는, 주파수가 1~300GHz, 통상은 2.45GHz의 마이크로파를 조사한다. 마이크로파의 출력은, 1.5~9.5kW의 범위에서 조정하고, 소성의 소성 온도에 달한 후는, 마이크로파 조사를 PID 제어 등에 의해 제어하여 온도를 유지하는 방법이 바람직하다.

- [0079] 성형체에 함침시키는 리튬 화합물은, LLZ의 기본 조성에 따라, 리튬, 란탄, 지르코늄의 몰비가 7 : 3 : 2가 되도록 이용하는 것이 좋다.
- [0080] 리튬 화합물로서는, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 수산화리튬, 산화리튬, 염화리튬, 질산리튬, 황산리튬, 아세트산리튬 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 물에 용해도가 높고, 소성시의 유독 가스의 발생이 적은 것으로 수산화리튬(LiOH), 또는, 물에 용해하여 수산화리튬이 되는 산화리튬(Li_2O)이 바람직하다.
- [0081] 란탄-지르코늄 산화물 성형체에 리튬을 함침시키는 방법으로서, 화학량론량의 리튬을 함침시키는 것이 가능한 방법이라면 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0082] (1) 필요량의 리튬 화합물을 용매에 용해한 용액의 일부를 란탄-지르코늄 산화물 성형체에 함침시킨 후, 그 성형체를 건조하여 용매를 제거한다. 재차, 상기한 용액의 일부를 상기한 성형체에 함침시킨 후, 건조하여 용매를 제거한다. 그리고, 준비한 용액이 없어질 때까지, 함침과 건조를 반복한다.
- [0083] (2) 소량의 물에, 필요량의 수산화리튬 등을 분산시킨 슬러리를, 란탄-지르코늄 산화물 성형체에 함침시킨다. 이 경우, 수산화리튬으로서, 성형체의 기공(공극)에 들어가는 것이 용이한, 미립자상의 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0084] (3) 용해도가 큰 Li염(예를 들면, LiCl)을 물에 용해하여 고농도의 LiCl 수용액을 조제하고, 그 수용액을 란탄-지르코늄 산화물 성형체에 함침시킨다.
- [0085] (4) 란탄-지르코늄 산화물 성형체에, 분말상의 LiOH를 첨가하고, 열용해에 의해 LiOH를 함침시킨다. 이 경우, 용융 온도는, LiOH의 용점(462℃) 상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0086] 란탄-지르코늄 산화물 성형체 및 LLZ의 형상이나 크기는, 특히 한정되지 않는다. 전지의 구조에 응하여, 예를 들면, 판형상, 시트형상, 원통형상 등으로 성형하면 좋다.
- [0087] 본 발명에서는, 산화물계 고체 전해질 성형체의 표면에 정극재를 형성하기 전에, 당해 성형체의 부극측의 면, 즉 정극재를 형성하는 면의 반대측의 면에 스퍼터링에 의해 금의 박막을 미리 형성해 두는 것이 바람직하다. 그 후에, 전지 셀을 조립할 때에 금 박막과 부극인 금속 리튬을 맞붙이고, 바람직하게는 60~170℃, 보다 바람직하게는 100~140℃로 가열함에 의해, 금속 리튬과 금이 합금화하여, 부극과 고체 전해질 사이의 계면 저항을 저감할 수 있다.
- [0088] 실용상은, 금의 스퍼터를 행하지 않고, 산화물계 고체 전해질 성형체의 부극측의 면에 리튬박 등의 금속 리튬을 맞붙이고, 그 후에 금속 리튬을 가열하고, 필요에 따라 가압하는 방법이 바람직하다. 이에 의해 부극과 고체 전해질 사이의 접촉성(밀착성)이 향상하고, 계면 저항을 저감할 수 있다.
- [0089] 상기한 경우, 산화물계 고체 전해질 성형체상에 정극을 형성한 후에, 산화물계 고체 전해질 성형체의 정극과는 반대측의 면에 리튬박을 부착하고 가열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 또는, 산화물계 고체 전해질에 리튬박을 부착하고 가열 처리를 행한 후에, 산화물 고체 전해질의 리튬박을 부착한 면과 반대측의 면상에 정극을 형성할 수도 있다. 가열 처리 온도는, 리튬박이 연화하는 온도라면 특히 한정되지 않는다. 바람직하게는 60~170℃, 보다 바람직하게는 100~140℃이다.
- [0090] 고체 전해질의 부극측에 금을 스퍼터링한 후, 반대측의 면에, 정극 형성부분을 오려냈던 폴리이미드 테이프를 마스크 테이프로서 부착한다. 또한, 마스크 테이프는, 슬러리 용매에 불용이고, 후기하는 진공 건조시에 용융하지 않는 폴리머라면 좋고, 폴리이미드로 한정되는 것이 아니다.
- [0091] 마스크 테이프의 정극 형성부분의 형상이나 크기는, 형성 후의 정극이 고체 전해질의 주위로 비어져 나와 단락이 생기지 않도록, 정극의 주위에 적어도 폭 2mm 정도의 LLZ 표면이 남는 형상이나 크기로 하는 것이 좋다. 예를 들면, 직경이 12mm의 LLZ의 성형체라면, 직경 8mm 정도의 원형의 정극 형성부분을 갖는 폴리이미드 테이프를

마스킹 테이프로서 이용하는 것이 좋다.

- [0092] 뒤이어, 폴리이미드 테이프의 정극 형성부분에, 적당량의 정극 슬러리를 재치하고, 주걱이나 유리판 등을 이용하여 깎아내서 평평하게 되도록 넓힌 후, 진공 건조에 의해 정극 슬러리 중의 용매를 제거한다. 용매를 제거 후, 폴리이미드 테이프를 벗겨서 제거하여, LLZ 성형체상에 밀착한 상태의 정극재를 제작할 수 있다.
- [0093] 도포하는 정극 슬러리의 두께는, 폴리이미드 테이프의 두께와 같게 되기 때문에, 형성한 정극재의 무게 또는 두께는, 이용하는 폴리이미드 테이프의 두께를 바꿈으로써 조정할 수 있다.
- [0094] 진공 건조의 조건은, 특히 한정되지 않지만, 정극 슬러리 중의 용매를 급격하게 증발시키면 LLZ 성형체의 표면의 정극재가 긴밀한 접착을 저해할 우려가 있다. 70~90℃ 정도의 온도로 행하는 것이 좋다. 시간은 10~15시간 정도이다.
- [0095] 정극 슬러리의 조정 방법은, 공지의 방법으로 행할 수 있고, 소정량의 유황과 소정량의 도전성 카본 블랙 등의 도전재를 분쇄하면서 혼합한 후, 소정량의 폴리불화비닐리덴 등의 바인더 분말 또는 용액 및 소정량의 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 가하고, 용매를 서서히 가하면서 휘저어 섞어서 슬러리화할 수 있다.
- [0096] 용매로서는, 리튬 이온 전지용의 공지의 용매를 이용할 수 있다. 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민 등의 아민계 용매, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에스테르 등의 에스테르계 용매, 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매, 톨루엔, 크실렌, n-헥산, 시클로헥산 등의 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0097] 이들의 용매의 이용량은 특히 한정되지 않는다. 정극 슬러리가, 유리봉 등을 이용하여 LLZ 성형체의 정극 형성부분에 옮길 수 있는 정도의 유동성을 가지며, 또한 정극 형성부분에 옮긴 후 흘러서 퍼지는 일 없이 머무르는 정도의 점도를 나타내는 양을 이용하면 좋다.
- [0098] 시판의 코인형의 전지 셀 용기 등을 이용하여, 셀 용기의 아랫덮개(下蓋)의 위에 부극이 되는 리튬박을 놓고, 리튬박에 대해, 정극 형성부분과 반대측의 면을 맞추도록 LLZ 성형체를 재치한다. 뒤이어, LLZ 성형체의 정극의 위에, 정극 집전체가 되는 스테인리스박이나 알루미늄박 등의 금속박을 재치함으로써 전지 셀을 조립하고, 셀 용기의 윗덮개를 씌워서 전지를 완성시킨다.
- [0099] 본 발명의 전고체 리튬 유황 전지에서는, 상기한 정극과 부극의 사이에, 상기한 고체 전해질의 층이 개재한다.
- [0100] 부극으로서, 리튬 이온을 흡장 방출하는 재료를 부극 활물질로서 함유하는 것이면 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 리튬박 등의 리튬 금속, 리튬과 알루미늄이나 실리콘, 주석, 마그네슘 등과의 합금인 리튬 합금 외에, 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있는 금속 산화물, 금속 황화물, 탄소 재료 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 이론 용량 밀도가 높고, 취급이 용이하고 전지 셀을 조립하기 쉬운 것으로 리튬 금속이 바람직하다.
- [0101] 집전체로서는, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스 등의 금속을 이용할 수 있다. 부극 집전체 및 정극 집전체로서는, 염가이기 때문에, 스테인리스박이나 알루미늄박 등이 바람직하다.
- [0102] 상기 전고체 리튬 유황 전지는, 상술한 정극재, 정극 집전체, 고체 전해질, 부극재, 부극 집전체 외에, 세퍼레이터 등을 갖고 있어도 좋다. 전고체 리튬 유황 전지의 형상은 특히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면, 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 각형 등을 들 수 있다.
- [0103] 본 발명의 전고체 리튬 유황 전지는, 정극재가 이온 액체 또는 용매화 이온 액체를 함유하고, 상기 이온 액체 또는 용매화 이온 액체가 양호한 리튬 이온 전도성을 갖기 때문에, 작동 온도가 110℃ 이하이다. 작동 온도가 110℃ 이하이기 때문에, 이온 액체나 용매화 이온 액체가 증발하는 일이 없다. 이온 액체나 용매화 이온 액체는, 타지 않는 전해액이고 인화성도 없다. 이와 같이, 작동 온도가 낮음에 의해, 미이용시의 전지 보온이 용이해지고, 최종적인 전지 시스템으로서의 충방전 효율이 향상한다. 종래의 나트륨 유황 전지는, 작동 온도가 높고, 작동 온도가 높아질수록 전지 보온을 위한 열에너지가 필요해져서, 토탈 효율이 저하됨에 대해, 본 발명의 전고체 리튬 유황 전지는, 화재의 위험도 극히 적고 안전성에 우수하고, 내구성, 전지의 안전성, 사이클 안전성이 향상한다.
- [0104] 본 발명의 전고체 리튬 유황 전지는, 그 용도는 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 전력 저장 등에 알맞게 이용할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 전고체 리튬 유황 전지를 이용하여 전력을 저장함에 의해, 상기 전고체 리튬 유황 전지로부터 전력망에 전력이 공급되는 전력 시스템이 구축된다. 또는, 화력 발전, 수력 발전, 양수 발전, 원자력 발전 외에, 태양

광 발전이나 풍력 발전 등의 자연 에너지 발전을 전력원으로 하는 전력망으로부터, 상기 전고체 리튬 유황 전지에 전력이 공급되는 전력 시스템이 구축된다.

[0106] 실시례

[0107] 이하, 본 발명을 실시례에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시례만으로 한정되는 것이 아니다.

[0108] (제조례 1)

[0109] 수산화란탄(순도 99.9%, 신에쓰화학공업제) 33.9g 및 산화지르코늄(토소(주)제) 14.7g을 칭량하고, 볼 밀로 1시간 분쇄하면서 혼합하였다. 얻어진 분체 0.26g을 달아 취하고, 소정의 크기의 금형 다이스에 투입하고, 1축 프레스기로 성형하여, 직경 13mm, 두께 1mm의 판형상 성형체를 10개 제작하였다. 제작한 10개의 판형상 성형체를, 각각 소성용 세라믹 용기에 옮기고, 전기로를 이용하여 1500℃로 36시간 소성한 후 자연 방냉하여, 판형상의 란탄-지르코늄 산화물 성형체를 얻었다.

[0110] 별도로, 수산화리튬(간토화학제) 2.8g을 30ml의 물에 용해하여 리튬 수용액을 조제하여 두고, 조제한 리튬 수용액의 1.0ml를 달아 취하고, 판형상의 란탄-지르코늄 산화물이 들어간 소성용 세라믹 용기의 각각에 첨가하였다.

[0111] 뒤이어 소성용 세라믹 용기를 마이크로파 소성로에 옮기고, 마이크로파를 조사하여 로내 온도 400℃로 36시간 소성하여, 직경 12mm, 두께 약0.5mm의 판형상 리튬-란탄-지르코늄 복합산화물 성형체(LLZ 성형체)를 얻었다.

[0112] (실시례 1)

[0113] 제조례 1로 제작한 판형상 LLZ 성형체의 하나를 이용하여, 부극측으로 하는 면에 금을 스퍼터링한 후, 반대측의 면에 정극재를 형성하였다. 정극재의 형성은 이하와 같이 하여 실시하였다.

[0114] 폴리이미드 테이프(두께 0.09mm)의 중심부를 동심원형상으로 직경 8mm의 원형으로 잘라낸 마스킹 테이프를 작성하고, LLZ 성형체의 정극측이 되는 면에 부착하여, 마스킹 테이프로 둘러싸여진 직경 8mm의 원형 부분을 정극 형성부로 하였다.

[0115] 한편, 유황 1.00g을 메노우 유발에 달아 취하여 분쇄하였다. 뒤이어, 케첸 블랙(비표면적 1270m²/g, 라이온주식회사제, EC-600JD) 0.50g을 달아 취하여 첨가하고, 30분간 혼합한 후, 155℃로 6시간 건조하여, 유황과 케첸 블랙의 혼합물을 얻었다. 그 0.180g을 메노우 유발에 달아 취하고, 글로브 박스 내에 반입하고, KF 폴리머(12질량%의 폴리불화비닐리덴을 함유하는 N-메틸-2-피롤리돈 용액, 쿠레하사제) 0.167g 및 [Li(G4)][FSI](테트라글라이미(키시다화학사제)에 등(等)물의 리튬-비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI)(키시다화학사제)를 녹인 액) 0.030g을 가한 후, 마이크로 피펫을 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈을 조금씩 가하면서 혼합하여, 슬러리를 조제하였다. 첨가한 N-메틸-2-피롤리돈의 합계량은 1.0ml이었다.

[0116] 조제한 슬러리를 유리봉의 끝에 취하여, LLZ 성형체의 정극 형성부의 중앙부에 도포하고, 슬라이드 글라스의 단면으로 슬러리를 깎아내면서 2, 3번 왕복시켜서, 슬러리가 정극 형성부 전체에 평평하면서 또한 균등하게 골고루 미치도록 눌러 펼쳤다. 뒤이어, 진공 건조기를 이용하여 80℃로 1주야 건조하여 N-메틸-2-피롤리돈 및 KF 폴리머에 포함되는 용매 N-메틸-2-피롤리돈을 완전히 제거한 후, 마스킹 테이프를 벗겨서, LLZ 성형체상에 정극재를 제작하였다. 정극재 형성 전후의 LLZ 성형체의 질량차로부터 구한 정극재의 양은, 0.00075g이었다.

[0117] (실시례 2)

[0118] 실시례 1로 작성한 정극재를 이용하여 이하의 코인형 전지를 조립하였다.

[0119] 시판의 코인형 전지 셀 용기를 이용하여, 아랫덮개에 링형상의 개스킷을 끼워 넣고, 아랫덮개의 위에 와서(재질은 스테인리스)를 놓고, 부극 집전체로서 스페이서(재질 스테인리스, 외경 15mm, 두께 0.3mm의 원반형상)를 넣고, 스페이서 위에 부극으로서 리튬박(직경 8mm, 두께 600μm)을 재치하고, 뒤이어 금의 스퍼터층이 리튬박상에 겹쳐지도록 LLZ 성형체를 재치한 후, 120℃로 가열하여 리튬박을 LLZ 성형체에 밀착시켰다. LLZ 성형체의 정극재의 위에, 정극 집전체로서 스테인리스박(직경 8mm, 두께 20μm)을 넣고, 윗덮개를 닫아 전지 셀을 조립하였다.

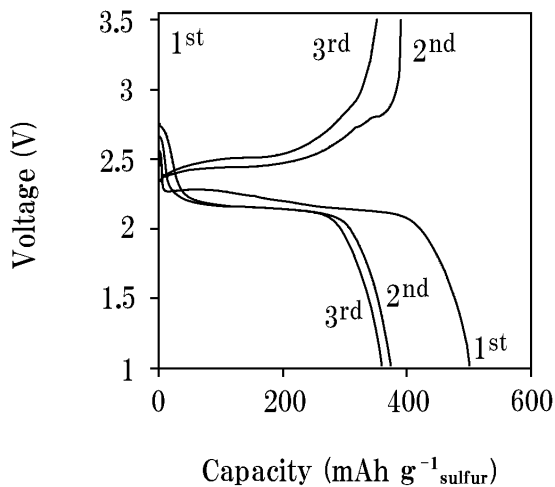
[0120] 당해 전지 셀을 100℃로 12시간 보관한 후, 충방전 시험을 실시하였다. 충방전 시험의 조건은, 전압은 1.0V~3.5V로 하고, 3사이클까지는 10μA(1/30C)로, 충방전 4 사이클 이후는 2μA(1/150c)로 6사이클까지 시험을 실시하였다. 3사이클까지의 결과를 도 1에, 4~6사이클의 결과를 도 2 도시한다.

[0121] (비교례 1)

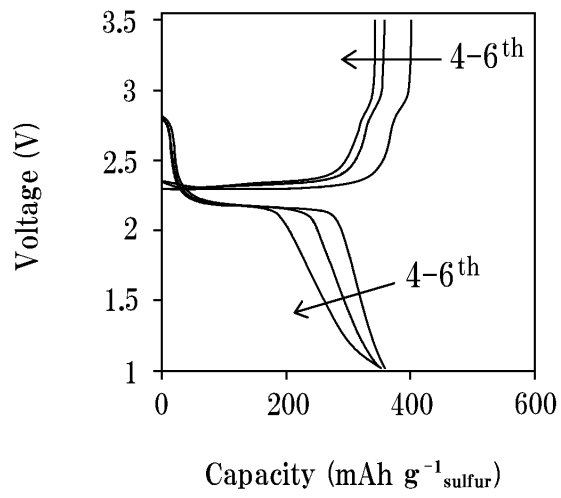
- [0122] [Li(G4)][FSI]를 이용하지 않은 것 이외는 실시례 1과 마찬가지로 하여, LLZ 성형체상에 정극재를 제작하였다.
- [0123] (비교례 2)
- [0124] 비교례 1의 정극재를 이용하여, 실시례 2와 마찬가지로 하여 코인형 전지를 조립하고, 충방전 시험을 실시하였다. 결과를 도 3에 도시한다.
- [0125] 도 3으로부터, [Li(G4)][FSI]를 가하지 않은 비교례의 정극재를 이용한 코인형 전지는, 초기 방전 용량은 250mAh/g 정도를 나타내지만, 초기 방전시의 전압은 일정하지 않고, 평탄한 방전 곡선을 나타내지 않기 때문에, 안정한 방전 상태를 나타내지 않는다고 말할 수 있다.
- [0126] 이에 대해, 본 발명의 정극재를 이용한 코인형 전지는, 400mAh/g 정도의 충방전 용량을 갖고 있고, 정극재 중에 [Li(G4)][FSI]를 가하지 않은 비교례의 코인형 전지보다 큰 용량을 가짐을 알 수 있다.
- [0127] 그리고, 도 1 및 도 2에 도시하는 바와 같이, 본 발명의 정극재를 이용한 코인형 전지는, 6사이클째까지 약 400mAh/g 정도의 충방전 용량을 나타냄과 함께, 어느 충방전 사이클에서도, 전압이 변화하지 않고 안정한 충방전 상태인 것을 나타내는 충방전 플래토 영역이 인정되어, 양호한 충방전 사이클 특성을 가짐을 알 수 있다. 이 방전 용량 증가와 방전 전위의 안정은 용매화 이온 액체의 효과라고 말할 수 있다.
- [0128] [산업상의 이용 가능성]
- [0129] 본 발명에 의하면, 충방전을 반복함에 의한 전지 성능의 저하가 억제되기 때문에, 안전성, 사이클 특성에 우수하고, 또한 에너지 밀도가 높은 리튬 유황 고체 전지를 제공하는 것이 가능해진다.

도면

도면1



도면2



도면3

