



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0068448
(43) 공개일자 2017년06월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7007666
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월20일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/079589
- (87) 국제공개번호 WO 2016/063877
국제공개일자 2016년04월28일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-215393 2014년10월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
고쿠리츠켄큐카이하츠호진 카가쿠기쥬츠신코키코
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
- (72) 발명자
하야시 아키토시
일본국 5998531 오사카 사카이시 나카쿠 가쿠엔쵸
1-1 고리츠다이가쿠호징 오사카후리츠다이가쿠내
타츠미사코 마사히로
일본국 5998531 오사카 사카이시 나카쿠 가쿠엔쵸
1-1 고리츠다이가쿠호징 오사카후리츠다이가쿠내
- (74) 대리인
특허법인한성

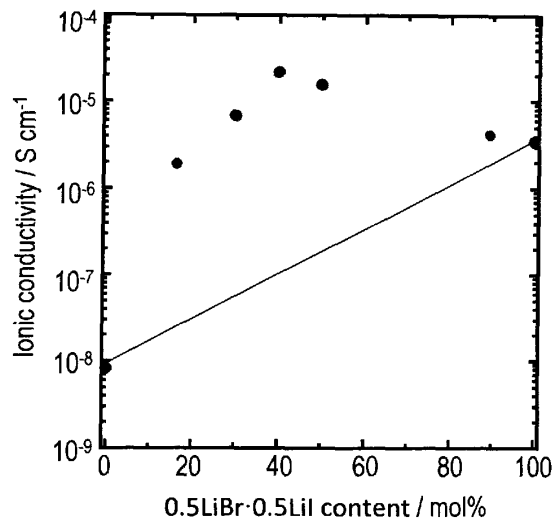
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 전고체 이차전지용의 양극, 그의 제조방법 및 전고체 이차전지

(57) 요약

A₂S·AX로 나타내는 양극 활물질을 포함하고, 상기 A는 알칼리금속이고, 상기 X는 I, Br, Cl, F, BF₄, BH₄, SO₄, BO₃, PO₄, O, Se, N, P, As, Sb, PF₆, AsF₆, ClO₄, NO₃, CO₃, CF₃SO₃, CF₃COO, N(SO₂F)₂ 및 N(CF₃SO₂)₂로부터 선택되는 전고체 이차전지용의 양극.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/582 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

$A_2S \cdot AX$ 로 나타내는 양극 활물질을 포함하고,

상기 A는 알칼리금속이고,

상기 X는 I, Br, Cl, F, BF_4 , BH_4 , SO_4 , BO_3 , PO_4 , O, Se, N, P, As, Sb, PF_6 , AsF_6 , ClO_4 , NO_3 , CO_3 , CF_3SO_3 , CF_3COO , $N(SO_2F)_2$ 및 $N(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택되는 전고체 이차전지용의 양극.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 알칼리금속이 Li 또는 Na이고,

상기 AX는 A가 Li인 경우, LiI, LiBr, LiCl, LiF, $LiBF_4$, $LiBH_4$, Li_2SO_4 , Li_3BO_3 , Li_3PO_4 , Li_2O , Li_2Se , Li_3N , Li_3P , Li_3As , Li_3Sb , $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiNO_3$, Li_2CO_3 , $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3COO$, $LiN(SO_2F)_2$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택되고, A가 Na인 경우, NaI, NaBr, NaCl, NaF, $NaBF_4$, $NaBH_4$, Na_2SO_4 , Na_3BO_3 , Na_3PO_4 , Na_2O , Na_2Se , Na_3N , Na_3P , Na_3As , Na_3Sb , $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaClO_4$, $NaNNO_3$, Na_2CO_3 , $NaCF_3SO_3$, $NaCF_3COO$, $NaN(SO_2F)_2$ 및 $NaN(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택되는 전고체 이차전지용의 양극.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 $A_2S \cdot AX$ 가 A_2S 와 AX를 99:1~20:80(몰비)의 비율로 포함하는 전고체 이차전지용의 양극.

청구항 4

제1 항에 있어서, 추가로, 탄소재료로 이루어지는 도전재를, 상기 양극 활물질 100중량부에 대해서, 0.1~50중량부의 비율로 포함하는 전고체 이차전지용의 양극.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 전고체 이차전지가 양극, 고체 전해질층 및 음극의 적층체이고, 상기 고체 전해질층이 $A_2S \cdot M_xS_y$ (A는 제1 항의 정의와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는 M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)를 전해질로서 포함하고, 상기 양극이 상기 전해질을 포함하지 않는 전고체 이차전지용의 양극.

청구항 6

청구항 1에 기재된 양극의 제조방법으로써, A_2S 와 AX를 기계적 밀링처리를 수행함으로써 $A_2S \cdot AX$ 를 얻는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법.

청구항 7

제6 항에 있어서, 상기 기계적 밀링처리가 유성형 불밀을 사용해서, 50~700회전/분, 0.1~30시간, 1~100kWh/1kg(A_2S 와 AX의 합계량)의 조건하에서 이루어지는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법.

청구항 8

제6 항에 있어서, 상기 양극이 추가로 탄소재료로 이루어지는 도전재를 포함하고, 상기 양극이 $A_2S \cdot AX$ 와 도전재를 기계적 밀링처리를 수행함으로써 수득되는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법.

청구항 9

제1 항에 기재된 양극과, $A_2S \cdot M_xS_y$ (A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는, M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)로 나타내는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전고체 이차전지용의 양극, 그의 제조방법 및 전고체 이차전지에 관한 것이다. 더욱 자세한 내용은 본 발명은 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극, 그의 제조방법 및 전고체 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 고전압, 고용량을 가지기 때문에, 휴대전화, 디지털 카메라, 비디오카메라, 노트북 PC, 전기자동차 등의 전원으로 많이 사용되고 있다. 일반적으로 유통하고 있는 리튬 이차전지는 전해질로서, 전해염을 비수계 용매에 용해한 액상 전해질을 사용하고 있다. 비수계 용매에는 가연성의 용매가 많이 포함되어 있기 때문에, 안전성의 확보가 소망되고 있다.

[0003] 안전성을 확보하기 위해서, 비수계 용매를 사용하지 않고, 전해질을 고체 재료로 형성하는, 소위 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 이차전지가 제안되고 있다. 이 전지의 양극에는 양극 활물질, 도전재, 전해질 등의 다양한 성분이 포함되어 있다. 이들 성분의 내, 양극 활물질로서 Li_2S 가 그 이론용량의 높다는 것이 주목받고 있다.

[0004] 그런데 Li_2S 그것 자체는 이온 전도성이 낮기 때문에, 양극 활물질로서 사용하기 위해서는 도전성분을 포함시킬 필요가 있다. 그래서, 본 발명의 발명자 등은 Li_2S 와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙과, 고체 전해질로서의 $Li_2S \cdot P_2S_5$ 를 포함하는 양극을 제안하고 있다(제53회 전지토론회 강연 요지집, p555(2012): 비특허문헌 1).

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 53회 전지토론회 강연 요지집, p555(2012)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 비특허문헌 1의 양극에서는 Li_2S 와, 아세틸렌 블랙과, $Li_2S \cdot P_2S_5$ 를 25:25:50의 중량비로 포함하고 있다. 이 양극을 사용한 전지는 어느 정도의 높은 충방전 용량을 지니는 것으로 여겨지고 있다. 그러나 가일층의 용량 향상의 관점으로부터, 양극 활물질로서의 Li_2S 의 양극 중에서의 비율을 가능한 한 높게 하는 것이 소망되고 있었다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 발명자 등은 충방전 용량을 더욱 향상시키기 위해서, 양극의 구성 부재에 대해서 예의 검토한 결과, Li_2S 를 리튬이온 이차전지에서 유기 전기 분해액의 지지전해질로서 통상 사용되고 있는 리튬염과 복합화시킴으로써, Li_2S 의 양극 중에서의 비율을 증대시켜도, 이온 전도성을 저하시키지 않고, 충방전 용량을 향상시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성시켰다. 이 향상의 경향은 Na_2S 에 대한 나트륨염에서도 동일하다는 것을 발명자들은 발견하고 있다.

[0008] 이리해서, 본 발명에 의하면, $A_2S \cdot AX$ 로 나타내는 양극 활물질을 포함하고,

[0009] 상기 A는, 알칼리금속이고,

[0010] 상기 X는 I, Br, Cl, F, BF₄, BH₄, SO₄, BO₃, PO₄, O, Se, N, P, As, Sb, PF₆, AsF₆, ClO₄, NO₃, CO₃, CF₃SO₃, CF₃COO, N(SO₂F)₂ 및 N(CF₃SO₂)₂로부터 선택되는 전고체 이차전지용의 양극이 제공된다.

[0011] 또, 본 발명에 의하면, 상기 양극의 제조방법으로써, A₂S와 AX를 기계적 밀링처리를 수행함으로써, A₂S · AX를 얻는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법이 제공된다.

[0012] 또, 본 발명에 의하면, 상기 양극과, A₂S · M_xS_y(A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는, M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)로 나타내는 고체 전해질층을 포함하는 전고체 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극, 그의 제조방법 및, 그 양극을 포함하는 전고체 이차전지를 제공할 수 있다.

[0014] 또한 알칼리금속이 Li 또는 Na이고,

[0015] 상기 AX는 A가 Li인 경우, LiI, LiBr, LiCl, LiF, LiBF₄, LiBH₄, Li₂SO₄, Li₃BO₃, Li₃PO₄, Li₂O, Li₂Se, Li₃N, Li₃P, Li₃As, Li₃Sb, LiPF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, Li₂CO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃COO, LiN(SO₂F)₂ 및 LiN(CF₃SO₂)₂로부터 선택되고, A가 Na인 경우, NaI, NaBr, NaCl, NaF, NaBF₄, NaBH₄, Na₂SO₄, Na₃BO₃, Na₃PO₄, Na₂O, Na₂Se, Na₃N, Na₃P, Na₃As, Na₃Sb, NaPF₆, NaAsF₆, NaClO₄, NaNO₃, Na₂CO₃, NaCF₃SO₃, NaCF₃COO, NaN(SO₂F)₂ 및 NaN(CF₃SO₂)₂로부터 선택되는 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극을 제공할 수 있다.

[0016] 또, A₂S · AX가, A₂S와 AX를 99:1~20:80(몰비)의 비율로 포함하는 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극을 제공할 수 있다.

[0017] 또, 탄소재료로 이루어지는 도전체를 양극 활물질 100중량부에 대해서, 0.1~50중량부의 비율로 포함하는 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극을 제공할 수 있다.

[0018] 또, 전고체 이차전지가 양극, 고체 전해질층 및 음극의 적층체이고, 고체 전해질층이 A₂S · M_xS_y(A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는, M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)을 전해질로서 포함하고, 양극이 전해질을 포함하지 않을 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극을 제공할 수 있다.

[0019] 기계적 밀링처리가 유성형 볼밀을 사용하고, 50~700회전/분, 0.1~30시간, 1~100kWh/kg(A₂S와 AX의 합계량)의 조건하에서 수행되는 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0020] 양극이 추가로 탄소재료로 이루어지는 도전체를 포함하고, 양극이 A₂S · AX와 도전체를 기계적 밀링처리를 수행함으로써 수득되는 경우, 더 높은 충방전 용량을 가지는 전고체 이차전지용의 양극의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 실시예 1의 양극 XRD 패턴이다.

도 2는 실시예 1의 양극 반값폭 및 격자정수와 0.5LiBr · 0.5LiI 함량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 1의 양극 도전율과 0.5LiBr · 0.5LiI 함량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1의 이차전지 셀 전위와 충방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 2의 양극 XRD 패턴이다.

도 6은 실시예 2의 양극 반값폭 및 격자정수와 LiI 함량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예 2의 양극 도전율과 LiI 함량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시예 2의 이차전지 셀 전위와 충방전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실시예 3의 양극 XRD 패턴이다.

도 10은 실시예 3의 양극 반값폭 및 격자정수를 나타내는 그래프이다.

도 11은 실시예 3의 양극 도전율을 나타내는 그래프이다.

도 12는 실시예 4의 이차전지 셀 전위와 충전용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 13은 실시예 5의 양극 XRD 패턴이다.

도 14는 실시예 5의 이차전지 셀 전위와 충전 용량과의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] (1) 전고체 이차전지용의 양극
- [0023] 전고체 이차전지용 양극은 양극 활물질로서의 $A_2S \cdot AX$ 를 포함한다. 여기에서, $A_2S \cdot AX$ 는 그것으로부터 A_2S 와 AX 를 분리하기 어려운 A_2S 와 AX 와의 복합체를 의미한다.
- [0024] (양극 활물질)
- [0025] 양극 활물질로서의 $A_2S \cdot AX$ 에 있어서, A 는 알칼리금속이고, 구체적으로는 Li 또는 Na 이다. 전고체 이차전지는 A 가 Li 인 경우, 전고체 리튬 이차전지를 의미하고, A 가 Na 인 경우, 전고체 나트륨 이차전지를 의미한다.
- [0026] X 는 $I, Br, Cl, F, BF_4, BH_4, SO_4, BO_3, PO_4, O, Se, N, P, As, Sb, PF_6, AsF_6, ClO_4, NO_3, CO_3, CF_3SO_3, CF_3COO, N(SO_2F)_2$ 및 $N(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택할 수 있다.
- [0027] 또, AX 는 A 가 Li 인 경우, $LiI, LiBr, LiCl, LiF, LiBF_4, LiBH_4, Li_2SO_4, Li_3BO_3, Li_3PO_4, Li_2O, Li_2Se, Li_3N, Li_3P, Li_3As, Li_3Sb, LiPF_6, LiAsF_6, LiClO_4, LiNO_3, Li_2CO_3, LiCF_3SO_3, LiCF_3COO, LiN(SO_2F)_2$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택되고, A 가 Na 인 경우, $NaI, NaBr, NaCl, NaF, NaBF_4, NaBH_4, Na_2SO_4, Na_3BO_3, Na_3PO_4, Na_2O, Na_2Se, Na_3N, Na_3P, Na_3As, Na_3Sb, NaPF_6, NaAsF_6, NaClO_4, NaNO_3, Na_2CO_3, NaCF_3SO_3, NaCF_3COO, NaN(SO_2F)_2$ 및 $NaN(CF_3SO_2)_2$ 로부터 선택할 수 있다. 또, AX 는 이들 예시로부터 1개 선택될 수도 있고, 2개 이상 선택될 수도 있다.
- [0028] 상기 AX 의 내, A 가 Li 인 경우, $LiBF_4, LiBr, LiI, LiCl, LiBH_4$ 가 바람직하고, A 가 Na 인 경우, $NaBF_4, NaBr, NaI, NaCl, NaBH_4$ 가 바람직하다.
- [0029] $A_2S \cdot AX$ 는 A_2S 와 AX 를 99:1~20:80(몰비)의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. A_2S 의 몰비가 99보다 클 경우, 이온 전도성이 저하되고, 양극으로서 기능하지 않는 경우가 있다. 20보다 작은 경우, 충전 용량을 향상시키기 어려운 경우가 있다. 더 바람직한 몰비는 40:60~95:5이고, 더욱 바람직한 몰비는 50:50~90:10이고, 특히 바람직한 몰비는 60:40~80:20이다. 여기에서, AX 가 2개 이상 선택되고 있는 경우, 선택된 개개의 AX 가 양극 활물질 중에 적어도 포함되어 있기만 한다면, 그것들의 함유비율은 특별하게 한정되지 않는다. 여기에서, AX 로서 $LiBr$ 와 LiI 를 선택했을 경우, 그것들의 몰비는 가일층의 충전 용량향상의 관점으로부터 25:75~75:25인 것이 바람직하다.
- [0030] (도전재)
- [0031] 양극에는 도전재가 포함될 수도 있다. 도전재로서는 특별하게 한정되지 않고, 아세틸렌 블랙(AB), 텐카블랙, 케첸블랙 등의 카본블랙이나 카본 나노 튜브, 천연 흑연, 인공 흑연, 기상성장 카본파이버(VGCF) 등의 이차전지 분야에서 도전재로서 사용되고 있는 탄소재료를 들 수 있다.
- [0032] 도전재는 양극 활물질 100중량부에 대해서, 0.1~50중량부의 비율로 포함되는 것이 바람직하다. 0.1중량부 미만일 경우, 양극으로 이동 가능한 전자의 양이 줄어들므로써, 충분한 충전 용량이 수득되지 않을 경우가 있다. 50중량부보다 많을 경우, 양극 활물질의 양극에 차지하는 양이 상대적으로 적어지고, 충전 용량이 저하되는 경우가 있다. 더 바람직한 도전재의 양은 10~30중량부이다.
- [0033] (기타 성분)
- [0034] 양극 활물질 및 도전재 이외에, 전고체 이차전지에 통상 사용되고 있는 성분을 포함할 수도 있다. 예를 들면,

LiCoO₂, LiMn₂O₄ 등의 활물질을 들 수 있다. 이것들 활물질은 산화물이나 황화물에 의한 피막을 구비할 수 있다. 피막을 형성하는 방법으로서의 예를 들면, 피막의 전구체 용액 중에 활물질을 침지시키고, 이어서 열처리하는 방법, 피막의 전구체 용액을 활물질에 분무하고, 이어서 열처리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0035] 또, 결합재가 포함될 수도 있다. 결합재로서는 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아세트산비닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.

[0036] 또, 양극에는 양극 충증량당의 가일층의 충방전 용량향상의 관점으로부터, 전고체 이차전지의 고체 전해질층에 통상 포함되어 있는 전해질로서의 A₂S·M_xS_y(A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되어, x 및 y는, M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 구체적인 M_xS_y로서는 P₂S₅, SiS₂, GeS₂, B₂S₃, Al₂S₃, Ga₂S₃ 등을 들 수 있다. A₂S·M_xS_y는 A가 Li인 경우, 예를 들면, Li₂S·P₂S₅를 의미한다. 전고체 이차전지가 양극, 고체 전해질층 및 음극의 적층체이고, 상기 고체 전해질층이 A₂S·M_xS_y(A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는, M의 종류에 따라서 화학량론비를 제공하는 정수이다)를 전해질로서 포함하고, 상기 양극이 상기 전해질을 포함하지 않는다

[0037] (2) 양극의 제조방법

[0038] 양극의 제조방법에는, A₂S와 AX를 기계적 밀링처리를 수행함으로써, A₂S·AX를 얻는 공정이 포함된다.

[0039] 원료로서의 A₂S와 AX는 특별하게 한정되지 않고, 시판하고 있는 것을 사용할 수 있다. A₂S와 AX는 순도가 가능한 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또, A₂S와 AX의 형상은 특별하게 한정되지 않고, 입상, 피상 등의 여러 형상을 들 수 있다.

[0040] 기계적 밀링처리는 원료를 충분히 혼합할 수만 있다면, 처리장치 및 처리조건에는 특별하게 한정되지 않는다.

[0041] 처리장치로서는 통상 볼밀을 사용할 수 있다. 볼밀은 큰 역학에너지가 수득되기 때문 바람직하다. 볼밀 중에서도, 유성형 볼밀은 포트가 자전 회전하는 동시에, 대반이 공전 회전하기 때문에, 높은 충격에너지를 효율적으로 발생시킬 수 있으므로 바람직하다.

[0042] 처리조건은 사용하는 처리장치에 따라 적당하게 설정할 수 있다. 예를 들면, 볼밀을 사용하는 경우, 회전속도가 클 수록 및/또는 처리시간이 길수록 원료를 균일하게 혼합·반응시킬 수 있다. 구체적으로는, 유성형 볼밀을 사용하는 경우, 50~700회전/분의 회전속도, 0.1~30시간의 처리시간, 1~100kWh/1kg(A₂S와 AX의 합계량)의 조건을 들 수 있다. 더 욱 바람직한 처리조건으로서 200~600회전/분의 회전속도, 1~20시간의 처리시간, 6~50kWh/1kg(A₂S와 AX의 합계량)을 들 수 있다.

[0043] 기계적 밀링처리는 건식일 수도, 습식일 수도 있다.

[0044] 여기에서, 양극이 도전재나 다른 성분을 포함하는 경우, 도전재나 다른 성분은 예를 들면,

[0045] (a) A₂S, AX, 도전재 및 다른 성분의 혼합물을 기계적 밀링처리를 하는 방법

[0046] (b) A₂S와 AX를 기계적 밀링처리를 한 후, A₂S·AX, 도전재 및 다른 성분의 혼합물을 기계적 밀링처리하는 방법

[0047] 등에 의해, 양극에 포함시킬 수 있다.

[0048] 혼합된 원료는 예를 들면 프레스 성형함으로써, 펠릿상의 양극(성형체)으로 할 수 있다. 여기에서, 양극은 알루미늄이나 구리 등의 금속판으로 이루어지는 집전체 상에 형성될 수도 있다.

[0049] (3) 전고체 이차전지

[0050] 전고체 이차전지는 상기 양극, 전해질층 및 음극을 구비하고 있다. 전고체 이차전지는 예를 들면, 양극, 전해질층 및 음극을 적층하고, 프레스하는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0051] (전해질층)

[0052] 전해질층을 구성하는 전해질에는 특별하게 한정되지 않고, 전고체 이차전지에 통상 사용되는 전해질을 어느 것이나 사용할 수 있다. 예를 들면, A₂S·M_xS_y(A는 상기와 동일하고, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x

및 y는, M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 정수이다)로 나타내는 전해질을 들 수 있다.

- [0053] A₂S는 Li₂S 또는 Na₂S이다.
- [0054] M_xS_y 중, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga로부터 선택되고, x 및 y는 M의 종류에 따라서, 화학량론비를 제공하는 수이다. M으로서 사용가능한 6종의 원소는 여러 원자가를 취할 수 있고, 그 원자가에 따라서 x 및 y를 설정할 수 있다. 예를 들면 P는 3가 및 5가, Si는 4가, Ge는 2가 및 4가, B는 3가, Al은 3가, Ga는 3가를 취할 수 있다. 구체적인 M_xS_y로서는 P₂S₅, SiS₂, GeS₂, B₂S₃, Al₂S₃, Ga₂S₃ 등을 들 수 있다. 이것들 구체적인 M_xS_y는 1종만 사용할 수도 있고, 2종 이상 병용할 수도 있다. 이 중, P₂S₅가 특히 바람직하다.
- [0055] 또, A₂S와 M_xS_y의 몰비는 50:50~90:10인 것이 바람직하고, 67:33~80:20인 것이 더 바람직하고, 70:30~80:20인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] 전해질에는 A₂S·M_xS_y 이외에, LiI, Li₃PO₄, NaI, Na₃PO₄ 등의 다른 전해질이 포함될 수도 있다.
- [0057] 또, 전해질층 중 A₂S·M_xS_y가 차지하는 비율은 90중량% 이상인 것이 바람직하고, 전량인 것이 더 바람직하다. 전해질층의 두께는 5~500μm인 것이 바람직하고, 20~100μm인 것이 더 바람직하다. 전해질층은 예를 들면, 전해질을 프레스함으로써, 펠릿상으로 얻을 수 있다.
- [0058] (음극)
- [0059] 음극은 특별하게 한정되지 않고, 전고체 이차전지에 통상 사용되는 음극을 어느 것이나 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질만으로 이루어질 수도 있고, 결합제, 도전제, 전해질 등과 혼합되어 있을 수도 있다.
- [0060] 음극 활물질로서는 In, Sn 등의 금속, 그것들의 합금, 그래파이트, 하드카본, SnO, TiO₂ 등의 여러 가지의 천이 금속산화물 등을 들 수 있다. 또, Li나 Na, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄, Na₂Ti₃O₇, Na₁₅Sn₄와 같은 Li 혹은 Na를 포함하는 음극 활물질을 사용하는 것도 가능하다.
- [0061] 결합제로서는 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아세트산비닐, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0062] 도전제로서는 천연흑연, 인공 흑연, AB, VGCF, 카본 나노 튜브, 활성탄 등을 들 수 있다.
- [0063] 전해질로서는 전해질층에 사용되는 전해질을 들 수 있다.
- [0064] 음극은 예를 들면, 음극 활물질 및, 임의로 결합제, 도전제, 전해질 등을 혼합하고, 수득된 혼합물을 프레스함으로써, 펠릿상으로 얻을 수 있다. 또, 음극 활물질로서 금속 또는 그 합금으로 이루어지는 금속시트(박(foil))을 사용하는 경우, 그대로 사용가능하다.
- [0065] 음극은 알루미늄 또는 구리등의 집전체 상에 형성될 수도 있다.
- [0066] **실시예**
- [0067] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의하여 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0068] **실시예 1**
- [0069] Li₂S(Idemitsu Kosan Co., Ltd.: 순도 99.9% 이상)과, LiBr(Aldrich사: 순도 99.9%)과, LiI(Aldrich사: 순도 99.9%)를, 50:25:25의 몰비가 되도록 0.3g 칭량했다. 칭량물을 기계적 밀링처리를 수행함으로써, 50Li₂S·50(0.5LiBr·0.5LiI)을 얻었다. 처리장치에는 포트 및 볼을 구비한 유성형 볼밀인 Fritsch사의 Pulverisette P-7를 사용했다. 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트 내에서 직경 4mm의 볼을 160개 사용했다. 처리 조건은 실온(약 25℃), 510회전/분, 10시간으로 했다.
- [0070] 수득된 50Li₂S·50(0.5LiBr·0.5LiI) 10mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.05mm의 펠릿(양극)을 얻었다. 50Li₂S·50(0.5LiBr·0.5LiI)의 XRD 패턴을 도 1에 나타낸다. 도 1의 하부에는 기계적 밀링처리해서 수득된 0.5LiBr·0.5LiI의 XRD 패턴을 기재하고 있다. 도 1 중, ●는 LiI에 대응하는 피크를, ○는 LiBr

에 대응하는 피크를, ∇ 은 Li_2S 에 대응하는 피크를 의미한다.

- [0071] Li_2S , LiBr 및 LiI 의 몰비를 변경하는 것 이외는, 상기와 동일하게 해서, $10\text{Li}_2\text{S} \cdot 90(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$, $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$, $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$, $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 의 펠릿(양극)을 얻었다. 상기와 동일하게 해서, XRD 패턴을 측정하고, 결과를 도 1 및 2에 나타낸다.
- [0072] 도 1로부터 $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 는 Li_2S 와 $(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 과의 몰비에 관계 없이, LiBr 및 LiI 유래의 피크가 관찰되지 않고, Li_2S 유래의 피크만이 관찰되는 것임을 알 수 있다. 도 2에 $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 의 XRD 패턴에 있어서의 Li_2S 의 (111)면의 피크 반값폭(FWHM)과 격자정수(Lattice constant)를 나타낸다. 도 2에서는 $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ 의 함량의 증가에 따라서 FWHM과 격자정수가 증가하는 것을 나타내고 있다. 따라서, $\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$ 가 Li_2S 의 결정 중에 합입되고, 고용체로서 존재하고 있음이 추측된다.
- [0073] 도 3에 $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 의 도전율을 나타낸다. 도 3에는 기계적 밀링처리해서 수득된 Li_2S 만, 및 $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ 만의 도전율도 나타낸다. 도 3에 있어서, $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ 만의 경우, 도전율은 비교적 높지만, Li_2S 가 포함되어 있지 않기 때문에 충방전 용량을 기대할 수 없다. 한편, Li_2S 만의 경우, Li_2S 자체의 도전성은 매우 낮기 때문에, 리튬이온을 충분하게 이동시킬 수 없다. Li_2S 와 $\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$ 를 포함함으로써, 도전율의 향상과 충방전 용량의 확보를 양립하는 것을 기대할 수 있다.
- [0074] 다음에, $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 를 0.27g과, 기상성장 탄소섬유(SHOWA DENKO K.K., 이하, VGCF) 0.03g를 기계적 밀링처리했다. 처리장치는 상기 장치를 사용하고, 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트 내에서 직경 4mm의 볼을 160개 사용했다. 처리조건은 실온(약 25℃), 510회전/분, 10시간으로 했다.
- [0075] 처리 후의 $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 과 VGCF의 복합체 10mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.05mm의 펠릿(양극)을 얻었다.
- [0076] $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 로 이루어지는 고체 전해질(이하, SE, Li_2S 와 P_2S_5 와의 몰비 80:20) 80mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.7mm의 펠릿(전해질층, SE)을 얻었다. 사용한 SE는 이하의 방법으로 합성했다.
- [0077] Li_2S (Idemitsu Kosan Co., Ltd.: 순도 99.9% 이상) 및 P_2S_5 (Aldrich사, 순도 99%)를 80:20의 몰비로 1g 칭량하고, 유성형 볼밀에 투입했다. 투입 후, 기계적 밀링처리함으로써, SE를 얻었다. 유성형 볼밀은 Fritsch사의 Pulverisette P-7을 사용하고, 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트내에 직경 4mm의 볼이 500개 들어가 있는 밀을 사용했다. 건식 기계적 밀링처리는 510rpm의 회전속도, 실온, 건조 질소 글러브 박스 내에서 10시간 실시했다. 또, 이 종합적 방법은 Akitoshi Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids 356(2010) 2670-2673의 Experimental의 기재에 준하고 있다.
- [0078] 음극에는 두께 0.1mm의 인듐박(foil)을 사용했다.
- [0079] 상기 양극 및 전해질층을 적층하고, 스테인리스 스틸제 집전체로 잡고, 프레스(압력 360MPa)한 후, 전해질층측에 음극을 삽입하고 나서 재차 프레스(압력 120MPa)함으로써 전고체 리튬 이차전지를 얻었다.
- [0080] 수득된 이차전지(셀)를, 25℃ 하, 0.064mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 1사이클 실시했을 경우의 셀 전위와 충방전 용량과의 관계를 도 4에 나타낸다. 도 4에 있어서, 좌측의 종축은 $\text{Li} \cdot \text{In}$ 대극에 대한 전위를 나타낸다. 도 4로부터 약 150mAhg⁻¹을 넘는 가역 용량이 수득되는 것을 알 수 있다.
- [0081] **실시예 2**
- [0082] $\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$ 의 대신에 LiI 만을 사용하는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 해서, 여러 몰비의 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$ 를 얻었다. 수득된 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$ 의 XRD 패턴을 도 5에 나타낸다. 도 5 중, ●은 LiI 에 대응하는 피크를, ▽는 Li_2S 에 대응하는 피크를, ×은 내부표준물질로서 첨가된 Si에 대응하는 피크를 의미한다. 도 5에는 Li_2S 만을 기계적 밀링처리한 후의 XRD 패턴도 나타낸다(최상부의 Li_2S after MM).
- [0083] 도 5로부터 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$ 는 $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{LiI}$ 이외의 조성에서는 LiI 유래의 피크가 관찰되지 않고, Li_2S 유래의 피크만이 관찰됨을 알 수 있다. 도 6에 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$ 의 XRD 패턴에 있어서의 Li_2S 의 (111)면의 피크 반값폭(FWHM)과 격

자정수(Lattice constant)를 나타낸다. 도 6에서는 LiI의 함량이 증대되면, 반값폭 및 격자정수도 증대되고 기 때문에, 도 6에서도, LiI가 Li₂S의 결정 중에 합입되고, 고용체로서 존재하고 있는 것이 추측된다.

[0084] 도 7에 Li₂S·LiI의 도전율을 나타낸다. 도 7에는 Li₂S만의 도전율도 나타낸다. Li₂S만의 경우, Li₂S 자체의 도 전성은 매우 낮기 때문에, 리튬이온을 충분하게 이동시킬 수 없다. Li₂S와 LiI를 포함함으로써, 도전율의 향상 과 충방전 용량의 확보를 양립시키는 것을 기대할 수 있다.

[0085] 다음에, 80Li₂S·20LiI를 0.21g과, 아세틸렌 블랙(Denka Company Limited, 이하, AB)을 0.09g를 기계적 밀링처 리해서 취득된 양극을 사용하는 것 이외는 실시예 1과 동일하게 해서 얻은 전고체 리튬 이차전지의 25℃ 하, 0.013mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 1사이클 실시했을 경우의 셀 전위와 충방전 용량과의 관계를 도 8에 나타낸 다. 도 8로부터 약 340mAhg⁻¹을 넘는 가역용량이 취득됨을 알 수 있다. 한편, Li₂S와 AB로 이루어지는 양극을 사 용했을 경우에는 충방전이 곤란했다. 따라서 Li₂S·LiI는 이온 전도성이 높기 때문에, 양극에 전해질을 첨가하지 않아도 전고체 전지로서 충방전이 가능하게 된다.

[0086] **실시예 3**

[0087] LiBr·LiI의 대신에 LiNO₃과 LiBF₄를 각각 사용하는 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 해서, 80Li₂S·20LiNO₃ 및 80Li₂S·20LiBF₄를 얻었다. 취득된 80Li₂S·20LiBF₄의 XRD 패턴을 80Li₂S·20LiI의 XRD 패턴과 함께, 도 9에 나 타낸다. ▽는 Li₂S에 대응하는 피크를, ×는 내부표준물질로서 첨가된 Si에 대응하는 피크를 의미한다. 도 9로 부터, 80Li₂S·20LiBF₄는 LiBF₄에 유래하는 피크가 관찰되지 않고, 80Li₂S·20LiI보다도, Li₂S에 대응하는 피크 가 브로드화하고 있음을 알 수 있다. 도 10에 80Li₂S·20LiBF₄의 XRD 패턴에 있어서의 Li₂S의 (111)면의 피크 반 값폭(FWHM)과 격자정수(Lattice constant)를 나타낸다. 도 10에는 도 2의 Li₂S·(0.5LiBr·0.5LiI)의 반값폭과 격자정수도 함께 나타낸다. 도 10로부터, 80Li₂S·20LiBF₄는 Li₂S·(0.5LiBr·0.5LiI)와 격자정수는 거의 같지만, 반값폭이 상당히 크다. 이것으로부터, LiBF₄는 Li₂S 결정의 격자를 넓히면서 고용체로서 존재하는 것이 추측된다.

[0088] 도 11에 80Li₂S·20LiNO₃ 및 80Li₂S·20LiBF₄의 도전율을 나타낸다. 도 11에는 도 3의 각종 몰비의 Li₂S·(0.5LiBr·0.5LiI) 및 80Li₂S·20LiI의 도전율도 나타낸다. 도 11로부터, 80Li₂S·20LiNO₃은 80Li₂S·20(0.5LiBr·0.5LiI)과 동일 정도의 도전율을 나타내는 것을 알 수 있다. 80Li₂S·20LiBF₄는 80Li₂S·20(0.5LiBr·0.5LiI)보다도 높은 도전율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0089] **실시예 4**

[0090] Li₂S, AB 및 실시예 1과 동일하게 해서 얻은 SE를 기계적 밀링처리했다(Li₂S:AB:SE=25:25:50(중량비)). 처리장 치는 상기 SE 제조장치와 동일한 것을 사용하고, 투입 샘플량은 1g, 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트 내에서 직경 5mm의 볼을 100개 사용했다. 처리조건은 실온(약 25℃), 370회전/분, 2시간으로 했다. 처리물 을 양극에 사용하고, 실시예 1과 동일하게 해서 전고체 리튬 이차전지를 얻었다. 취득된 이차전지를, 25℃ 하, 0.064mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 1사이클 실시했을 경우의 셀 전위와 충전용량과의 관계를 도 12에 나타낸다. 도 12에는 실시예 1의 이차전지 셀 전위와 양극 충중량당의 충전용량과의 관계를 함께 나타낸다. 도 12로부터 SE를 포함하지 않는 실시예 1의 이차전지는 SE를 포함하는 이차전지보다 양극 충중량당의 충전용량이 큰 것을 알 수 있다.

[0091] **실시예 5**

[0092] Na₂S(NAGA O co., ltd.: 순도 99% 이상)과, NaI(Aldrich사: 순도 99.999%)를 75:25의 몰비가 되도록 0.3g 칭량 했다. 칭량물을 실시예 1과 동일한 조건으로 기계적 밀링처리를 수행함으로써 75Na₂S·25NaI를 얻었다.

[0093] 취득된 75Na₂S·25NaI 10mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.05mm의 펠릿을 얻었다. 75Na₂S·25NaI의 XRD 패턴을 도 13에 나타낸다. 도 13의 하부에는 Na₂S와 NaI의 XRD 패턴을 각각 기재하고 있다. 도 13으로부터 Na₂S·NaI는 주로 Na₂S 유래의 피크가 관찰되고 있고, 일부 NaI 유래의 브로드한 피크가 생

각되었다. $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ 의 실온에 있어서의 도전율을 측정할 바, $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 이 되고, Na_2S 만의 경우의 도전율($2.3 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$)과 비해서 약 4자리 높은 것을 알았다. 따라서 Na_2S 와 NaI 를 기계적 밀링처리하는 것에 의해서, 도전율의 향상과 충방전 용량의 확보를 양립시키는 것을 기대할 수 있다.

[0094] Na_2S 및 NaI 의 몰비를 변경하는 것 이외는, 상기와 동일하게 해서, $65\text{Na}_2\text{S} \cdot 35\text{NaI}$, $70\text{Na}_2\text{S} \cdot 30\text{NaI}$, $80\text{Na}_2\text{S} \cdot 20\text{NaI}$ 를 얻었다. 상기와 동일하게 해서 XRD 패턴을 측정하고, 결과를 도 13에 나타낸다.

[0095] 다음에, $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ 를 0.18g와, 기상성장 탄소섬유(SHOWA DENKO K.K., 이하, VGCF)을 0.02g를 기계적 밀링처리했다. 처리장치는 상기 장치를 사용하고, 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트 내에서 직경 4mm의 볼을 160개 사용했다. 처리조건은 실온(약 25°C), 510회전/분, 10시간으로 했다.

[0096] 처리 후의 $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ 와 VGCF의 복합체 5mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.03mm의 펠릿(양극)을 얻었다.

[0097] $\text{NNa}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 로 이루어지는 고체 전해질(이하, SE, Na_2S 와 P_2S_5 의 몰비 75:25) 80mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 직경 10mm, 두께 약 0.7mm의 펠릿(전해질층)을 얻었다. 사용한 SE는 이하의 방법으로 합성했다.

[0098] Na_2S (NAGAO co., ltd.: 순도 99% 이상) 및 P_2S_5 (Aldrich사, 순도 99%)를 75:25의 몰비로 1g 칭량하고, 유성형 볼밀에 투입했다. 투입 후, 기계적 밀링처리하고, 그 후 열처리함으로써, SE를 얻었다. 유성형 볼밀은 Fritsch사의 Pulverisette P-7을 사용하고, 포트 및 볼은 산화지르코늄제이고, 45ml의 포트 내에 직경 4mm의 볼이 500개 들어가 있는 밀을 사용했다. 건식 기계적 밀링처리는 510rpm의 회전속도, 실온, 건조 질소 글러브 박스 내에서 1.5시간 실시했다. 그 후에 270°C 에서 1시간 열처리를 실시해서 SE를 얻었다. 또, 이 종합 적방은 Akitoshi Hayashi et al., Journal of Power Sources 258(2014) 420-423의 Experimental의 기재에 준하고 있다

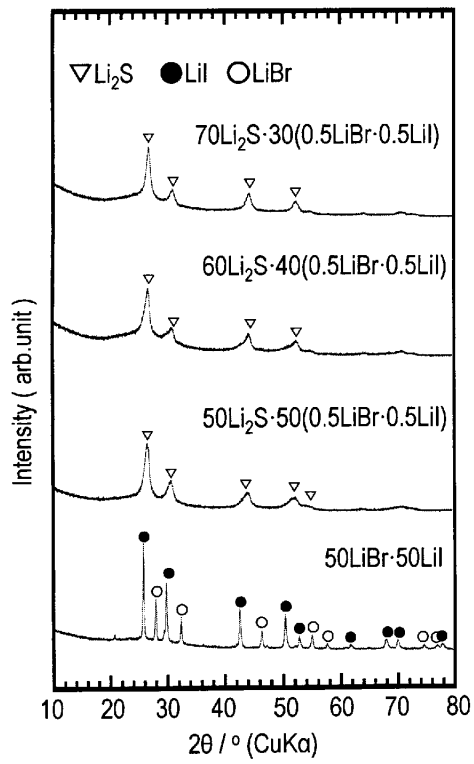
[0099] 음극에는 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 20mg를 프레스(압력 360MPa)함으로써 얻어진, 직경 10mm, 두께 약 0.1mm의 펠릿을 사용했다.

[0100] 상기 양극 및 전해질층 및 음극을 적층하고, 스테인리스 스틸제 집전체로 잡고, 프레스(압력 360MPa)함으로써 전고체 나트륨 이차전지를 얻었다.

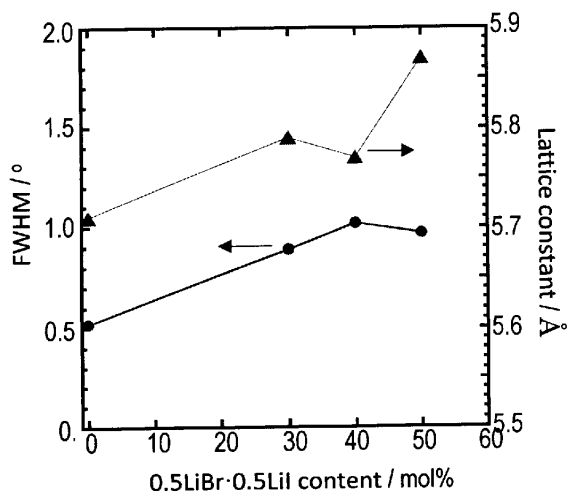
[0101] 수득된 이차전지(셀)을, 25°C 하, $0.013\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전을 1사이클 실시했을 경우의 셀 전위와 충방전 용량과의 관계를 도 14에 나타낸다. 도 14에 있어서, 좌측의 종축은 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 대극에 대한 전위를 나타낸다. 도 14로부터 약 200mAhg^{-1} 을 넘는 가역용량이 수득됨을 알 수 있다.

도면

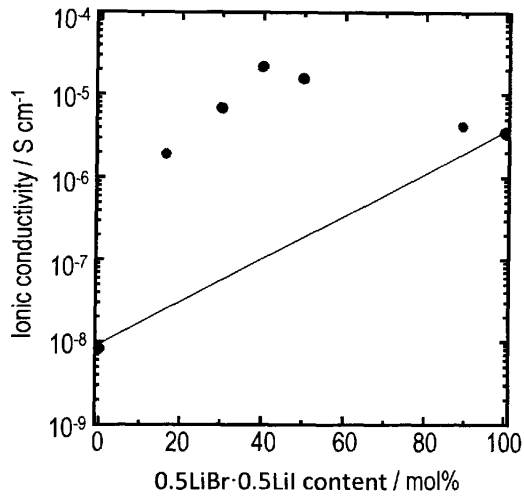
도면1



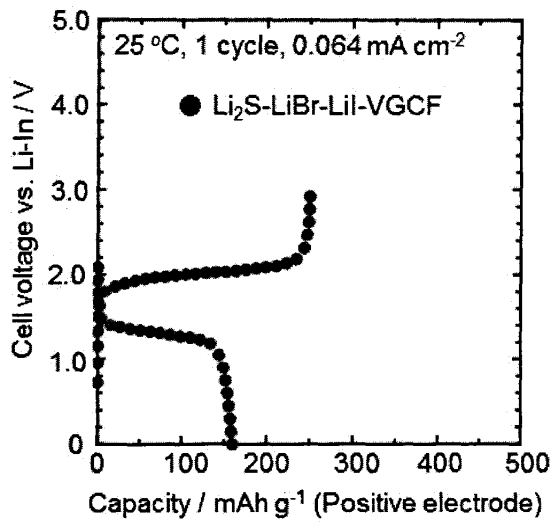
도면2



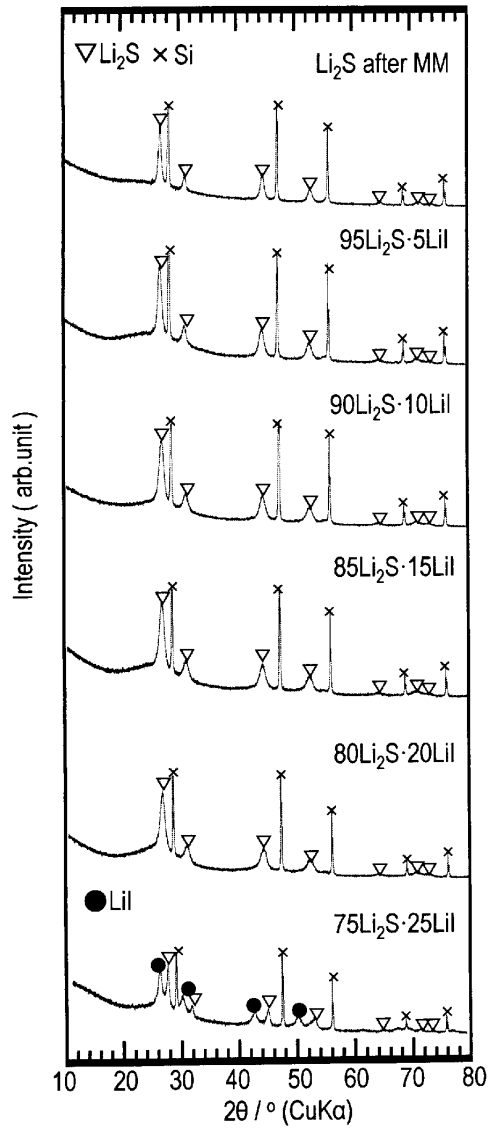
도면3



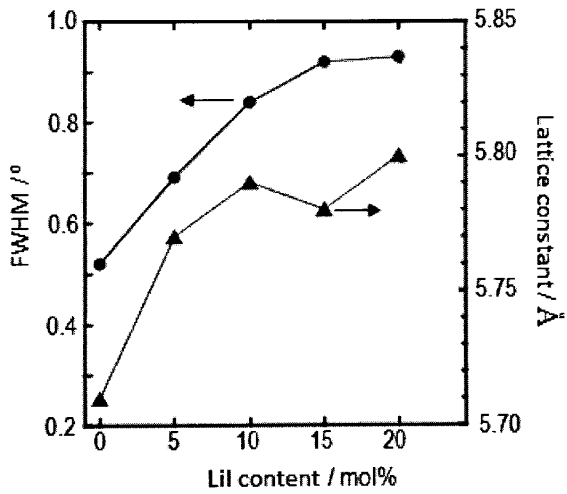
도면4



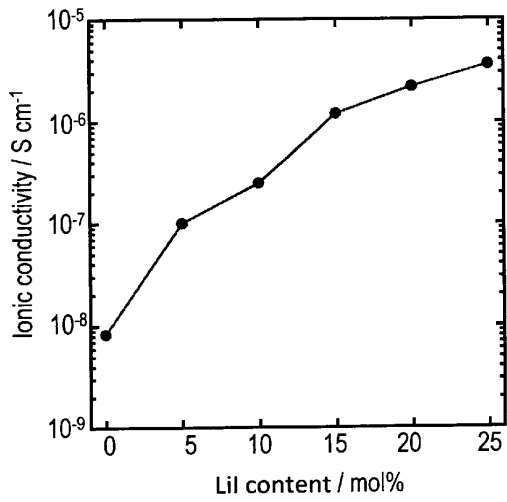
도면5



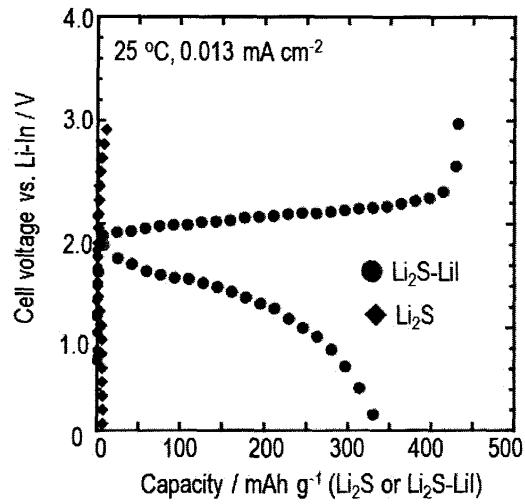
도면6



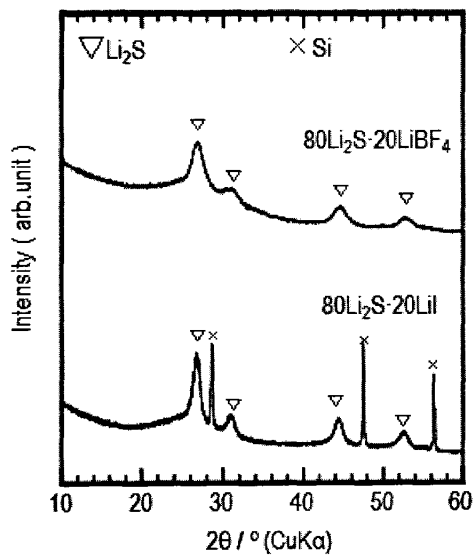
도면7



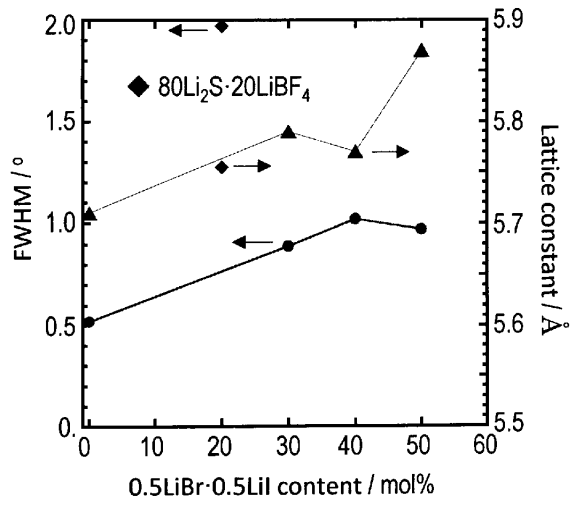
도면8



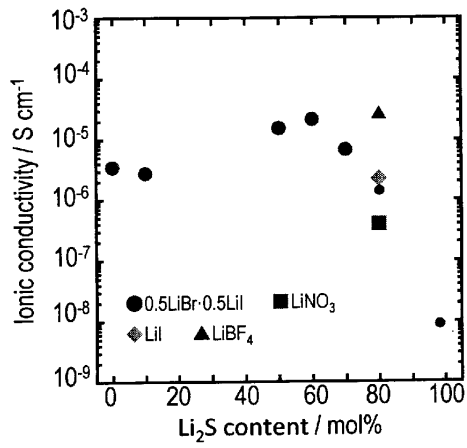
도면9



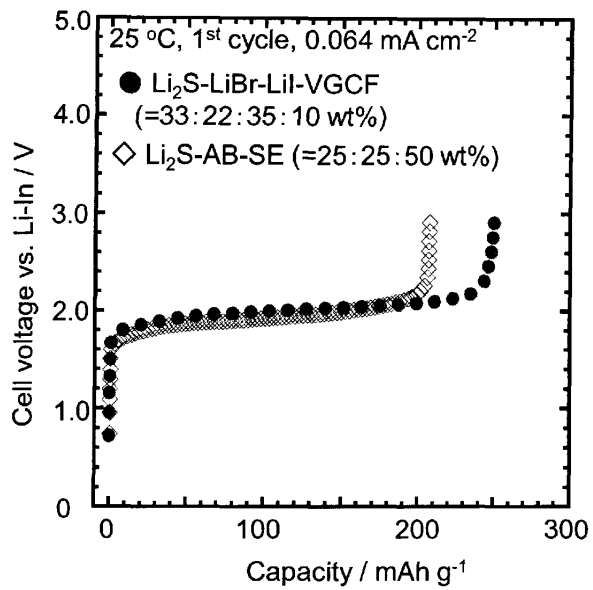
도면10



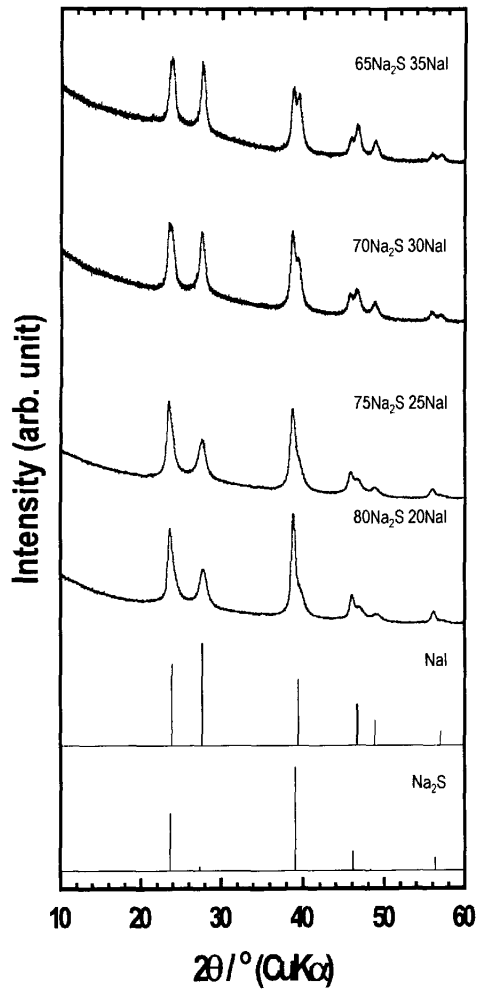
도면11



도면12



도면13



도면14

