



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0063501
(43) 공개일자 2020년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0149247
(22) 출원일자 2018년11월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
안지현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
김성호

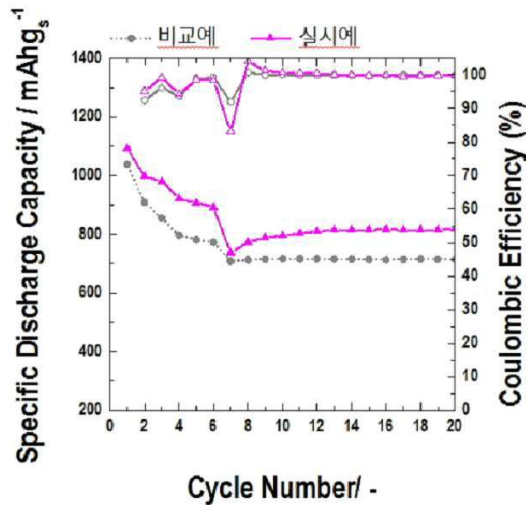
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 첨가제로 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 리튬 이차전지의 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 적용한 양극을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물이 리튬 이차전지의 충방전 과정에서 생성되는 리튬 폴리설파이드(LiPS)를 흡착하여, 전지의 충방전 효율을 증가시키고 수명 특성을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 양극으로서,
상기 양극은 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 함량은 리튬 이차전지 양극에 포함되는 베이스 고형분 100 중량부 대비 0.1 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물은 1차 입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 1차 입자의 평균 입경이 20 내지 100 nm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 2차 입자의 평균 입경이 0.5 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 활물질은 황-탄소 복합체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체 100 중량부 기준 황의 함량이 60 내지 90 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 전극 활물질층을 포함하고,
 상기 전극 활물질층은 활물질, 도전제, 바인더 및 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하며,
 상기 전극 활물질층의 기공도는 60 내지 75 % 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 양극은 단위 면적당 황의 로딩량이 3.0 내지 7.0 mAh/cm² 인 것인 리튬 이차전지용 양극.

청구항 10

양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하되,
 상기 양극은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 양극인 리튬 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,
 상기 리튬 이차 전지는 리튬-황 전지인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비하여 방전 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지는 1회 방전만 가능한 일차전지와 달리 지속적인 충전 및 방전이 가능한 전기저장기구로서 1990년대 이후 휴대용 전자기기의 중요 부품으로 자리를 잡았다. 특히, 리튬 이차전지는 1992년 일본 소니(Sony)사에 의해 상용화된 이후, 스마트폰, 디지털 카메라, 노트북 컴퓨터 등과 같은 휴대용 전자기기의 핵심부품으로 정보화 시대를 이끌어 왔다.

[0004] 근래에 리튬 이차전지는 그 활용 영역을 더욱 넓혀가면서 청소기, 전동공구의 전원과 전기자전거, 전기스쿠터와 같은 분야에 사용될 중형전지에서, 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle; HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in hybrid electric vehicle; PHEV), 각종 로봇 및 대형 전력저장장치(Electric Storage System; ESS)와 같은 분야에 사용되는 대용량 전지에 이르기까지 빠른 속도로 수요를 늘려가고 있다. 그러나 현재까지 나와 있는 이차전지 중 가장 우수한 특성을 가진 리튬 이차전지도 전기자동차, PHEV와 같은 수송 기구에 활발히 사용되기에는 몇 가지 문제점이 있으며, 그 중 가장 큰 문제점은 용량의 한계이다.

[0005] 리튬 이차전지는 기본적으로 양극, 전해질, 음극 등과 같은 소재들로 구성되며, 그 중에서 양극 및 음극 소재가 전지의 용량(capacity)을 결정하기 때문에 리튬 이차전지는 양극과 음극의 물질적인 한계로 인해 용량의 제약을 받는다. 특히, 전기자동차, PHEV와 같은 용도에 사용될 이차전지는 한 번 충전 후 최대한 오래 사용할 수 있어

야 하므로, 그 방전 용량이 매우 중요시된다.

- [0006] 이와 같은 리튬 이차전지의 용량 한계는 많은 노력에도 불구하고 리튬 이차전지의 구조 및 재료적인 제약으로 인해 완전한 해결이 어려운 실정이다.
- [0007] 따라서, 리튬 이차전지의 용량 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 개념을 뛰어 넘는 신개념의 이차전지 개발이 요구된다.
- [0008] 리튬-황 전지는 기존의 리튬 이차전지의 기본원리인 리튬 이온의 층상 구조 금속산화물 및 흑연으로의 삽입/탈리(intercalation) 반응에 의해 결정되는 용량 한계를 뛰어넘고 전이금속 대체 및 비용 절감 등을 가져올 수 있는 새로운 고용량, 저가 전지 시스템이다.
- [0009] 리튬-황 전지는 양극에서 리튬 이온과 황의 변환(conversion) 반응($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$)으로부터 나오는 이론 용량이 1,675 mAh/g에 이르고 음극은 리튬 금속(이론용량: 3,860 mAh/g)을 사용하여 전지 시스템의 초고용량화가 가능하다. 또한 방전 전압은 약 2.2 V이므로 이론적으로 양극, 음극 활물질의 양을 기준으로 2,600 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타낸다. 이는 층상 구조의 금속 산화물 및 흑연을 사용하는 상용 리튬 이차전지(LiCoO₂/graphite)의 이론적 에너지 밀도인 400 Wh/kg보다도 6배 내지 7배 가량이 높은 수치이다.
- [0010] 리튬-황 전지는 2010년경 나노 복합체 형성을 통해 전지의 성능이 획기적으로 개선될 수 있다는 것이 알려진 이후 새로운 고용량, 친환경, 저가의 리튬 이차전지로 주목받고 있으며 현재 차세대 전지 시스템으로 세계적으로 집중적인 연구가 이루어지고 있다.
- [0011] 현재까지 밝혀진 리튬-황 전지의 주요한 문제점 중에 하나는 황의 전기전도도가 5.0×10^{-14} S/cm 가량으로 부도체에 가까워 전극에서 전기화학반응이 용이하지 않고, 매우 큰 과전압으로 인해 실제 방전 용량 및 전압이 이론에 훨씬 미치지 못한다는 점이다. 초기 연구자들은 황과 카본의 기계적인 불밀링이나 카본을 이용한 표면 코팅과 같은 방법으로 성능을 개선해보고자 하였으나 큰 실효가 없었다.
- [0012] 전기전도도에 의해 전기화학반응이 제한되는 문제를 효과적으로 해결하기 위해서는 다른 양극 활물질 중의 하나인 LiFePO₄의 예와 같이(전기전도도: 10^{-9} 내지 10^{-10} S/cm) 입자의 크기를 수십 나노미터 이하의 크기로 줄이고 전도성 물질로 표면처리를 할 필요가 있는데, 이를 위하여 여러 가지 화학적(나노 크기의 다공성 탄소 나노 구조체 혹은 금속산화물 구조체로의 melt impregnation), 물리적 방법(high energy ball milling) 등이 보고되고 있다.
- [0013] 다른 한 가지 리튬-황 전지와 관련된 주요 문제점은 방전 도중 생성되는 황의 중간 생성체인 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)의 전해질로의 용해이다. 방전이 진행됨에 따라 황(S₈)은 리튬 이온과 연속적으로 반응하여 S₈ → Li₂S₈ → (Li₂S₆) → Li₂S₄ → Li₂S₂ → Li₂S 등으로 그 상(phase)이 연속적으로 변하게 되는데 그 중 황이 길게 늘어선 체인 형태인 Li₂S₈, Li₂S₄(리튬 폴리설파이드) 등은 리튬 이온전지에서 쓰이는 일반적인 전해질에서 쉽게 용해되는 성질이 있다. 이러한 반응이 발생하면 가역 양극 용량이 크게 줄어들뿐만 아니라 용해된 리튬 폴리설파이드가 음극으로 확산되어 여러 가지 부반응(side reaction)을 일으키게 된다.
- [0014] 리튬 폴리설파이드는 특히 충전 과정 중 셔틀반응(shuttle reaction)을 일으키는데, 이로 인하여 충전 용량이 계속 증가하게 되어 충방전 효율이 급격히 저하된다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 방법이 제시되었는데 크게 전해질을 개선하는 방법, 음극의 표면을 개선하는 방법, 양극의 특성을 개선하는 방법 등으로 나눌 수 있다.
- [0015] 전해질을 개선하는 방법은 신규 조성의 기능성 액체 전해질, 고분자 전해질, 이온성 액체(ionic liquid) 등 새로운 전해질을 사용하여 폴리설파이드의 전해질로의 용해를 억제하거나 점도 등의 조절을 통하여 음극으로의 확산 속도를 제어하여 셔틀 반응을 최대한 억제하는 방법이다.
- [0016] 음극 표면에 형성되는 SEI의 특성을 개선하여 셔틀 반응을 제어하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데 대표적으로 LiNO₃과 같은 전해질 첨가제를 투입하여 리튬 음극의 표면에 Li_xNO_y, Li_xSO_y 등의 산화물을 형성하여 개선하는 방법, 리튬 금속의 표면에 두꺼운 기능형 SEI(solid-electrolyte interphase)층을 형성하는 방법 등이 있다.
- [0017] 마지막으로 양극의 특성을 개선하는 방법은 폴리설파이드의 용해를 막을 수 있도록 양극 입자 표면에 코팅층을 형성하거나 용해된 폴리설파이드를 잡을 수 있는 다공성 물질을 첨가하는 방법 등이 있는데 대표적으로 전도성

고분자로 황 입자가 들어있는 양극 구조체의 표면을 코팅하는 방법, 리튬 이온이 전도되는 금속산화물로 양극 구조체의 표면을 코팅하는 방법, 리튬 폴리설파이드를 다량 흡수할 수 있는 비표면적이 넓고 기공이 큰 다공성 금속산화물을 양극에 첨가하는 방법, 탄소 구조체의 표면에 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 작용기 (functional group)를 부착하는 방법, 그래핀 혹은 그래핀 옥사이드 등을 이용하여 황 입자를 감싸는 방법 등이 제시되었다.

[0018] 이와 같은 노력이 진행되고는 있으나, 이러한 방법이 다소 복잡할 뿐만 아니라 양극 활물질인 황을 넣을 수 있는 양이 제한된다는 문제가 있다. 따라서 이러한 문제들을 복합적으로 해결하고 리튬-황 전지의 성능을 개선하기 위한 새로운 기술의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0020] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2013-544036호(2013.12.09), "유기 전계발광 디바이스 및 그 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 이에 본 발명에서는 리튬 이차전지의 양극 측에서 발생하는 리튬 폴리설파이드 용출의 문제를 해소하고 전해액과의 부반응을 억제하기 위해, 리튬 이차전지의 양극에 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 도입한 결과, 상기 문제를 해결하여 리튬 이차전지의 전지 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0022] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 폴리설파이드에 의한 문제를 해소할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제를 제공하는데 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 양극을 구비하여 전지의 방전용량 및 수명특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,

[0026] 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 양극으로서,

[0027] 상기 양극은 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0028] 본 발명의 일 구체예는 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 함량이 리튬 이차전지 양극에 포함되는 베이스 고형분 100 중량부 대비 0.1 내지 15 중량부인 것이다.

[0029] 본 발명의 일 구체예는 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 1차 입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하는 것이다.

[0030] 본 발명의 일 구체예는 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 1차 입자의 평균 입경이 20 내지 100 nm 인 것이다.

[0031] 본 발명의 일 구체예는 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 2차 입자의 평균 입경이 0.5 내지 10 μm 인 것이다.

[0032] 본 발명의 일 구체예는 상기 활물질이 황-탄소 복합체인 것이다.

[0033] 본 발명의 일 구체예는 상기 황-탄소 복합체 100 중량부 기준 황의 함량이 60 내지 90 중량부인 것이다.

[0034] 본 발명의 일 구체예는 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 전극 활물질층을 포함하고, 상기 전극 활물질층은 활물질, 도전재, 바인더 및 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하며, 상기 전극 활물질층의 기공도는 60 내지 75 % 인 것이다.

- [0035] 본 발명의 일 구체예는 상기 양극의 단위 면적당 황의 로딩량이 3.0 내지 7.0 mAh/cm² 인 것이다.
- [0036] 또한, 본 발명은,
- [0037] 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하되,
- [0038] 상기 양극은 상술한 리튬 이차전지용 양극인 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0039] 본 발명의 일 구체예는 상기 리튬 이차 전지가 리튬-황 전지인 것이다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 리튬 이차전지의 양극에 적용하면, 리튬 이차전지의 충, 방전 시 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 리튬 이차전지 양극의 반응성을 증가시키고 전해액과의 부반응을 억제한다.
- [0042] 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 양극이 구비된 리튬 이차전지는 황의 용량 저하가 발생하지 않아 고용량 전지 구현이 가능하고 황을 고로딩으로 안정적으로 적용 가능할 뿐만 아니라 이로 인한 전지의 과전압 개선 및 전지의 쇼트, 발열 등의 문제가 없어 전지 안정성이 향상된다. 또한 아연 산화물에 도핑된 알루미늄으로 인하여 전지의 도전성을 향상시킬 수 있다. 더불어, 이러한 리튬 이차전지는 전지의 충, 방전 효율이 높고 수명 특성이 개선되는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1은 본 발명의 비교예에 따른 리튬-황 전지 양극의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-황 전지 양극의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 방전용량 (1번째 방전) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 방전용량 (2번째 방전) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 방전용량 (3번째 방전) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 방전용량 (10번째 방전) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 방전용량 (20번째 방전) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 리튬-황 전지의 수명특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.
- [0046] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0047] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 “복합체(composite)”란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적, 화학적으로 서로 다른 상(phase)를 형성하면서 보다 유효한 기능을 발휘하는 물질을 의미한다.
- [0049] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리(intercalation / deintercalation)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 음극과 양극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화/환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성하는 전기 화학 소자를 의미하며, 본 발명의 일 구체예에 따르면 상기 리튬 이차전지는 양극의 전극 활물질로 '황'을 포함하는 리튬-황 전지일 수 있

다.

- [0051] 본 발명은 종래 리튬 이차전지용 양극의 단점을 보완하여, 리튬 폴리설파이드(polysulfide) 용해 및 셔틀 현상에 의한 전극의 지속적 반응성 저하 문제 및 방전 용량 감소 문제 등이 개선된 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0052] 특히, 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물은 본 발명에서 리튬 이차전지의 양극에 포함되어, 리튬 폴리설파이드를 흡착함으로써 리튬 폴리설파이드가 음극으로 전달되어 리튬 이차전지의 수명을 감소시키는 문제점을 줄일 수 있고, 리튬 폴리설파이드로 인해 감소된 반응성을 억제함으로써, 상기 양극이 포함된 리튬 이차전지의 방전 용량의 증가와 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0054] **리튬 이차전지용 양극**
- [0056] 본 발명은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 양극으로서, 상기 양극은 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0057] 이때, 리튬 이차전지의 양극은 전류 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 전극 활물질층을 포함할 수 있으며, 상기 전극 활물질층은 활물질, 도전재 및 바인더가 포함된 베이스 고형분을 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 집전체로는 도전성이 우수한 알루미늄, 니켈 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0059] 일 구현예로, 상기 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 베이스 고형분 100 중량부 기준으로 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 0.1 내지 15 중량부를 포함할 수 있고 구체적으로 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 3 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 4 내지 7 중량부를 포함할 수 있다. 상기 수치 범위의 하한값 미만인 경우에는 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 상한값을 초과하는 경우에는 전극의 용량이 줄어들어, 바람직하지 않다.
- [0060] 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물은, 극성을 띠는 아연 산화물과 폴리설파이드 간의 강한 화학적 상호작용을 유도하여 리튬-황 전지의 양극에서 용출되는 리튬 폴리설파이드의 흡착 효과를 가진다. 또한 아연 산화물에 포함된 아연(Zn^{2+}) 이온이 도핑에 의해 알루미늄(Al^{3+}) 이온으로 치환됨에 따라 잉여의 자유 전자가 생성되는 결과로, 본 발명에 따른 아연 산화물은 알루미늄을 도핑함으로써 아연 산화물의 전자 밀도를 증가시킨 결과 전자의 이동 및 전달효율을 높여 전극의 추가적인 도전성을 부여할 수 있다. 바람직한 일 구현예로, 상기 아연 산화물은 ZnO일 수 있고, 상기 아연 산화물에 도핑된 알루미늄은 Al_2O_3 일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 구현예는, 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 1차 입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하는 것일 수 있다. 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 1차 입자 평균 입경은 20 내지 100 nm 일 수 있다. 또한, 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 2차 입자의 평균 입경은 0.5 내지 10 μm , 바람직하게는 1 내지 5 μm 일 수 있다. 만일 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 2차 입자의 평균 크기가 10 μm 를 초과하는 경우 양극 활물질층의 제작을 위한 슬러리 제조과정에서 균일하게 분산되지 못해 리튬 폴리설파이드의 흡착 효율이 낮아질 수 있다.
- [0062] 한편, 본 발명의 양극을 구성하는 베이스 고형분 중 활물질로는 황 원소(Elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2S_n ($n=1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 복합체($(C_2S_x)_n$: $x=2.5$ 내지 50, $n=2$) 등일 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 바람직하기로 황-탄소 복합체의 활물질을 포함할 수 있으며, 황 물질은 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 도전재와 복합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물의 첨가는 이러한 황-탄소 복합체 구조 유지에 영향을 주지 않으며, 아연 산화물에 도핑된 알루미늄에 의한 전도성 부여에 따른 도전성 향상의 장점이 있다.
- [0064] 일 구현예에 있어서 상기 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체 100 중량부 기준 황의 함량이 60 내지 90 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 70 내지 75 중량부일 수 있다. 만일 황의 함량이 60 중량부 미만일 경우 상대적으로 황-탄소 복합체의 탄소재의 함량이 많아지고, 탄소의 함량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하여 슬러리 제조시

에 바인더 첨가량을 증가시켜 주어야 한다. 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키지게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 황의 함량이 90 중량부를 초과하는 경우 탄소재와 결합하지 못한 황 또는 황 화합물이 그들끼리 뭉치거나 탄소재의 표면으로 재용출되어 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.

[0066] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 탄소는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않으며 그 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.

[0067] 상기 활물질은 바람직하기로 베이스 고형분 100 중량부 중 50 내지 95 중량부를 구성하도록 하고, 보다 바람직하기로는 70 중량부 내외로 할 수 있다. 만약 활물질이 상기 범위 미만으로 포함되면 전극의 반응을 충분하게 발휘하기 어렵고, 상기 범위 초과로 포함되어도 기타 도전재 및 바인더의 포함량이 상대적으로 부족하여 충분한 전극 반응을 발휘하기 어렵기 때문에 상기 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명의 양극을 구성하는 베이스 고형분 중 상기 도전재는 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어진 전자가 집전체(Current collector)로부터 황까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, KS6과 같은 흑연계 물질; 슈퍼 P(Super-P), 카본 블랙, 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙과 같은 카본 블랙; 플러렌 등의 탄소 유도체; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0069] 상기 도전재는 바람직하기로 베이스 고형분 100 중량부 중 1 내지 10 중량부를 구성하도록 하고, 바람직하기로는 5 중량부 내외로 할 수 있다. 만약, 전극에 포함되는 도전재의 함량이 상기 범위 미만이면 전극 내 황 중 반응하지 못하는 부분이 증가하게 되고, 결국은 용량감소를 일으키게 되며, 상기 범위 초과이면 고효율 방전 특성과 충, 방전 사이클 수명에 악영향을 미치게 되므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.

[0070] 베이스 고형분으로서 상기 바인더는 양극을 형성하는 베이스 고형분의 슬러리 조성물을 집전체에 잘 부착하기 위하여 포함하는 물질로서, 용매에 잘 용해되고 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성할 수 있는 물질을 사용한다. 특별한 제한이 없는 한 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들을 사용할 수 있으며, 바람직하기로 폴리(비닐)아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이트드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상표명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 폴리디메틸실록세인과 같은 실록세인계, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트와 같은 에틸렌글리콜계 및 이들의 유도체, 이들의 블랜드, 이들의 공중합체 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 상기 바인더는 전극에 포함되는 베이스 조성물 100 중량부 중 1 내지 10 중량부를 구성하도록 하고, 바람직하기로는 5 중량부 내외로 할 수 있다. 만약, 바인더 수지의 함량이 상기 범위 미만이면 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 상기 범위 초과이면 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있으므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.

[0072] 상술한 바와 같이 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 및 베이스 고형분을 포함하는 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[0073] 이를테면, 상기 양극 슬러리 제조 시 먼저 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 용매에 분산한 후 얻어진 용액을 활물질, 도전재 및 바인더와 믹싱하여 양극 형성을 위한 슬러리 조성물을 얻는다. 만일, 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 양극 활물질인 황-탄소 복합체에 코팅을 하여 양극 활물질을 제조하는 경우, 탄소의 비표면적 감소 등으로 인한 황 담지 특성 변화, 이로 인한 황-탄소 복합체의 초기 반응성 저하, 또는 전도성 감소 및 이에 따른 과전압 발생 가능성의 문제점이 있으므로 상기 알루미늄이 도핑된 아연 산화물은 양극 슬러리 제조 단계에서 투입하는 공정으로 진행하는 것이 바람직하다. 이후 이러한 슬러리 조성물을 집전체 상에 코팅한 후 건조하여 양극을 완성한다. 이때 필요에 따라 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 코팅하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스피ن 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.

[0075] 이때 상기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있는 것은 물론, 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 용이하게 용해할 수 있는 것을 사용한다. 이러한 용매로는 수계 용매로서 물이 가장 바람직하며, 이때 물은 2차 증류한 DW(Distilled Water), 3차 증류한 DIW(Deionized Water)일 수 있다. 다만 반드시 이에 한정하는 것은 아니며, 필요한 경우 물과 쉽게 혼합이 가능한 저급 알코올이 사용될 수 있다. 상기 저급 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 및 부탄올 등이 있으며, 바람직하기로 이들은 물과 함께 혼합하여 사용될 수 있다.

[0077] 일 구현예로 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 전극 활물질층을 포함하고, 상기 전극 활물질층은 활물질, 도전재, 바인더 및 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하며, 상기 전극 활물질층의 기공도는 60 내지 75 % 일 수 있으며, 구체적으로 60 내지 70 %, 바람직하게는 65 내지 70 % 일 수 있다.

[0078] 본 발명에 있어서, 용어 "기공도(porosity)"은 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라 예를 들어 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter)에 의해 크기(micro) 및 메소 세공 부피(meso pore volume)를 측정할 수 있다.

[0080] 만일 상기 전극 활물질층의 기공도가 60 %에 미치지 못하는 경우에는 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 베이스 고형분의 충전도가 지나치게 높아져서 활물질 사이에 이온 전도 및/또는 전기 전도를 나타낼 수 있는 충분한 전해액이 유지될 수 없게 되어 전지의 출력특성이나 사이클 특성이 저하될 수 있으며, 전지의 과전압 및 방전 용량 감소가 심하게 되어 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함함에 따른 효과가 제대로 발현되지 않을 수 있는 문제가 있다. 기공도가 75 %를 초과하여 지나치게 높은 기공도를 갖는 경우 집전체와 물리적 및 전기적 연결이 낮아져 접착력이 저하되고 반응이 어려워지는 문제가 있으며, 높아진 기공도를 전해액이 충전되어 전지의 에너지 밀도가 낮아질 수 있는 문제가 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 기공도는 핫프레스법, 콜프레스법, 판프레스법 및 롤라미네이트법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 구현예로 상기 양극은 단위 면적당 황의 로딩량이 3.0 내지 7.0 mAh/cm², 또는 4.5 내지 6.5 mAh/cm², 바람직하게는 5.0 내지 6.0 mAh/cm² 일 수 있다. 일반적으로 상기 로딩량이 7.0 mAh/cm²을 초과하는 경우에는 전지의 과전압이 발생하고 방전용량이 감소하나, 본 발명은 양극에 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하여 3.0 내지 7.0 mAh/cm²의 로딩량에도 과전압이 개선되고 전지의 방전 용량이 향상되는 효과가 있다.

[0083] 리튬 이차전지

- [0085] 한편, 본 발명은
- [0086] 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 구비하되, 상기 양극은 전술한 바의 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0087] 이때 상기 음극, 분리막 및 전해질은 리튬 이차전지에 사용될 수 있는 통상의 물질들로 구성될 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 상기 음극은 활물질로서 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 흡장(Intercalation) 또는 방출(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 이룰테면 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온(Li⁺)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 이룰테면, 산화주석, 티타늄 나이트라이드 또는 실리콘일 수 있다. 또한, 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 합금일 수 있다.
- [0090] 또, 상기 음극은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 음극 활물질의 폐이스트화, 활물질간 상호 접촉, 활물질과 전류 집전체와의 접촉, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 한다. 구체적으로 상기 바인더는 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [0091] 또, 상기 음극은 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극 활성층의 지지를 위한 전류 집전체를 더 포함할 수도 있다. 상기 전류 집전체는 구체적으로 구리, 알루미늄, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금이 사용될 수 있다. 그 외에도 소성 탄소, 도전제로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등이 사용될 수도 있다.
- [0092] 또, 상기 음극은 리튬 금속의 박막일 수도 있다.
- [0093] 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 이들 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 물질을 사용하되, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0094] 보다 바람직하기로 상기 분리막 물질로는 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질을 사용할 수 있으며, 이룰테면 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층을 사용할 수 있다.
- [0095] 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0096] 상기 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0097] 상기 리튬염은 비수계 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있는 물질로서, 예컨대, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiB(Ph)₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSO₃CH₃, LiSO₃CF₃, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상일 수 있다.
- [0098] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 내지 2M, 바람직하기로 0.6 내지 2M, 보다 바람직하기로 0.7 내지 1.7M일 수 있다. 만약, 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li⁺)의 이동성이 감소될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적정 농도를 선택하는 것이 바람직하다.

- [0099] 상기 비수계 유기 용매는 리튬염을 잘 용해시킬 수 있는 물질로서, 바람직하기로 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디부톡시에탄, 디옥솔란 (Dioxolane, DOL), 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 부틸에틸카보네이트, 에틸프로파노에이트(EP), 툴루엔, 자일렌, 디메틸에테르(dimethyl ether, DME), 디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르(Triethylene glycol monomethyl ether, TEGME), 디글라임, 테트라글라임, 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마부티로락톤(GBL), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 아세트산에스테르, 부티르산에스테르 및 프로피온산에스테르, 디메틸포름아마이드, 설펜(SL), 메틸설펜, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설펜사이드, 디메틸설펜사이드, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 디메틸설펜사이드, 또는 에틸렌글리콜설펜사이드 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매 형태로 사용될 수 있다.
- [0100] 상기 유기 고체 전해질로는 바람직하기로, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설펜사이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 무기 고체 전해질로는 바람직하기로, Li_3N , LiI , Li_3NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0102] 전술한 바의 리튬 이차전지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-물형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택 형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.
- [0103] 이러한 상기 양극, 분리막, 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 케이스의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차전지를 제조한다.
- [0104] 상기 리튬 이차전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0106] 상술한 바와 같이 구성되는 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함함으로써 리튬 이차전지의 충, 방전시 발생하는 리튬 폴리설펜사이드를 흡착하여 리튬 이차전지 양극의 반응성이 증가하고, 그것이 적용된 리튬 이차전지는 방전 용량과 수명을 증가시키는 효과를 가진다. 또한, 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 포함하는 경우 고로딩 및 저기공도의 전극에서도 과전압이 개선되고 방전 용량이 향상되는 장점이 있다.
- [0108] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0110] **[실시예] 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(Al-doped ZnO)이 첨가된 양극을 포함한 리튬-황 전지의 제조**
- [0111] 먼저, 용매로서 물에 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(Al_2O_3 -doped ZnO 2 wt%, SkySpring Nanomaterials Inc.)을 투입할 베이스 고형분(활물질, 도전재 및 바인더)에 총 중량(100 중량부) 대비 5 중량부 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(Al-doped ZnO)을 투입하여 용해하였다. 이후, 얻어진 용액에 대하여, 베이스 고형분 총 100 중량부, 즉 활물질로 황-탄소 복합체(S/CNT 75:25중량비)를 90 중량부, 도전재로 덴카블랙을 5 중량부, 바인더로 스티렌 부타디엔 고무/카르복시메틸 셀룰로오스(SBR/CMC 7:3) 5 중량부를 투입하고 믹싱하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0112] 이어서 상기 제조된 슬러리 조성물을 집전체(Al Foil) 상에 코팅하고 50℃ 에서 12시간 동안 건조하고 롤프레스(roll press)기기로 압착하여 양극을 제조하였다. 이때 로딩량은 5.7 mAh/cm^2 이고, 전극의 기공도(porosity)는 67%로 하였다.

[0113] 이후 상술한 바에 따라 제조된 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함한 리튬-황 전지의 코인셀을 하기와 같이 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극은 14phi 원형 전극으로 타발하여 사용하였으며, 폴리에틸렌(PE) 분리막은 19phi, 45 μm 두께의 리튬 금속은 음극으로서 16phi로 타발하여 사용하였다.

[0115] **[비교예] 알루미늄이 도핑된 아연 산화물(Al-doped ZnO)이 첨가되지 않은 양극을 포함한 리튬-황 전지의 제조**

[0116] 알루미늄이 도핑된 아연 산화물을 양극에 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0118] **[실험예 1] SEM (Scanning Electron Microscope) 분석**

[0119] 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬-황 전지의 양극에 대하여 SEM 분석(Hitachi社의 S-4800 FE-SEM)을 실시하여 그 결과를 각각 도 1 및 2에 나타내었다. 비교예는 도 1, 실시예는 도 2에 관한 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0120] 도 1 및 2을 참조하면, 배율을 500으로 하여 SEM 분석을 실시한 결과 비교예의 양극에 비해 실시예의 양극은 입경 수 μm 의 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 2차 입자가 양극 내 포함된 것을 확인할 수 있었다.

[0122] **[실험예 2] 리튬-황 전지 방전용량 비교실험**

[0123] 양극재 종류에 따른 리튬-황 전지의 방전용량을 실험하기 위하여, 하기 표 1에 기재된 바와 같이 리튬-황 전지의 양극 및 음극을 구성한 후 방전용량을 측정하였다.

[0124] 이때, 측정전류는 0.1 C (1 내지 3 번째 방전), 0.5 C (10, 20 번째 방전), 전압 범위 1.8 내지 2.4 V로 하였고, 그 결과를 도 3 내지 7을 통해 나타내었다.

표 1

	리튬 이차전지	
	음극	양극
실시예	금속 리튬	· 황-탄소 복합체(S:CNT=75:25) + 도전재 + 바인더 + 알루미늄이 도핑된 아연 산화물 (5중량부) (90:5:5:5, 중량비) · 양극 내 황 담지량: 5.7 mAh/cm^2 · 전극의 기공도: 67%
비교예	금속 리튬	· 황-탄소 복합체(S:CNT=75:25) + 도전재 + 바인더 (90:5:5, 중량비) · 양극 내 황 담지량: 5.7 mAh/cm^2 · 전극의 기공도: 67%

[0126] 도 3 내지 5에 나타난 바와 같이, 비교예에 비하여 실시예에 따른 리튬-황 전지의 경우 전지의 과전압이 개선되고 초기방전용량이 더욱 증가한 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 도 6 및 7에 나타난 바와 같이, 비교예에 비하여 실시예에 따른 전지의 경우 전지의 과전압이 개선되고 고율 방전용량이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0128] 일반적인 리튬-황 전지의 경우 전극의 기공도를 낮출 경우, 전극에 포함되는 전해질의 감소로 인한 성능 저하 현상이 나타나지만, 도 3 내지 7에 나타난 바와 같이 리튬-황 전지 전극의 기공도를 낮춘 경우에도, 전극의 초기 방전용량이 증가하고 과전압이 개선되는 것을 확인하여 본 발명에 따른 알루미늄이 도핑된 아연 산화물이 고로딩의 낮은 기공도의 전극에서도 과전압 개선 및 방전용량을 향상시키는 효과가 있음을 확인하였다.

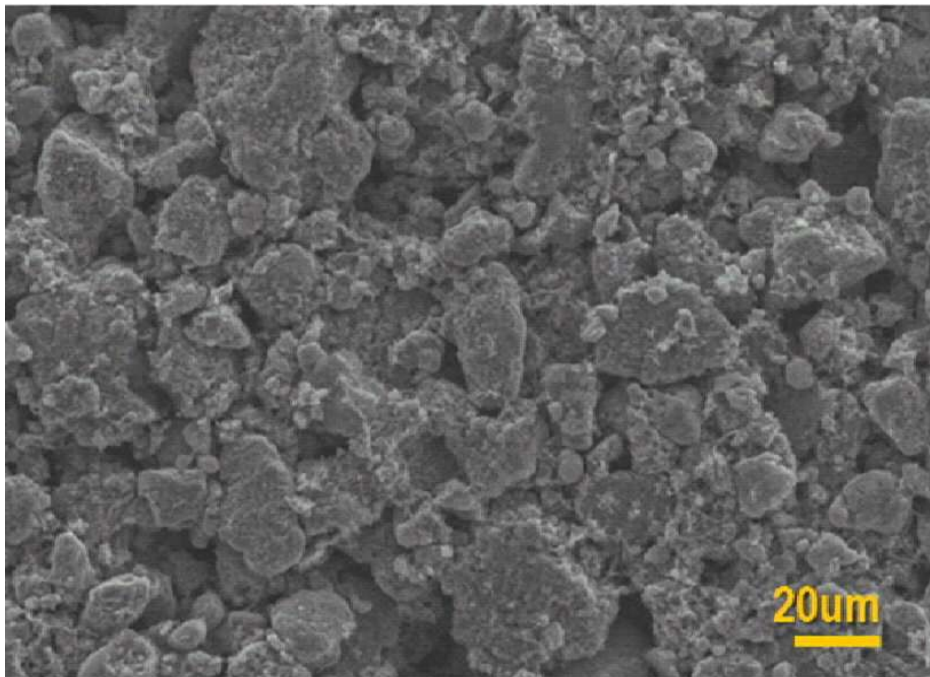
[0130] [실험예 3] 리튬-황 전지의 수명특성 비교실험

[0131] 양극재 종류에 따른 리튬-황 전지의 수명특성을 실험하기 위하여, 상기 표 1과 같이 리튬-황 전지의 양극 및 음극을 구성한 후 방전용량을 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 측정은 0.1C/0.1C (충전/방전) 2.5 cycles, 0.2C/0.2C 3 cycles 이후 0.3C/0.5C 를 반복하여 실시하였다.

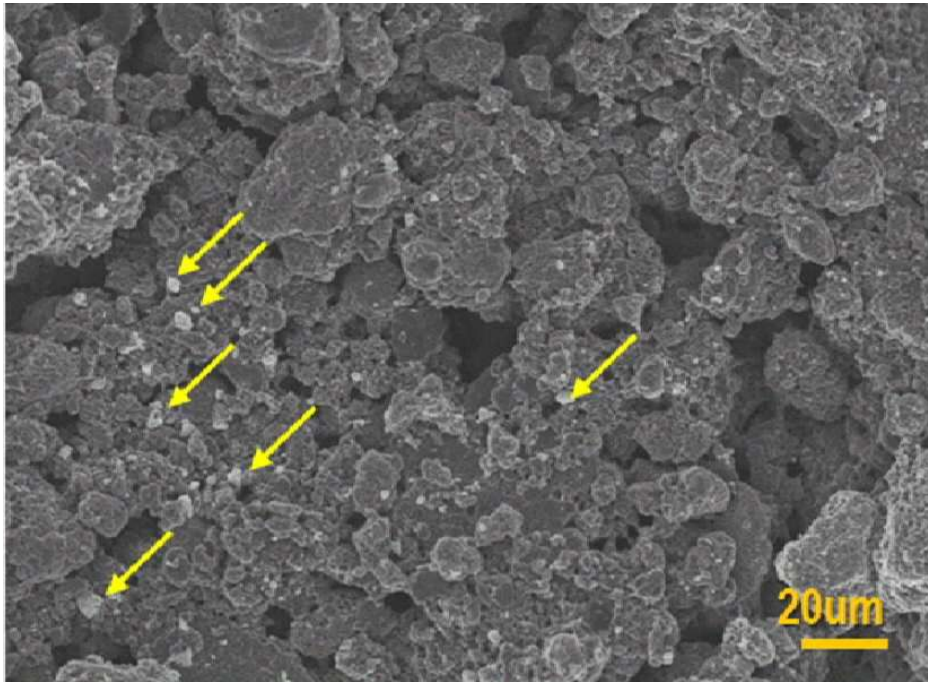
[0132] 도 8에 나타난 바와 같이, 비교예에 비해 실시예의 리튬-황 전지의 경우 0.1C, 0.2C 및 0.5C 구간의 방전용량이 더 높고, 수명특성 역시 향상된 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터, 알루미늄이 도핑된 아연 산화물이 리튬-황 전지의 양극에 첨가되었을 때 방전용량 효과가 우수한 동시에 수명 저해 요소는 없는 것을 확인할 수 있었다.

도면

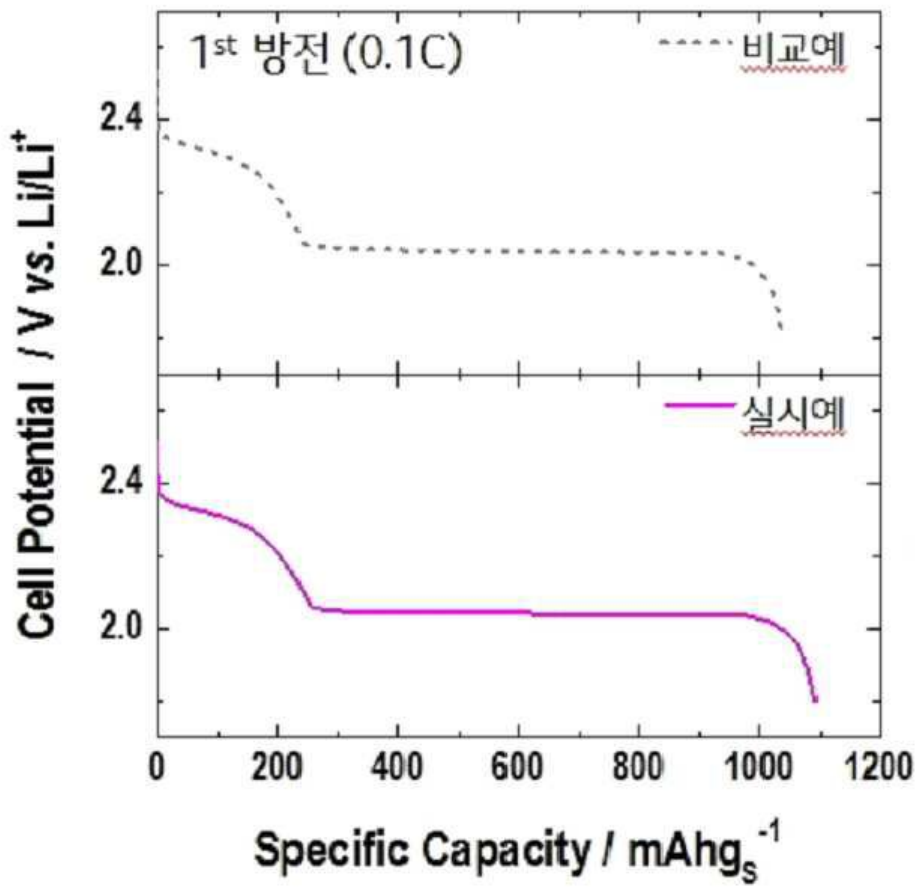
도면1



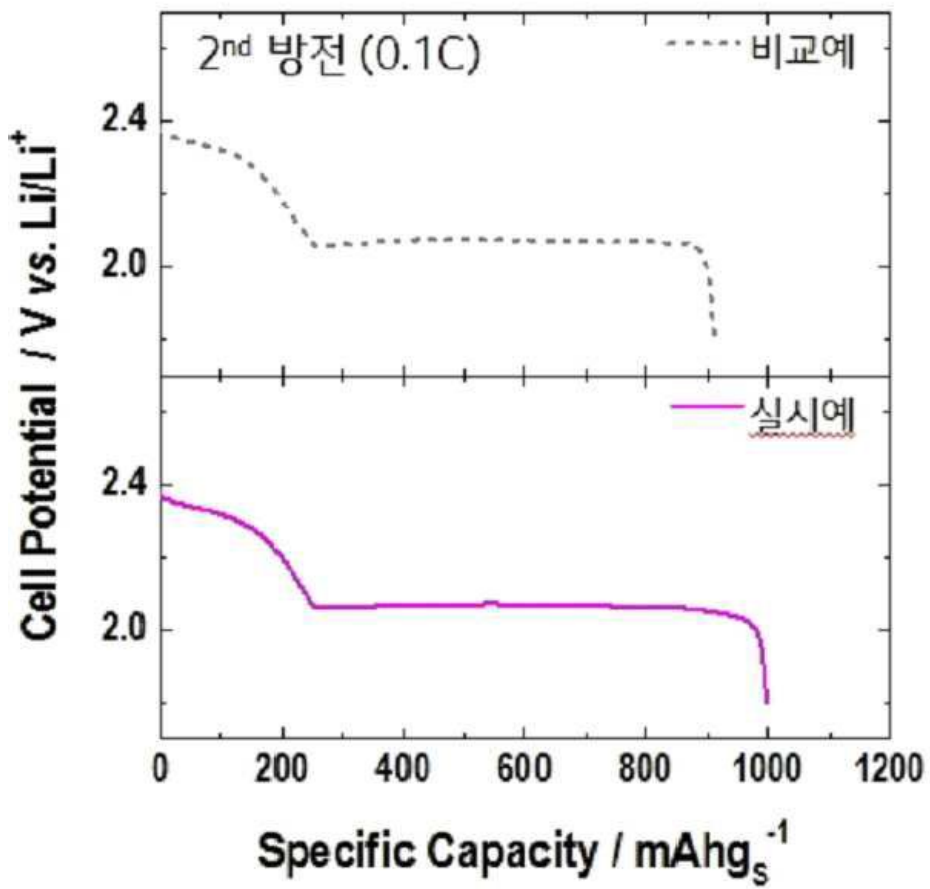
도면2



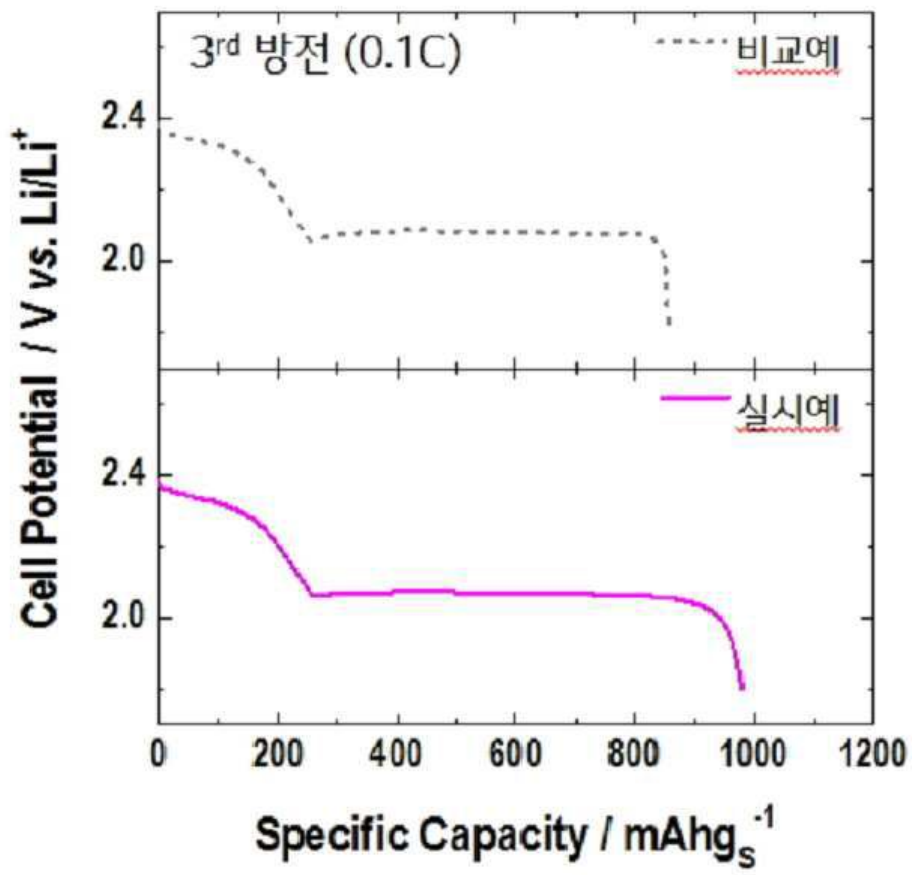
도면3



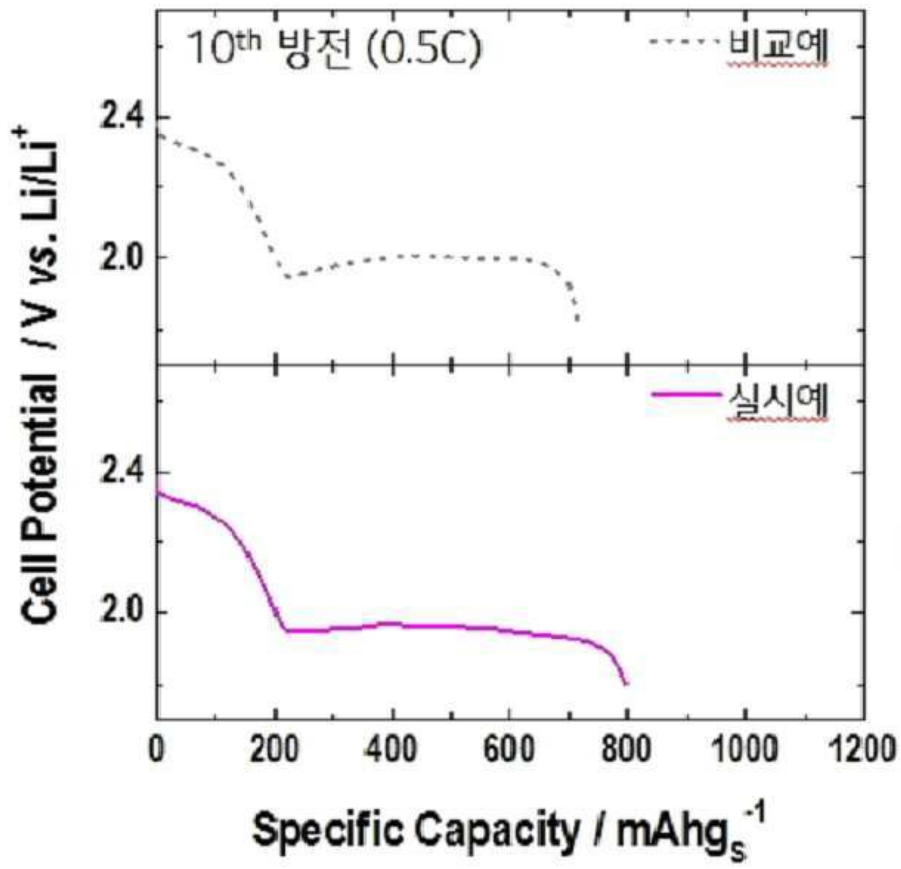
도면4



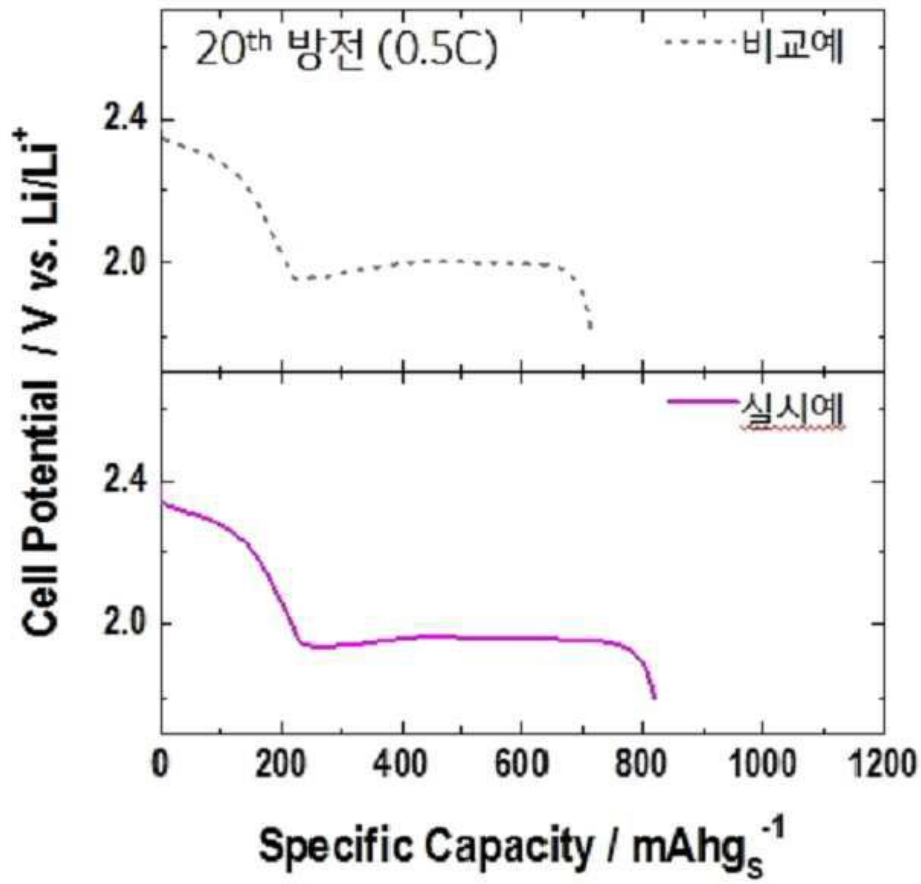
도면5



도면6



도면7



도면8

