(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096363
(43) 공개일자 2014년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/36 (2006.01) *H01M 6/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7016013
(22) 출원일자(국제) 2012년11월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년06월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/065251
(87) 국제공개번호 WO 2013/074772
국제공개일자 2013년05월23일
(30) 우선권주장
13/440,847 2012년04월05일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
폴리플러스 배터리 컴퍼니
미국, 캘리포니아 94710, 버클리, 피프쓰 스트리트 2431, 수이트 비
(72) 발명자
비스코, 스티븐, 제이.
미국, 캘리포니아 94707, 버클리 알링턴 에비뉴 546
니몬, 예브게니, 에스.
미국, 캘리포니아 94526, 댄빌 크로스 브릿지 플레이스 10
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

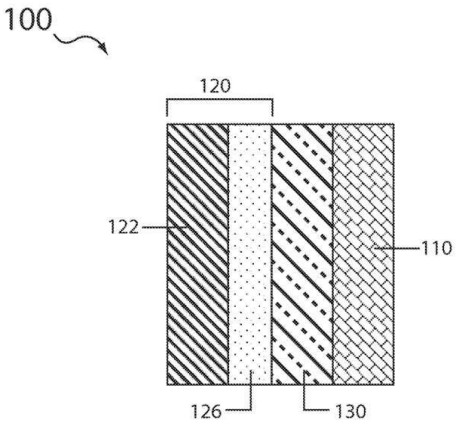
전체 청구항 수 : 총 98 항

(54) 발명의 명칭 **수용성 전해질 리튬 황 전지**

(57) 요 약

전해질 용매로 물을 사용하는 리튬 황 전지가 제공된다. 다양한 실시예에서, 물 용매는 에너지 밀도, 파워 밀도 및 사이클 수명과 같은 전지 특성들 중 하나 이상을 향상시킨다. 또한, 수용성 전해질을 황 캐소드와 조합하여 사용함으로써 의미있는 비용 절감도 실현할 수 있다. 예를 들어, 그리드 스토리지 및 견인 활용과 같이 전력량(Wh) 대비 비용이 무엇보다 중요한 적용 분야에서는 수용성 전해질을 캐소드 활물질로 비싸지 않은 황과 조합하여 사용하는 것은, 부하 관리, 전기 차량 및 새로운 에너지 스토리지를 위한 비용 효율적이고 컴팩트한 솔루션을 제공하면서, 유틸리티 및 자동차 산업을 위한 핵심적인 조력자가 될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

카츠, 브루스, 디.

미국, 캘리포니아 94556,모라가 모라가 로드 600

데 종혜, 루트가드, 씨.

미국, 캘리포니아 94549, 라파예트 알카란스 910

곤차렌코, 니콜라이

미국, 캘리포니아 94596, 월넛 크릭, 크릭사이드 드라이브 206 1309

로기노바, 발렌티나

미국, 캘리포니아 94596, 월넛 크릭, 크릭사이드 드라이브 206 1309

(30) 우선권주장

13/475,324 2012년05월18일 미국(US)
13/676,487 2012년11월14일 미국(US)
61/560,134 2011년11월15일 미국(US)
61/585,589 2012년01월11일 미국(US)
61/623,031 2012년04월11일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접적인 접촉으로부터 분리되어, 상기 애노드 전기 활성 물질이 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 활성 황 종은 상기 수용성 전해질에 용해되지 않는 활성 황 종을 포함하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 전의 상기 수용성 전해질 내 활성 황 농도는 0.5 몰라(molar) 황 초과, 1 몰라 황 초과, 2 몰라 황 초과, 3 몰라 황 초과, 4 몰라 황 초과, 5 몰라 황 초과, 6 몰라 황 초과, 7 몰라 황 초과, 8 몰라 황 초과, 9 몰라 황 초과, 10 몰라 황 초과, 11 몰라 황 초과 및 12 몰라 황 초과인 값으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 전의 상기 수용성 전해질 내 활성 황 농도는 13 몰라 황 초과, 14 몰라 황 초과, 15 몰라 황 초과 및 16 몰라 황 초과인 값으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 전의 상기 수용성 전해질 내 활성 황 농도는 약 17 몰라 황인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 1 몰라 황보다 크고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 활성 화학양론적 비는 Li_2S; $Li_2S_x(x>1)$; $Li_2S_x(1<x\leq5)$; $Li_2S_x(4<x<5)$; $Li_2S_x(3<x<4)$; $Li_2S_x(2<x<3)$; Li_2S_2; Li_2S_3; Li_2S_4; Li_2S_5; 및 $Li_2S_x(x>5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 3 몰라 황보다 크고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(2\leq x\leq5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 5 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(2\leq x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 10 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(2\leq x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 12 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(2\leq x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 15 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(2\leq x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 12 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(4\leq x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 13

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 12 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 $Li_2S_x(4<x\leq 5)$로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 화학식으로 표현되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 12 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 약 Li_2S_5인 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 15

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 15 몰라 황 이상이고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 약 Li_2S_5인 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 16

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전의 i) 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 종의 농도는 1 몰라 황보다 크고, ii) 비활성 리튬 황 염을 제외한, 상기 전해질 내에 용해된 활성 황 대 리튬의 화학양론적 비는 화학식 Li_2S로 표시되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 17

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전에 상기 전해질 내에 용해된 모든 활성 황 종이 완전히(fully) 환원되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 18

제 2 항에 있어서,

상기 완전히 환원된 활성 황 종의 농도는 1 몰라 황보다 큰 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 전지의 최초 작동 직전에 상기 수용성 전해질과 접하는 상기 활성 황 종은 고상(solid phase) 리튬 황화물을 더 포함하는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 고상 리튬 황화물의 활성 황의 몰 수는 상기 전해질 내에 용해된 활성 황의 몰 수보다 적어도 2배, 적어도 3배, 적어도 5배 및 적어도 10배로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 만큼 큰 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 21

제 19 항에 있어서,

상기 활성 고상 리튬 황화물 대비 상기 양극액(catholyte)의 물의 상대적인 중량비는 10 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하 및 1.5 이하 중량비로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 22

제 19 항에 있어서,

상기 전지의 완전 충전 용량은 상기 용해된 활성 황 종 및 고상 리튬 황화물로부터 유래되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 23

제 1 항 또는 제 22 항에 있어서,

전지 제작 후 및 전지 최초 작동 전에, 상기 애노드 전기 활성 물질은 실질적으로 활성 리튬을 포함하지 않는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 최초 작동은 상기 전지를 전기화학적으로 충전하는 것인 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬을 전기화학적으로 삽입할 수 있는 층간 물질, 전해 환원 시 리튬과 전기화학적으로 합금화할 수 있는 합금화 물질, 및 전해 환원 시 리튬 금속간 상(inter-metallic phases)을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬을 전기화학적으로 삽입할 수 있는 층간 물질인 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 층간 카본, 실리콘, 및 층간 카본과 결합된 실리콘의 복합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전기화학 전지.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 리튬 금속, 리튬 금속 합금, 및 활성 리튬을 포함하는 리튬 금속 금속간(intermetallic)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 29

제 1 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 리튬 금속인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 30

제 1 항에 있어서,

최초 전지 작동 전에 상기 애노드는 활성 리튬을 포함하지 않고,

상기 애노드는 리튬 금속을 도금하기에 적합한 표면을 가지는 집전체를 포함하고,

상기 최초 전지 작동은 리튬 금속이 상기 집전체 상에 도금되는 전기화학적 충전인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 집전체 표면은 금속을 포함하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 집전체는 구리인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 33

제 1 항에 있어서,

상기 전해질에서 물이 주된 액체 용매인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 34

제 1 항에 있어서,

상기 전해질에서 물이 유일한 액체 용매인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 35

제 1 항에 있어서,

상기 전해질 내의 전체 액체 부피 대비 물의 부피%는 5% 초과, 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과 및 90% 초과로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 36

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 전해질은 용해된 리튬 이온을 포함하되, 다른 용해된 금속 양이온을 실질적으로 포함하지 않는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 37

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 전해질은 약 pH 7을 가지는 중성, pH 7 미만을 가지는 산성, 및 pH 7 초과를 가지는 염기성으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 38

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 전해질의 pH는 9 내지 14 사이인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 39

제 1 항에 있어서,

상기 전해질은 적어도 하나의 비수용성 용매를 더 포함하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 40

제 39 항에 있어서,

상기 비수용성 용매는 양성자성(protic) 용매인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 양성자성 용매는 유기 용매인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

상기 양성자성 비수용성 용매는 알코올(alcohols), 다이올(diols), 트리올(triols) 및 폴리올(polyols)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 43

제 41 항에 있어서,

상기 양성자성 용매는 메탄올인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 44

제 41 항에 있어서,

상기 양성자성 용매는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 45

제 39 항에 있어서,

상기 양극액 내의 비수용성 용매의 양은 상기 양극액의 녹는점을 -5℃, -10℃, -20℃, -30℃ 및 -40℃로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 값 미만으로 떨어뜨리는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 46

제 1 항에 있어서,

상기 활성 황 종은 고상 활성 황을 포함하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 47

제 46 항에 있어서,

상기 고상 활성 황은 고상 원소 황(elemental sulfur) 및 고상 유기 황 화합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 48

제 1 항에 있어서,

최초 전지 작동 직전에, 상기 캐소드는 원소 황을 포함하지 않는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 49

제 1 항에 있어서,

상기 고체 전자 전달 매체는 다공성 코어 구성 및 평면 코어 구성으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 코어 구성을 포함하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 50

제 49 항에 있어서,

상기 다공성 코어 구성은 다공성 매트릭스 구조인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 51

제 50 항에 있어서,

상기 다공성 매트릭스 구조는 섬유상 매트릭스 구조, 발포 매트릭스 구조 및 메쉬 매트릭스 구조로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 52

제 50 항에 있어서,

상기 다공성 매트릭스 구조는 금속 다공성 매트릭스 구조, 탄소질 다공성 매트릭스 구조, 무기 유리상 다공성 매트릭스 구조, 무기 세라믹 다공성 매트릭스 구조 및 고분자 다공성 매트릭스 구조로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 53

제 49 항에 있어서,

상기 코어 구성은 전자적으로 절연성인 물질로 구성되고, 상기 코어 구성 자체가 절연체인 수용성 리튬 황

전지.

청구항 54

제 49 항에 있어서,

상기 코어 구성은 전자적으로 전도성인 물질로 구성되고, 상기 코어 구성 자체가 전도성인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 55

제 49 항에 있어서,

상기 전자 전달 매체는 상기 코어 구성을 커버하는 외부 표면 층 구성을 더 포함하고,

상기 외부 표면 층은 상기 양극액과 접촉하는 외부 표면을 정의하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 56

제 55 항에 있어서,

상기 양극액과 접촉하는 외부 표면의 적어도 일부는, 100 mV보다 큰, 수소 방출을 위한 높은 과전위을 가지는 물질에 의해 정의되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 57

제 55 항에 있어서,

상기 높은 과전위 물질은 금속, 금속 합금 및 금속 황화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 58

제 57 항에 있어서,

상기 높은 과전위 물질은 코발트, 구리, 망간, 아연, 납, 카드뮴, 텔루륨(tellurium), 인듐, 갈륨, 니켈 및 아연으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 59

제 57 항에 있어서,

상기 높은 과전위 물질은 코발트 황화물, 구리 황화물, 망간 황화물, 아연 황화물, 납 황화물, 카드뮴 황화물, 인듐 황화물, 텔루륨 황화물, 갈륨 황화물, 니켈 황화물 및 아연 황화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 금속 황화물인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 60

제 1 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금인 수용성 리튬 황 전지.

청구항 61

제 1 항에 있어서,

상기 애노드 구조는, 제1 및 제2 표면을 가지는, 실질적으로 불침투성 리튬 이온 전도성 보호막 구성을 포함하고,

상기 제1 표면은 상기 수용성 양극액과 직접 접촉하고, 상기 막 구성은 상기 전지 내에서 상기 전기 활성 물질을 상기 수용성 전해질과 접촉하는 것으로부터 보호하기 위하여 구성되는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 62

제 61 항에 있어서,

상기 막 구성의 제2 표면은 상기 애노드 전기 활성 물질과 직접 접촉하는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 63

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 전해질은 실질적으로 산소 분자를 포함하지 않고, 1000 ppm, 500 ppm, 100 ppm, 50 ppm 및 10 ppm으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 값보다 적은 산소 분자 농도를 가지는 수용성 리튬 황 전지.

청구항 64

전기 활성 물질을 포함하는 리튬 애노드 구조를 제공하는 단계;

전지 방전 동안, 활성 황 종을 전해 환원시키기 위한 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드를 제공하는 단계;

물을 포함하는 수용성 전해질을 제공하는 단계;

상기 수용성 전해질이 캐소드와 접촉하되, 상기 애노드의 전기 활성 물질과 접촉하지 않도록, 상기 전해질, 상기 애노드 구조 및 상기 캐소드를 전지 내로 구성하는 단계를 포함하되,

상기 캐소드 및 상기 전해질 중 적어도 하나 또는 모두는 활성 황 종을 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 제조 방법.

청구항 65

제 64 항에 있어서,

상기 활성 황 종은 완전히 환원되는 방법.

청구항 66

제 64 항에 있어서,

상기 전해질은 용해된 리튬 황화물을 포함하는 방법.

청구항 67

제 64 항에 있어서,

상기 전해질은 Li_2S의 활성 화학양론적 비를 가지는 방법.

청구항 68

제 66 항에 있어서,

상기 전지는 상기 전해질과 접촉하는 고상 리튬 황화물을 더 포함하는 방법.

청구항 69

제 64 항에 있어서,

상기 캐소드는 원소 황(elemental sulfur)을 포함하지 않는 방법.

청구항 70

제 64 항에 있어서,

상기 전지를 충전하는 단계를 더 포함하고,

상기 충전하는 단계는 최초 전기화학적 작동이고,

충전 반응은 상기 애노드 전기 활성 물질의 전해 환원 리튬 치환 반응, 및 상기 전자 전달 매체의 표면에서 용해된 활성 황 종의 전해 산화를 포함하는 방법.

청구항 71

제 70 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 최초 충전 단계의 개시 이전에 전기 활성 리튬을 포함하지 않는 방법.

청구항 72

제 71 항에 있어서,

제작 직후 전지 내에 활성 황 종 및 리튬 이온의 양은, 상기 최초 충전 단계 동안, 충분한 암페어-시 용량을 제공하기 위하여 전지를 완전히 충전시키기에 충분한 방법.

청구항 73

제 64 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬 이온을 삽입할 수 있는 물질, 전해 환원 시 리튬과 합금화할 수 있는 물질, 및 전해 환원 시 리튬 금속간 상(inter-metallic phase)을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 74

제 64 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬 이온을 삽입할 수 있는 층간 물질인 방법.

청구항 75

제 74 항에 있어서,

상기 층간 물질은 카본, 실리콘, 및 실리콘 카본 복합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 76

제 64 항에 있어서,

애노드 전기 활성 물질은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금인 방법.

청구항 77

제 64 항에 있어서,

상기 수용성 전해질을 제조하는 방법은,

물을 제공하는 단계;

상기 물에서 산소를 제거하는 단계;

하나 이상의 황 전구체 물질을 첨가하는 단계; 및

상기 전구체 물질을 상호간 및/또는 상기 물과 반응시켜 용해된 전기 활성 황 종을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 78

제 77 항에 있어서,

제1 전구체 물질은 리튬 황화물이고, 제2 전구체 물질은 원소 황인 방법.

청구항 79

제 77 항에 있어서,

유일한 황 전구체 물질은 리튬 황화물인 방법.

청구항 80

제 64 항에 있어서,

상기 전자 전달 매체를 제조하는 방법은,

다공성 매트릭스 물질을 포함하는 코어 구성을 제공하는 단계; 및

상기 코어 구성을 커버하는 외부 표면 층을 적용하는 단계를 포함하고,

상기 표면 층 구성 물질은 상기 양극액 내에 존재하는 전기 활성 황 종의 전기화학적 산화 환원을 가능하게 하고, 적어도 100 mV인 수소 방출을 위한 과전위를 가지는 방법.

청구항 81

제 80 항에 있어서,

상기 외부 표면 층을 적용하는 방법은 무전해 도금, 물리 기상 증착 및 전기 도금으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 82

제 80 항에 있어서,

상기 전자 전달 매체를 제조하는 방법은 상기 외부 표면 층을 황화시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 83

제 82 항에 있어서,

상기 전해질은 용해된 활성 황 종을 포함하고, 상기 황화 단계는 전해질과의 접촉을 통하여 상기 전지 내에서 인-시추(in-situ)로 수행되는 방법.

청구항 84

제 82 항에 있어서,

상기 황화 단계는 상기 전지의 외부의 황 함유 환경에서 익스-시추(ex-situ)로 수행되는 방법.

청구항 85

제 84 항에 있어서,

상기 익스-시추 황화 단계는,

i) 상기 전자 전달 매체를 제공하는 단계;

ii) 상기 전자 전달 매체를 상기 전지 외부의 황 함유 환경에 두는 단계;

iii) 상기 전자 전달 매체를 상기 황 함유 환경에서 황화가 일어나기에 충분한 시간 동안 유지하는 단계; 및

iv) 상기 전자 전달 매체를, 상기 전지 내에 최종적으로 구성하기 위하여, 상기 황 함유 환경으로부터 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 86

리튬 황 전지 및 외부 저수 시스템을 포함하고,

상기 리튬 황 전지는,

전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질;

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되어 있고,

상기 외부 저수 시스템은,

상기 전지 내의 수용성 전해질과 흐름 왕래하는 수용성 양극액을 포함하는 저장 탱크를 포함하고,

상기 저장 탱크의 상기 수용성 양극액은, 고체 원소 황의 확산, 용해된 원소 황, 용해된 리튬 다황화물 종, 용해된 리튬 황화물, 및 고체 리튬 황화물의 확산 중 하나 이상을 포함하는 리튬 황 플로우 전지 시스템.

청구항 87

제 86 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 층간 물질, 삽입 물질, 합금 물질 및 금속간 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 리튬 황 플로우 전지 시스템.

청구항 88

제 87 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 층간 카본인 리튬 황 플로우 전지 시스템.

청구항 89

i) 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

활성 황 종의 전기화학적 환원을 가능하게 하고, 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되고, 특히 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전지를 제공하는 단계; 및

ii) 임계 전압에 접근하는 전압, 임계 전압과 동일한 전압, 임계 전압 아래의 전압으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 전지 전압으로 상기 전지를 방전하는 것을 포함하는 상기 전지를 전기화학적으로 사이클링시키는 단계를 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 작동 방법.

청구항 90

i) 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

활성 황 종의 전기화학적 환원을 가능하게 하고, 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되고, 특히 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전지를 제공하는 단계; 및

ii) 리튬 대비 2.3 V 아래의 전지 전압으로 상기 전지를 방전하는 것을 포함하는 상기 전지를 전기화학적으로 사이클링시키는 단계를 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 작동 방법.

청구항 91

i) 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

활성 황 종의 전기화학적 환원을 가능하게 하고, 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되고, 특히 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전지를 제공하는 단계; 및

ii) 2.2 V 아래의 전지 전압으로 상기 전지를 방전하는 것을 포함하는 상기 전지를 전기화학적으로 사이클링시키는 단계를 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 작동 방법.

청구항 92

i) 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

활성 황 종의 전기화학적 환원을 가능하게 하고, 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되고, 특히 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전지를 제공하는 단계; 및

ii) 2.1 V 아래의 전지 전압으로 상기 전지를 방전하는 것을 포함하는 상기 전지를 전기화학적으로 사이클링시키는 단계를 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 작동 방법.

청구항 93

i) 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조;

활성 황 종의 전기화학적 환원을 가능하게 하고, 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드;

상기 전자 전달 매체와 접촉하는 수용성 전해질; 및

상기 수용성 전해질과 접촉하는 활성 황 종을 포함하고,

상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접 접촉으로부터 격리되고, 특히 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질의 물 또는 상기 활성 황 종과 접촉하지 않는 수용성 리튬 황 전지를 제공하는 단계; 및

ii) 2.0 V 아래의 전지 전압으로 상기 전지를 방전하는 것을 포함하는 상기 전지를 전기화학적으로 사이클링시키는 단계를 포함하는 수용성 리튬 황 전지의 작동 방법.

청구항 94

제 89 항 내지 제 93 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 활성 리튬을 포함하지 않고,

상기 전지의 최초 전기화학적 충전을 수행하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 95

제 94 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬 이온을 삽입할 수 있는 물질, 전해 환원 시 리튬과 합금화할 수 있는 물질, 및 전해 환원 시 리튬 금속간 상(inter-metallic phase)을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 그룹

으로부터 선택되는 방법.

청구항 96

제 95 항에 있어서,

상기 애노드 전기 활성 물질은 전해 환원 시 리튬 이온을 삽입할 수 있는 층간 물질인 방법.

청구항 97

제 96 항에 있어서,

상기 층간 물질은 카본, 실리콘, 및 실리콘 카본 복합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 98

제 94 항에 있어서,

애노드 전기 활성 물질은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 일반적으로 전기화학 에너지 저장 및 전력 공급 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 플로우 전지 및 그 시스템을 포함하는 수용성 리튬-황 전지 셀, 및 상기 셀을 제조하고 작동하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 황 전지는 1675 $mAhg^{-1}$ 및 약 2300 Wh/kg의 이론 용량을 가진다. 황의 낮은 비용 및 예외적으로 높은 비용량은 그것을 전기 차량 및 그리드 저장 용품을 포함하는 대규모의 에너지 스토리지의 매력적인 전지 캐소드 물질로 만들어 준다. 그러나, 다양한 전지 회사들 및 전세계 과학 기관들에서 20년 이상의 연구 개발 이후에도, 황 전극이 가지는 핵심 기술적 문제가 리튬-황 전지의 의미있는 상용화를 불가능하게 해왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 리튬-황 전지의 의미있는 상용화를 가능하게 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 출원은 2011년 11월 15일 출원되고 발명의 명칭이 수용성 리튬-황 전지인 미국 가특허 출원 61/560,134 및 2012년 1월 11일 출원되고 발명의 명칭이 수용성 리튬-황 전지 셀인 미국 가특허 출원 61/585,589에 대한 우선권을 주장하는, 2012년 4월 5일에 출원되고 발명의 명칭이 수용성 전해질 리튬 황 전지인 미국 특허 출원 13/440,847의 부분 계속 출원인, 2012년 5월 18일 출원되고 발명의 명칭이 수용성 전해질 리튬 황 전지인 미국 특허 출원 13/475,324의 부분 계속 출원인, 2012년 11월 14일 출원되고 발명의 명칭이 수용성 전해질 리튬 황 전지인 미국 특허 출원 13/676,487에 대하여 우선권을 주장한다. 본 출원은 또한, 2012년 4월 11일에 출원되고 발명의 명칭이 수용성 전해질 리튬 황 전지인 미국 가특허 출원 61/623, 031로부터 우선권을 주장한다. 이들 출원 각각은 그 전체로 참조로써, 모든 목적을 위하여 여기에 포함된다.

[0005] 하나의 측면에서, 본 발명은 전기 활성 물질을 포함하는 애노드 구조, 고체 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드, 상기 전자 전달 매체와 접하는 수용성 전해질, 및 상기 수용성 전해질과 접하는 활성 황 종을 포함하고, 상기 애노드 전기 활성 물질은 상기 수용성 전해질과 직접적인 접촉으로부터 분리되는 수용성 리튬 황 전지를 제공한다. 특히, 애노드 전기 활성 물질이 상기 수용성 전해질과 접촉하는 것으로부터 분리되는 동안, 애노드 구조 내에서 수용성 전해질과 리튬 이온 커뮤니케이션을 하도록 구성된다. 또한, 상기 수용성 전해질이 상기 애노드 전기 활성 물질과 접촉하지 않지만 양극과 직접적으로 접촉하기 때문에, "수용성 양극액(또는 양극액)"이라는 표현이 "수용성 전해질"이라는 표현과 교대해서 사용된다.

[0006] 다양한 실시예에서, 수용성 전해질은 충방전 동안 캐소드에서 전기화학 산화 환원을 수행하는 용해된 활성 황

종을 포함한다는 점에서 전기 활성이다. 제한 없이, 용해된 산화 환원 활성 황 종은 황화물(sulfide) 음이온(S^{2-}), 수황화물(hydrosulfide) 음이온(HS^-), 및 S_x^{2-}(x>1, 예를 들어, S_2^{2-}, S_3^{2-}, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}) 및 이에 연관된 라디칼 음이온 $S_x^{\cdot -}$ 및 수다황화 음이온(HSx^-, x>1), 및 이들의 조합을 포함하는 다황화(polysulfide) 음이온을 포함할 수 있다.

[0007] 본 발명에 따르면, 양극액 내의 물 양은 중요하다. 다양한 실시예에서, 상기 양극액의 전체 액체 용매 부피 대비 물의 부피%는 5% 초과, 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과 및 90% 초과이다. 어떤 실시예에서, 물은 상기 양극액에서 유일한 액체 용매이다. 즉, 물이 상기 양극액의 용매 부피의 100%를 구성한다. 다양한 실시예에서, 물은 양극액에서 주된 액체 용매이다. 용어로 주된 액체 용매의 사용에 의하여, 양극액의 물의 부피%가 다른 어떤 액체 용매의 부피%보다 큰 것을 의미한다.

[0008] 물은 독특한 특성들을 가진다. 여기에서 설명되는 수용성 황 양극액 용액에 있어서, 물의 존재는 리튬 황화물(Li_2S)을 포함하는 활성 황 종에의 높은 용해성, 높은 황 농도에서도 매우 높은 이온 전도성, 및 빠른 용해 속도를 포함하는 다수의 이익을 제공한다. 높은 용해도, 높은 전도도 및 빠른 용해 속도의 조합은 강렬한 리튬 황 전지 능력을 제공한다.

[0009] 따라서, 다양한 실시예에서, 전지는 내부에 이미 용해된 고농도의 활성 황 종을 포함하는 수용성 양극액으로 제조된다. 다시 말해서, 전지는 최초 작동(즉, 최초 방전 및/또는 최초 충전) 이전에도 전자 전달 매체 인근에 용해된 활성 황 종의 유의미한 양을 포함하고, 이로 인하여, 용액상 산화 환원의 빠른 동전기학(electrokinetics)은 특히, 그러나 배타적이지 않은, 시작될 때 즉시 높은 전류 누출을 요구하는 분야에 유리하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 다양한 실시예에서, 전지의 최초 작동 전에, 수용성 전해질에서 용해된 활성 황 종의 활성 황 농도는 0.5 몰라 황 초과, 1 몰라 황 초과, 2 몰라 황 초과, 3 몰라 황 초과, 4 몰라 황 초과, 5 몰라 황 초과, 6 몰라 황 초과, 7 몰라 황 초과, 8 몰라 황 초과, 9 몰라 황 초과, 10 몰라 황 초과, 11 몰라 황 초과, 또는 12 몰라 황 초과이다. 본 명세서 및 청구항에서, "몰라 황(molar sulfur)"의 용어의 사용에 의하여, 전해질의 리터당 황의 몰(mole) 수를 의미한다. 또한, "전지의 최초 작동 직전(just prior to initially operating the cell)" 또는 "최초 전지 작동 전에(prior to initial cell operation)"의 용어 사용에 의하여, 본 명세서 및 청구항에서 사용자에 의한 첫 번째(즉, 최초) 전기화학 작동 활성화를 의미하고, 특히, 사용자에 의해 최초로 발생이 야기되는 전지 방전 또는 전지 충전의 어느 하나에 관한 것이다. 다시 말해서, 예를 들어, 스토리지에서의, 부수적인 자기 방전은 본 명세서 및 청구항에서 최초 전지 작동의 자격이 없다.

[0010] 또한, 양극액 용액에 존재하는 다양한 활성 황 종의 정밀한 화학적 구조를 확인하는 것은 어려울 수 있으므로, 양극액 내의 활성 종의 구성(즉, 활성 양극액 구성)은 본 명세서 및 청구항에서, 때때로 전해질에 용해된 활성 황 대 활성 리튬의 비이고, 일반식 Li_2S_x로 표현되는 "활성 리튬 황 화학양론적 비(active lithium sulfur stoichiometric ratio)" 또는 더 간단하게 "활성 화학양론적 비(active stoichiometric ratio)"의 용어로 표현된다. 더 나아가, 여기에서 사용되는 "활성 화학양론적 비"는, 예를들어 비활성 LiCl 염 또는 $LiSO_3CF_3$와 같은 염을 포함하는 비활성 황의 경우에 리튬 이온 전도도를 향상시키기 위한 것을 포함하는, 어떤 목적을 위하여 전해질에 첨가될 수 있는 어떠한 비활성 리튬 염 및/또는 비활성 황 염을 제외한다.

[0011] 따라서, 다양한 실시예에서, 최초 전지 작동 전, 특히 직전의 양극액에서 활성 리튬 황 화학양론적 비는 Li_2S; Li_2S_x(x>1); Li_2S_x(1<x≤5); Li_2S_x(4<x<5); Li_2S_x(3<x<4); Li_2S_x(2<x<3); Li_2S_2; Li_2S_3; Li_2S_4; Li_2S_5; 또는 Li_2S_x(x>5)이고, 용해된 활성 황 종의 농도는 일반적으로 상당하고, 예를 들어 1 몰라 황 초과이다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 특히 전기 활성 애노드 물질로 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용하는 전지를 위하여, 최초 전지 작동 직전의 활성 화학양론적 비는 2≤x≤5의 범위를 가지는 Li_2S_x이고, 활성 황 농도는 10 내지 17 몰라 황 사이이다. 예를 들어, 양극액 조성은 약 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지고, 10 몰라 황 초과(예를 들어, 11, 12, 13, 14, 15, 16 또는 17 몰라 황)의 농도를 가진다. 특히 완전히 또는 거의 방전된 상태(예를 들어, 활성 리튬이 없는 애노드 전기 활성 물질을 포함하는)에서 제조되는 전지에 유용한 다른 특정 실시예에서, 최초 전지 작동 직전의 상기 양극액의 활성 화학양론적 비는 Li_2S이고, 활성 황 농도는 보통 1 몰라 황 초과이며, 바람직하게는 2 몰라 황 초과, 더 바람직하게는 3 몰라 황 초과(예를 들어, 3 몰라, 4 몰라, 또는 5 몰라 황)이다.

[0012] 수용성 양극액의 다른 이점은 고농도의 완전히 또는 부분적으로 환원된 활성 황 종(예를 들어, Li_2S)가 충전 동

안 빠르게 용해될 수 있는 매체 역할을 할 수 있다는 것이다. 이러한 방편에 의하면, 방전 시 전지 반응 생성물(예를 들어, Li_2S)이 쉽게 용해되어 충전 시에 더욱 쉽게 산화되므로, 본 발명의 실시예에 따른 고용량 전지는 반복적으로 깊이 방전될 수 있다. 따라서, 다양한 실시예에서, 방전의 마지막에 황 암페어-시간 용량의 상당한 부분이 고상 리튬 황화물의 형태로 존재하도록 전지가 제조되고 작동된다.

[0013] 또한, 물에서의 Li_2S의 높은 용해도와 빠른 용해 속도의 조합은 수용성 리튬 황 전지의 현실적인 제조 방법도 가능하게 한다. 상기 수용성 리튬 황 전지는 완전히 방전된 상태에서 조립되고, 리튬 금속의 그것과 상이하면서, 가역적으로 리튬의 삽입(예를 들어, 합금화) 및 탈리(예를 들어, 탈합금화)가 가능한 카본 층간 물질, 금속, 반금속, 금속간(intermetallics) 및 이들의 합금(예를 들어, 실리콘), 및 카본 실리콘 복합체와 같은 이들의 조합과 같은, 대체 애노드 전기 활성 물질을 이용한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 하나의 방법은 i) 완전 방전된 상태(즉, 전혀 삽입되지 않은)에서 활성 리튬이 없는 애노드(예를 들어, 카본 층간 애노드)를 제공하는 것; ii) 물 및 용해된 리튬 황화물을 포함하는 수용성 황 양극액을 제공하는 것; iii) 용해된 리튬 황화물의 전기화학적 산화를 위한 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드를 제공하는 것; iv) 상기 애노드, 양극액 및 캐소드를 전지 셀 내에 구성하는 것; 및 iv) 전지 셀을 충전하는 것을 포함한다. 따라서, 다양한 실시예에서, 본원의 전지는 용해된 리튬 황화물 및 수용성 전해질과 접촉하는 상당한 양의 고상 리튬 황화물을 모두 포함한다. 예를 들어, 다양한 실시예에서, 고상 리튬 황화물로서 활성 황의 몰라 양(molar quantity)은 전해질에 용해된 활성 황의 그것보다 적어도 2배, 또는 적어도 3배, 또는 적어도 5배, 또는 적어도 10배 만큼 더 크다. 또한, 동일 또는 별도의 실시예에서, 최초 전지 작동 직전의 전지의 완전 충전 용량은, 고상 리튬 황화물의 암페어-시와 결합되는, 양극액에 용해된 활성 황 종의 암페어-시 용량으로부터 유래된다. 더 나아가, 동일 또는 별도의 실시예에서, 전지 제조 시 및 최초 전지 작동 직전에, 애노드 전기 활성 물질은 실질적으로 활성 리튬이 없고, 최초 전지 작동은 전지를 충전하는 것이다. 예를 들어, 애노드 전기 활성 물질은, 리튬 이온의 존재 하에서 전해 환원 시, 리튬을 전기화학적으로 삽입할 수 있는 층간 물질, 또는 리튬 이온의 존재 하에서 전해 환원 시, 리튬과 전기화학적으로 합금화할 수 있는 합금화 물질, 또는 리튬 이온의 존재 하에서 전해 환원 시, 리튬 금속간 상을 형성할 수 있는 물질일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 상기 애노드 전기 활성 물질은 층간 카본, 실리콘 또는 상기 실리콘과 카본의 복합체이다.

[0014] 높은 펄스 전력 및 크기가 중요한 성능인 용도에서, 혜택은 물에서 다황화물 종의 높은 용해도와 결합하여, 용액상 산화 환원 반응의 손쉬운 동전기학의 이점을 취함으로써 얻어질 수 있다. 예를 들어, 다양한 실시예에서, 완전 충전 상태에서 전지의 암페어-시 용량이 양극액에 용해된 활성 황 종으로 오로지 존재하도록 제조되고 작동된다. 특히, 전지는 고상 활성 황이 없는(예를 들어, 원소 황이 없는) 완전 충전된 상태로 제조될 수 있다.

[0015] 양극액 용매로 물의 사용은 명백하게 상당한 혜택을 제공하지만, 리튬 황 전지에서 유의미한 도전 또한 제공한다. 특히, 물의 사용은 그것의 전기 활성 리튬 물질(예를 들어, 리튬 금속)과의 반응성에 의해 제한된다. 따라서, 본 발명은 전기 활성 리튬이 수용성 황 양극액을 접촉하는 것으로부터 격리된 리튬 애노드 구조를 이용한다. 다양한 실시예에서, 외부 환경으로부터 실질적으로 불투수성의 리튬 이온 전도성 보호막 구성에 의해 보호된 리튬 전기 활성 물질을 포함하는 보호된 리튬 전극이 사용된다. 따라서, 본 발명에 따르면, 수용성 양극액은 전자 전달 매체와 직접적으로 접촉하지만 애노드의 전기 활성 물질(예를 들어, 리튬 금속 또는 카본 층간 물질)과 접촉하지 않도록 전지 내에 배치된다.

[0016] 리튬 황 전지에서 물의 사용에 대한 다른 문제는 양극액에 용해된 리튬 황화물(Li_2S)의 가수분해, 및 그 결과로 초래된 황화 수소(H_2S)의 발생이다. 본 발명의 일부 실시예에 따르면, 리튬 황 전지는 전지의 온전함 및 안전성을 유지하기 위하여 그러한 가스 발생의 압력을 억누르고 견디도록 구성되는 하우징을 포함할 수 있다. 다른 실시예에 따르면, 전해질(양극액)의 pH는 Li_2S 가수분해를 감소시키거나 막기 위하여 조절될 수 있다. 이는 특히, 예를 들어, 7 초과 또는 약 9 내지 12 및 14까지인 염기성 pH에서 얻을 수 있다. 하지만, 발명은 염기성 전해질로 한정되는 것은 아니며, pH가 산성 염 및 버퍼제를 사용하여 pH 7 미만의 수치 또는 약 pH 7(즉, 중성 양극액)로 조절될 수 있는 것이 여기에서 고려된다.

[0017] 본 발명에 따른 적합한 전해질/양극액 조성과 관련하여, 구성 및 방법이 수용성 전해질과 예를 들어, 카본 또는 금속 메쉬, 발포 또는 다른 고표면적 영역, 일반적인 다공성 구조와 같은 전기 전도성 매트릭스인 캐소드 전자 전달 매체 사이 접촉을 향상시키기 위하여 제공된다. 상기 개선된 접촉은 전지의 이용 및 출력 특성을 향상시킨다. 이와 관련한 전해질/양극액 구성은 상기 양극액을 전도성 매트릭스에 적시기 위하여 계면활성제를 포함할 수 있다. 또한 또는 그렇지 않으면, 상기 매트릭스가 젖음성을 향상시키기 위하여 전해질과 접촉하기 전에, 예

를 들어, 습윤제(wetting agent)에 담근 후, 상기 습윤제를 다황화물의 수용성 양극액 용액으로 대체하는, 표면 처리될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 양극액은 캐소드 활물질로 용해된 유기황을 포함할 수도 있다. 상기 유기황 화합물 또는 화합물들은 상기 캐소드 전자 전달 매트릭스에 스스로 적실 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 면은 물과 활성 황(예를 들어, 용해된 다황화물) 산화 환원 반응 전위의 전압 안정성 윈도우에 관한 수용성 리튬 황 전지에 존재하는 문제에 관한 것이다. 수용성 리튬 황 전지가, 전해질 내의 물로부터 수소 및 산소의 발생 없이, 작동될 수 있는 산화 환원 반응 전위 윈도우를 확장시키기 위하여, 본 발명의 실시예에 따른 전지 셀은 캐소드에서 수소(H_2) 및/또는 산소(O_2)를 위한 높은 과전위를 가지는 물질을, 특히 캐소드의 전자 전달 매체로 또는 그 부분으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 캐소드 매트릭스는, 납(Pb)과 같이, H_2를 위한 높은 과전위를 가지는 금속으로부터 제조될 수 있다. 또는 H_2(및/또는 O_2)를 위한 높은 과전위를 가진 금속은 기저를 이루는 매트릭스 구조(여기에서, "코어" 또는 "코어 구성"으로 인용되는) 상에 외부 층으로 코팅될 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 기저를 이루는 매트릭스 구조는, 코팅의 중단이 기저 도전체의 표면에서 수소(또는 산소) 가스의 발생을 수반하지 않도록, 전기적 절연체(예를 들어, 유리 또는 폴리머)일 수 있다. H_2 및/또는 O_2를 위한 높은 과전위를 가지는 캐소드 전자 전달 매체를 제공함으로써, 본 발명에 따른 전지 셀은, 물의 전위 윈도우의 그것을 넘어선, 확장된 작동 전위 범위를 가진다.

[0019] 본 발명의 다른 면은, 황 산화 환원 반응을 전기적으로 촉진할 뿐만 아니라 금속 황화물(예를 들어, 납 황화물, 카드뮴 황화물, 코발트 황화물 및 니켈 황황물)과 같은 H_2를 위한 높은 과전위를 가지고, 이렇게 하여, 상기에서 설명한 바와 같이, 촉매 작용 및 H_2를 위한 높은 과전위를 모두 제공할 수 있는 캐소드 전자 전달 매체(예를 들어, 매트릭스)의 외부 표면을 정의하는 구성에 관한 것이다. 상기 코팅은, 상기 매트릭스의 전자 전달 기능을 방해하지 않기 위해서, 효과적인 전자 터널링을 허용해야 한다. 상기 코팅은 카본과 같은 일반적인 전도성 매트릭스 물질, 또는 상기에서 설명한 것과 같이, H_2를 위한 높은 과전위를 가지는 매트릭스 물질에 적용될 수 있다.

[0020] 또 다른 면에서, 본 발명은 특정 혜택을 위한 하나 이상의 비수용성 용매의 결합을 포함하는 양극액 조성을 가지는 전지 실시예에 관한 것이다. 여기에서 수용성 리튬 황 전지 셀의 능력을 향상시키기 위하여 사용하기에 적합한 비수용성 용매는 비양성자성(aprotic) 및 양성자성(protic) 유기 용매 및 이온성 액체를 포함한다.

[0021] 특정 실시예에서, 수용성 양극액은 물과 비수용성인 양성자성 용매, 특히 상당한 양의 Li_2S를 용해시킬 수 있는 양성자성 유기 용매(예를 들어, 메탄올)을 포함한다. 비수용성 양성자성 용매의 첨가는 물의 어는점 아래 온도에서 작동될 수 있고, 리튬 황화물을 위한 높은 용해도를 여전히 필요로 하는 전지에서 특히 유용하다. 따라서, 다양한 실시예에서, 양극액은 원하는 수치, 예를 들어, -5℃, -10℃, -20℃, -30℃ 또는 -40℃ 미만의 어는점(즉, 녹는점)을 얻기에 충분한 비수용성 양성자성 용매(예를 들어, 에틸렌 글리콜)의 양으로 제조된다.

[0022] 본 발명이 전기 활성 양극액(즉, 용해된 활성 황 종을 포함하는 양극액) 및/또는 캐소드에 가득찬 전기 활성 완전히 환원된 고상 리튬 황화물을 포함하는 실시예들에 관하여 일반적으로 설명되는 동안, 본 발명은 그것으로 한정되지 않고, 완전히 산화된 고상 전기 활성 황(예를 들어, 원소 황) 또는 제조 과정에서 전지 내에 포함되는 활성 유기황 화합물을 포함하는 실시예는 그 자체 또는 전기 활성 황 양극액과의 결합으로 활성 황의 독점적 소스로 고려된다. 양극 구성을 포함하는 앞서 언급한 황에도 불구하고, 다양한 실시예에서, 전지는 원소 황 없이 제조되고, 따라서, 캐소드는 최초 전지 작동 직전에 원소 황이 없다.

[0023] 본 발명은 또한, 수용성 리튬 황 전지 셀의 제조 방법에 관한 것이다. 하나의 예에서, 상기 방법은 양극액의 탈산소화(de-oxygenating), 및 양극액 용액에서 자유 산소(O_2)를 줄이거나 제거하기 위하여 산소 분자 없는 불활성 또는 환원성 환경(예를 들어, 질소 환경)에서 전지를 형성하고 실링하는 것을 포함한다. 이로 인하여, 수용성 양극액에서의 황 종의 비가역적 산화(불용성 티오황산염(thiosulfate)을 야기하는 산화) 및 그 결과로 생긴 활성 물질의 손실은 감소되거나 배제된다.

[0024] 다른 예에서, 본 발명은 수용성 리튬 황 전지 셀을, 그렇지 않으면 물의 엄청난 분해에 의해 금지될 수 있는, 전위까지 작동시키는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 본 발명에 따라 설명된 것과 같은 수용성 리튬 황 전지를 제공하고, 활성 황의 전기화학적 환원을 가능하게 하고 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 표면을 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함하는 단계를 포함한다. 그 후, 물 분해를 위한 열역학적 포텐셜에 대응되는 전압에 근접하거나, 동등하거나, 또는 초과하는 전지 전압으로 전지를 방전시키는 것을 포함하는, 전기화학적으로 전지를 가동시키는 단계를 포함한다. 다양한 실시예에서, 본 발명의 전지는 방전 동안 전지 전압이 2.3V, 2.2V,

2.1V, 및 2.0V 미만의 값에 도달하는 것이 허용되도록 작동된다. 더 바람직하게는 1.8V 미만, 1.7V 미만, 및 1.5V 미만일 수 있다. 다양한 실시예에서, 본 발명의 전지는 활성 리튬이 없는 애노드(예를 들어, 애노드 전기 활성 물질이 카본, 실리콘 또는 카본 실리콘 복합체와 같은 층간 또는 합금화 물질인)로 형체를 갖춘다.

[0025] 다양한 실시예에서, 본 발명의 전지는 밀봉된 포장 내에 스스로 자족적으로 밀봉되어 있다. 전지 용량 전부는 전지 제조 과정에서 포장 내에 위치하는 전기 활성 황 및 전기 활성 리튬으로부터 유래된다. 이러한 완전 밀봉된 전지는 1차 또는 2차 타입일 수 있다.

[0026] 다른 실시예에서, 본 발명의 전지는 전지 플로우 셀 시스템으로 구성된다. 수용성 황 양극액은, 다양한 실시예에서, 리튬 애노드와 캐소드 전자 전달 매체 사이 전극간 영역을 통해, 셀 내부로 흐르거나 순환하기 위하여 야기된다. 일부 실시예에서, 수용성 양극액 및 전기 활성 리튬 모두는 유동성이고, 작동하는 동안 전지를 통해 흐르기 위하여 야기된다.

[0027] 본 발명에 따른 수용성 리튬 황 전지 셀은 단순히 비수용성 전해질 용매를 수용성 전해질 용매 시스템으로 치환한 것에 의해 기존 비수용성 Li-S 전지 셀과 다른 것은 아니다. 전해질에 물을 사용하는 것은 단순히 구경꾼인 용매 시스템이 아니라, 실제로, 캐소드에서 새로운 종을 형성 및 용해하기 위하여 반응하는, 전기 화학 반응에 참여하는 용매 시스템을 야기한다. 따라서, 본 발명은 기존 Li-S 전지 셀과 완전히 다른 화학을 가지는(그들의 전압 프로필에서 극적인 차이에 의해 입증된 바와 같은) 완전히 새로운 수준의 전지 셀을 제시하고, 그것과 관련된 조성, 엔지니어링, 작동 및 제조 문제를 제시한다.

[0028] 본 발명의 이러한 실시예 및 다른 실시예들은 하기에서 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 전지 셀의 개략적인 단면도이다.

도 2A 및 도 2B는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 전자 전달 매체를 보여준다.

도 3은 본 발명에 따른 양극액에서 물과 활성 황 종을 위한 푸르오베 다이아그램(Pourbaix diagram)의 정성적인 보기이다.

도 4는 물과 비수용성 용매에서의 Li2S의 용해도를 비교하는 사진이다.

도 5A 내지 도 5D는 본 발명에 따른 보호막 구성의 다양한 대체 구성을 설명한다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 전지 플로우 셀 시스템의 개략적인 단면도이다.

도 7은 본 발명의 대체 실시예에 따른 전지 플로우 셀 시스템의 개략적인 단면도이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 수용성 리튬 황 전지와 활성 황이 없는 전지의 순환 전압 전류 곡선(cyclic voltammogram)을 비교한 도표이다.

도 9는 두 개의 다른 캐소드 물질을 사용하는 수용성 리튬 황 전지를 위한 전위 윈도우(potential window)를 비교하는 순환 전압 전류 곡선 도표이다.

도 10은 본 발명에 따른 다른 수용성 리튬 황 전지 실시예들을 비교한 순환 전압 전류 곡선이다.

도 11은 본 발명에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필 및 용량 대 사이클 회수 프로필이다.

도 12는 본 발명에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 용량 프로필이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필 및 용량 대 사이클 회수 프로필이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필 및 용량 대 사이클 회수 프로필이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필 및 용량 대 사이클 회수 프로필이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 수용성 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 리튬 황 전지를 위한 전압 대 시간 사이클링 프로필 및 용량 대 사이클 회수 프로필이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이제 본 발명의 구체적인 실시예들을 상세하게 설명한다. 구체적인 실시예의 예는 수반하는 도면들에 도시되어 있다. 발명이 이들 구체적인 실시예들과 함께 설명되지만, 그러한 구체적인 실시예로 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는 것으로 이해될 것이다. 반대로, 본 발명의 사상 및 범위 내에 포함될 수 있는 바와 같이, 대안, 변경 및 등가물을 커하버도록 의도된다. 이하의 설명에서, 많은 구체적인 실시예들이 본 발명의 철저한 이해를 제공하기 위하여 제시된다. 본 발명은 이들 특정 세부 사항의 일부 또는 전부 없이도 실시될 수 있다. 다른 예들에서, 본 발명을 불필요하게 불명료하게 하지 않도록, 잘 알려진 처리 동작은 상세히 기술되지 않았다.

[0031] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 리튬 황 전지는 도 1에 개시된다. 셀(100)은 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드(110), 보호된 리튬 애노드(120), 상기 전자 전달 매체와 접하고, 다양한 실시예에서 상기 보호된 리튬 애노드의 외부 표면과 접하는 수용성 전해질, 및 수용성 전해질과 접하는 활성 황 종(예를 들어, 용해된 및/또는 고상(예를 들어, 고상 Li_2S)으로 존재하는, 리튬 다황화물, 리튬 황화물, 리튬 수황화물)을 포함한다.

[0032] 보호된 리튬 애노드(120)은 리튬 전기 활성 물질층(122) 및 리튬 활성층(122)의 표면 상에 실질적으로 불투과성 리튬 이온 전도성 보호막 구성(126)을 포함한다. 막 구성은 실질적으로 불투수성이고, 리튬 전기 활성층과 접하기에 화학적으로 호환가능한 제1 표면 및 캐소드에 대치하는, 물과 접하기에 화학적으로 호환가능하고, 특히 전지에 적용된 양극액과 접하기에 화학적으로 호환가능한 제2 표면을 포함한다. 일부 실시예에서, 전지는 상기 캐소드와 보호된 애노드 사이에 끼인 다공성 분리막 물질층(130)을 더 포함한다. 다른 실시예에서, 전지는 분리막이 없고, 막 구성 제2 표면이 직접 일반적으로 빈 공간을 양극액이 채우는 다공성인 캐소드를 접촉한다.

[0033] 캐소드(110)는 양극액과 접하기에 화학적으로 호환가능하고, 전지 방전 동안 용해된 활성 황 종이 전해 환원되고 충전 시 전해 산화되는 '외부 표면'을 가지는 고체 전자 전달 매체를 포함한다. 도 2A 및 도 2B를 참조하면, 다양한 실시예에서, 전자 전달 매체(200A, 200B)는 다공성 3차원 구조(200A) 또는 평면(200B)일 수 있고, 실질적으로 조밀하거나 다공(예를 들어, 평면 메쉬)성일 수 있다. 조밀하거나 다공성이건 간에, 매체는 전지를 통해 전류를 지지하기 위하여 충분히 전기적으로 전도성이어야 하고, 그것의 외부 표면은 전자 전달 전류를 지지할 수 있어야 한다. 다공성일 때, 고체 전자 전달 매체는 직물 또는 비직물 섬유 네트워크와 같은 다공성 매트릭스의 형태(예를 들어, 금속 또는 카본 파이버 천 또는 종이), 또는 단일체 다공성 고체(예를 들어, 금속 또는 카본 발포체)를 취할 수 있다. 평면일 때, 매체는 단순히 스스로 지지하기 충분한 두께와 전도성의 금속 또는 탄소질의 시트 또는 호일 또는 개방 메쉬일 수 있다. 또는 평면 매체는 일반적으로 얇고, 전기적으로 전도성이며, 외부 표면을 정의하는 제1층, 및 기판 지지체 역할을 하는 제2층을 가지고, 선택적으로 전기적으로 전도될 때 집전을 제공하는 복합체일 수 있다.

[0034] 전자 전달 매체는 다공성이거나 조밀한 외부 표면을 가지지만, 양극액과 접촉하여 전자 전달을 가능하게 하는, 특히 활성 황 종의 전기 화학적 산화 환원 반응을 가능하게 하는, 물질에 의하여 적어도 부분적으로 정의된다. 계속해서 도 2A 및 도 2B를 참조하면, 다양한 실시예에서, 전자 전달 매체(200A, 200B)는 양극액과 접촉하는 외부 표면을 제공하는 외부 층 구성(220A, 220B)을 가지는 코어 구성(즉, 매트릭스 구조의 기저를 이루는)(210A, 210B)으로 구성된 다공성 매트릭스이다. 코어 구성은 일반적으로 기판 지지체를 제공하고, 전도 시, 집전을 가능하게 할 수 있다. 반면에, 상기 외부층의 주된 기능은 전기 화학적 성능, 특히 전기 전달(예를 들어, 황 산화 환원을 가능하게 하는 것, 물 분해를 진압하는 것, 또는 둘다)에 관한 것에 이점을 제공하는 것이다. 외부 층은 다공성이거나 조밀할 수 있다. 다양한 실시예에서, 조밀한 외부 층은 또한 바람직하게 근접하고, 따라서 실질적으로 코어 표면을 전체로서 덮는다. 다른 실시예에서, 다공성 외부 층은, 특히 코어의 표면 구성이 양극액과 호환가능할 때, 적합하고, 이하에서 더 상세히 설명하는 바와 같이, 수소 방출을 촉진시키지 않는다. 또한, 다공성이거나 조밀할 때, 외부 층은 황 산화 환원 반응을 전기적으로 촉진 및/또는 전기적 혜택을 위한 유효한 표면을 증가시키는 높은 표면 영역 입자들을 포함할 수 있다.

[0035] 일부 실시예에서, 외부 층이 주로 지지하고, 바람직하게 전기 화학적 황 산화 환원 반응을 향상시키는 동안, 전기적으로 전도성인 코어는 집전을 지지한다. 적절한 전기적 전도성 코어 물질은 금속, 바람직하게는 경금속(예를 들어, 알루미늄)을 포함한다. 다른 실시예에서, 코어는 전기적으로 절연이고, 외부 층이 전자 전달을 제공하고 일부 또는 전부의 집전 성능을 제공할 수 있도록 충분히 전도성이다. 절연성 코어는, 양극액과 접촉에 있어 필연적으로 화학적으로 호환가능하지는 않지만, 충분한 기계적 온전성의 어떠한 적절한 절연성 물질로 구성될

수 있다. 적절한 절연성 코어 물질은 유리 및 폴리머를 포함하지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다. 특정 실시예에서, 외부 층은 조밀하고 결함으로부터 상당히 자유롭다. 상기 결함은 전해질의 물을 코어 물질과 접촉하도록 누출시키고, 잠재적으로 코어의 강도 또는 기계적 온전성을 감소시킬 것이다. 이것이 발생하는 것을 방지하기 위하여, 실시예에서, 코어 물질은 또한 양극액과 접하는 것에 있어 화학적으로 호환가능하고, 더 바람직하게는, 물과 접촉할 때, 부풀거나 기계적 강도를 감소시키지 않고, 특히 활성 전해질에 노출되면 기계적으로 저하되거나 형태가 변하지 않는 물질이다. 다양한 실시예에서, 절연성 또는 전도성 코어와 집전을 지지 및/또는 계면 호환성 및/또는 접착을 제공 또는 향상시키는 외부 층 사이에 추가 층이 포함될 수 있다. 예를 들어, 기저를 이루는 매트릭스 구조의 절연성 코어는 집전을 제공하기 위한 중간층 역할을 하는 제1 금속 코팅(예를 들어, 알루미늄) 및 상기 알루미늄을 덮고, 전체 또는 부분적으로, 황 산화 환원 반응을 가능하게 하는 목적을 위한 외부 표면을 정의하는 제2 코팅을 포함한다.

[0036] 전자 전달 매체는 전기 화학적 산화 환원 반응을 가능하게 하기 위하여 매체 물질(예를 들어, 카본)에만 의존하고 촉매를 사용하지 않을 수 있다. 또는, 일부 실시예에서, 전자 전달 매체는 그것의 표면에 미립자 촉매 또는 코팅으로 기저 카본 또는 금속 매트릭스 상에 형성될 수 있는 촉매와 같은 촉매를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 외부 층은, 활성 황의 전해 환원 및 전해 산화 중 적어도 하나 또는 모두를 전기적으로 촉진시키는, 전기적 전도성인 입자(예를 들어, 나노-카본, 카본블랙 및 기능화된 카본을 포함하는 높은 표면 영역 카본)들로 구성되는, 다공성의 높은 표면 영역 필름이다. 다른 실시예에서, 하기에서 더 자세히 설명하는 바와 같이, 외부 층은 조밀하고, 바람직하게는 얇고, 양극액의 전자 전도, 황 산화 환원의 촉진, 및 전압 안정성 윈도우의 확장 중 하나 이상을 제공하는 목적을 위한, 금속, 금속 합금, 또는 금속 화합물(예를 들어, 금속 황화물)의 얇고 조밀한 필름과 같은, 전기 전도성 층일 수 있다.

[0037] 양극액의 전압 윈도우와 관련하여, 방전 동안 전지 전압이 물 환원의 열역학적 포텐셜에 대응하는 "임계 전압(critical voltage)" 아래로 떨어질 때, 전지 전기화학이 물 분해 및 특히, H2 방출의 잠재력(potentiality)에 의해 복잡해지면서, 중요한 이슈가 발생할 수 있다. 상기 이슈는, 황 전해 환원/산화 반응에 전압을 맡기지 않고 황 산화 환원을 분명히 보여주는 푸르오베 다이아그램과 비교되는 물의 푸르오베 다이아그램을 보여주는 도 3을 참조하여 그림을 통해 설명된다. 도면에서 볼 수 있는 바와 같이, 임계 전압은 pH에 의해 변한다. 예를 들어, pH 12에서는 리튬에 비해 임계 전압이 약 2.3 V이고, pH 값의 증가에 따라, pH 14에서 약 2.2 V에 이르도록, 감소한다. 도시된 바와 같이, 비록 완전히 정성적일지라도, 물의 전압 안정성 윈도우 아래(즉, 임계 전압 아래)의 전지 전압에서, 중요한 활성 황 암페어-시 용량이 존재한다. 하지만, 그러한 용량을 활용하는 것의 실현 가능성은 물 분해에 의해 복잡해진다.

[0038] 이와 관련하여, 본 발명은 전지를 물 환원을 위한 열역학적 포텐셜 위의 전압으로 방전되도록 하는 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드 구조를 제공한다. 이로 인하여, 임계 전압 아래의 전지 전압에서 존재하는 추가적인 암페어-시 용량을 효과적으로 활용하고, 바람직하게는, 어떤 H2의 방출 없이 그렇게 한다. 따라서, 다양한 실시예에서, 본 발명의 전지는, 상기에서 설명한 바와 같이, 임계 전압에 접근하는 방전 차단 전압을 포함하며 작동된다(즉, 전지 전압이 차단 전압 값에 이르면, 방전은 중단된다). 또한, 일부 실시예에서, 수소 방출은, 방전 차단 전압 값이 임계 전압 값이 되도록 하는 전자 전달 매체에 의해 충분히 억제된다. 또한, 특정 실시에에서, 방전 차단 전압은 임계 전압보다 높은 값(예를 들어, 임계 전압은 약 2.4 V, 2.3 V, 2.3 V 또는 약 2.1 V일 수 있고, 규정된 차단 전압은 상기 값 아래이다. 예를 들어, 전지의 차단 전압은 약 2.3 V, 2.2 V, 2.1 V 및 2.0 V이다)이다. 따라서, 다양한 실시예에서, 전자 전달 매체의 외부 표면은 적어도 이중 기능성을 제공한다. 제1 기능은 활성 황 종의 전기화학적 환원/산화를 가능하게 하는 것이고, 제2 기능은 수소 방출을 억제하는 것이다. 예를 들어, 상기 외부층은 황 산화 환원 반응을 가능하게 하지만 H2 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 물질에 의하여 전체 또는 부분적으로 정의될 수 있다. 이에 의해, 전지는 수소의 방출 없이 임계 전압 아래의 전압까지 효과적으로 방전될 수 있다. 더 바람직하게, 상기 외부층은 물 환원의 열역학적 포텐셜을 초과하여 적어도 50 mV의 과전위를 가진다. 여기에서 개시된 실시예에서, 상기 과전위는 100 mV 초과, 200 mV 초과, 300 mV 초과, 400 mV 초과, 500 mV 초과, 600 mV 초과, 및 어떠한 실시예에서는 700 mV 초과 및 800 mV 초과이다. 예를 들어, 전지 전압과 관련하여, 과전위 전자 전달 매체의 사용은 본 발명의 수용성 리튬 황 전지가 2.4 V 미만, 바람직하게는 2.3 V 미만, 더 바람직하게는 2.2 V 미만, 2.1 V 미만, 보다 더 바람직하게는 2.0 V 미만, 1.9 V 미만, 1.8 V 미만, 1.7 V 미만, 1.6 V 미만 및 1.5 V 미만의 전지 전압까지 방전될 수 있도록 한다.

[0039] 따라서, 다양한 실시예에서, 전자 전달 매체의 외부층의 적어도 일부분 및 어떠한 실시예에서는 전체가 수소 방출을 위한 높은 과전위를 가지는 물질에 의하여 정의된다. 상기 물질의 적절한 종류는 금속, 금속 합금(예를 들어, 아말감(amalgams)), 및 금속 칼코게나이드, 특히 금속 황화물과 같은 금속 복합물을 포함한다. 특히 적합한

금속은 납, 카드뮴, 인듐, 니켈, 갈륨, 텔루륨, 망간 및 아연, 또는 이들의 일부 조합을 포함한다. 특히 적합한 금속 합금은 아말감을 포함한다. 특히 적합한 금속 황화물은 코발트 황화물, 구리 황화물, 니켈 황황물 및 아연 황화물, 또는 이들의 일부 조합을 포함한다. 상기 외부층의 두께는 전지에 추가 무게를 부담지우는 것과 코어 물질, 기계적 강도, 전도성 및 코팅 공정의 조합 중 하나 이상과 같은 다른 고려사항들 사이에서 균형을 이룬다. 예를 들어, 실시예에서, 외부층 두께는 50 미크론에서 1 미크론 미만의 값(예를 들어, 약 0.5 미크론 또는 0.25 미크론)의 범위에 있을 수 있다. 상기 외부층의 구성(예를 들어, 금속 황화물을 포함하는)은 그것의 두께에 따라 점진적으로 또는 별개로 다양하다. 예를 들어, 외부층은 두 단계로 형성될 수 있다. 먼저, 금속 황화물의 금속이 코어 구성 표면에 직접 또는 간접적으로 코팅될 수 있다. 그 후, 금속 황화물의, 실시예에서, 얇고 조밀할 수 있는, 예를 들어, 10 nm 미만, 예를 들어, 약 5 nm, 약 2 nm 또는 약 1 nm 인 박막을 형성하기 위하여 금속층이 황화된다. 상기 박막 필름은 또한, 금속 황화물 필름의 부분이 사라지거나 갈라지기 시작하면, 그 뒤에 기저 금속층 표면이 양극액의 황과 반응하여 황화물 필름을 재생산한다는 점에서, 자기 회복성이다.

[0040] 특정 실시예에서, 다공성 전자 전달 매체는 코어 구성(예를 들어, 유리 또는 폴리머 섬유 매트) 및 금속 황화물 외부층(예를 들어, 코발트 황화물 또는 납 황화물)로 구성된다. 상기 코어 구성은 전기적으로 절연성일 수 있고, 상기 금속 황화물은 상기 코어 상에 황화물의 금속의 층을 먼저 적용(예를 들어, 납으로 코어를 코팅)하고, 그 뒤 황 포함 환경에서 처리를 통하여 금속 코팅된 코어 표면을 황화시킴으로써 형성된다. 따라서, 황화 방법에 따라, 외부층은 금속 황황물(예를 들어, 납 황화물) 또는 금속(예를 들어, 납) 및 금속 황화물(예를 들어, 납 황화물)의 조합으로 전체적으로 구성될 수 있다. 상기 금속층은 전기적 전도성 및 절연성 코어 구조 모두에 적용 가능한, 기술 분야에서 일반적으로 알려져 있는 바와 같이, 증착(evaporation), 용융 침지코팅(dip coating from the melt), 전착(electro-deposition) 및 무전해 도금(electro-less deposition)을 포함하는, 코팅 방법을 사용하여 적용될 수 있다. 그 대신에, 코어 구성은 그 자체가 수소를 위한 높은 과전위를 가지는 물질(예를 들어, 다공성 납 또는 다공성 코발트 매트릭스)로 구성될 수 있다. 그러나, 중금속 코어 물질의 사용은 전체 전지 무게에 지나치게 부담을 줄 수 있어서, 바람직한 실시예에서, 상기 코어 물질은 가벼운 무게 및 낮은 밀도의, 카본(예를 들어, 흑연질 섬유 또는 발포 카본), 알루미늄과 같은 경금속, 또는 실리카 또는 다른 유리와 같은 무기물, 또는 물에 의해 부풀지 않는(예를 들어, 폴리머 코어가 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 이들의 조합으로 구성되는) 폴리머(예를 들어, 폴리머 섬유)와 같은 유기물과 같은, 물질로 구성된다. 중공형 코어 또한, 이례적인 경량 이점을 제공하기 위하여, 고려된다. 카본은, 다공성 섬유 매트릭스 및 발포체를 포함하는 많은 다공성 구성 방식으로 제조될 수 있고, 또한, 전기적으로 전도성이어서 집전을 지지할 수 있어, 예외적으로 얇은 외부층의 사용을 가능하게 할 수 있으므로, 특히 유용한 코어 물질이다. 예를 들어, 5 미크론 미만의 두께, 바람직하게는 1 미크론 미만, 더 바람직하게는 0.5 미크론 미만, 보다 바람직하게는 외부층의 두께는 0.25 미크론 미만이다. 동일 또는 별개의 실시예에서, 특히 코어가 전기적으로 절연성일 때, 금속, 반금속 또는 금속 화합물(예를 들어, 알루미늄 층)과 같은 중간 전기적 전도성 층은 코어와 외부층 사이에, 집전 지지를 제공하기 위하여, 코팅으로 적용될 수 있다. 또는, 외부층 자체가 집전을 지지하기에 적절한 두께일 수 있다. 예를 들어, 중간 금속층은 0.25 미크론과 10 미크론 사이, 더 바람직하게는 0.5 미크론 및 5 미크론 사이, 예를 들어, 약 0.5 미크론, 약 1 미크론, 약 2 미크론, 약 3 미크론, 약 4 미크론, 및 약 5 미크론의 두께를 가지는 알루미늄일 수 있다. 그 후에, 상기 외부층은, 상기 언급한 코팅 기술 중 하나 이상, 또는 기술분야에서 일반적으로 알려져 있는 코팅 기술을 사용하여 중간층의 표면에 적용된다.

[0041] 다양한 실시예에서, 외부층의 구성은 표면 처리, 및 특히 황 산화환원 반응을 지지하고, 바람직하게는 전기적 촉진시키기에 적합한 황화물 조성을 형성하기 위한 황화를 통하여 변경될 수 있다. 황화 단계는 황 기반 양극액을 사용하여 전지 내에서 인-시추(in-situ)로 진행될 수 있다. 인-시추 공정이 간단함의 분명한 이점을 가지기는 하지만, 활성 황 전지 용량에 있어 수반되는 손실을 야기한다. 왜냐하면, 전지 용량을 제공할 수 있는 적어도 일부의 황이 황화 처리에 의해 소비되고, 높은 표면 영역 다공성 매트릭스 구조를 위해 활성 황 용량의 손실은 중요할 수 있기 때문이다. 따라서, 바람직한 실시예에서, 특히 다공성 매트릭스 구조를 황화하기에 유용하지만, 그것으로 한정되지 않아서, 평면 및/또는 조밀한 코어 구조를 황화하는 것을 포함하는, 황화 단계는 전지로부터 떨어진 황 환경 하에서 익스-시추(ex-situ)로 수행된다. 예를 들어, 금속 황화물의 금속으로 구성된 코어 물질, 또는 상기 금속으로 코팅된 코어 구성은 전지에 이용되는 양극액과 유사하거나 사실상 동일한 수용성 리튬 다황화 용액의 바스(bath)에 위치될 수 있고, 적합한, 바람직하게는 실질적으로 조밀하고 구멍이 없는, 금속 황화물 필름을 형성하기에 충분한 시간 동안 상기 바스 내에서 위치하게 한다.

[0042] 도 1을 계속해서 참조하면, 캐소드(110)는 전지 내에서 원소 고체 황 없이 조립될 수 있고, 용해된 활성 황 종의 형태로 양극액을 통하여, 또는 일반적으로 Li_2S 또는 용해된 활성 황(예를 들어, 용해된 Li_2S)의 일부 조합,

및 고상 Li_2S와 같은 고상 활성 황 을 통하여, 황 용량의 전체는 전지 내로 적재된다. 그 대신에, 캐소드는, 결정성 황, 비정질 황, 침전 황, 및 용융으로부터 고형화된 황을 포함하는, 고체 원소 황의 일부 형태를 포함할 수 있다. 원소 황은 황의 다양한 다원자 분자, 특히 사이클로 S_8 고리로 특징지어지는 옥타설퍼 동소체, 및 α-옥타설퍼, β-옥타설퍼, 및 γ-옥타설퍼와 같은 이들의 동소체를 포함한다. 예를 들어, 원소 황(나노 크기의 황 입자를 포함하는 황 미립자의 형태인)은 캐소드의 물질 요소로 전지 내에 합체될 수 있다. 여기에서, 예를 들어, 황은 높은 표면 영역 또는 활성화된 카본 입자들 및 다공성 매트릭스 구조에 코팅되거나 침투되는 슬러리를 제조하기 위한 적절한 액체 담체에서 물질 요소들을 접착하기 위한 적절한 바인더(PTFE, PvDF 및 PEO)와 혼합될 수 있다. 고체 원소 황을 포함하거나 포함하지 않는 슬러리 조성 및 고상 활성 황을 캐소드에 합체시키기 위해 여기에서 사용하기 적합한 코팅 방법은 미국 특허 번호 6,030,720, 6,200,704, 및 6,991,662에 설명된다. 상기 각각의 특허는, 그것들이 설명하는 모든 것을 위하여, 또한, 특히 설명된 슬러리 조성 및 코팅 방법을 위하여, 참조로서 여기에서 완전히 합체된다. 동일한 또는 별개의 실시예에서, 캐소드의 활성 황은, 미국 특허 번호 4,833,048; 4,917,974; 5,162,175; 5,516,598에서 설명된 것들 것 포함하는, 전기 활성 유기황 화합물일 수 있거나, 이를 포함할 수 있다. 상기 각각의 특허는, 특히 유기황 화합물 조성 및 용도와 관련된 개시를 위하여, 참조로서 여기에서 완전히 합체된다.

[0043] 선택 가능한 실시예에서, 전지는, 예를 들어, 원소 황의 형태로, 캐소드에 적재되는 황 용량의 전부를 포함하면서 조립될 수 있다. 다른 실시예에서, 황은 고상 전기 활성 물질로 캐소드에 존재할 뿐만 아니라, 용해된 다황화 종의 형태로 수용성 양극액에 존재한다. 일부 실시예에서, 전지는 고상 Li_2S로 적재되는 캐소드를 사용하여 조립되고, 이로 인하여, 전지는 전체 또는 부분적으로 방전 상태에서 조립될 수 있다. 여기에서, 활성 리튬의 전부 또는 일부는 전지 조립 과정에서 캐소드 내 또는 근처에 저장된다. 이후에, 조립된 전지는, 최초 방전 전에, 예를 들어, 완전 충전 용량으로 충전된다. 본 발명의 이러한 면에 따른 실시예들은 아래, 특히 방전 상태에서 조립된 수용성 리튬 황 전지로 명명된 섹션에서 더 자세하게 설명한다.

[0044] 다양한 실시예에서, 리튬 및 황 용량의 상당한 양이 최초 전지 작동 전 전지 내에 존재하고, 완전히 또는 높이 환원된 고체 리튬 황 물질의 형태; 예를 들어, 고상 Li_2S의 형태이다. 고상 Li_2S는 일반적으로, 전지 충전에 부수적으로 따르는 고상 리튬 황화물을 양극액에 용해되도록, 양극액과 접촉하여 적재된다. 실시예에서, 최초 전지 작동 전에 전지 내에 존재하는 고상 리튬 황화물의 양은 양극액에 이미 용해된 것보다 더 많은 활성 황을 제공하는 양이다. 예를 들어, 이후의 실시예들은, 전지에 미리 설치된 활성 고상 리튬 황화물(예를 들어, Li_2S)의 무게 대비 양극액의 물의 부게는 하기 비율(R)에 대응된다: $R \leq 10$, $R \leq 6$, $R \leq 5$, $R \leq 4$, $R \leq 3$, $R \leq 2$ 및 $R \leq 1.5$. 특정 실시예에서, 전지는 하기 범위에 따른 범위를 가지며 제조된다: $[1.15 \leq R < 1.7]$; $[1.7 \leq R < 2.3]$; $[2.3 \leq R < 2.9]$; $[2.9 \leq R < 3.5]$; $[3.5 \leq R < 4.0]$; $[4.0 \leq R < 5.0]$; $[5.0 \leq R < 7.0]$; 및 $[7.0 \leq R < 10.0]$.

[0045] 수용성 황 양극액

[0046] 본 발명에 따르면, 수용성 양극액은 상당한 양의 물(즉, 단순히 미량이 아닌)을 포함하고, 양극액은 캐소드와 직접적으로 접하도록 전지 내에 배치된다. 어떠한 실시예에서, 물은 황 양극액(즉, 황 캐소드와 접촉하는 전해질)의 주된 액체 용매 역할을 하고, 특정 실시예에서, 물은 유일한 양극액 용매이다.

[0047] 본 발명에 따르면, 상당한 양(미량이 아닌)의 물은 양극액에 포함된다. 다양한 실시예에서, 양극액에서 전체 액체 용매 부피 대비 물의 부피%는 5% 초과, 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과 및 90% 초과이다. 특정 실시예에서, 물은 양극액에서 유일한 액체 용매이고, 특히, 물은 유일한 액체 용매(즉, 물이 양극액의 용매 부피의 100%를 구성)이다. 다양한 실시예에서, 물은 양극액의 주된 용매이다.

[0048] 물은 독특한 특성을 가진다. 수용성 황 양극액 용액에서, 물은 활성 황 종과 많은 혜택을 제공하기 위하여 화학적으로 반응한다. 다양한 실시예에서, 물은 큰 농도의 활성 황 종(예를 들어, 황화물 음이온(S^{2-}), 다황화 음이온(S_x^{2-}, $x>1$), 수황화물 음이온(HS^-), 다수황화물(polyhydrosulfide) 음이온(HS_x^-, $x>1$) 및 이들의 조합을 포함하는)이 용해될 수 있는 매체 역할을 한다. 다양한 실시예에서, 전지 조립 및 밀봉 시 일반적인 양극액 조성인, 최초 전지 작동 직전의 양극액 조성은 상당한 농도의 용해된 활성 황 종을 포함한다. 예를 들어, 양극액에서, 0.5 몰라 황 초과, 1 몰라 황 초과, 2 몰라 황 초과, 3 몰라 황 초과, 4 몰라 황 초과, 5 몰라 황 초과, 6 몰라 황 초과, 7 몰라 황 초과, 8 몰라 황 초과, 9 몰라 황 초과, 10 몰라 황 초과, 11 몰라 황 초과, 12 몰라 황 초

과, 13 몰라 황 초과, 14 몰라 황 초과, 15 몰라 황 초과, 16 몰라 황 초과 또는 17 몰라 황 초과의 활성 황 농도가 사용될 수 있다.

[0049] 또한, 방전 또는 충전 과정 동안 어떤 시간에서의 양극액 용액에 존재하는 다양한 활성 황 종의 정밀한 화학적 구조를 확인하는 것은 어려울 수 있으므로, 양극액 내의 활성 황의 구성은, 본 명세서 및 청구항에서, 때때로, 전해질에 용해된 활성 황 대 활성 리튬의 비이고, 일반식 Li_2S_x로 표현되는 비인 "활성 화학양론적 비"의 용어로 표현된다. 더 나아가, 여기에서 사용되는 "활성 화학양론적 비"는, 예를들어 비활성 LiCl 염 또는 $LiSO_3CF_3$와 같은 염을 포함하는 비활성 황의 경우에 리튬 이온 전도도를 향상시키기 위한 것을 포함하는, 어떤 목적을 위하여 전해질에 첨가될 수 있는 어떠한 비활성 리튬 염 및/또는 비활성 황 염을 제외한다.

[0050] 따라서, 실시예에서, 최초 전지 작동 직전의 양극액은 Li_2S; $Li_2S_x(x>1)$; $Li_2S_x(1<x\leq5)$; $Li_2S_x(4<x<5)$; $Li_2S_x(3<x<4)$; $Li_2S_x(2<x<3)$; Li_2S_2; Li_2S_3; Li_2S_4; Li_2S_5; 또는 $Li_2S_x(x>5)$의 활성 화학양론적 비, 예를 들어, 활성 화학양론적 비는 약 Li_2S, 약 Li_2S_2, 약 Li_2S_3, 약 Li_2S_4, 및 약 Li_2S_5를 가진다.

[0051] 다양한 실시예에서, 본 발명의 리튬 황 전지는 고농도의 용해된 활성 황 종을 포함하는 수용성 양극액을 포함한다. 실시예에서, 양극액의 활성 황 종의 황 농도는 0.5 몰라 황 초과, 1 몰라 황 초과, 2 몰라 황 초과, 3 몰라 황 초과, 4 몰라 황 초과, 5 몰라 황 초과, 6 몰라 황 초과, 7 몰라 황 초과, 8 몰라 황 초과, 9 몰라 황 초과, 10 몰라 황 초과, 11 몰라 황 초과, 12 몰라 황 초과, 13 몰라 황 초과, 14 몰라 황 초과, 15 몰라 황 초과, 16 몰라 황 초과, 17 몰라 황 초과이다.

[0052] 특정 실시예에서, 최초 전지 작동 직전의 양극액의 활성 리튬 황 화학양론적 비는 Li_2S; $Li_2S_x(x>1)$; $Li_2S_x(1<x\leq5)$; $Li_2S_x(4<x<5)$; $Li_2S_x(3<x<4)$; $Li_2S_x(2<x<3)$; Li_2S_2; Li_2S_3; Li_2S_4; Li_2S_5; 또는 $Li_2S_x(x>5)$이고, 용해된 활성 황 종의 농도는 일반적으로 상당하고, 예를 들어, 1 몰라 황 초과이다. 예를 들어, 특정 실시예에서, 특히 전기활성 애노드 물질로 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용하는 전지를 위하여, 최초 전지 작동 직전의 활성 화학양론적 비는 $2\leq x\leq5$의 범위를 가지는 Li_2S_x이고, 활성 황 농도는 10 내지 17 몰라 황 사이이다. 예를 들어, 양극액 조성은 약 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지고, 10 몰라 황 초과(예를 들어, 11, 12, 13, 14, 15, 16 또는 17 몰라 황)의 농도를 가진다. 특히 완전히 또는 거의 방전된 상태(예를 들어, 활성 리튬이 없는 애노드 전기활성 물질을 포함하는)에서 제조되는 전지에 유용한 다른 특정 실시예에서, 최초 전지 작동 직전의 상기 양극액의 활성 화학양론적 비는 Li_2S이고, 활성 황 농도는 보통 1 몰라 황 초과이며, 바람직하게는 2 몰라 황 초과, 더 바람직하게는 3 몰라 황 초과(예를 들어, 3 몰라, 4 몰라, 또는 5 몰라 황)이다.

[0053] 특히 주목할 점은 Li_2S(리튬 황화물)의 물에서의 고용해도와 쉬운 용해성이다. 비수용성 비양자성 용매에서 리튬 황 용해도는 심하게 제한적이고, Li_2S는 일반적으로 비용해성으로 고려된다. 물은 여기서 리튬 황화물(Li_2S)을 위한 탁월한 용매를 제공하는 것으로 보여지고, 이러한 특징은 본 발명의 다양한 실시예에서 양극액의 단위 부피당 높은 암페어-시간(Ah) 용량을 얻고, 결국 높은 전지 에너지 밀도뿐만 아니라 깊은 방전 시 향상된 가역성을 얻기 위하여 사용된다. 상용 비수용성 Li/S 전지에서 사용되는 통상적인 비수용성 용매인 테트라글라인(tetraglyne)보다 물이 적어도 1000배의 Li_2S에 대한 용해도를 가지는 것을 설명하는 도 5에 시각적 비교가 제공된다.

[0054] 따라서, 다양한 실시예에서, 수용성 양극액은 고농도의 Li_2S가 용해되는 매체의 역할을 한다. 따라서, 이에 의하여, 양극액의 단위 부피당 높은 암페어-시 용량을 생산하는 수용성 리튬 황 전지는 실현될 수 있고, 이러한 고용량 전지는, 반응 생성물(예를 들어, Li_2S)이 쉽게 용해되어 충전 시 더 쉽게 산화되므로, 반복해서 깊이 방전될 수 있다. 따라서, 다양한 실시예에서, 방전의 마지막에, 황 암페어-시간 용량의 상당한 부분이 고상 방전 생성물(예를 들어, Li_2S)의 형태로 전지 내에 존재한다. 예를 들어, 실시예에서, 방전의 마지막에, 고상 황(예를 들어, Li_2S)인 황의 몰수 대 양극액에 용해된 황의 몰수의 비는 2 초과, 3 초과, 5 초과 또는 10 초과이다.

[0055] 더 나아가, 물에서의 Li_2S의 높은 용해도와 빠른 용해 속도의 조합은, 완전 방전된 상태로 조립되고, 리튬 금속과 다른 대체적인 리튬 전기 활성 물질, 예를 들어, 카본 층간 물질, 합금(예를 들어, 실리콘과의) 및 카본 실리콘 복합체와 같은 이들의 조합을 활용하는, 수용성 리튬 황 전지의 현실적인 제조 방법도 가능하게 한다. 예를 들어, 본 발명에 따른 하나의 방법은 i) 완전 방전된 상태(즉, 전혀 삽입되지 않은)에서 카본 애노드를 제공

하는 것; ii) 물 및 용해된 리튬 황화물을 포함하는 수용성 다황화물 양극액을 제공하는 것; iii) 용해된 리튬 황화물의 전기화학적 산화를 위한 전자 전달 매체를 포함하는 캐소드를 제공하는 것; iv) 상기 애노드, 양극액 및 캐소드를 전지 셀 내에 구성하는 것; 및 iv) 전지 셀을 충전하는 것을 포함한다.

[0056] Li_2S의 빠른 용해 속도는 반복된 깊은 방전을 가능하게 하는 반면에, 추가적인 혜택이, 물에서 다황화물 종의 높은 용해도와의 조합으로 용액상 산화 환원의 손쉬운 동전기학의 이점을 취함으로써, 얻어질 수 있다. 따라서, 다양한 실시예에서, 완전 충전 상태에서 양극액이 고농도의 용해된 활성 황 종을 포함하도록 전지가 제조되고, 일부 실시예에서, 완전 충전 상태에서 전지 내의 황의 암페어-시간 용량이 양극액에 용해된 종으로만 존재하도록 제조되고 작동된다.

[0057] 이론에 의하여 한정되는 것을 의도하지 않으면, 물에 대한 리튬 황화물의 용해는, 하기 평형에 따라 일어난다고 믿어지는 가수분해를 포함한다.

[0058] $S_2^- + HOH \longleftrightarrow HS^- + OH^-$

[0059] 따라서, 물에 용해된 Li_2S의 고농도 수용성 양극액 용액의 pH는 일반적으로 완전히 높고, 통상 pH 10 초과이며, 더 통상적으로 pH 11 초과 또는 그 이상, 예를 들어, 약 pH 12, 약 pH 13 또는 약 pH 14이다. 그러나, 본 발명은, pH가 통상의 기술자에게 잘 알려진 염기성 염(예를 들어, LiOH), 산성 염(예를 들어, HCl) 및 버퍼제를 포함하는 pH 조절 첨가제를 사용하여 조정될 수 있으므로, 이러한 높은 pH의 수용성 황 양극액을 가지는 전지만으로 한정되지 않는다. 따라서, 다양한 실시예에서, 양극액은 그것을 산성(즉, pH < 7), 염기성(즉, pH >7) 또는 중성(pH 약 7)으로 만들어 주는 pH를 가지면서 만들어질 수 있다.

[0060] 수용성 양극액은 완전 방전 시 일관되고 높은 전도성을 유지하고, 안정성을 향상시키기 위하여 지지 리튬 염을 더 포함할 수 있다. 일반적으로, 지지 염 농도는 0.05 내지 1.5 몰/L 범위(예를 들어, 약 0.25 몰/L)이다. 적절한 지지 염의 예는 다양한 리튬 양이온 염, 예를 들어, 리튬 할로겐화물(예를 들어, LiCl, LiBr), $LiSO_3CF_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 및 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$을 포함한다. 일반적으로, 양극액에 존재하는 농도는 약 0.05 내지 1.5 몰라 리튬, 예를 들어, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1.0 몰라 리튬이다.

[0061] 본 발명에 따른 전기 활성 수용성 양극액은 물 및 그 안에 용해된 활성 황 종을 포함한다. 다양한 실시예에서, 활성 황 종은 양극액 내에서 하나 이상의 전구체 물질이 상호간 및/또는 물과 반응함으로써 형성된다. 하나의 실시예에서, 리튬 황화물의 제1 전구체 및 원소 황의 제2 전구체는 물의 존재 하에서 화학양론적 양으로 반응되어 용액에서 활성 황 종을 생성한다. 바람직하게는, 산화의 불용성 생성물(예를 들어, 티오황산염)의 원하지 않은 형성을 경감시키기 위하여, 기술 분야에서 알려진 어떠한 적절한 방법, 예를 들어, 물의 끓임 및/또는 질소와 같은 산소 자유 가스로 물을 배기하는 것에 의하여 수행될 수 있는 방법으로, 산소가 제거되어야 한다(즉, 물이 실질적으로 산소 분자가 없어야 한다). 배기 단계는 소망하는 산소 수준에 이를 때까지 계속된다. 예를 들어, 양극액에서 산소 분자의 농도는 바람직하게 1000 ppm 미만, 더 바람직하게 500 ppm 미만, 더욱 바람직하게 100 ppm 미만, 50 ppm 미만 또는 10 ppm 미만이다.

[0062] 다양한 실시예에서, 수용성 양극액은 하나 이상의 비수용성 용매를 더 포함한다. 다양한 실시예에서, 양극액에서의 비수용성 용매의 부피%는 부피로 약 1% 내지 90% 정도의 범위를 가진다. 예를 들어, 1%와 10% 사이, 10%와 20% 사이, 20%와 30% 사이, 30%와 40% 사이, 40%와 50% 사이, 50%와 60% 사이, 60%와 70% 사이, 70%와 80% 사이, 80%와 90% 사이이다.

[0063] 성능을 향상시키기 위하여 여기에서 사용하기 적절한 비수용성 용매는 비양자성 및 양자성 유기 용매(고체 및 액체, 일반적으로 액체 또는 고체 폴리에틸렌 옥사이드) 및 이온성 액체를 포함한다. 특히, 일부 실시예에서, 양자성 유기 용매가 사용될 수 있다.

[0064] 적절한 비수용성 비양자성 및 양자성 용매의 예는 에테르(예를 들어, 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-MeTHF), 테트라하이드로퓨란(THF), 4-메틸디옥소란(4-MeDIOX), 테트라하이드로피란(THP) 및 1,3-디옥소란(DIOX)), 글라임(glyme)(예를 들어, 1,2-디메톡시에탄(DME/mono-glyme), 디-글라임, 트리-글라임, 테트라-글라임 및 더 높은 글라임), 카보네이트(예를 들어, 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC)와 같은 사이클릭 카보네이트, 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)와 같은 비환식 카보네이트), 포름산염(예를 들어, 메틸 포름산염) 및 부틸로락톤(GBL)을 포함한다. 다른 적절한 비양자성 용매는 헥사메틸포스포아마이드, 피리딘, N,N-디에틸아세트아마이드(DMAC), N,N-디에틸포름아마이드, 디메틸술폭사이드(DMSO), 테트

라메틸우레아(TMU), N,N-디메틸아세트아마이드, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, N,N,N',N'-테트라에틸설프아마이드, 테트라에틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 및 펜타메틸디에틸렌트리아민과 같은 높은 도너 수를 가지는 것(즉, 도너 용매)을 포함한다. 바람직한 도너 용매는 적어도 15, 더 바람직하게는 약 15와 40 사이, 더욱 바람직하게는 약 18 내지 40의 도너 수를 가진다. 특히 바람직한 도너 용매는 N,N-디에틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸술폭사이드(DMSO), N,N-디메틸아세트아마이드(DMAC), 예를 들어, DMF를 포함한다. 루이스 산(양자성 또는 비양자성 용매일 수 있는)으로 특징지어질 수 있고, 음이온의 용매화를 촉진시키는 적절한 수용 용매(acceptor solvent)는 메탄올과 같은 알코올, 에틸렌 글리콜과 같은 글리콜, 및 폴리에틸렌 글리콜과 같은 폴리글리콜 뿐만 아니라, 니트로메탄, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 이산화황 및 삼불화 붕소, 및 에틸렌 글리콜(EG)를 포함한다. 이외에도, 니트릴(예를 들어, 아세토니트릴(AN), 더 높은 니트릴, 프로피오니트릴, 숙시노니트릴, 부티로니트릴, 벤조니트릴), 아마이드(예를 들어, 포름아마이드, N-메틸포름아마이드, N,N-디메틸포름아마이드(DMF), N,N-디에틸포름아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드(DMAC), N,N-디에틸아세트아마이드, N,N,N',N'-테트라에틸설프아마이드, 테트라메틸우레아(TMU), 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, N-메틸피롤리돈), 아민(예를 들어, 부틸아민, 에틸렌디아민, 트리에틸아민, 피리딘, 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘(TMG), 테트라에틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민), 오르가노설퍼 용매(예를 들어, 디메틸설폭사이드(DMSO), 설폴란(sulfolane), 다른 술폰, 디메틸설파이트, 에틸렌 설파이트), 및 오르가노포스포러스 용매(예를 들어, 트리부틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 헥사메틸포스포아마이드(HMPA))를 포함한다.

[0065] 동일 또는 별개의 실시예에서, 비수용성 용매는 원소 황의 용해 효과를 위하여 수용성 양극액에 첨가될 수 있다. 상기 용매(예를 들어, 톨루엔 또는 카본 디설파이드, 바람직하게는 톨루엔)의 첨가는 원소 황(용해되거나 침전된)으로의 충전을 가능하게 할 수 있다.

[0066] 일반적으로 액체이지만 이것으로 한정되지 않는, 비양성자성 유기 용매와 같은 비수용성 용매의 사용이 고차 다황화물 종의 용해를 가능하게 하기 위하여 유용할 수 있지만, 양성자성 용매 및 이온성 액체 또한 리튬 황의 용해를 더 향상시키거나 더 일반적으로 전지 성능을 향상시키기 위하여 수용성 양극액에 포함될 수 있다.

[0067] 예를 들어, 특정 실시예에서, 수용성 양극액은 물과 비수용성인 양성자성 용매, 특히, 상당한 양의 Li_2S를 용해시킬 수 있는 양성자성 유기 용매를 포함한다. 특히, 적절한 비수용성 양성자성 용매는 알코올, 디올, 트리올 및 폴리올과 같은 유기 용매, 특히 알코올(예를 들어, 메탄올 및 에탄올) 및 디올(예를 들어, 에틸렌 글리콜)이다. 비수용성 양성자성 용매의 첨가는, 물의 어는점 이하의 온도에서 작동될 수 있고, 리튬 황화물을 위한 높은 용해도를 여전히 요구하는 전지에서 특히 유용하다. 따라서, 다양한 실시예에서, 양극액은 소망하는 어는점 온도(즉, 녹는점)을 얻기 위한 양의 비수용성 양성자성 용매로 제조된다. 녹는점이 0 ℃ 미만, -5 ℃ 미만, -10 ℃ 미만, -15 ℃ 미만, -20 ℃ 미만, -30 ℃ 미만, 및 -40 ℃ 미만인 조성을 포함한다. 또한, 비수용성 양성자성 용매는 양극액에서, 10%-20%, 20%-30%, 30%-40%, 40%-50%, 50%-60%, 60%-70%, 70%-80%, 80%-90%(예를 들어, 메탄올, 에탄올 또는 에틸렌 글리콜 또는 이들의 조합의 부피비로)를 포함하는 높은 농도로 존재할 것으로 고려된다.

[0068] 수용성 전해질과 캐소드 전자 전달 매체, 예를 들어, 카본 또는 금속 메쉬, 발포체 또는 일반적으로 다공성인 다른 높은 표면 영역 구조와 같은 전기적 전도성 매트릭스, 사이의 접촉은 전해질 첨가제 및/또는 공용매에 의하여 향상될 수 있다. 상기 향상된 접촉은 전지의 활용 및 출력 특성을 향상시킨다. 이와 관련하여, 전해질/양극액 조성은, 전도성 매트릭스에 양극액을 적시기 위하여, 폴리올 또는 폴리글리콜, 예를 들어 PEG와 같은 계면활성제를 포함할 수 있다. 또한, 또는 대체적으로, 매트릭스는 전해질과 접촉하기 전에 젖음성을 향상시키기 위하여 표면처리될 수 있다. 예를 들어, 메탄올 또는 에틸렌 글리콜과 같은 습윤제에 담근 후, 상기 습윤제를 다황화물의 수용성 양극액 용액으로 대체한다. 이와 관련하여, 더 나아가, 양극액은 캐소드 활물질로 용해된 유기황을 포함할 수 있다. 상기 유기황 화합물 또는 화합물들은 상기 캐소드 전자 전달 매트릭스에 스스로 적실 수 있다.

[0069] 리튬 애노드

[0070] 일반적으로, 고체 전해질 막이 전기 활성 물질의 수용성 양극액과의 접촉에 대한 분리를 제공하는, 상기에서 설명된 보호된 리튬 전극을 사용할 때, 양극액은, 전도성 원자적으로 형성된 채널로의 확산을 통해 막을 오염시키는 것을 포함하는, 전지 기능성을 방해할 수 있는 어떠한 상관없는 이온을 포함하지 않는다. 따라서, 본 발명의 다양한 실시예에서, 수용성 양극액은 리튬을 제외한 알칼리 금속 양이온이 실질적으로 없고, 더 바람직하게는

리튬을 제외한 모든 금속 양이온이 실질적으로 없다. 예를 들어, 양극액은 소듐 및 포타슘 이온이 없고, 이는 전해질 내에 소듐 또는 포타슘 이온이 실질적으로 없는 것을 의미한다.

[0071] 전지는 리튬 애노드를 포함한다. 상기 애노드의 리튬 전기 활성 물질은 일반적으로 층상 형태이고, 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금(예를 들어, 실리콘) 또는 리튬 층간 물질(예를 들어, 리튬화된 카본) 또는 특정 실시예에서, 실리콘 카본 복합체일 수 있다. 하나의 실시예에서, 리튬 금속 호일이 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 전지 분야에서 잘 알려진 리튬 이온 애노드는 전기 활성 리튬 물질층(예를 들어, 구리 집전체 상에 코팅된 카본 삽입 물질)으로 사용된다. 삽입 호스트 화합물 및 리튬 합금 및 리튬 금속을 포함하는 전기 활성 리튬 물질은 리튬 전지 분야에서 잘 알려져 있다. 어떠한 실시예에서, 애노드는 리튬 금속(예를 들어, 호일 또는 소결된 형태인)이고 전지의 정격 방전 용량을 얻게 하는 충분한 두께(즉, 용량)이다. 상기 애노드는, 성형체 또는 소결체(웨이퍼 또는 펠렛과 같은), 쉬트, 필름, 또는 호일을 포함하는 어떠한 적절한 형태 또는 구조를 채용할 수 있고, 상기 애노드는 다공성이거나 조밀할 수 있다. 제한 없이, 리튬 애노드는, 전지의 리드와의 사이에 전자의 흐름을 향상시키기 위하여, 그것에 눌려지거나 아니면 붙어있는 집전체(예를 들어, 구리 호일, 또는 적절한 확장가능한 금속)를 포함할 수 있다. 제한 없이, 전지는 애노드 또는 캐소드가 제한될 수 있다. 애노드가 제한될 때, 완전 방전(정격 용량에 대응하는)은 실질적으로 애노드에서 모든 리튬을 소모할 것이다. 캐소드가 제한될 때, 일부 활성 리튬은 그 이후에 정격 용량을 전달하면서 전지에 남을 것이다.

[0072] 애노드는 애노드 및 인접한 황 캐소드의 환경 모두에 화학적으로 안정한 보호막 구성으로 보호된다. 상기 보호막 구성은 일반적으로 고체 전해질 보호막 및 층간막을 포함한다. 상기 고체 전해질 보호막은 때때로 이온막으로 여기에서 지칭된다. 상기 보호막 구성은 리튬 애노드와 이온의 연속성에 있고, 애노드의 외부 환경에 불투과성 배리어을 제공하는 동안 리튬 이온을 선택적으로 이동시키도록 구성된다. 본 발명에서 사용하기에 적절한 보호막 구성은, 그 전체로, 특히 보호막 구조 및 구성의 설명을 위하여, 참조로서 여기에 합체되는 출원인의 미국 특허 번호 7,645,543; 7,666,233; 8,048,571; 및 7,282,295에 설명된다.

[0073] 도 5A 내지 5D는 본 발명에 사용하기 적절한 대표적인 보호막 구성을 개시한다. 상기 보호막 구성은, 애노드 안으로 및 밖으로 효율적인 리튬 금속 이온 이동을 가능하게 하는 동안, 리튬 애노드를 주변 및/또는 전지의 캐소드부와 이격시키는 배리어를 제공한다. 상기 구성은 몇몇 형태를 채택할 수 있다. 일반적으로, 그것은 실질적으로 불투과성이고, 이온 전도성이며, 외부 주변(예를 들어, 공기 또는 물) 또는 캐소드 환경과 화학적으로 호환가능한 고체 전해질막을 포함한다.

[0074] 도 5A를 참조하면, 상기 보호막 구성은 이온 이동을 제공하고 활성 금속 애노드(501) 및 외부 환경 모두에 화학적으로 안정한 단일 고체 전해질(502)일 수 있다. 그러한 물질의 예는 $Li_{1+x}M_xHf_{2-x}(PO_4)_3$(여기에서 M은 Cr, In, Fe, Ta, Sc, Lu, Al 또는 Y이고, $0 \le x \le 0.5$) 및 $LiHfPO_4$와 같은 리튬 하프늄 포스페이트(예를 들어, 나시콘(NASICON) 유사 구조를 가지는), LISICON(NASICON의 리튬 안정화 유사체), $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 및 $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Na_5MSi_4O_{12}$(M: Nd, Dy, Gd와 같은 희토류) 및 하기에서 설명되는 가넷(garnet) 유사 구조이다. 이들은 $Li_{5+x}A_yG_zM_2O_{12}$(여기에서, A는 1가, 2가 3가 또는 4가 양이온; G는 1가, 2가, 3가 또는 4가 양이온; M은 3가, 4가 또는 5가 양이온이고, $0 \le x \le 3$, $0 \le y \le 3$, $0 \le z \le 3$이며, O는 부분적으로 또는 전체적으로 N^{3-}와 같은 2가 및/또는 3가 음이온으로 대체될 수 있다)를 포함한다. 특정 예는 $Li_6ALa_2B_2O_{12}$(여기에서, B는 Nb 또는 Ta 또는 이들의 일부 조합이고, A는 Ca, Sr, Ba 또는 이들의 조합이다), 특히 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_5La_3M_2O_{12}$(여기에서 M=Nb, Ta 또는 이들의 일부 조합), 예를 들어, $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 또는 $Li_5La_3Nb_2O_{12}$; 또는 $Li_{7+x}A_xG_{3-x}Zr_2O_{12}$(여기에서, A는 이가 양이온, G는 3가 양이온, $0 \le x \le 3$이고 O는 부분적으로 또는 전체적으로 N^{3-}와 같은 2가 및/또는 3가 음이온으로 대체될 수 있다)(예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 또는 $Li_{7+x}Zn_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$와 같은 A가 Zn인 $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ 및 $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Hf_2O_{12}$(예를 들어, 여기에서 A가 Zn이거나, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$) 등)를 포함한다. 이러한 물질들 및 그들의 제조방법은 Weppner 및 Thangaduria의 미국 특허 번호 7,901,658 및 Weppner의 미국 특허 공개번호 2010/0203383에 설명되고, 특히 이러한 물질들의 조성 및 제조와 관련한 개시에 있어, 참조로서 여기에 합체된다. $Li_{5+x}La_3(Zr_x, A_{2-x})O_{12}$(여기에서 A는 Sc, Ti, V, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어진는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나), 예를 들어, $Li_{5+x}La_3(Zr_x, Nb_{2-x})O_{12}$(여기에서 x=0-2이고, Sc, Ti, V, Y, Hf, Ta 및 Nb 등과 같은 Zr 치환 원소를 포함, 예를 들어, $Li_{6.75}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$) 뿐만 아니라, 그 가넷 유사 리튬 이온 도체도, 참조로 여기

에 합체되는 Ohta의 미국 특허 공개번호 2011/0244337에 설명된다.

[0075] 보다 일반적으로, 이온막 구성은 하나는 화학적으로 애노드와 호환 가능하고, 나머지는 화학적으로 외부, 일반적으로 주위 공기나 물, 및/또는 전지 전해질/양극액과 호환 가능한, 다른 화학적 호환성 요구를 가지는 다른 물질들의 적어도 두 개의 요소로 구성되는 합성물이다. "화학적 호환가능성"(또는 "화학적 호환 가능한")의 표현은 언급된 물질이, 하나 이상의 다른 언급된 전지 셀 요소와 접촉하거나, 제조, 핸들링, 저장 또는 외부 환경 조건일 때, 전지 셀 작동에 유해한 생성물을 형성하기 위하여 반응하지 않는 것을 의미한다. 다른 이온 도체의 특성은 높은 전체 이온 전도성 및 애노드에 대한 화학적 안정성, 캐소드 및 전지 제조 시 접하는 주위 조건의 소망하는 특성을 가지는 합성 물질에 합쳐진다. 상기 합성물은, 상기 합성물이 포함되는 전지 셀의 성능을 제조 및/또는 향상을 용이하게 하는 높은 수준의 이온 전도성을 제공하면서, 활성 금속 애노드를 다른 전지 요소 또는 주위 조건과의 유해한 반응으로부터 보호할 수 있다.

[0076] 도 5B를 참조하면, 보호막 구성은, 제1 물질층(512)(또한, 여기에서 "중간층"이라 지칭됨)은 활성 금속 애노드(501)에 안정하고, 제2 물질층(514)은 외부 환경에 안정한, 별개의 층들로 구성된 합성 고체 전해질(510)일 수 있다. 그 대신에, 도 5C를 참조하면, 보호막 구성은, 같은 물질들로 구성되지만, 물질들 사이에 별개의 층보다는 순차적인 변화를 가지는, 합성 고체 전해질(520)일 수 있다.

[0077] 일반적으로, 고상 합성 보호막 구성(도 5B 및 5C를 참조하여 설명된)은 제1 및 제2 물질층을 포함한다. 상기 합성물의 제1 물질층(또는 제1 층 물질)은 이온 전도성이고, 활성 금속 전극 물질과 화학적으로 호환 가능하다. 본 발명의 이러한 면에서 화학적 호환 가능성은, 화학적으로 안정해서, 활성 금속 전극 물질과 접촉 시 실질적으로 화학 반응을 일으키지 않는 물질을 지칭한다. 또한, 공기에 화학적으로 안정하고, 저장 및 핸들링을 가능하게 하도록, 활성 금속 전극 물질에 대해 화학적으로 안정하고 소망하는 이온 전도성을 가지는 생성물(즉, 제1 층 물질)을 인-시추(in-situ)로 생산하기 위하여,활성 금속 전극 물질과 접촉 시 반응하는 물질을 지칭할 수 있다. 이러한 반응성 물질은 때때로 "전구체" 물질로 지칭된다. 상기 합성물의 제2 물질층은 실질적으로 불투과성이고, 이온 전도성이며, 및 상기 제1 물질과 화학적으로 호환 가능하다. 이러한 목적을 얻기 위하여, 또는 전극 안정성 또는 성능을 향상시키기 위하여, 추가적인 층이 가능하다. 다층 보호 구조의 전체 이온 전도성이 적어도 10^{-7}S/cm 및 10^{-3}S/cm만큼 또는 더 높도록, 상기 합성물의 모든 층들이 적어도 10^{-7}S/cm, 일반적으로, 적어도 10^{-6}S/cm, 예를 들어, 적어도 10^{-5}S/cm 내지 10^{-4}S/cm, 10^{-3}S/cm만큼 또는 초과의 높은 이온 전도성을 가진다.

[0078] 네 번째 적절한 보호막 구성이 도 5D에 개시되어 있다. 이 구성은, 중간층이 비수용성 액체, 겔 또는 고체 폴리머 전해질 폴리머상 음극액(anolyte)을 포함하는, 고체 전해질(534)와 활성 금속 애노드(501) 사이의 중간층(532)으로 구성되는 합성물(530)이다. 따라서, 상기 구성은 비수용성 음극액(즉, 애노드 전기 활성 물질과 접촉하는 전해질)을 가지는 활성 금속 이온 전도성 분리막층을 포함한다. 상기 분리막층은 활성 금속과 화학적으로 호환 가능하고 애노드와 접촉한다. 고체 전해질층은 실질적으로 불투과성(핀홀 및 크랙 없는)인, 분리막과 수용성 환경에 화학적으로 호환 가능하고 분리막층에 접촉하는, 이온 전도성층이다. 이 구성(도 5D)의 상기 고체 전해질층은 일반적으로 합성 고상 구성(도 5B 및 5C)을 위하여 제2 물질층의 특성을 공유한다. 따라서, 세 가지 모든 이러한 구성의 상기 고체 전해질층은 이하에서 제2 물질층 또는 제2층으로 지칭될 것이다.

[0079] 매우 다양한 물질들이, 위에서 설명한 원칙과 일치하는, 본 발명에 따른 보호 합성물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, 도 5B 및 5C의 고상 실시예에 있어서, 활성 물질과 접촉하는 제1층(물질 요소)은, 전체로서 또는 부분적으로, 활성 금속 질화물(active metal nitrides), 활성 금속 인화물(active metal phosphides), 활성 금속 할로겐화물(active metal halides), 활성 금속 황화물(active metal sulfides), 활성 금속 인황화물(active metal phosphorous sulfides), 또는 활성 금속 인 산질화계 유리(active metal phosphorus oxynitride-based glass), 뿐만 아니라 리튬 하프늄 인산염 및 단일 막 구성을 참조하여 위에서 설명된 가넷 유사 구조(예를 들어, $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ 및 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$와 같은 $Li_{5+x}A_yG_zM_2O_{12}$, 및 위에서 설명된 다른 것들)로 이루어질 수 있다. 구체적인 예는 Li_3N, Li_3P, LiI, LiBr, LiCl, LiF, Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-LiI 및 LiPON을 포함한다. 활성 금속 전극 물질(예를 들어, 리튬)은 이러한 물질들에 적용될 수 있다. 또는 금속 질화물(metal nitrides), 금속 인화물, 금속 할로겐화물, 적린(red phosphorus), 요오드, 질소, 또는 인 함유 유기물 및 폴리머 등과 같은 전구체가 리튬과 접촉함으로써 인-시추 반응 생상물로서 형성될 수 있다. 특히 적합한 전구체 물질은 구리 질화물(예를 들어, Cu_3N)이다. 상기 제1층의 인-시추 형성은 상기 전구체의 리튬화된 유사체로의 불완전한 컨버젼이 원인일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 불완전 컨버젼에 의해 형성된 이러한 합성 반응 생성물은 본 발명에 따른 보호 합성물을 위한 제1 층 물질의 요구를 만족시키고, 따라서 본 발명의 범주에 포함된다.

[0080] 음극액 중간층 합성 보호 구성 실시예(도 5D)를 위하여, 보호막 구성은, 애노드의 활성 금속과 화학적으로 호환 가능하고, 애노드와 접촉하는, 활성 금속 이온 전도성 분리막층을 포함한다. 상기 분리막층은 비수용성 음극액을 포함한다. 실질적으로 비투과성, 이온 전도성 층("제2"층)이 상기 분리막층과 접촉하고, 상기 분리막층 및 상기 애노드의 외부와 화학적으로 호환 가능하다. 상기 분리막층은 유기 음극액으로 함침된 반투과성 막으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 반투과성 막은 예를 들어 셀가드(Celgard) 사로부터 구할 수 있는 미공성 폴리머일 수 있다. 상기 유기 음극액은 액상 또는 겔상일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극액은 유기 카보네이트, 에테르, 락톤, 술폰 등, 및 이들의 조합, 예를 들어, EC, PC, DMC, EMC, 1,2-DME 또는 더 높은 글라임, THF, 2MeTHF, 술포란(sulfolane) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 용매를 포함할 수 있다. 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane)가, 필수적이지는 않지만, 특히 상기 구조가 포함된 전지의 안전성을 향상시키기 위하여 사용될 때, 음극액 용매로서 사용될 수 있다. 상기 음극액이 겔상일 때, 폴리비닐리돈 플루오라이드(PVdF) 화합물, 헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체(PVdf-HFP), 폴리아크릴로니트릴 화합물, 가교 폴리에테르 화합물, 폴리알킬렌 옥사이드 화합물, 폴리에틸렌 옥사이드 화합물, 및 조합 등의 겔화제가 용매를 겔화시키기 위하여 첨가될 수 있다. 적합한 음극액은 물론, 활성 금속 염, 예를 들어, 리튬의 경우, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$ 또는 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$를 포함할 것이다. 적합한 분리막층의 하나의 예는 프로필렌 카보네이트에 용해되고 셀가드 사의 미공성 폴리머 막에 함침된 1M $LiPF_6$이다.

[0081] 상기 보호 합성물의 제2층(물질 요소)은 불투과성이고, 이온 전도성이며, 제1 물질 또는 전구체와 화학적으로 호환 가능한 물질로 구성될 수 있고, 인계 유리(phosphorus-based glass), 산화물계 유리(oxide-based glass), 인-산질화물계 유리(phosphorus-oxynitride-based glass), 황계 유리(sulfur-based glass), 산화물/황계 유리(oxide/sulfide based glass), 셀렌화물계 유리(selenide based glass), 갈륨계 유리(gallium based glass), 게르마늄계 유리(germanium-based glass), 나시글래스(Nasiglass)와 같은, 유리 같은(glassy) 또는 비정질 금속 이온 도체; 리튬 베타-알루미나(lithium beta-alumina), 소듐 베타-알루미나(sodium beta-alumina), 리튬 초이온성 도체(LISICON) 등과 같은 세라믹 활성 금속 이온 도체; 또는 유리-세라믹 활성 금속 이온 도체를 포함한다. 구체적인 예는 LiPON, $Li_3PO_4.Li_2S.SiS_2$, $Li_2S.GeS_2.Ga_2S_3$, $Li_2O.11Al_2O_3$, $Na_2O.11Al_2O_3$, $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1\leq x\leq 0.9$) 및 결정학적으로 연관된 구조, $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1\leq x\leq 0.9$), $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, Li-실리케이트(Li-Silicates), $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Li_5MSi_4O_{12}$ (M: Nd, Gd, Dy와 같은 희토류), $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$ 및 $Li_4NbP_3O_{12}$, 및 이들의 조합, 선택적으로 소결 또는 용융을 포함한다. 적합한 세라믹 이온 활성 금속 이온 도체는, 예를 들어, 모든 목적을 위하여 전체로서 여기에 참조로써 합체되는 Adachi의 미국 특허 번호 4,985,317에서 설명된다.

[0082] 상기 보호 합성물의 제2 층을 위한 특히 적합한 유리-세라믹 물질은 하기 조성을 가지는 리튬 이온 전도성 유리-세라믹이다.

표 1

[0083]

조성	Mol%
P_2O_5	26-55%
SiO_2	0-15%
GeO_2 + TiO_2 그 안에서, GeO_2 그 안에서, TiO_2	25-50% 0-50% 0-50%
ZrO_2	0-10%
M_2O_3	0-10%
Al_2O_3	0-15%
Ga_2O_3	0-15%
Li_2O	3-25%

[0084] 또한, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_Y)_{2-x}(PO_4)_3$ (여기에서, $x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$이고, M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 원소) 및/또는 $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ (여기에서, $0<x \leq 0.4$, $0<y \leq 0.6$이고, Q는 Al 또는 Ga)로 구성되는 지배적인 결정상을 포함한다. 상기 유리-세라믹은 원료 물질을 용융물로 용융시키고, 상기 용융물을 유리에 캐스팅하고, 상기 유리를 열처리 함으로써 얻어진다. 이러한 물질들은 일본의 OHARA 사로부터 구할 수 있고, 또한, 참조로서 본 발명에 합체되는 미국 특허 번호 5,702,995, 6,030,909, 6,315,881 및 6,485,622에 설명된다.

[0085] 상기 보호 합성물의 제2 층을 위한 다른 특히 적합한 물질은 가넷(garnet) 유사 구조를 가지는 리튬 이온 전도성 산화물이다. 이들은 단일 막 구성과 관련하여 상기에서 설명한 것들을 포함하고, $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$; $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M=Nb, Ta), $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ (여기에서, A는 Zn일 수 있음)를 포함한다. 이러한 물질들 및 그것의 제조방법은 그 전체로 참조로써 본 발명에 합체되는 미국 특허 출원 공개 번호 2007/0148533(출원 번호: 10/591,714)에 설명되고, 적절한 가넷 유사 구조는 또한, 그것이 포함하는 전체를 위하여, 특히 가넷 유사 구조의 기재를 위하여 참조로써 본 발명에 합체되는 국제 특허 출원 공개 번호 WO/2009/003695에 설명된다.

[0086] 상기 합성물은 내재적으로 높은 이온 전도성을 가진다. 일반적으로, 상기 합성물의 이온 전도성은 적어도 10^{-7} S/cm, 일반적으로 적어도 약 10^{-6} 내지 10^{-5} S/cm이고, 10^{-4} 내지 10^{-3} S/cm만큼 높거나 더 높을 수 있다. 제1 전구체 물질층의 두께는 제2 물질층과 인접하는 물질들 또는 층들, 특히 애노드의 활성 금속과 접촉을 방지하기에 충분해야 한다. 예를 들어, 상기 고상 막의 제1 물질층은 약 0.1 내지 5 미크론; 0.2 내지 1 미크론; 또는 약 0.25 미크론의 두께를 가질 수 있다. 제4 실시예의 음극액 중간층을 위한 적절한 두께는 5 미크론 내지 50 미크론 범위이고, 예를 들어, 셀가드의 일반적인 두께는 25 미크론이다.

[0087] 제2 물질층의 두께는 바람직하게 약 0.1 내지 1000 미크론이거나, 제2 물질층의 이온 전도성이 약 10^{-7} S/cm일 때 약 0.25 내지 1 미크론, 또는 제2 물질층의 이온 전도성이 약 10^{-4}, 약 10^{-3} S/cm일 때, 약 10 내지 1000 미크론, 바람직하게 1 내지 500 미크론 사이, 더 바람직하게는 10 내지 100 미크론 사이, 예를 들어 약 20 미크론이다.

[0088] 상기 및 다른 곳에서 설명된 보호된 애노드를 실링하기에 특히 적합한, 연식 및 경식을 포함하는 실링재 및 그 제조 방법은 Visco의 미국 특허 공개 번호 2007/0037058 및 미국 특허 공개 번호 2007/0051620에 완전히 설명되고, 그 전체, 및 특히 전지 실링재 및 실링 기술의 개시를 위하여 참조로써 본 발명에 합체된다.

[0089] 선택적 분리막

[0090] 도 1을 참조하면, 선택적 분리막 요소(130)이 막 구성과 황 캐소드 사이에 삽입될 수 있다. 여기에서 사용하기에 적절한 다양한 분리막 물질은 전지 분야에서 알려져 있다. 이러한 분리막은 다공성 무기 매트(mat), 미공성 폴리머 쉬트(sheet), 및 겔(gel)을 포함한다. 특정 실시예에서, 상기 분리막은 폴리머에 침지된 물을 포함하는 수화겔(hydrogel)이다. 일부 실시예에서, 상기 폴리머 자체는 활성 황 종의 용해를 위한, PEO 및 폴리알코올(예를 들어, 폴리비닐 알코올)과 같은 고체 용매 역할을 할 수 있다.

[0091] 다양한 실시예에서, 본 전지 셀은 캐소드 용량의 전부가 제조 시에 용해된 다황화물 종(예를 들어, $x>1$인 Li_2S_x의 활성 화학양론적 비, 예를 들어, 약 Li_2S_2, 약 Li_2S_3, 약 Li_2S_4, 및 약 Li_2S_5)으로 전지 내로 적재되도록 제조된다. 어떠한 실시예에서, 고상 황은 전지 용량을 더욱 향상시키기 위하여 첨가된다. 즉, 캐소드 활성 종은 용해된 다황화물 종과 고체 원소 황의 조합으로부터 유래된다. 일부 실시예에서, 캐소드 활성 황의 전부는 고체 원소 황으로 캐소드 내로 적재된다. 여기에서 설명하는 다른 실시예에서, 양극액이 물에 용해된 Li_2S로 이루어진 완전 환원 상태이지만, 일부 실시예에서는 고상 Li_2S가 캐소드 내에 분산될 수 있거나 캐소드나 분리막의 구멍에 고체 입자로 존재할 수 있다.

[0092] 본 발명의 다양한 실시예에 따르면, 상당한 양의 캐소드 암페어-시간 용량은 활성 수용성 황 양극양극액으로부터 유래된다. 상기 양은 일반적으로 10% 초과, 예를 들어 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 90% 초과 및 어떠한 실시예에서는 100%이다.

[0093] 방전 상태에서 조립되는 수용성 리튬 황 전지

[0094] 용해의 빠른 속도 및 물에 대한 리튬 황화물의 높은 용해도는, 조립하는 동안 전지 내에 합체될 때 활성 리튬이 완전히 없거나 거의 없고, 전지가 전기화학적 충전을 통하여 최초 작동될 때까지 그 상태를 유지하는, 대체 애노드(예를 들어, 리튬 금속이 아닌 애노드)를 이용하는 실현 가능한 리튬 황 전지를 감안한다. 이러한 면에 의하여, 방전된 상태에서 조립되고, 특출한 가역성의 애노드를 포함하는 수용성 리튬 황 전지가, 긴 사이클 수명, 낮은 비용, 및/또는 제조를 위한 향상된 공기 안정성의 전지 셀을 제공하기 위하여, 여기에서 가능하게 된다. 이러한 실시예에 따르면, 도 1을 계속해서 참조하면, 다양한 실시예에서, 본 전지는 상기에서 설명된 것과 구조적으로 유사하고, 최초 전지 작동 이전에 활성 리튬이 없는 리튬 전기 활성 층을 포함하는 보호된 리튬 애노드를 포함한다. 즉, 전지는 활성 리튬이 없는 전기 활성 층을 가지는 애노드를 포함하며 조립된다. 이러한 적절한 전기 활성 층은 리튬 이온 전지 분야에서 알려진 바와 같이, 집전체 상에 코팅된 것을 포함한다. 층간 물질, 삽입 물질, 합금화 물질, 금속간 물질 등으로 통상 지칭되는 것들을 포함하는 애노드 전기 활성 물질로 구성되는 애노드 층은, 완전 방전 상태(즉, 완전히 또는 거의 감소된 산화 상태)에서, 제조하는 동안 전지 내로 합체될 때, 활성 리튬이 전혀 또는 거의 없다. 특히 적절한 물질은 전기화학적으로 리튬을 삽입할 수 있는 카본, 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 티타늄 산화물(예를 들어, 인듐 틴 산화물), 바람직하게 리튬 전위의 약 1V 내의 전위를 가지는 Li_xTiO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 조성의 리튬 티타늄 산화물과 같은 금속 산화물 화합물과 같은 금속 화합물 층간 물질, 리튬과 전기화학적으로 합금화할 수 있는 물질로서, 금속 및 반금속(예를 들어, 알루미늄, 은, 인듐, 틴, 비스무스, 린(lean), 실리콘, 게르마늄, 안티몬 및 이들의 이원 및 삼원 금속 및/또는 반금속 합금의 조합 등), 금속 합금(예를 들어, Cu_2Sb, CoSb, MnSb, InSb를 포함하는 안티몬 합금) 및 반금속(예를 들어, 실리콘), 반금속 합금, 및 이러한 금속 합금 금속간 및 합금(예를 들어, 복합 실리콘 합금)을 포함하는 복합물과 같은 복합물을 포함하는 이들의 조합, 예를 들어, 카본 층간 금속 또는 반금속 물질 복합물(예를 들어, C-Si, C-Sn, Sn-M-C, Sb-M-C, Si-M-C, 여기에서 M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe 및 Co와 같은 금속, 특히 Sn-Co-C 및 Sb-Cu-C, 예를 들어, Cu_2Sb-C 및 Si-Co-C), 및 합금화 금속 또는 이러한 복합물 합금을 형성하기 위하여 C 및/또는 SiO_x와 결합되는 반금속 합금과 같은 다른 것들을 포함한다.

[0095] 본 발명의 이러한 면에 따르면, 전지는 방전 상태, 일반적으로 완전 방전 상태에서 예를 들어 그 안에 용해된 Li_2S를 포함하는 수용성 양극액을 사용하여 제조된다. 바람직한 실시예에서, 전지의 순 용량을 향상시키기 위하여, 고상 Li_2S가 전지의 캐소드 측에, 애노드 전기 활성 물질과의 접촉 없이, 양극액과 접촉, 일반적으로 양극액과 적어도 일부의 Li_2S가 접촉하면서 합쳐질 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것으로 한정되는 것을 의미하지 않고, Li_2S가 애노드 보호막 구성과 캐소드 사이에 배치되는 분리막 요소로 적재될 수 있거나, 전자 전달 매체로부터 제거된 전지의 영역에 배치될 수 있다. Li_2S는 캐소드 인근의 외딴 영역에 있지만, 반드시 전자 전달 매체와 접촉하는 것은 아니다(예를 들어, 전자 전달 매체와 접촉하지 않는다). 작동에 있어서, 본 전지는 최초 충전 단계를 수행하는 것이 사용자 또는 전지 생산자에 의해 야기된다. 충전 동안, 리튬은 애노드로(예를 들어, 전기 활성 카본으로) 삽입되고, 활성 황은 전자 전달 매체에서 전해 산화된다.

[0096] 보호된 애노드를 전기 활성 층으로 적재하지 않는 다른 실시예에서, 리튬 금속은 보호막 구성에 인접하여 배치된 집전체(예를 들어, 구리 호일 집전체) 상에 도금된다. 이로 인하여, 금속 리튬의 전체가 전해질의 환원된 리튬 다황화물 종으로부터 유래되고, 애노드 내에서 리튬을 형성하도록 전해 환원된다. 이에 의하여, 전지는 보호된 애노드가 활성 리튬이 없을 뿐만 아니라 최초 충전 작동 전에 전기 활성 물질이 전혀 없는 상태로 조립된다. 리튬 금속의 전부가 전지의 전기화학적 충전의 결과로 생산되기 때문에, 이러한 실시예는, 그것이 수용성 리튬 금속 황 전지를 리튬 금속을 호일에 공급하지 않거나, 또는 집전체 기재에 코팅된 형태 없이, 효과적으로 제조하기 위한, 높은 비용 효과적인 기술을 제공할 때, 특히 이점이 있다. 일부 실시예에서, 집전체의 표면에 얇은 전착층(wetting layer), 또는 전지 조립 전에 집전체 상에 먼저 증착된 리튬 박막(예를 들어, 20 미크론 미만 층), 쉬운 전기화학 리튬 증착을 위한 표면을 제공하기 위한 리튬 박막을 포함하는 것이 바람직하다.

[0097] 플로우 전지 및 플로우 전지 시스템

[0098] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 수용성 리튬 황 플로우 전지 시스템(600)의 대표적인 실시예가 개시되어 있다. 상기 시스템은 하나의 실시예에서, 공간적으로 떨어진 관계로 구성되는 리튬 애노드(120) 및 황 캐소드(110)가 배치되는 반응기 전지(660)을 포함한다. 그 안에서 수용성 황 양극액이 작동하는 과정에서 흐르도록 하는 전극 사이 영역(650)을 정의한다. 다양한 실시예에서, 리튬 애노드는 상기에서 설명한 바와 같이, 보호된 리튬 전극이고, 황 캐소드는 상기에서 설명한 바와 같다. 약간 변형된 실시예에서, 다공성 3차원 물체인 황 캐소드는 보호된 애노드 고체 전해질 막 구성의 제1 표면과 직접 접촉하도록 배치되고(즉, 공간적으로 떨어진 관계가 아니고), 수용성 양극액은 상기 캐소드 구조의 구멍으로 흐른다.

[0099] 도 6을 계속 참조하면, 상기 시스템은, 전극 사이 영역 또는 채널을 통하여 흐르는 수용성 황 양극액을 저장하기 위한 저장 탱크(620) 형태를 취할 수 있는, 외부 저수 시스템을 더 포함한다. 상기 저수 시스템은 또한, 유동적으로 탱크와 반응기를 연결하기 위한 배관들(610), 및 채널을 통하여 전해질을 순환시키기 위한 펌프(603)를 포함할 수 있다. 상기 배관들은 상기 반응기 전지를 저장 탱크에 닫거나 열기 위한 밸브(미도시)를 포함할 수 있다. 상기 펌프는 채널을 통한 전해질의 순환을 위해 작동될 수 있고, 상기 밸브는 반응기를 통과하는 양극액의 흐름을 조절하기 위하여 사용될 수 있다.

[0100] 수용성 양극액은 충전 및 방전 동안 황 전극에서 전기화학적으로 반응되는 전기 활성 황 종을 제공한다. 작동시에, 상기 저장 탱크로부터 상기 수용성 양극액이 황 캐소드에 의해 및/또는 황 캐소드를 통해 흐르고, 용해된 다황화물 종은 시스템이 (방전 동안) 전력을 배달할 때 전해 환원되고, 충전 시에 전력을 저장할 때 전해 산화된다.

[0101] 캐소드의 암페어-시간 용량이 저장 탱크의 수용성 양극액에 의해 제공되기 때문에, 황 캐소드는 일반적으로 원소 황 없이 반응기 전지 내에 조립된다. 예를 들어, 황 캐소드는, 수소 방출을 억제하면서 다황화물 산화 환원 반응을 가능하게 하는 촉매로 선택적으로 코팅된 카본 매트릭스일 수 있다. 또한, 시스템을 조립하는 동안, 애노드의 리튬 전기 활성 물질이 완전히 충전된 상태(예를 들어, 리튬 금속 호일의 형태)로 포함될 수 있으나, 바람직한 실시예에서, 완전히 방전된 상태(즉, 어떠한 활성 리튬이 없는)로 포함되는 층간 물질 또는 합금화 물질이다. 가역적으로 리튬 삽입이 가능한 그라파이트 또는 인조 카본과 같은 카본 물질은 본 플로우 전지 시스템에 사용하기에 특히 적절한 리튬 전기 활성 물질이다. 다른 것으로는, 상기에서 설명한 바와 같이, 리튬을 전기화학적으로 가역적으로 흡수/방출할 수 있는 실리콘 및 주석과 같은 리튬 합금화 물질뿐만 아니라, 복합 카본 실리콘 물질을 포함한다.

[0102] 저장 탱크에서, 수용성 양극액은 캐소드 연료를 황 캐소드에서의 전기화학적 반응을 위하여 효율적으로 제공하고, 도 1에서 개시된 전지 셀 실시예에 관한 상기 설명된 수용성 양극액 실시예는 캐소드 연료로서 여기에서 사용하기 적절하다. 상기 수용성 양극액 연료는 물에 용해된 다황화물 종을 포함한다. 실시예에서, 수용성 전해질에 용해된 다황화물 종의 농도는 0.5 내지 1 몰라 황, 1 내지 2 몰라 황, 2 내지 3 몰라 황, 3 내지 4 몰라 황, 4 내지 5 몰라 황, 5 내지 6 몰라 황, 6 내지 7 몰라 황, 7 내지 8 몰라 황, 8 내지 9 몰라 황, 9 내지 10 몰라 황 범위이고, 일부 실시예에서, 다황화물의 농도는 10 몰라 황 초과, 11 몰라 초과, 12 몰라 초과, 13 몰라 초과, 14 몰라 초과, 15 몰라 초과, 16 몰라 초과이다. 다른 실시예에서, 바로 위에 나열된 범위와 같은 황 농도의 양극액은 하나 이상의 알코올 용매에 근거하거나, 수용성 양극액의 추가 요소로서 알코올 용매를 포함한다. 특히 적합한 알코올은 상기에서 설명한 것을 포함하고, 특히 메탄올, 에탄올 및 글리콜(여기서 나열된 나머지)를 포함한다.

[0103] 하나의 실시예에서, 상기 시스템은 방전된 상태(예를 들어, 삽입된 리튬이 없는 카본 층간 물질)에서 리튬 전기활성 물질과 함께 조립되고, 수용성 양극액은 고환원된 다황화물 종, 예를 들어, 용해된 Li_2S를 포함한다. 예를 들어, 수용성 양극액은 물에 3 몰라 Li_2S가 용해된 용액일 수 있고, 일반적으로 1 몰라 초과의 Li_2S이다. 향상된 황 용량(즉, 단위 부피당 더 큰 황 용량)을 가지는 수용성 황 양극액 저장 탱크는 추가 고체 리튬 황을 양극액에 그것의 용해도 한계(즉, Li_2S의 포화 수용액) 너머로 추가함으로써 얻어질 수 있다. 물에서 리튬 황화물 용해의 빠른 속도 때문에, 추가적인 양극액 용량은 수용성 양극액에서 고상 리튬 황화물을 분산시키거나 현탁시킴으로써 탱크에 추가될 수 있다.

[0104] 상기 실시예를 계속 참조하면, 상기 시스템은 완전 방전된 상태에서 조립되어서, 카본 층간 물질을 리튬화하기

위한 최초 충전 반응을 수행해야 한다. 최초 충전은 환원된 수용성 양극액(예를 들어, 3 몰라 Li_2S 수용액)의 전해 환원을 통해 전도될 수 있거나, 또는 리튬을 포함하는 예를 들어, 그 안에서 황이 전기 활성 물질이 아닌 조절 양극액 조성이 사용될 수 있다. 예를 들어, 최초 충전은, 캐소드를 지나 순환되거나 흐르는, 물 기반 리튬 질산염 양극액 용액을 사용하여 완료될 수 있다. 그 때문에, 애노드에서, 조절 양극액에서 유래한 리튬 이온이 카본으로 삽입되는 동안, 물은 전해 산화되고 산소를 방출한다. 채널을 통과하여 흐르는 상기 조절 양극액은 반응이 완료될 때까지 전해 산화될 수 있고, 카본은 충분히 또는 완전히 리튬화된다. 그 후에, 상기 조절 양극액 탱크는 수용성 황 양극액 탱크로 대체된다.

[0105] 실시예에서, 리튬 전기 활성 물질은 상기 설명된 리튬화 단계(예를 들어, 조절 양극액을 사용함으로써)를 통하여 완전히 또는 거의 충전된다. 상기 수용성 양극액은 산화 상태 또는 고도 산화 상태, 예를 들어, 일반적으로 용해된 리튬 염(예를 들어, 리튬 수산화물)을 이온 전류를 지지하기 위하여 포함하는 수용액에 분산 또는 현탁된 원소 황으로, 제조될 수 있다. 톨루엔과 같이 원소 황을 용해시킬 수 있는 용매가 분산된 고체 황의 일부를 용해하기 위하여 양극액에 첨가될 수 있고, 이로 인하여 황 캐소드에서 전해 환원을 가능하게 한다.

[0106] 제조된 양극액 저장 탱크의 다양한 조성이 고려된다. 다양한 실시예에서, 플로우 전지는, 활성 화학양론적 리튬 황 비가 ($1<x<5$), ($x=5$), 또는 ($x>5$)이고, 1 내지 16 몰라 황 농도인 Li_2S_x이도록 작동된다.

[0107] 앞서 언급한 플로우 전지 실시예에서, 리튬 전기 활성 물질은 흐름이 없는 것을 의미하는 정치이고, 예를 들어, 일반적으로 소결층과 같은 층의 형태로 또는 리튬 이온 전지 분야에서 잘 알려진 바와 같이 집전체 상에 코팅 형태로, 보호된 리튬 전극의 요소로 합체된다. 따라서, 애노드의 용량은 코팅이 형성되고 시스템이 조립될 때 세팅된다.

[0108] 다른 실시예에서, 도 7에서 개시된 플로우 전지 시스템(700)을 참조하면, 도 6의 구조는, 그 위에서 전기화학 반응이 일어나는 애노드 집전체(122)와 실질적으로 불투과성의 리튬 이온 전도성 막 구조(126)의 제2 표면 사이에서 유동적인 리튬 전기 활성 물질(예를 들어, 전기 활성 리튬 슬러리)의 유동을 위하여 구성되는 반응기 전지(760)에 의해 보충된다. 본 발명에서 사용하기 적합한 유동적인 리튬 전기 활성 물질은 2011년 8월 18일 공개된 Chiang의 미국 특허 출원 공개 번호 2011/0200848 및 2011년 12월 23일에 공개된 Chiang의 2010/0323264에 설명된다. 이들 각각은 이와 관련되어 포함하는 모든 것을 위하여 참조로써 본 발명에 합체된다. 일반적으로, 이는 완전 충전에서 완전 방전까지 모두 포함하는 산화 상태의 범위를 넘어, 애노드 입자와 호환 가능한 이온 전도성 캐리어 유체에 분산된 애노드 입자이다. 특히 적합한 애노드 미립자는 층간 카본 또는 실리콘과 같은 합금화 물질, 또는 이들의 조합(예를 들어, 카본-실리콘 합성물)이다. 애노드 집전체(122)는 전지 내에서 보호막 구성과 떨어져 배치됨으로써, 예를 들어, 펌핑 액션을 통해, 리튬 전기 활성 슬러리가 흐르는 채널(702)을 정의한다. 상기 플로우 시스템은 리튬 애노드를 위한 리튬 애노드 슬러리를 저장하기 위해 저장 탱크(720B)의 형태를 취할 수 있는 제2 외부 저수 시스템, 상기 탱크를 반응기 전지에 유동적으로 연결하는 배관(710B), 및 채널을 통해 상기 슬러리를 순환시키기 위한, 황 양극액을 순환시키기 위한 상기에서 언급한 것과 유사한, 펌프(703B)를 포함한다.

[0109] 실시예

[0110] 용해된 활성 황 종을 가지는 수용성 양극액

[0111] 하기 실시예들은 준비 과정, 및 본 발명에 따른 전기화학 전지에 사용하기 적절한 용해된 활성 황 종을 가지는 수용성 양극액의 높은 이온 전도성을 포함하는 이로운 특성들을 설명하는 구체예를 제공한다. 이러한 실시예들은 본 발명의 특성을 예시하고, 더 명확하게 설명하기 위하여 제공되고, 이들로 한정되는 것을 의도하지 않는다.

[0112] 실시예 1

[0113] 본 실시예는 용매로 물을 포함하고, Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지며, 10 몰/리터(몰라) 황의 황 농도를 가지는, 제1 활성 수용성 황 양극액(즉, 양극액 #1)의 제조 및 전도도 측정에 관한 것이다. 전구체 화학물질 Li_2S

와 원소 황이 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 산출하기 위하여 적당한 비율로 사용된다. 전구체 화학물질에 더하여, 양극액 #1은 또한 그 안에 용해된 추가 염기성 리튬 염, 특히 0.5 몰라 LiOH를 포함한다.

[0114] 상기 양극액은 아르곤 가스(즉, 불활성 가스)로 채워진 메인 글러브 박스내부의 25 mL 메스 플라스크에 준비된다. 글러브 박스는 5 ppm 미만의 산소 농도(즉, 양극액이 만들어지는 환경이 실질적으로 산소 분자가 없는)를 가진다. 요구되는 리튬 수산화물(시약급, Sigma Aldrich)의 양은 2 ppm 미만의 수분을 포함하는 건조 아르곤으로 채워진 다른 글러브 박스(제2 글러브 박스)에서 무게가 측정되고, 양극액 제조를 위해 사용되는 메인 글러브 박스로 이동된다. 탈이온수를 끓이고, 닫힌 컨테이너 내에서 메인 글러브 박스로 이동시킨다. 메인 글러브 박스 내부에서, 아르곤 가스는 남아있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 상기 컨테이너를 통해 거품이 인다. Li_2S(Sigma Aldrich, 99% 순도)의 요구되는 양은 $8Li_2S + 3S_8 \rightarrow 8Li_2S_4$ 반응으로부터 정해지고, 리튬 수산화물과 혼합되며, 플라스크 내에 위치한다. 다음으로, 10 mL의 탈이온 및 탈산소 물이 플라스크에 첨가되고, 혼합물을 30분 동안 교반한다. 앞서 언급한 화학양론적 반응 및 소망하는 활성 화학양론적 비로 Li_2S_4를 바탕으로, 황(Sigma Aldrich, 시약급, 승화에 의해 정제된)의 요구량이 상기 혼합물에 첨가된다. 이후, 탈이온수를 상기 혼합물에 25 mL 표시까지 첨가하고, 플라스크는 (H_2S 가스 형태로 활성 황 손실을 방지하기 위하여) 단단하게 밀봉되고, 상기 혼합물을 하룻밤 동안 교반한다. 다음 날, 교반 막대를 제거하고, 물을 25 mL 표시까지 첨가하고, 용액을 몇 시간 동안 교반한다. 얻어진 용액은 주홍색이고, 어떠한 눈에 보이는 고체를 포함하지 않는다. 준비된 양극액의 전도도는 2개의 백금 전극을 가지는 전도성 측정 셀(Radiometer Analytical S.A., France)을 사용하여 측정된다. 얻어진 구체적인 전도도 값은 높고(즉, 10^{-2} S/cm 초과), 특히 측정된 값은 0.1 S/cm이었다.

[0115] 실시예 2

[0116] 본 실시예는 용매로 물을 포함하고, Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지며, 12 몰/리터(몰라) 황의 황 농도를 가지는, 제2 활성 수용성 황 양극액(즉, 양극액 #2)의 제조 및 전도도 측정에 관한 것이다. 실시예 1에서 설명한 절차와 유사하게, 전구체 화학물질 Li_2S와 원소 황이 활성 Li_2S_4 활성 화학양론적 비를 가져오기 위하여 사용된다. 상기 양극액은 활성 화학양론적 비의 Li_2S_4를 생산하기 위하여 사용되는 것 이외의 염(예를 들어, 추가 리튬 염)이 없다. 특히, 상기 양극액은 지지 리튬 염 또는 염기성 리튬 염이 없다.

[0117] 상기 양극액은 상기 실시예 1에서 설명된 바와 같이, 양극액 #1을 위한 것과 유사한 방법으로 제조된다. 전구체 화학물질(황 및 Li_2S)의 요구되는 양이 함께 혼합되고, 25 mL 메스 플라스크에 위치되며, 탈이온 및 탈산호 물로 25 mL 표시까지 커버된다. 특히, 물은 전구체 화학물질과 접촉하기 전에 탈산소화된다. 플라스크를 단단히 밀봉하고, 내용물을 교반한다. 혼합물은 빠르게 주홍색으로 변하고, 그 온도는 상당히 올라간다. 용해(부분적으로, 가수분해를 통해)가 빠르게 일어나고, LiOH의 존재가 Li_2S 가수분해 속도를 저해시키기 때문에, 양극액 #1의 제조 과정에서 보다 훨씬 더 빠르다. 상기 혼합물을 하룻밤 동안 교반한 뒤에, 선명한 주홍색 액체가 얻어진다. 그 후에, 교반 막대를 제거하고, 물을 25 mL 표시까지 첨가하고, 용액을 몇 시간 동안 교반한다. 준비된 양극액의 전도도는 실시예 1에서 설명한 것과 유사한 방법으로 측정되고, 8×10^{-2} S/cm의 구체적인 전도도 값이 얻어졌다.

[0118] 실시예 3

[0119] 본 실시예는 용매로 물을 포함하고, Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지며, 17 몰/리터(몰라) 황의 황 농도를 가지는, 제3 활성 수용성 황 양극액(즉, 양극액 #3)의 제조에 관한 것이다. 실시예 1에서 설명한 것과 유사하게, 전구체 화학물질 Li_2S와 원소 황이 활성 Li_2S_4 활성 화학양론적 비를 가져오기 위하여 사용된다. 상기 양극액은 활성 화학양론적 비의 Li_2S_4를 생산하기 위하여 사용되는 것 이외의 염(예를 들어, 추가 리튬 염)이 없다. 특히, 상기 양극액은 지지 리튬 염 또는 염기성 리튬 염이 없다.

[0120] 가능한 가장 높은 활성 황 함량(Li_2S_4 형태의)을 가지는 양극액을 제조하기 위하여, 충분한 황과 Li_2S를 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지는 20M 황을 제조하기 위하여 혼합한다. 그리고, 실시예 2에서 사용된 것과 동일한 절차가 이어진다. 하룻밤 동안의 교반 이후에, 용액은 선명하지 않고 불용해 고체를 포함한다. 상기 용액을 유

리 극세사 GF/A 필터로 거르고, 선명한 여과된 액체(즉, 선명한 양극액 용액)이 전체 용해된 황 함량을 위하여 분석된다. 상기 분석은 제목이 Die Aciditat der sulfane und die zusammensetzung wasseriger polysulfdlosungen인 G.Schwarzenbach, A. Fischer in Heir. Chim. Acta 43, 1365-1390 (1960)의 논문에서 설명된 방법을 사용한다. 상기 논문, 특히 황 농도를 정의하기 위한 방법은 참조로써 본 발명에 합체된다. 특히, 용해된 황 함유 종은 황산염으로 산화되고, 쏘린(Thorin) 인디케이터의 존재 하에 바륨 과염소산염에 의해 적정된다. 양극액의 정의된 황 농도(즉, 황 몰 농도)는 17.25M 황(즉, 17 몰라 황 초과)이다.

[0121] 실시예 4

[0122] 본 실시예는 용매로 물을 포함하고, Li_2S의 활성 화학양론적 비를 가지며, 3 몰/리터 황(3 몰라 황)의 황 농도를 가지는, 제4 활성 수용성 황 양극액(즉, 양극액 #4)의 제조 및 전도도 측정에 관한 것이다. 본 실시예에서, 전구체 화학물질은 오직 Li_2S이고, 상기 양극액은 추가적인 염(예를 들어, 추가 리튬 염)이 없다. 특히, 상기 양극액은 지지 리튬 염 또는 염기성 리튬 염이 없다.

[0123] Li_2S의 요구되는 양이 메스 플라스크 내에 위치하고, 탈이온 및 탈산소 물(상기에서 설명된)이 25 mL 표시까지 첨가된다. 혼합물은 빠르게 주홍색으로 변하고, 그것의 온도는 상당히 올라간다. 상기 혼합물은 하룻밤 동안 교반되고 나서 교반 막대를 제거하고, 물을 25 mL 표시까지 첨가한 후, 용액을 몇 시간 동안 교반한다. 결과로 나온 액체는 선명하고, 주홍색을 가진다. 본 실험은 물에 대한 Li_2S의 용해도가 매우 높은 것을 나타낸다.

[0124] Li_2S 가수분해의 생성물을 포함하는 준비된 양극액의 전도도는 실시예 1에서 사용된 것과 유사한 방법으로 측정되고, 예외적으로 높은 값인 2×10^{-1} S/cm(즉, 10^{-1} S/cm 초과)이 얻어졌다.

[0125] 이로 인하여, 하기 실시예 11에서 설명되는 바와 같이, Li_2S가 용해된 물은, 예를 들어, 카본계 층간 물질, 및 방전 상태(예를 들어, 완전 방전 상태)에서 전지가 조립되는 상황을 포함하는, 전지 제조 시 활성 리튬이 없는 다른 물질들과 같은 대체 애노드를 충전하는 목적을 위하여, 삽입(예를 들어, 층간 삽입)을 위한 활성 Li의 소스로 사용될 수 있다. 또한, 물에 대한 Li_2S의 높은 용해도 및 빠른 용해 속도는, 전지 성능, 특히 사이클 수명에 불리하게 영향을 줄 수 있는, 캐소드 표면(또는 캐소드 구멍 공간 내부)에서 Li_2S 방전 생성물의 침전과 관련된 문제를 제거하거나 상당히 감소시킨다.

[0126] 실시예 5

[0127] 본 실시예는 용매로 알코올(특히 메탄올)을 포함하고, Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지며, 6 몰/리터(몰라) 황의 황 농도를 가지는, 양성자성 비수용성 활성 황 양극액(즉, 양극액 #5)의 제조 및 전도도 측정에 관한 것이다. 실시예 1에서 설명한 절차와 유사하게, 전구체 화학물질 Li_2S와 원소 황이 활성 Li_2S_4 활성 화학양론적 비를 가져오기 위하여 사용된다. 상기 양극액은 활성 화학양론적 비의 Li_2S_4를 생산하기 위하여 사용되는 것 이외의 염(예를 들어, 추가 리튬 염)이 없다. 특히, 상기 양극액은 지지 리튬 염 또는 염기성 리튬 염이 없다.

[0128] 황 및 Li_2S 전구체 화학물질의 요구되는 양이25 mL 메스 플라스크에 위치되고, 나머지 작업은 물 대신에 메탄올을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2에서 설명한 것과 유사하다. 결과로 나온 양성자성 비수용성 양극액은 선명하고 주홍색을 가진다. 그것의 전도도는 1.1×10^{-2} S/cm으로 측정된다.

[0129] Li/S 전지의 전기화학 테스트

[0130] 이하의 실시예들은 본 발명에 따른 Li/S 전지의 전기화학 테스트를 설명하는 구체예를 제공한다. 이러한 실시예들은 본 발명의 특성을 예시하고, 더 명확하게 설명하기 위하여 제공되고, 이들로 한정되는 것을 의도하지 않는다.

[0131] 캐소드 물질의 제조:

[0132] 카본계 전자 전달 매체가 캐소드(즉, 카본계 캐소드)로 사용된다. 특히, 70 (wt)%의 아세틸렌 블랙 및 30% PVdF을 가지고, 건조 슬러리 무게가 약 1.3 mg/cm^{2}인 카본 바인더 슬러리로 코팅된 다공성 카본 종이 매트릭스

(porous carbon paper matrix)(Lydall Technical Papers, Rochester, N.Y.)가 사용된다.

[0133] 캐소드로 사용되는 납계(lead based) 전자 전달 매체(즉, 납계 캐소드)는 니켈(Ni ExMet type 5Ni 5-050 from DEXMET Corp.)의 코어 전자 전도성 기재 상에 표면 코팅으로 납을 전기 도금함으로써 제조된다. 상기 납은 하기 조성을 가지는 용액으로부터 코팅된다:

[0134] 200 g/L Lead(II) Carbonate, $PbCO_3$,

[0135] 100 mL/L Tetrafluoroboric acid, HBF_4,

[0136] 15 g/L Boric acid, H_3BO_3,

[0137] 5 g/L Hydroquinone.

[0138] 1.6 mm의 두께를 가지는 납 호일의 직사각형 조각이 전기 도금 동안 애노드로 사용된다. 전류 밀도는 5 mA/cm^2이고, 증착되는 납 코팅의 두께는 대략 30 ㎛이다.

[0139] 캐소드로 사용되는 코발트계 전자 전달 매체(즉, 코발트계 캐소드)는 구리 기재(Cu ExMet 1.5Cu 5.5-OSOF1 from Delker Corp.) 상에 코발트를 하기 조성을 가지는 용액으로부터 전기 도금함으로써 제조된다:

[0140] 450 g/L Cobalt Sulfate Heptahydrate, $CoSO_4.7H_2O$,

[0141] 15 g/L Sodium Chloride, NaCl,

[0142] 40 g/L Boric acid, H_3BO_3.

[0143] 6 mm의 두께를 가지는 흑연 플레이트가 전기 도금 동안 애노드 역할을 한다. 전기 도금은 35-40℃ 온도, 20 mA/cm^2의 전류 밀도에서 수행되고, 증착된 코발트의 두께는 대략 25 ㎛이다.

[0144] 실시예 6

[0145] 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry)를 사용한 Li/S 전지 작동을 위한 전위 윈도우의 측정

[0146] 순환 전압 전류법 실험은 플라스틱 커버를 가지는 밀폐된 유리 전지에서 수행된다. 상기 전지는 조립되고 산소 농도가 5 ppm 미만인(즉, 실질적으로 산소 분자가 없는) 아르곤 가스를 포함하는 글러브 박스 내에서 다황화물 함유 수용성 전해질로 채워진다. 다황화물을 포함하는 수용성 전해질(제1 전해질)은 4M 황 조성 및 Li_2S_3의 활성 화학양론적 비를 가진다. 비교 테스트를 위하여, 리튬 황화물에 기초하고, 활성 황 종을 포함하지 않는, 수용성 전해질(제2 전해질)이 또한 준비된다. 제2 전해질의 pH는 LiOH의 첨가함으로써 제1 전해질의 pH(pH 12)로 조절된다.

[0147] 작업 전극은, 상기에서 설명한 바와 같이, 1 cm × 1 cm 넓이의 카본계 캐소드 또는 1 cm × 1 cm 넓이의 납 캐소드이다. 상기 작업 전극은 상기 전지 내에서 대향 전극(counter electrode) 역할을 하는 두 개의 보호된 리튬 전극(상기에서 설명된)들 사이에 배치된다. 리튬 호일 영역은 대향 전극들 각각에서 22 mm × 22 mm이다. 작업 전극 전위는 Ag/AgCl 기준 전극 대비 측정되고, Li/Li^+ 전극 대비 전위로 재계산된다. 순환 전압 전류 곡선은 VMP-3 퍼텐시오스탯/갈바노스탯(potentiostat/galvanostat)(Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 0.5 mV/s의 스캔 속도로 측정된다.

[0148] 도 8은 용해된 다황화물 포함 및 불포함 수용성 전해질에서 카본 전극을 위한 순환 전압 전류 곡선을 나타낸다. 순환 전압 전류 곡선은 몇몇 특성 영역을 가진다(A 영역은 도 8의 오른쪽 그래프에서 확대된다). 황산염 전해질의 전압 전류 곡선은, 상기 카본 전극(즉, 카본계 전자 전달 매체)의 표면에서 수소 방출 전위(2.0V 아래의 전위에서 A 영역에서의 양극 전류) 및 산소 방출(3.8V 초과 전위에서 D 영역에서의 음극 전류)의 측정을 가능하게 한다. 두 전해질을 위한 전압 전류 곡선의 비교는 다황화물 전해질을 위한 A 영역에서의 양극 전류는 황 함유 종의 전해 환원에 기인한다. 오른쪽 그래프는, 캐소드 역할을 하는 카본계 전자 전달 매체를 가지는 전지에서 부반응(수소 방출)의 기여를 최소화하기 위하여, 전지 방전 전압이 어떠한 실시예에서, 대략 2.0V 아래로 가도록 허용하지 않아야 하는 것을 명확하게 보여 준다. 다황화물 전해질 곡선에서 B 영역은 황 함유 종의 전해 산화에 대응한다. 고도 산화 황 함유 종은 원소 황을 형성하면서 분해될 수 있고, 이는 또한, 충분히 높은 양의

전위에서 직접 형성될 수 있다. 카본 표면에 절연 황의 증착은 전류의 감소(C 영역)를 야기하고, 2.7-2.8V에 걸친 전위에서 순환 전압 전류 곡선에 큰 이력 현상(hysteresis)를 야기한다.

[0149] 도 9는 납계(lead based) 전극이 카본 전극보다 수소 방출을 위한 상당히 더 큰 과전위를 가지는 것을 나타낸다. 따라서, 전자 전달 매체에 납의 사용은 Li/S 전지 작동을 위한 전위 윈도우에 증가를 감안한다.

[0150] 도 10은 용해된 다황화물을 포함하는 전해질에서 카본 및 납 양극(즉, 캐소드)를 위한 넓은 전위 범위에서 순환 전압 전류 곡선을 나타낸다. 이러한 곡선은 제조된 납 전극이 카본 전극보다 더 나은 출력 능력을 가지는 것을 나타낸다.

[0151] 실시예 7

[0152] 카본 캐소드를 가지는 Li/S 전지의 사이클릭 성능

[0153] 사이클 특성 테스트가 보호된 리튬 애노드 칸 및 수용성 황 캐소드 칸의 두 개의 분리된 칸을 가지는 밀폐된 Li/S 전지에서 수행된다. 상기에서 설명한 실질적으로 불투과성의 유리-세라믹 막이, 상기 막이 캐소드 측으로부터 수용성 양극액에 노출되고 애노드 측으로부터 비수용성 전해질에 노출되도록, 두 개의 Kalrez 오링(o-ring)을 써서 전지 내에 맞춰진다. 애노드 칸은 아르곤으로 채워진 건조 박스 내에서 조립되고, FMC Lithium Corp의 125 ㎛ 두께의, 직경이 1/2"인 디스크 형상으로 니켈 호일 집전체에 압착한 리튬 호일, Ohara Corp.(일본)의 1" × 1" 면적의 150 ㎛ 두께의 유리-세라믹 고체 전해질 막, 및 9/16"의 직경을 가지는 디스크 형상의 Celgard 2400 미공성 분리막을 포함한다. 분리막은 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane)에 1M의 LiTFSI 염을 포함하는 비수용성 전해질로 함침되고, Li 호일 표면과 유리-세라믹 막 사이에 배치된다.

[0154] 애노드 칸의 구축 후, 산소 없는 아르곤으로 채워진 건조 박스로 이동된다. 여기서 캐소드 칸이 조립되고, 수용성 양극액으로 채워지며, 밀폐된다. 수용성 양극액(양극액 #2)은 물에 Li_2S_4로 12M 황을 포함한다. 9/16" 직경의 디스크인 미공성 Celgard 3401 분리막은 양극액으로 함침되고, 유리-세라믹 보호막의 표면에 배치된다. 상기에서 설명한 카본계 캐소드는 1/2" 직경의 디스크 형상으로 절단되고, Celgard 3401 분리막층의 상부에 배치된다. 1/2" 직경의 스테인리스 스틸 디스크가 캐소드 집전체로 사용된다. 캐소드 칸의 요소는 스테인리스 스틸 스프링과 접촉을 유지한다. 조립된 전지는 2.5 V 초과의 개방회로 전압을 나타낸다.

[0155] 전지 사이클링은 Maccor 전지 테스터를 사용하여 수행된다. 사이클링 절차는 하기와 같다. 1 mA/cm^2의 전류 밀도에서 2.1V의 차단 전압까지 제1 방전한 뒤, 0.5 mA/cm^2에서 이전 방전 용량과 동일한 용량까지 충전한다. 제2 방전은 이전 충전 용량과 동일하다. 그리고, 전지는 제2 방전에 대응하는 일정한 용량에서 순환(사이클링)된다. 충전 차단 전압은 2.8V로 설정된다.

[0156] 도 11은 Li/S 전지의 사이클링 성능을 나타낸다. 전지는 좋은 사이클 특성을 나타내고, 100 사이클 이상이 얻어졌다. 이는 용해된 활성 황 종을 포함하는 재충전 가능한 수용성 Li/S 전지의 첫 번째 알려진 예이다.

[0157] 도 12는 충전 및 방전 전압 프로필을 나타낸다. 87%의 높은 왕복 효율 값은 평균 방전 및 충전 전압으로부터 계산된다.

[0158] 실시예 8

[0159] Li/S 전지 및 양극액 조성은 실시예 7에서 설명한 것과 동일하다. 하지만, 이 경우에, 카본계 캐소드와 스테인리스 스틸 캐소드 집전체를, 물에 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 포함하는 12M 황인, Li/S 전지 양극액과 동일한 조성인 용액에 하룻밤 동안 담근다. 이러한 사전 처리의 목적은 조립된 전지 내에서 캐소드와 집전체의 반응에 의한 활성 황 종의 소비를 방지하기 위함이다. 하룻밤 동안의 양극액에서의 저장 이후에, 캐소드와 집전체를 건지고, 다음으로 0.5M LiOH, 물, 톨루엔 및 메탄올로 씻어낸 다음, 건조한다. 황 함유 용액에서의 사전 처리가 캐소드 칸을 채우는 동안 카본 전극의 양극액에 대한 젖음성을 크게 향상시킨다. 사이클링 절차는 전류 밀도 1 mA/cm^2에서 2.0V의 차단 전압까지 방전하고 0.5 mA/cm^2에서 이전 방전 용량과 동일한 용량까지 충전하는 것을 포함한다. 충전 차단 전압은 2.8V로 설정된다.

[0160] 전압-시간 방전/충전 프로필 및 사이클 회수에 대한 제공되는 용량 도표가 도 13에 개시된다. 설명된 테스트 조

건 하에서, 전지는 작은 용량 감소로 50 사이클 이상의 좋은 사이클 수명을 나타낸다.

[0161] 실시예 9

[0162] 전지와 양극액 조성 및 사이클링 절차는 실시예 7에서 설명한 것과 동일하다. 하지만, 니켈 집전체를 가지는 카본 전극 대신에, 납 집전체를 가지는 납 전극이 사용된다. 전극 및 집전체는 실시예 8에 설명된 것과 같이 양극액 용액에서 사전 처리된다.

[0163] 전압-시간 방전/충전 프로필 및 사이클 회수에 대한 제공되는 용량 도표를 개시하는 도 14에서 보는 바와 같이, 납계 캐소드를 사용하는 Li/S 전지는 대략 12 mAh/cm^2의 높은 면적 용량에서 사이클될 수 있다.

[0164] 실시예 10

[0165] 전지와 양극액 조성은 실시예 7에서 설명한 것과 동일하다. 사이클링 절차는 실시예 8에서 설명한 것과 동일하다. 하지만, 니켈 집전체를 가지는 카본 전극 대신에, 코발트 전기도금된 구리 집전체를 가지는 상기에서 설명된 코발트 전극이 사용된다. 전극 및 집전체는 실시예 8에서 설명한 것과 같이, 양극액 용액에서 사전 처리된다.

[0166] 전압-시간 방전/충전 프로필 및 사이클 회수에 대한 제공되는 용량 도표가 도 15에 개시된다. 설명한 테스트 조건 하에서, 전지는 몇몇 방전-충전 사이클을 나타낸다.

[0167] 실시예 11

[0168] 전지는 실시예 7에 설명한 것과 유사하다. 하지만, 이 경우에, 카본 애노드가 리튬 금속 애노드 대신 사용되고, 수용성 양극액이 3M Li_2S을 포함한다(양극액 #4). 애노드는 구리 기재 상에 인조 흑연을 포함하는 상용 카본 전극이고, 리튬 이온 전지에서 일반적으로 사용되는 카본 전극과 유사하다. 비수용성 전해질 중간층은 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합물(1:1 부피)에 용해된 1M의 LiTFSI 염을 포함한다. 카본 애노드 / 비수용성 전해질 / 유리-세라믹 막 / 수용성 Li_2S 양극액 / 카본 캐소드의 구조를 가지는 조립된 전지는 -0.63V의 개방회로 전압을 나타낸다.

[0169] 먼저, 전지는 전류 밀도 0.1 mA/cm^2에서 20 시간 동안 정전류법으로 충전된다. 충전의 마지막에서, 전지 전압은 대략 2.4V에 다다른다. 이후, 전지는 0.1 mA/cm^2에서 2.1V의 차단 전압까지 방전된다. 동일한 충전/방전 절차가 이후 사이클링을 위하여 사용된다: 전지는 0.1 mA/cm^2에서 20 시간 동안 충전되고 0.1 mA/cm^2에서 2.1V까지 방전된다.

[0170] 도 16은 카본 애노드 및 Li_2S를 포함하는 수용성 전해질을 적용한 전지가 가역적으로 작동할 수 있다는 것을 나타낸다. 이는 카본 애노드의 충전을 위한 Li 양이온의 소스로 사용되는 리튬 황화물 또는 다황화물을 포함하는 수용성 용액의 첫 번째 알려진 예이다. 따라서, 활성 황 종을 포함하는 수용성 양극액이 리튬 층간 화합물과 결합하여 재충전 가능한 리튬-황 전지에서 사용될 수 있다.

[0171] 실시예 12

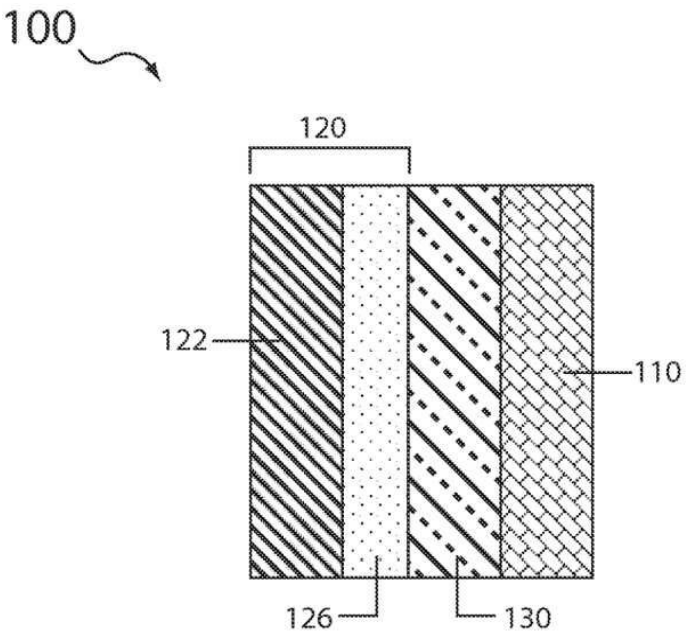
[0172] 전지, 사전 처리된 캐소드 및 사이클링 절차는 실시예 10에 설명한 것과 동일하다. 하지만, 양극액은 메탄올에 Li_2S_4의 활성 화학양론적 비를 가지는 6M 황을 포함한다(상기에서 설명한 양극액 #5).

[0173] 코발트 캐소드 및 메탄올계 황 함유 양극액을 가지는 Li/S 전지를 위한 전압-시간 방전/충전 프로필 및 사이클 회수에 대한 제공되는 용량 도표가 도 17에 개시된다. 설명된 테스트 조건 하에서, 전지는 몇몇 방전-충전 사이클을 나타낸다. 이는 양성자성 비수용성 용매에 근거한 양극액을 가지는 재충전 가능한 Li/S 전지의 첫 번째 알려진 예이다.

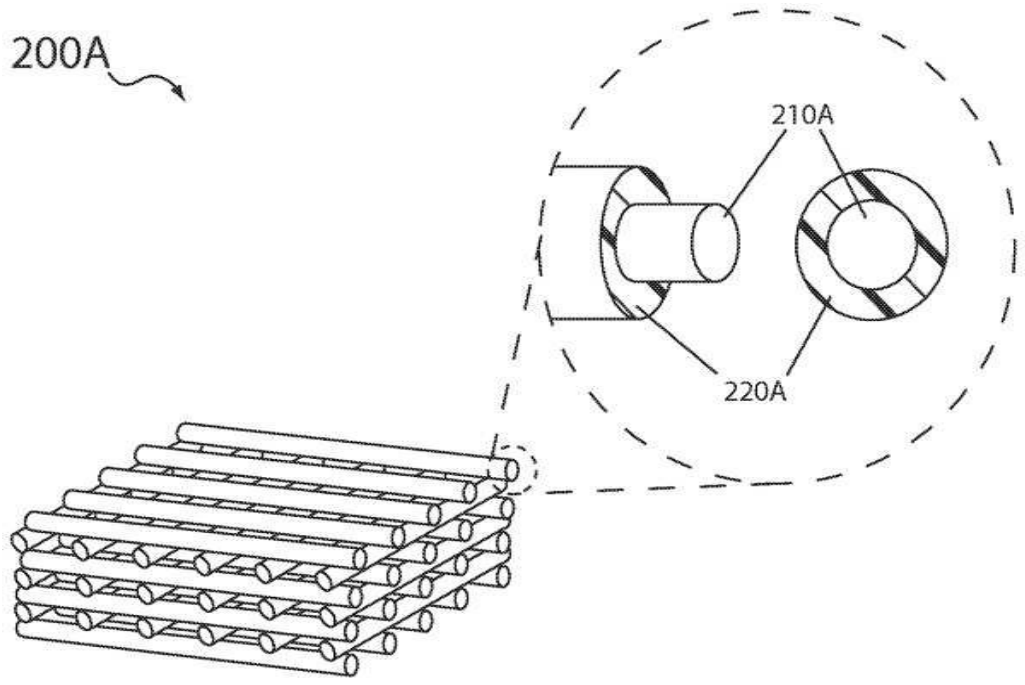
[0174] 본 발명의 다양한 실시예가 설명되었다. 그러나, 이 분야의 통상의 기술자는 클레임의 범위에서 벗어남이 없이 설명된 실시예들에 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 인식할 것이다. 따라서, 본 실시예들은 설명적인 것으로 이해될 것이고, 제한적으로 이해되지 않을 것이다. 본 발명은 여기에서 제공한 구체예들로 한정되지 않는다.

도면

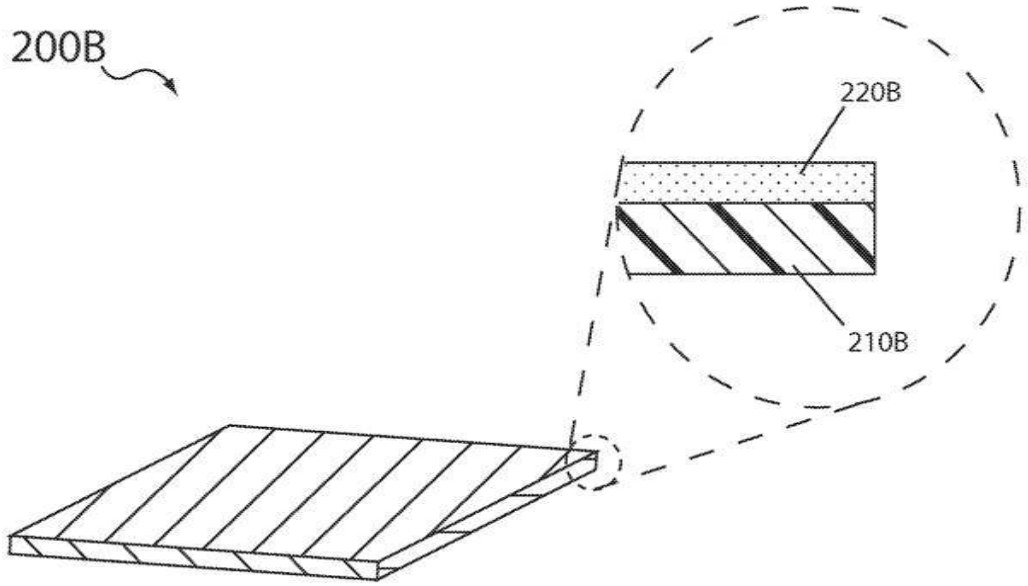
도면1



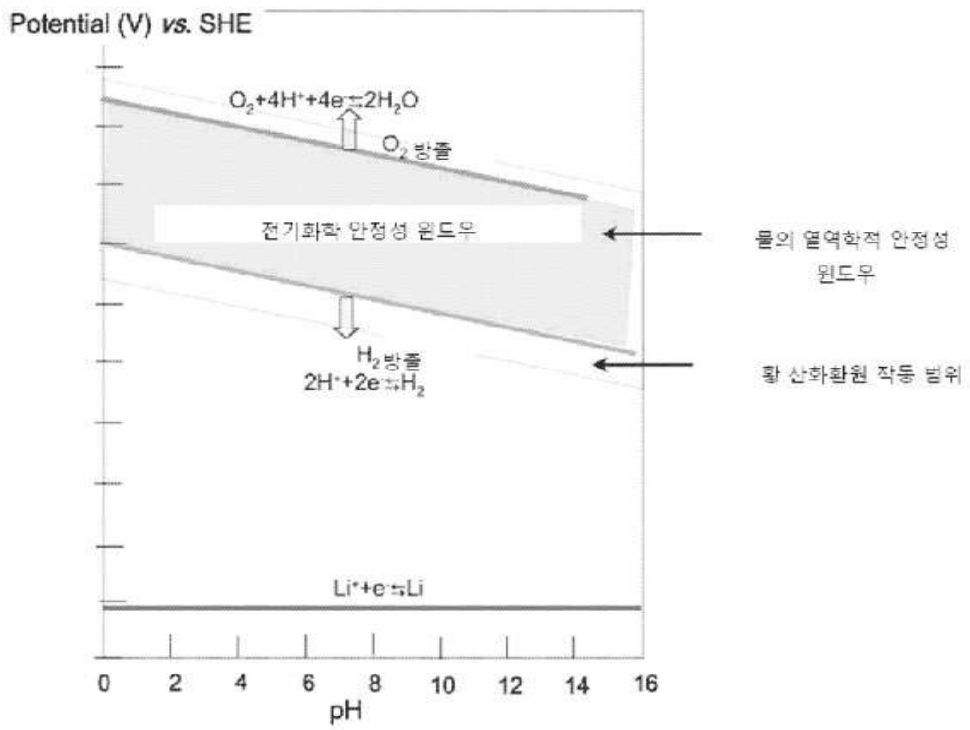
도면2a



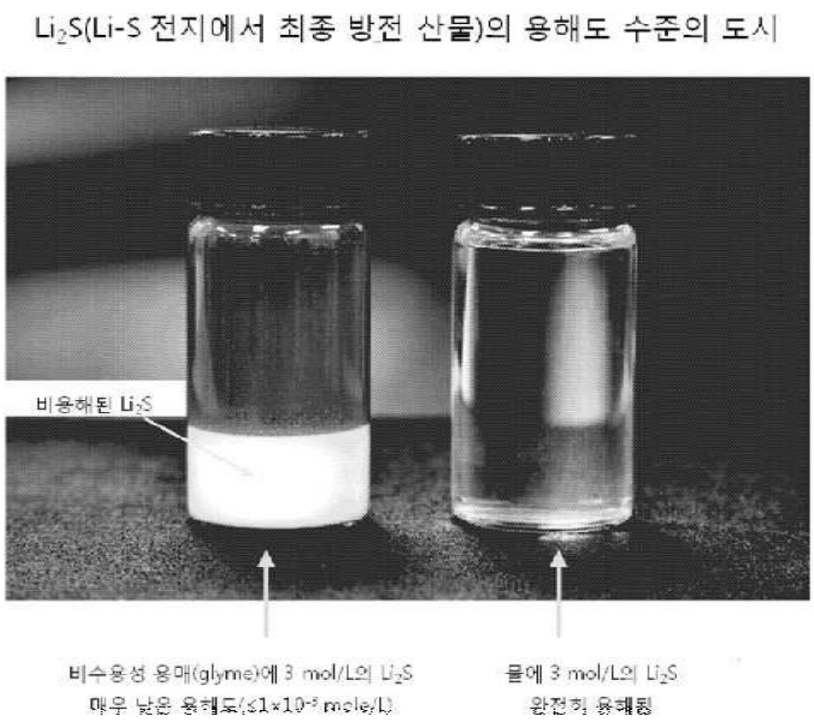
도면2b


200B
220B
210B

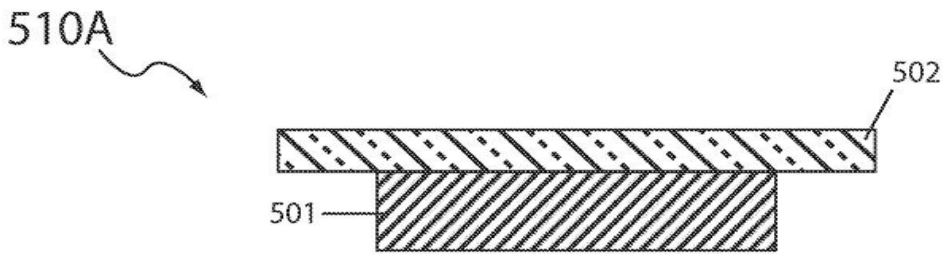
도면3


Potential (V) vs. SHE
O2+4H++4e⇌2H2O
O2 방출
전기화학 안정성 윈도우
물의 열역학적 안정성 윈도우
H2방출
2H++2e⇌H2
황 산화환원 작동 범위
Li++e⇌Li
0
2
4
6
8
10
12
14
16
pH

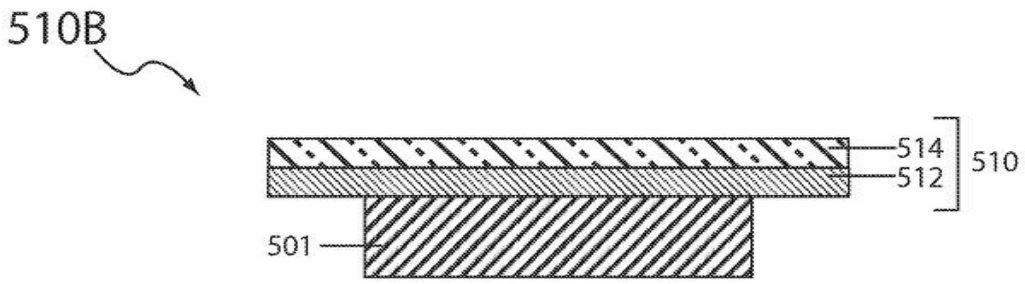
도면4



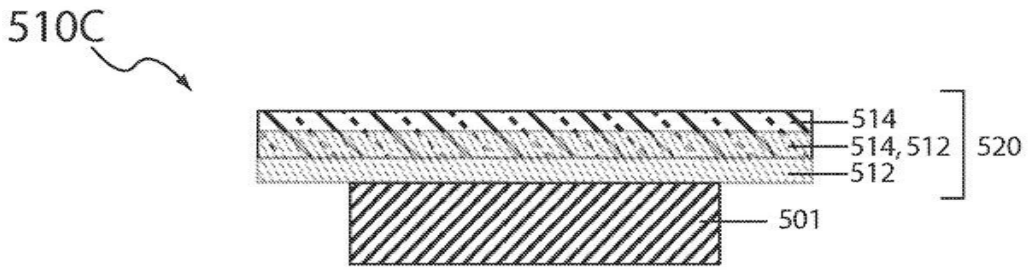
도면5a



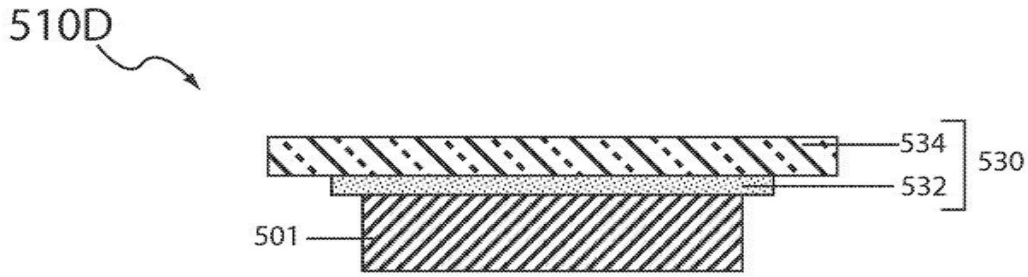
도면5b



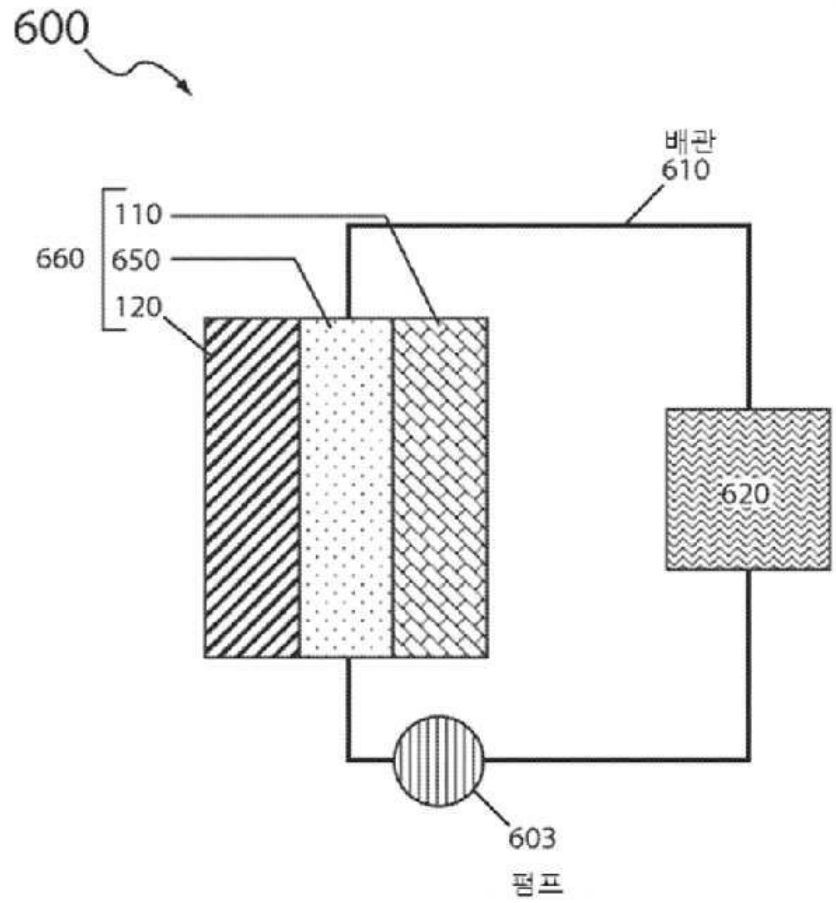
도면5c



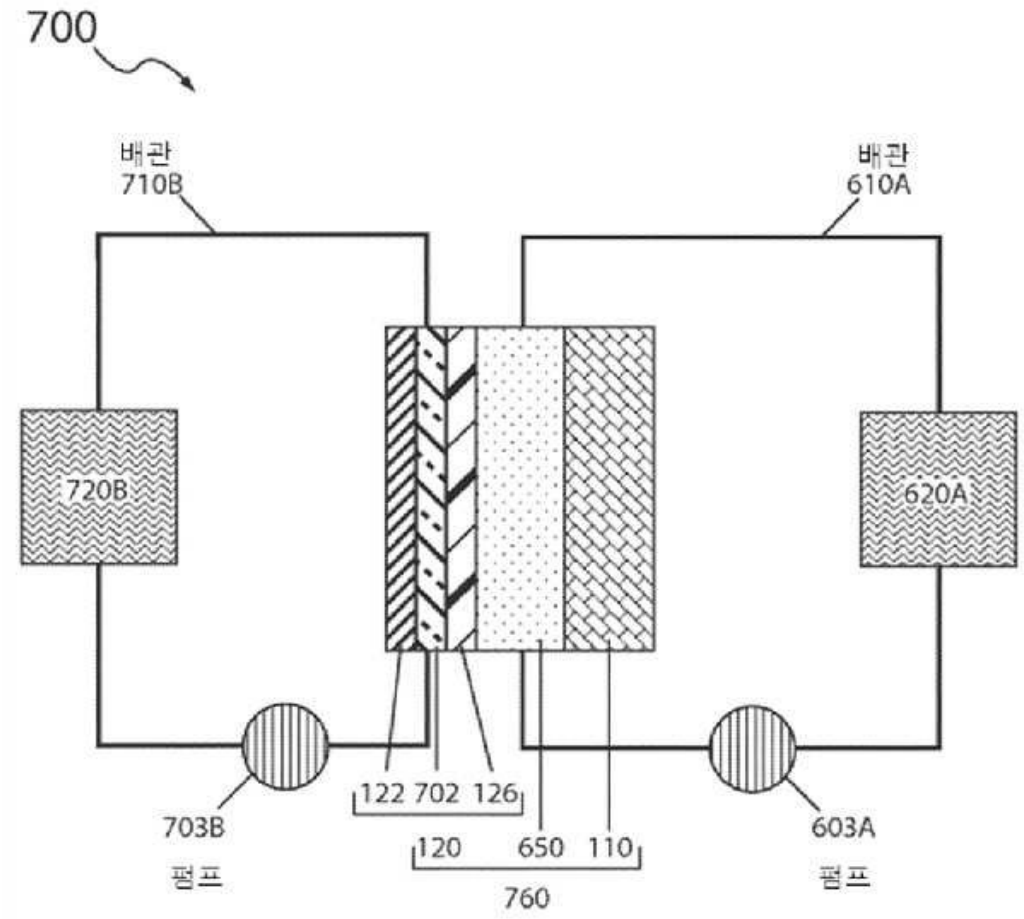
도면5d



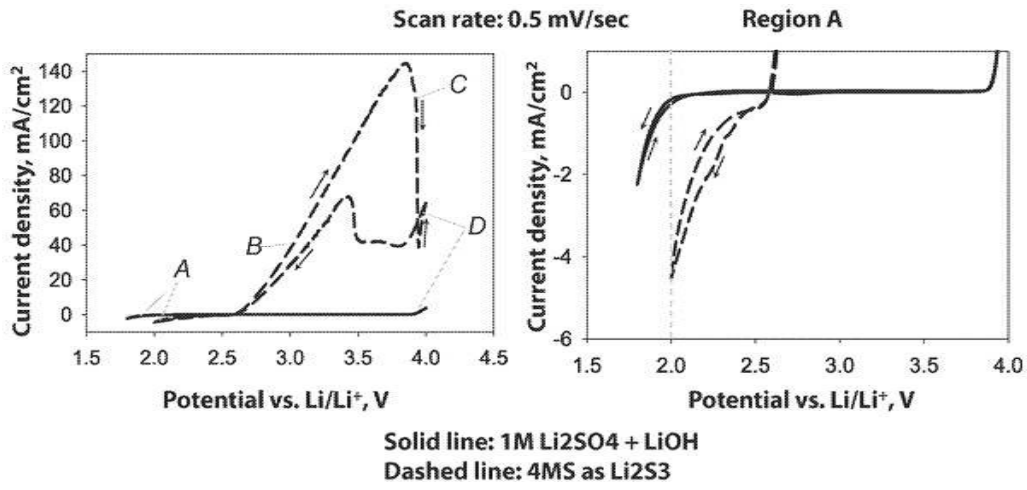
도면6



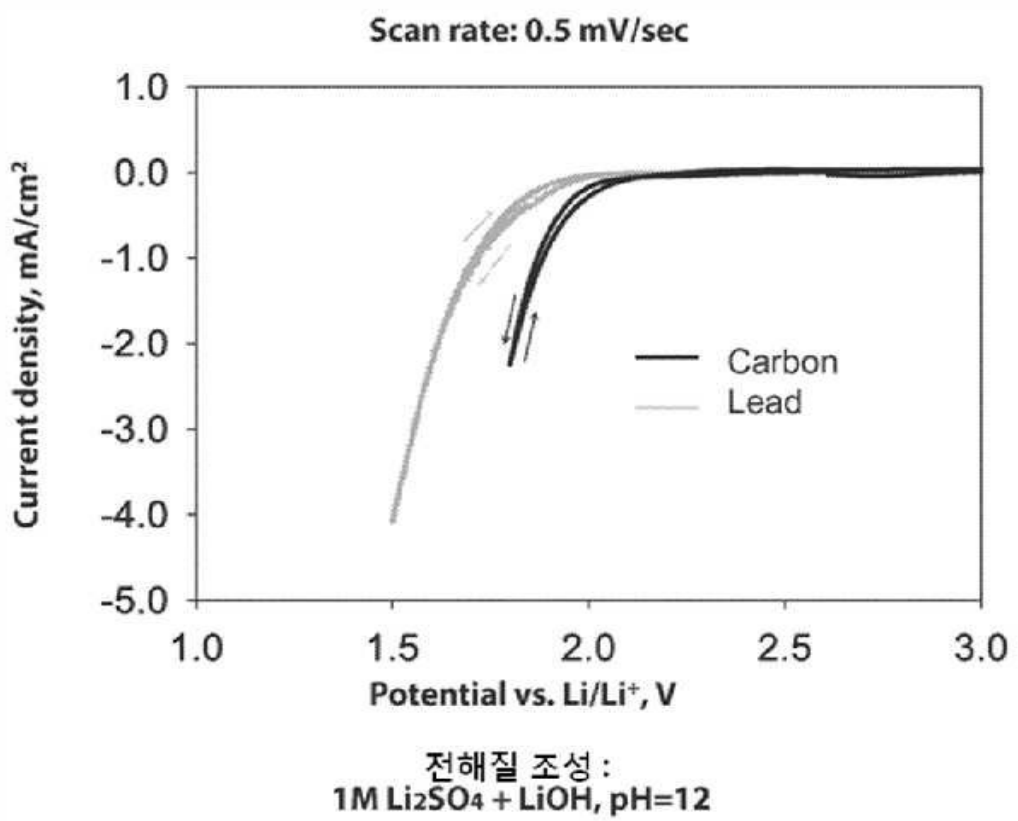
도면7


700
배관
710B
배관
610A
720B
620A
122 702 126
120 650 110
760
703B
펌프
603A
펌프

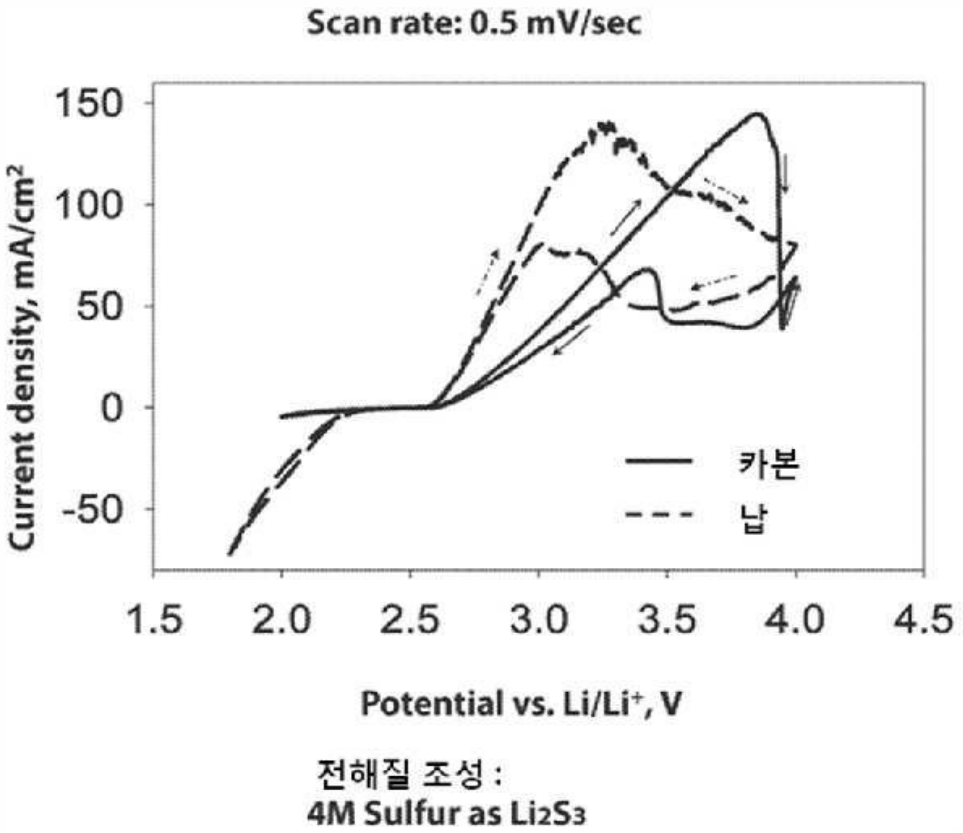
도면8


Scan rate: 0.5 mV/sec
Region A
Current density, mA/cm²
Potential vs. Li/Li⁺, V
A
B
C
D
Solid line: 1M Li2SO4 + LiOH
Dashed line: 4MS as Li2S3

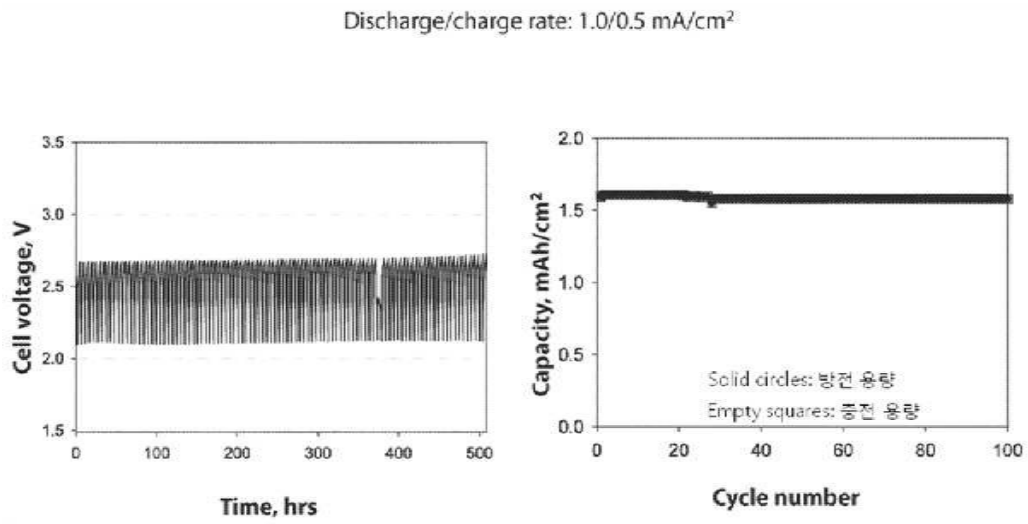
도면9


Scan rate: 0.5 mV/sec
Current density, mA/cm²
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-4.0
-5.0
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Potential vs. Li/Li⁺, V
Carbon
Lead
전해질 조성 :
1M Li2SO4 + LiOH, pH=12

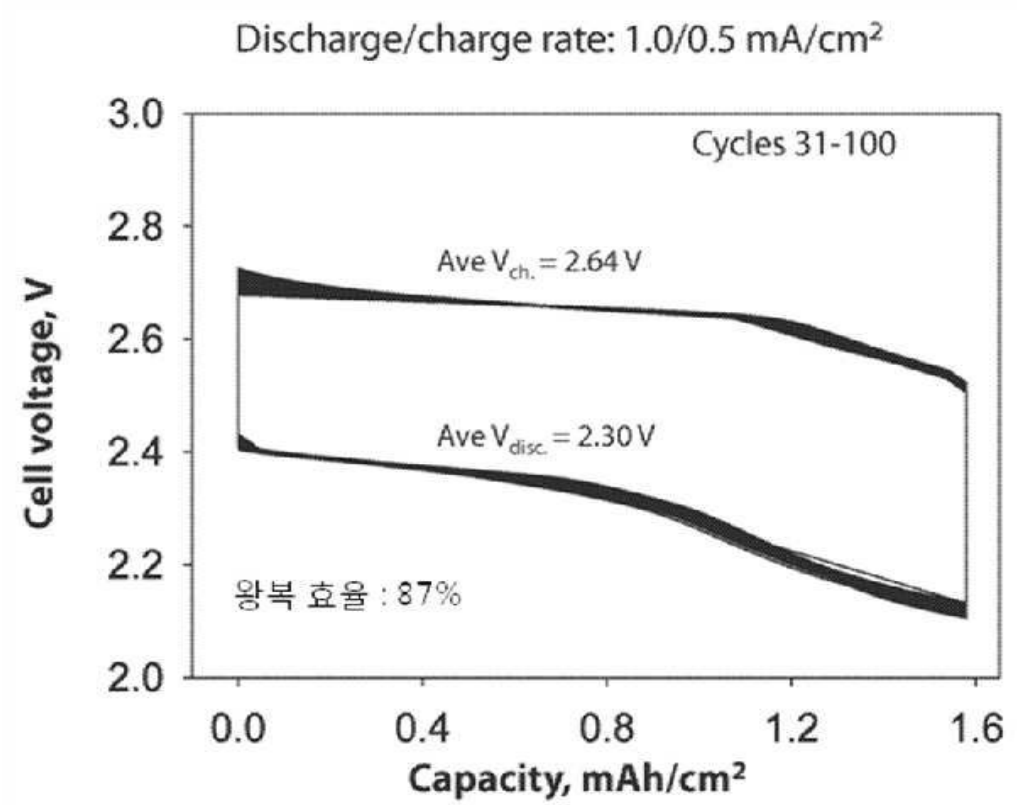
도면10


Scan rate: 0.5 mV/sec
Current density, mA/cm²
150
100
50
0
-50
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
Potential vs. Li/Li⁺, V
카본
납
전해질 조성 :
4M Sulfur as Li2S3

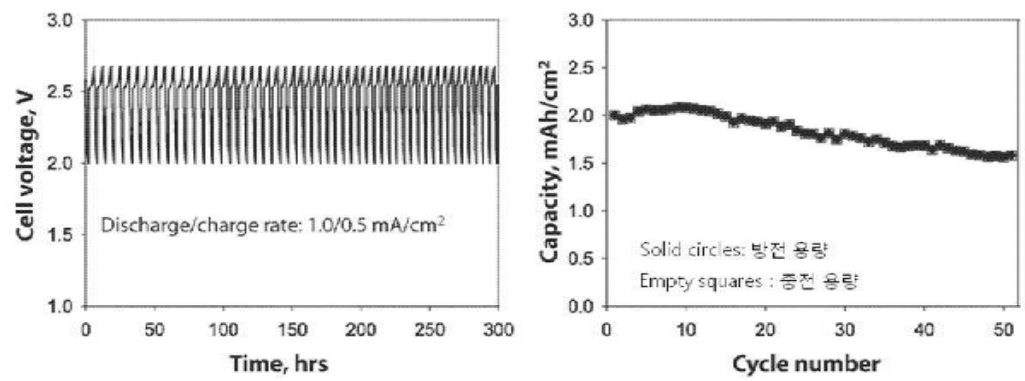
도면11


Discharge/charge rate: 1.0/0.5 mA/cm²
Cell voltage, V
Time, hrs
Capacity, mAh/cm²
Cycle number
Solid circles: 방전 용량
Empty squares: 충전 용량

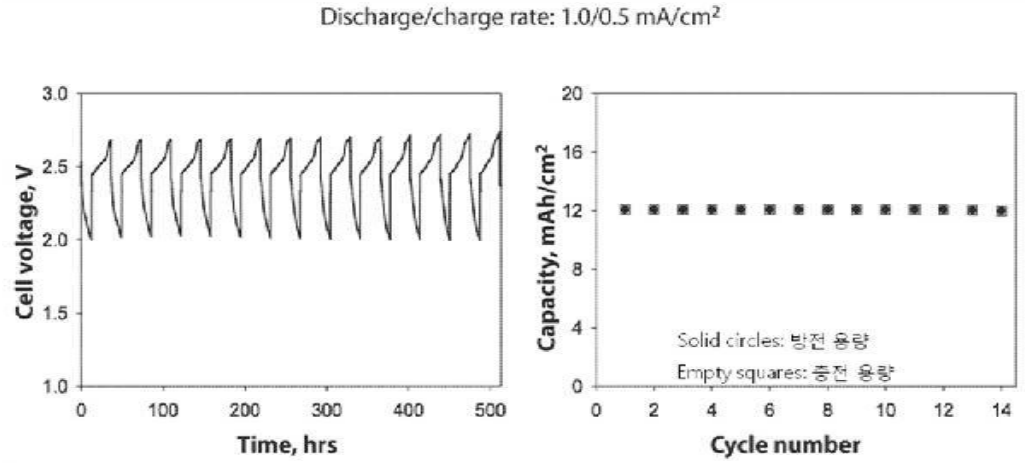
도면12


Discharge/charge rate: 1.0/0.5 mA/cm²
Cycles 31-100
Ave V_ch. = 2.64 V
Ave V_disc. = 2.30 V
왕복 효율 : 87%
Cell voltage, V
Capacity, mAh/cm²

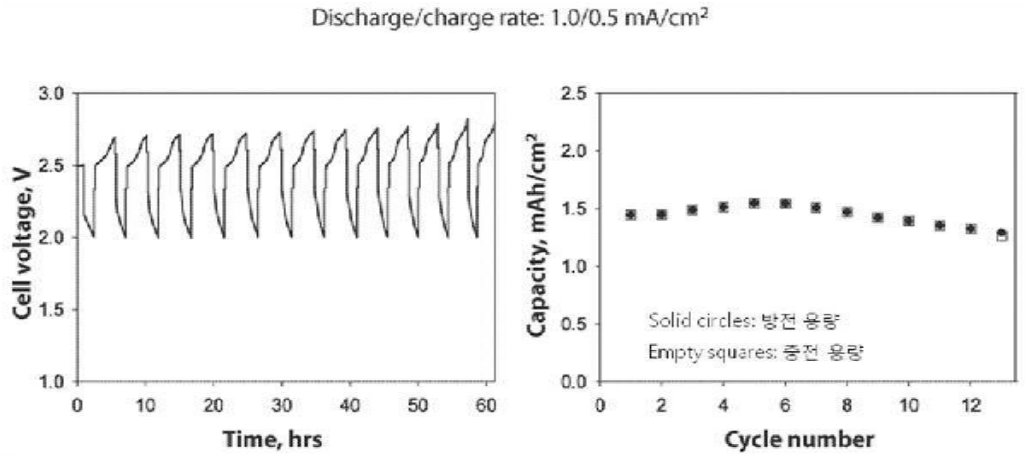
도면13



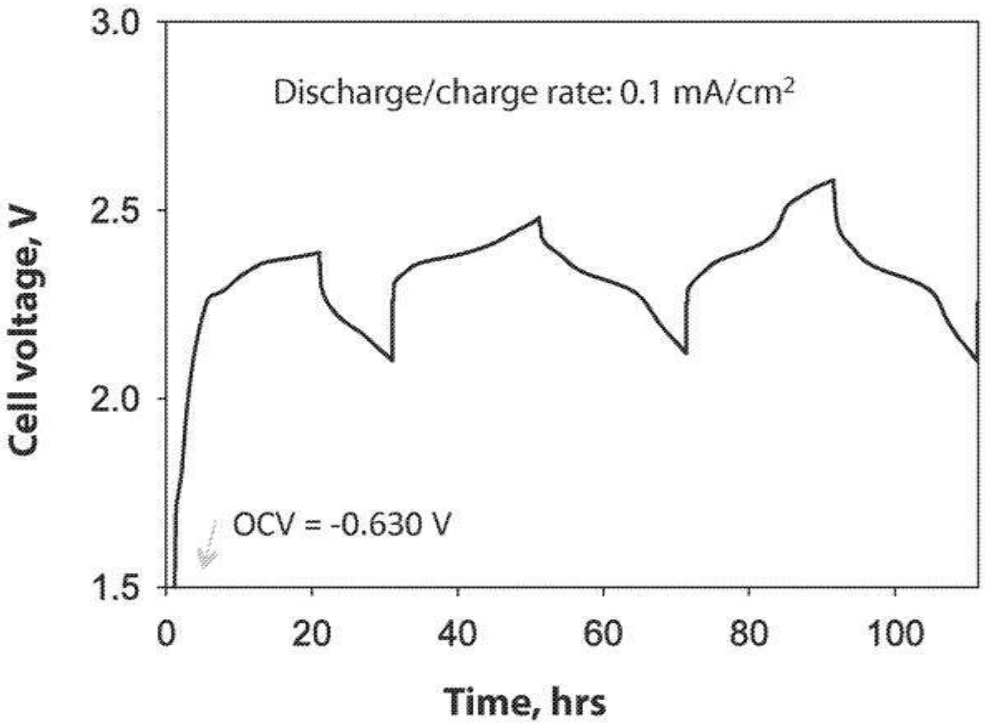
도면14



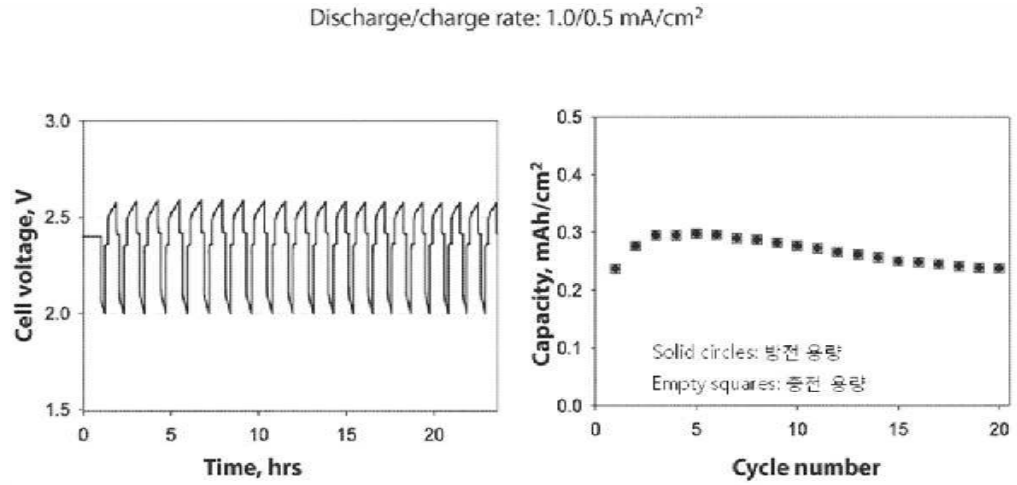
도면15



도면16


Discharge/charge rate: 0.1 mA/cm²
Cell voltage, V
3.0
2.5
2.0
1.5
OCV = -0.630 V
0
20
40
60
80
100
Time, hrs

도면17


Discharge/charge rate: 1.0/0.5 mA/cm²
Cell voltage, V
3.0
2.5
2.0
1.5
0
5
10
15
20
Time, hrs
Capacity, mAh/cm²
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Solid circles: 방전 용량
Empty squares: 충전 용량
Cycle number