(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 5 월 16 일 (16.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/093668 A2

(51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012109

(22) 국제출원일: 2018 년 10 월 15 일 (15.10.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0147712 2017 년 11 월 8 일 (08.11.2017) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **한승훈 (HAN, Suenghoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **문정미 (MOON, Jungmi)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **손권남 (SOHN, Kwonnam)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **양두경 (YANG, Doo Kyung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

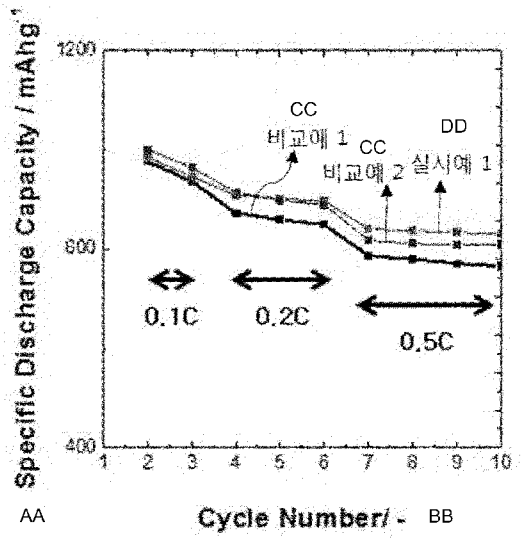
(74) 대리인: **김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.)**; 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (워너비 특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** MAGHEMITE-CONTAINING CATHODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬-황 전지



AA ... Specific Discharge Capacity / $mAhg^{-1}$
BB ... Cycle Number/-
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) **Abstract:** The present invention relates to a cathode for lithium-sulfur batteries, which contains maghemite as an additive, and a lithium-sulfur battery comprising the same. Functioning to absorb lithium polysulfide (LiPS) generated in lithium-sulfur batteries, maghemite, which is obtained by thermally treating lepidocrocite, has the effect of improving the charge/discharge efficiency and capacity of the batteries as well as increasing the life span of the batteries.

(57) **요약서:** 본 발명은 첨가제로 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지의 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다. 레피도크로사이트를 열처리하여 얻어진 마그헤마이트는 리튬-황 전지에서 생성되는 리튬 폴리설파이드(LiPS)를 흡착하여, 전지의 충방전 효율과 용량을 향상시킬 뿐만 아니라, 전지의 수명 또한 증가시키는 효과가 있다.

WO 2019/093668 A2

[다음 쪽 계속]

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬-황 전지

기술분야

[1] 본 출원은 2017년 11월 8일자 한국 특허 출원 제10-2017-0147712호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 마그헤마이트를 양극 첨가제로 포함한 리튬-황 전지용 양극 및 이를 구비하여 방전 용량이 증가되고 전지의 수명이 개선된 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

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

[5] 근래에 리튬 이온 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.

[6] 그러나, 현재까지 나와 있는 이차전지 중 가장 우수한 특성을 가진 리튬 이차전지도 전기자동차, PHEV와 같은 수송기구에 활발히 사용되기에는 몇 가지 문제점이 있으며, 그 중 가장 큰 문제점은 용량의 한계이다.

[7] 리튬 이차전지는 기본적으로 양극, 전해질, 음극 등과 같은 소재들로 구성되며, 그 중에서 양극 및 음극 소재가 전지의 용량(capacity)을 결정하기 때문에 리튬 이온 이차전지는 양극과 음극의 물질적인 한계로 인해 용량의 제약을 받는다. 특히, 전기자동차, PHEV와 같은 용도에 사용될 이차전지는 한 번 충전 후 최대한 오래 사용할 수 있어야 하므로, 이차전지의 방전 용량이 매우 중요시된다. 전기자동차의 판매에 가장 큰 제약점으로 지적되는 것은 1회 충전 후 주행할 수 있는 거리가 일반 가솔린엔진의 자동차보다 매우 짧다는 점이다.

[8] 이와 같은 리튬 이차전지의 용량 한계는 많은 노력에도 불구하고 리튬 이차전지의 구조 및 재료적인 제약으로 인해 완전한 해결이 어렵다. 따라서,

리튬 이차전지의 용량 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 개념을 뛰어 넘는 신개념의 이차전지 개발이 요구된다.

[9] 리튬-황 이차전지는 기존의 리튬 이온 이차전지의 기본원리인 리튬 이온의 층상구조의 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.

[10] 리튬-황 이차전지는 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 방전전압은 약 2.2 V이므로 이론적으로 양극, 음극 활물질의 양을 기준으로 2,600 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타낸다. 이는 층상구조의 금속 산화물 및 흑연을 사용하는 상용 리튬 이차전지($LiCoO_2$/graphite)의 에너지 이론적 에너지 밀도인 400 Wh/kg보다도 6배 내지 7배가량이 높은 수치이다.

[11] 리튬-황 이차전지는 2010년경 나노 복합체 형성을 통해 전지성능이 획기적으로 개선될 수 있다는 것이 알려진 이후 새로운 고용량, 친환경성, 저가의 리튬 이차전지로 주목받고 있으며 현재 차세대 전지 시스템으로 세계적으로 집중적인 연구가 이루어지고 있다.

[12] 현재까지 밝혀진 리튬-황 이차전지의 주요한 문제점 중에 하나는 황의 전기전도도가 5.0×10^{-14} S/cm 가량으로 부도체에 가까워 전극에서 전기화학반응이 용이하지 않고, 매우 큰 과전압으로 인해 실제 방전용량 및 전압이 이론에 훨씬 미치지 못한다는 점이다. 초기 연구자들은 황과 카본의 기계적인 볼밀링이나 카본을 이용한 표면 코팅과 같은 방법으로 성능을 개선해보고자 하였으나 큰 실효가 없었다.

[13] 전기전도도에 의해 전기화학반응이 제한되는 문제를 효과적으로 해결하기 위해서는 다른 양극 활물질 중의 하나인 $LiFePO_4$의 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.

[14] 다른 한 가지 리튬-황 이차전지와 관련된 주요 문제점은 방전도중 생성되는 황의 중간생성체인 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)의 전해질로의 용해이다. 방전이 진행됨에 따라 황(S_8)은 리튬 이온과 연속적으로 반응하여 $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow (Li_2S_6) \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ 등으로 그 상(phase)이 연속적으로 변하게 되는데 그 중 황이 길게 늘어선 체인형태인 Li_2S_8, Li_2S_4(리튬 폴리설파이드) 등은 리튬 이온전지에서 쓰이는 일반적인 전해질에서 쉽게 용해되는 성질이 있다. 이러한 반응이 발생하면 가역 양극용량이 크게 줄어들뿐만 아니라 용해된 리튬 폴리설파이드가 음극으로 확산되어 여러 가지 부반응(side reaction)을 일으키게 된다.

[15] 리튬 폴리설파이드는 특히 충전과정 중 셔틀반응(shuttle reaction)을 일으키는데 이로 인하여 충전용량이 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.

[16] 전해질을 개선하는 방법은 신규 조성의 기능성 액체전해질, 고분자 전해질, 이온성 액체(ionic liquid) 등 새로운 전해질을 사용하여 폴리설파이드의 전해질로의 용해를 억제하거나 점도 등의 조절을 통하여 음극으로의 분산 속도를 제어하여 셔틀반응을 최대한 억제하는 방법이다.

[17] 음극표면에 형성되는 SEI의 특성을 개선하여 셔틀반응을 제어하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데 대표적으로 $LiNO_3$과 같은 전해질 첨가제를 투입하여 리튬음극의 표면에 Li_xNO_y, Li_xSO_y 등의 산화막을 형성하여 개선하는 방법, 리튬금속의 표면에 두꺼운 기능형 SEI 층을 형성하는 방법 등이 있다.

[18] 마지막으로 양극의 특성을 개선하는 방법은 폴리설파이드의 용해를 막을 수 있도록 양극입자 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, graphene 혹은 graphene oxide 등을 이용하여 황 입자를 감싸는 방법 등이 제시되었다.

[19] 이와 같은 노력이 진행되고는 있으나, 이러한 방법이 다소 복잡할 뿐만 아니라 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.

[20]

[21] [선행기술문헌]

[22] [특허문헌]

[23] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-0482279호(2005.03.31), "산화철 나노분말 및 그 제조방법"

[24] (특허문헌 2) 대한민국 공개특허 제10-2015-0091280호(2017.1.4), "리튬 황 전지 및 이의 제조방법"

[25]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[26] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 발명자들은 리튬-황 전지의 양극

특성을 개선하면 가장 직접적으로 전지 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 예상하고, 이러한 관점에서 다각적인 연구를 수행한 끝에, 마그헤마이트(Maghemite)를 리튬-황 전지의 양극에 도입함으로써 리튬 폴리설파이드(LiPS)의 흡착이 가능하다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[27] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 양극의 반응성을 높임으로써, 리튬-황 전지의 방전 용량 증가에 기여하고 리튬-황 전지의 수명을 증가시키는 것이다.

[28]

과제 해결 수단

[29] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[30] 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로서,

[31] 상기 양극은 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[32] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 마그헤마이트는 판상형의 1차 입자가 뭉쳐서 이루어지는 2차 입자일 수 있다.

[33] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 1차 입자는 입경 50 내지 500 nm 일 수 있다.

[34] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 2차 입자는 구형일 수 있다.

[35] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 2차 입자는 입경 1 내지 50 ㎛일 수 있다.

[36] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 리튬-황 전지용 양극에 포함되는 마그헤마이트의 함량은 베이스 고형분 100 중량부 대비 0.1 내지 15 중량부일 수 있다.

[37] 또한 본 발명은 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 구비하되, 상기 양극은 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극인 리튬-황 전지를 제공한다.

[38]

발명의 효과

[39] 본 발명의 마그헤마이트를 리튬-황 전지의 양극에 적용하면, 리튬-황 전지의 충, 방전시 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 리튬-황 전지 양극의 반응성이 증가하고, 그것이 적용된 리튬-황 전지는 방전용량과 수명을 증가시키는 효과를 나타낼 수 있다.

[40]

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명에 따른 마그헤마이트의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

[42] 도 2는 본 발명에 따른 마그헤마이트의 X-선 회절분석(XRD)결과를 나타낸다.

[43] 도 3은 본 발명에 따른 마그헤마이트가 첨가된 리튬-황 전지의 초기 방전 용량 측정 결과를 나타낸다.

[44] 도 4는 본 발명에 따른 마그헤마이트가 첨가된 리튬-황 전지의 수명 특성 및 0.5C에서 방전 보존 용량을 나타낸다.

[45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 이하, 본 발명의 내용에 대하여 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기 내용은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 가장 대표적인 실시 형태만을 기재한 것으로서, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되지 않으며 본 발명은 하기 내용과 균등한 모든 범위를 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.

[47]

[48] 본 발명은 종래 리튬-황 전지용 양극의 단점을 보완하여, 폴리설파이드(polysulfide) 용해 및 셔틀 현상에 의한 전극의 지속적 반응성 저하 문제 및 방전 용량 감소 문제 등이 개선된 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[49] 구체적으로, 본 발명에서 제공하는 리튬 황-전지용 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하면서, 마그헤마이트(Maghemite)를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[50] 특히, 상기 마그헤마이트는 본 발명에서 리튬-황 전지의 양극에 포함되어, 리튬 폴리설파이드를 흡착함으로써, 리튬 폴리설파이드가 음극으로 전달되어 리튬-황 전지의 수명을 감소시키는 것을 줄일 수 있고, 리튬 폴리설파이드로 인해 감소된 반응성을 억제 함으로써, 상기 양극이 포함된 리튬-황 전지의 방전용량의 증가와 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

[51]

[52] <u>마그헤마이트의</u> 제조방법

[53]

[54] 본 발명에서는 신규한 제조방법에 의해 제조된 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[55] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극에 포함되는 마그헤마이트는,

[56] (1) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 하기 화학식 1로 표시되는 표시되는 환원제를 혼합하여 반응시키는 단계;

[57] (2) 상기 (1)단계 이후, 비활성기체 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 제조방법으로 제조할 수 있다.

[58] [화학식 1]

[59] $M^1(BH_4)_X$

[60] (상기 화학식 1에서, M^1은 Li, Na, Mg, K 및 Ca 중에서 선택되는 어느 하나이고, X는 1 또는 2이다)

[61]

[62] 먼저 상기 단계(1)은 레피도크로사이트의 제조단계로써, 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 및 상기 화학식 1로 표시되는 환원제는 모두 수용액 형태일 수 있으며, 상기

화학식 1로 표시되는 환원제 수용액에 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액을 첨가시켜 혼합하고 반응시키는 것일 수 있다.

[63] 만약, 반대로 혼합과 반응을 진행할 경우 제조되는 레피도크로사이트의 순도가 저하될 수 있다. 즉, 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액에 상기 화학식 1로 표시되는 환원제 수용액을 첨가시켜 혼합하고 반응시킬 경우 제조되는 레피도크로사이트의 순도가 저하될 수 있다.

[64] 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액은 0.04 내지 0.08 M, 바람직하게는 0.05 내지 0.06 M 일 수 있으며, 0.04 M 미만이면 레피도크로사이트의 제조 수율이 낮아질 수 있고, 0.08 M 초과이면 이후 제조되는 마그헤마이트의 물성이 리튬-황 이차전지의 양극재로 적용하기에 적합하지 않을 수 있다.

[65] 상기 화학식 1로 표시되는 환원제 수용액은 0.2 내지 0.5 M, 바람직하게는 0.3 내지 0.4 M 일 수 있으며, 0.2 M 미만이면 레피도크로사이트가 제조되지 않고, 0.5 M 초과이면 반응이 진행되지 않을 수 있다.

[66] 본 발명의 바람직한 일 구현예에 의하면, 상기 화학식 1로 표시되는 환원제는 $NaBH_4$ 일 수 있다.

[67] $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액과 $NaBH_4$ 수용액을 반응시킬 경우, Fe^{3+} 양이온이 Fe 금속 형태로 전환된 이후 수용액 상에서 자연스럽게 레피도크로사이트가 합성될 수 있다.

[68] 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 과 상기 화학식 1로 표시되는 환원제의 혼합은 단시간 내에 이루어질 수 있으며, 10 내지 120초, 바람직하게는 50 내지 80초 내에 이루어질 수 있다. 상기 혼합 시간이 10초 미만이면 혼합이 지나치게 빠르게 이루어져 기체가 한꺼번에 발생하므로 반응이 불균일하게 진행될 수 있고, 120 초 초과이면 혼합 속도가 느리므로 혼합 시 초기에 반응하여 생성된 물질과 후기에 반응하여 생성된 물질의 상이 다를 수 있다.

[69] 또한, 상기 반응 온도는 10 내지 60 ℃, 바람직하게는 20 내지 50 ℃, 보다 바람직하게는 20 내지 25 ℃일 수 있으며, 반응 온도가 10 ℃ 미만이면 반응이 진행되지 않을 수 있고, 60 ℃ 초과이면 제조되는 레피도크로사이트의 물성이 변성될 수 있다. 또한, 반응속도 조절을 위해서 20 내지 25 ℃로 유지시키며 반응시키는 것이 바람직할 수 있다.

[70] 또한, 상기 반응 시간은 10 분 내지 20 시간, 바람직하게는, 40 분 내지 2 시간일 수 있으며, 10 분 미만일 경우 레피도크로사이트가 형성되지 않을 수 있고, 20 시간 초과일 경우 이후 제조되는 마그헤마이트의 형상이 리튬-황 이차전지의 양극재로 적합하지 않은 형상일 수 있으며, 특히 40분 내지 2시간 동안 반응시킬 경우 레피도크로사이트의 원하는 물성을 잃어버리지 않고 유지할 수 있다.

[71] 한편, 상기 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액과 상기 화학식 1로 표시되는 환원제 수용액을 반응시키는 단계 이후에, 여과 및 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[72] 상기 여과시키는 단계는 당업계에서 통상적으로 사용되는 여과 공정에 의해 실시될 수 있으며, 예컨대, 여과지를 이용할 수 있다.

[73] 상기 건조 단계는 70 내지 90 ℃에서 6 내지 12 시간 동안 실시될 수 있다.

[74] 상기 건조 온도가 70 ℃ 미만이거나 건조 시간이 6 시간 미만이면 완전히 건조되지 않아 입자 형태의 레피도크로사이트를 얻을 수 없고, 90 ℃ 초과이거나 12 시간 초과이면 남아 있는 물이 끓게 되어 레피도크로사이트의 물성이 변성될 수 있다.

[75] 전술한 바와 같은 방법에 의해 제조된 레피도크로사이트는 γ-FeOOH 일 수 있으며, 구체적으로는 결정성 γ-FeOOH 일 수 있다.

[76]

[77] 이후, 상기 단계(1)에서 제조된 레피도크로사이트를 비활성기체 분위기에서 열처리하여 마그헤마이트를 제조할 수 있으며, 다음 반응식 1을 거쳐 생성될 수 있다.

[78] [반응식 1]

[79] $2FeOOH(s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + H_2O(g)$

[80]

[81] 상기 비활성기체 분위기는 (i) 반응기 내부의 기체가 비활성기체로 치환된 비활성기체 대기 하에서, 또는 (ii) 비활성기체가 지속적으로 유입되어 반응기 내부의 기체를 지속적으로 치환하는 상태에서 진행되는 것일 수 있다. 상기 (ii)의 경우에는, 예를 들어 비활성기체의 유량이 1 내지 500 mL/min일 수 있고, 구체적으로 10 내지 200 mL/min, 보다 구체적으로 50 내지 100 mL/min일 수 있다.

[82] 여기서, 상기 비활성기체는 질소, 아르곤, 헬륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 따른 상기 열처리는 250 내지 600℃에서 이루어질 수 있다. 만일 온도가 상기 범위 미만인 경우에는 레피도크로사이트에서 마그헤마이트로 전환되지 않을 수 있으며, 상기 범위를 초과하는 경우에는 마그헤마이트의 입자 구조가 붕괴 될 수 있고, 소결 현상으로 인해 원치 않는 크기의 입자로 변할 수 있으며, 레피도크로사이트가 ε-Fe_2O_3 등으로 전환되어 원하는 마그헤마이트를 제조할 수 없으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.

[85] 또한 상기 열처리는 1 내지 4시간 동안, 승온속도를 분당 0.1℃ 내지 분당 10℃ 범위 사이로 하여 이루어질 수 있다. 만일 열처리 시간이 상기 범위 미만인 경우에는 마그헤마이트를 제조하기 위한 온도에 도달하지 못함으로써 마그헤마이트가 제조될 수 없고, 상기 시간을 초과하는 경우에는 열처리 온도가 너무 상승하여 마그헤마이트의 입자 구조가 붕괴 될 수 있고, 소결 현상으로 인해 원치 않는 크기의 입자로 변할 수 있으며, 마그헤마이트가 아닌 ε-Fe_2O_3 등이 생성될 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.

[86]

[87] 상기 제조된 마그헤마이트는 판상형의 마그헤마이트 1차 입자가 뭉쳐서 이루어지는 2차 입자의 형상일 수 있으며, 이때 상기 2차 입자는 구형일 수 있다.

그러나, 상기 제조된 마그헤마이트의 형상은 반응 시간을 제어하여 필요에 따라 조절할 수 있으며, 이들은 모두 리튬-황 이차전지의 양극재로 적용 가능하다.

[88] 상기 제조된 판상형의 1차 입자는 입경이 1 초과 1000 nm 이하일 수 있고, 바람직하게는 50 내지 500 nm 일 수 있다. 상기 1차 입자가 뭉쳐서 이루어지는 2차 입지는 그 입경이 1 내지 50 ㎛ 일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20 ㎛일 수 있다. 상기 범위 내에서 2차 입자의 입경이 감소 할수록 리튬-황 이차전지의 양극재로서 적합하고, 2차 입자의 입경이 상기 범위 초과이면 입자 크기가 커 리튬-황 이차전지의 양극재로 적합하지 않다.

[89]

[90] 전술한 바와 같은 마그헤마이트의 제조방법에 의해 제조된 마그헤마이트, 예컨대, 결정성 γ-Fe_2O_3를 리튬-황 이차전지에 적용할 경우, 리튬-황 이차전지의 충방전시 용출되는 폴리설파이드를 흡착할 수 있어 리튬-황 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[91]

[92] 도 1은 상기 제조방법에 의해 제조된 마그헤마이트의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다. 도 1에서는 상기 일 구현예에 따라 제조된 '판상형(plate type)' 마그헤마이트가 뭉쳐서 구형의 2차 입자 형상을 이루는 것을 확인할 수 있다.

[93] 도 2는 상기의 제조방법에 의해 제조된 마그헤마이트의 X-선 회절 분석(XRD) 데이터 결과($2\theta = 35°$부근, $2\theta = 60°$ 내지 $65°$)를 나타낸다. 도 2의 유효 피크 검출을 통해서 마그헤마이트가 합성된 것을 확인할 수 있다.

[94] X-선 회절 분석(XRD)에서 유효(significant or effective) 피크란 XRD 데이터에서 분석 조건이나 분석 수행자에 크게 영향을 받지 않고 실질적으로 동일한 패턴으로 반복 검출되는 피크를 의미하고, 이를 달리 표현하면 백그라운드 수준(backgound level) 대비 1.5배 이상일 수 있고, 바람직하게는 2배 이상, 더욱 바람직하게는 2.5배 이상의 높이, 세기, 강도 등을 갖는 피크를 의미한다.

[95]

[96] **<u>리튬-황 전지용 양극</u>**

[97]

[98] 본 발명은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로서, 상기 양극은 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[99] 이때, 리튬-황 전지의 양극은 전류 집전체 상에 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 베이스 고형분이 위치한 것일 수 있다.

[100] 상기 집전체로는 도전성이 우수한 알루미늄, 니켈 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[101] 일 구현예로, 상기 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 베이스 고형분 100 중량부 기준으로 마그헤마이트를 0.1 내지 15 중량부를 포함할 수 있고 바람직하게는 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 상기 수치 범위의 하한값 미만인 경우에는 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 상한값을

초과하는 경우에는 전극의 용량이 줄어들어, 바람직하지 않다.

[102] 상기 마그헤마이트는 본 발명에서 제시하는 제조방법에 의해 제조된 마그헤마이트를 사용할 수 있다.

[103] 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($n\geq1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 복합체($(C_2S_x)_n$: $x=2.5 \sim 50$, $n\geq2$) 등일 수 있다.

[104] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극은 바람직하기로 황-탄소 복합체의 활물질을 포함할 수 있으며, 황 물질은 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 도전재와 복합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 마그헤마이트의 첨가는 이러한 황-탄소 복합체 구조 유지에 영향을 주지 않는다.

[105] 상기 활물질은 바람직하기로 베이스 고형분 100 중량부 중 50 ~ 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.

[106] 본 발명의 양극을 구성하는 베이스 고형분 중 상기 도전재는 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 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.

[107] 상기 도전재는 바람직하기로 베이스 고형분 100 중량부 중 1 ~ 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.

[108] 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, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌폴리비닐클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 폴리디메틸실록세인과 같은 실록세인계, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부티디엔 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.

[109] 상기 바인더는 전극에 포함되는 베이스 조성물 100 중량부 중 1 ~ 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.

[110] 상술한 바와 같이 마그헤마이트 및 베이스 고형분을 포함하는 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[111] 이를테면, 상기 양극 슬러리 제조 시 먼저 마그헤마이트를 용매에 분산한 후 얻어진 용액을 활물질, 도전재 및 바인더와 믹싱하여 양극 형성을 위한 슬러리 조성물을 얻는다. 이후 이러한 슬러리 조성물을 집전체 상에 코팅한 후 건조하여 양극을 완성한다. 이때 필요에 따라 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다.

[112] 이때 상기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있는 것은 물론, 마그헤마이트를 용이하게 용해할 수 있는 것을 사용한다. 이러한 용매로는 수계 용매로서 물이 가장 바람직하며, 이때 물은 2차 증류한 DW(Distilled Water), 3차 증류한 DIW(Deionzied 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.

[113]

[114] **<u>리튬-황 전지</u>**

[115]

[116] 한편, 본 발명은

[117] 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 구비하되, 상기 양극은 전술한 바의 양극인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지를 제공한다.

[118] 이때 상기 음극, 분리막 및 전해질은 리튬-황 전지에 사용될 수 있는 통상의 물질들로 구성될 수 있다.

[119] 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.

[120] 상기 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 이를테면 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온(Li^+)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 이를테면, 산화주석, 티타늄나이트레이트 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.

[121] 또, 상기 음극은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 음극 활물질의 페이스트화, 활물질간 상호 접착, 활물질과 전류 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 한다. 구체적으로 상기 바인더는 앞서 설명한 바와 동일하다.

[122] 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.

[123] 또, 상기 음극은 리튬금속의 박막일 수도 있다.

[124] 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 이들 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 물질을 사용하되, 통상 리튬-황 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해질 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[125] 보다 바람직하기로 상기 분리막 물질로는 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질을 사용할 수 있으며, 이를테면 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층을 사용할 수 있다.

[126] 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나 반드시

이에 한정되는 것은 아니다.

[127] 상기 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[128] 상기 리튬염은 비수계 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있는 물질로서, 예컨대, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiSO_3CH_3$, $LiSO_3CF_3$, LiSCN, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상일 수 있다.

[129] 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 ~ 2M, 바람직하기로 0.6 ~ 2M, 보다 바람직하기로 0.7 ~ 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.

[130] 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), 톨루엔, 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), 프로필렌카보네이트(PC), N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 아세트산에스테르, 부티르산에스테르 및 프로피온산에스테르, 디메틸포름아마이드, 설포란(SL), 메틸설포란, 디메틸아세트아마이드, 디메틸설폭사이드, 디메틸설페이트, 에틸렌글리콜 디아세테이트, 디메틸설파이트, 또는 에틸렌글리콜설파이트 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매 형태로 사용될 수 있다.

[131] 상기 유기 고체 전해질로는 바람직하기로, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[132] 본 발명의 무기 고체 전해질로는 바람직하기로, Li_3N, LiI, Li_5NI_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.

[133]

[134] 상술한 바와 같이 구성되는 본 발명에 따른 리튬-황 전지는, 마그헤마이트를 포함함으로써 리튬-황 전지의 충방전시 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 리튬-황 전지 양극의 반응성이 증가하고, 그것이 적용된 리튬-황 전지는 방전용량과 수명을 증가시키는 효과를 가진다.

[135]

발명의 실시를 위한 형태

[136] 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.

[137]

[138] [제조예 1] 마그헤마이트의 제조

[139] 0.3M의 $NaBH_4$ (TCL社 제품, 순도 >95%)에 0.05M의 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich社 제품, 순도 98%이상)을 50초 동안 혼합하였다. 이때, 25℃ 상온에서 400rpm으로 40분간 교반하였으며, 반응이 진행되는 동안 수소 기체가 발생하는 것을 확인하였다. 이후 이를 여과지를 통해 여과한 이후, 충분한 공기가 유입되도록 하여 80℃에서 8시간동안 건조시켜 레피도크로사이트를 제조하였다.

[140] 이후 상기 제조한 레피도크로사이트 파우더를 유량 100 mL/min의 질소 기체를 흘려주며 400℃에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 이때 열처리를 위한 승온속도는 분당 10℃ 로 하였다. 상기 열처리를 통해 마그헤마이트를 제조하였다.

[141]

[142] [실시예 1] 마그헤마이트가 첨가된 양극을 포함한 리튬-황 전지의 제조

[143] 먼저, 용매로서 물에 마그헤마이트를 투입할 베이스 고형분(활물질, 도전재 및 바인더)에 총 중량(100 중량부) 대비 10 중량부 마그헤마이트를 투입하여 용해하였다. 이후, 얻어진 용액에 대하여, 베이스 고형분 총 100 중량부, 즉 활물질로 황-탄소 복합체(S/C 7:3)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.

[144] 이어서 상기 제조된 슬러리 조성물을 집전체(Al Foil) 상에 코팅하고 50℃ 에서 12시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다. 이때 로딩양은 3.5mAh/cm^2이고,

전극의 공극률(porosity)은 60%로 하였다.

[145] 이후 상술한 바에 따라 제조된 양극, 분리막, 음극, 전해액을 포함한 리튬-황 전지의 코인셀을 하기와 같이 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극은 14phi 원형 전극으로 타발하여 사용하였으며, 폴리에틸렌(PE) 분리막은 19phi, 150um 리튬 금속은 음극으로서 16phi로 타발하여 사용하였다.

[146]

[147] [비교예 1] 마그헤마이트가 첨가되지 않은 양극을 포함한 리튬-황 전지의 제조

[148] 용매로서 물에 베이스 고형분 총 100 중량부, 즉 활물질로 황-탄소 복합체(S/C 7:3)를 90 중량부, 도전재로 덴카블랙을 5 중량부, 바인더로 스티렌부타디엔 고무/카르복시메틸 셀룰로오스(SBR/CMC 7:3) 5 중량부를 투입하고 믹싱하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다.

[149] 이어서 상기 제조된 슬러리 조성물을 집전체(Al Foil) 상에 코팅하고 50℃ 에서 12시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다. 이때 로딩양은 3.5mAh/cm^{2}이고, 전극의 공극률(porosity)은 60%로 하였다.

[150] 이후 상술한 바에 따라 제조된 양극, 분리막, 음극, 전해액을 포함한 리튬-황 전지의 코인셀을 하기와 같이 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극은 14phi 원형 전극으로 타발하여 사용하였으며, 폴리에틸렌(PE) 분리막은 19phi, 150um 리튬 금속은 음극으로서 16phi로 타발하여 사용하였다.

[151]

[152] [비교예 2] 레피도크로사이트가 첨가된 양극을 포함한 리튬-황 전지의 제조

[153] 마그헤마이트 대신 제조예 1의 레피도크로사이트를 베이스 고형분 대비 10 중량부를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[154]

[155] [실험예 1] SEM(scanning electron microscope) 분석

[156] 제조예 1에서 제조된 마그헤마이트에 대하여 SEM 분석(Hitachi社의 S-4800 FE-SEM)을 실시하였다.

[157] 도 1은 제조예 1에서 제조된 마그헤마이트에 대한 SEM 사진이다.

[158] 도 1을 참조하면, 배율을 50k로 하여 SEM 분석을 실시한 결과, 판상형의 마그헤마이트입자가 뭉쳐서 구형의 마그헤마이트 2차 입자 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[159]

[160] [실험예 2] XRD 분석

[161] 제조예 1에서 제조된 마그헤마이트에 대하여 XRD 분석(Bruker社의 D4 Endeavor)을 실시하였다.

[162] 도 2는 제조예 1에서 제조된 마그헤마이트에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[163] 도 2를 참조하면, 마그헤마이트의 XRD 피크를 확인할 수 있으며, 이로부터 제조예 1에서 순수한 상의 마그헤마이트가 제조된 것을 알 수 있다.

[164]

[165] [실험예 3] 리튬-황 전지 방전용량 비교 실험

[166] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조한 리튬-황 전지를 이용하여 양극재 종류에 따른 초기 방전 용량을 측정하였다. 실시예 1의 양극은 황-탄소 복합체와 마그헤마이트 10 중량부를 포함하고, 비교예 1의 양극은 황-탄소 복합체를 포함하도록 하였고, 비교예 2의 양극은 황-탄소 복합체와 레피도크로사이트 10 중량부를 포함하도록 하였다. 이때, 측정 전류는 0.1C, 전압 범위 1.8 ~ 2.5V로 하였다.

[167] 측정된 초기 방전 용량 데이터를 표 1 및 도 3에 제시하였다.

[168] [표1]

	리튬-황 전지		초기방전용량 (mAh/g)
	음극	양극	
실시예 1	금속 리튬	황-탄소 복합체 + 마그헤마이트(10 중량부)	1,189
비교예 1	금속 리튬	황-탄소 복합체	1,088
비교예 2	금속 리튬	황-탄소 복합체 + 레피도크로사이트(10 중량부)	1,187

[169] 그 결과, 표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 양극 내 마그헤마이트를 함유하지 않은 비교예 1에 비하여 초기 방전 용량이 약 100 mAh/g 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 양극 내 레피도크로사이트를 함유한 비교예 2와는 동등한 수준의 초기 방전 용량 증가를 확인할 수 있었다.

[170]

[171] [실험예 4] 리튬-황 전지 수명 특성 및 방전 보존 용량 실험

[172] 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따른 리튬-황 전지를 이용하여 전지의 사이클에 따른 방전 용량의 변화 양상 및 충/방전 보존 효율을 측정하였다. 이때 초기 방전/충전은 2 사이클 동안은 0.1C/0.1C로 진행하고, 이후 3 사이클은 0.2C/0.2C, 그 다음 4사이클부터는 0.5C/0.3C로 진행하였다. 또한 전압 범위는 1.8 ~ 2.5V로 하였다.

[173] 전지 사이클의 진행에 따라 측정된 방전 용량 및 0.5C 방전에서의 보존용량 값은 표 2 및 도 4의 그래프로 제시하였다.

[174] [표2]

	리튬-황 전지		0.5C 방전용량(mAh/g)
	음극	양극	
실시예 1	금속 리튬	황-탄소 복합체 + 마그헤마이트(10 중량부)	840
비교예 1	금속 리튬	황-탄소 복합체	786
비교예 2	금속 리튬	황-탄소 복합체 + 레피도크로사이트(10 중량부)	818

[175] 도 4를 참조하면, 양극 내 마그헤마이트를 함유하지 않은 비교예 1에 비하여 마그헤마이트를 함유한 실시예 1의 경우에 비교예 1 및 2에 비해 전지 사이클 진행 동안의 방전 용량 감소율이 작 것을 알 수 있다. 또한 실험예 1에서 동등한 수준의 초기 방전 용량을 보인 레피도크로사이트를 포함하는 비교예 1에 비해서, 0.5C 방전 보존용량이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[176] 결과적으로 마그헤마이트를 함유한 양극을 포함하는 리튬-황 전지가 초기 방전 용량 및 0.5C에서의 방전 보존용량이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로서, 상기 양극은 마그헤마이트를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 마그헤마이트는 판상형의 1차 입자가 뭉쳐서 이루어지는 2차 입자인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

[청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 1차 입자는 입경 50 내지 500 nm 인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

[청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 2차 입자는 구형인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

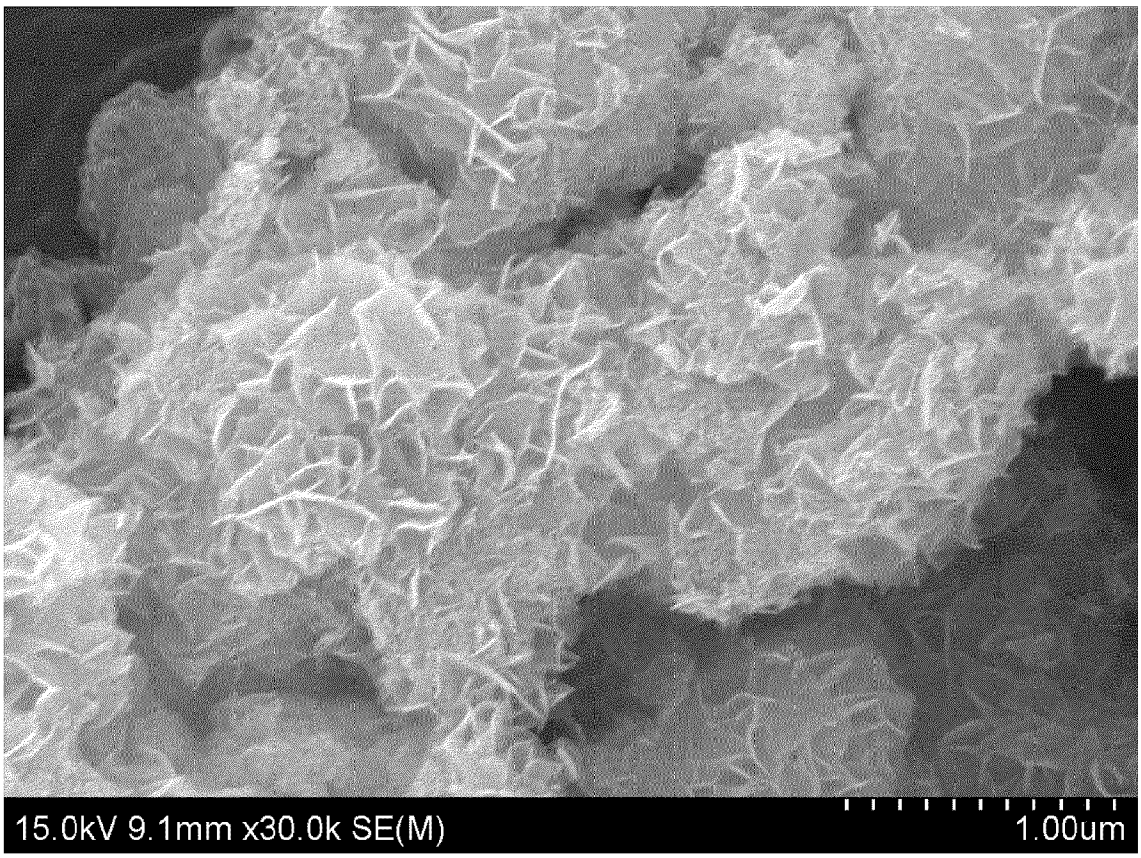
[청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 2차 입자는 입경 1 내지 50 ㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극에 포함되는 마그헤마이트의 함량은 베이스 고형분 100 중량부 대비 0.1 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

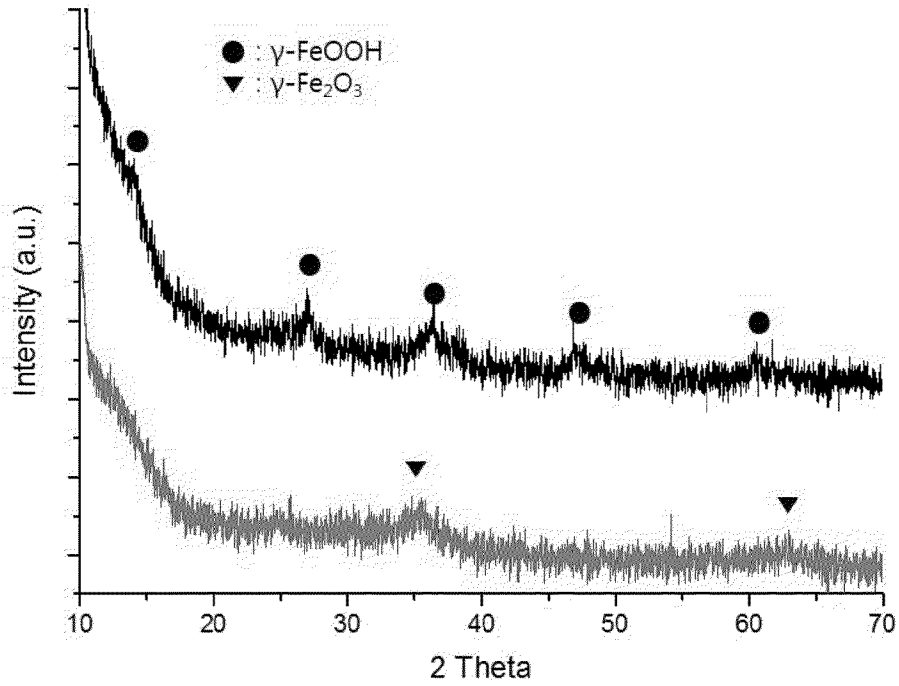
[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 활물질은 황-탄소 복합체인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

[청구항 8] 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 구비하되, 상기 양극은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 리튬-황 전지용 양극인 리튬-황 전지.

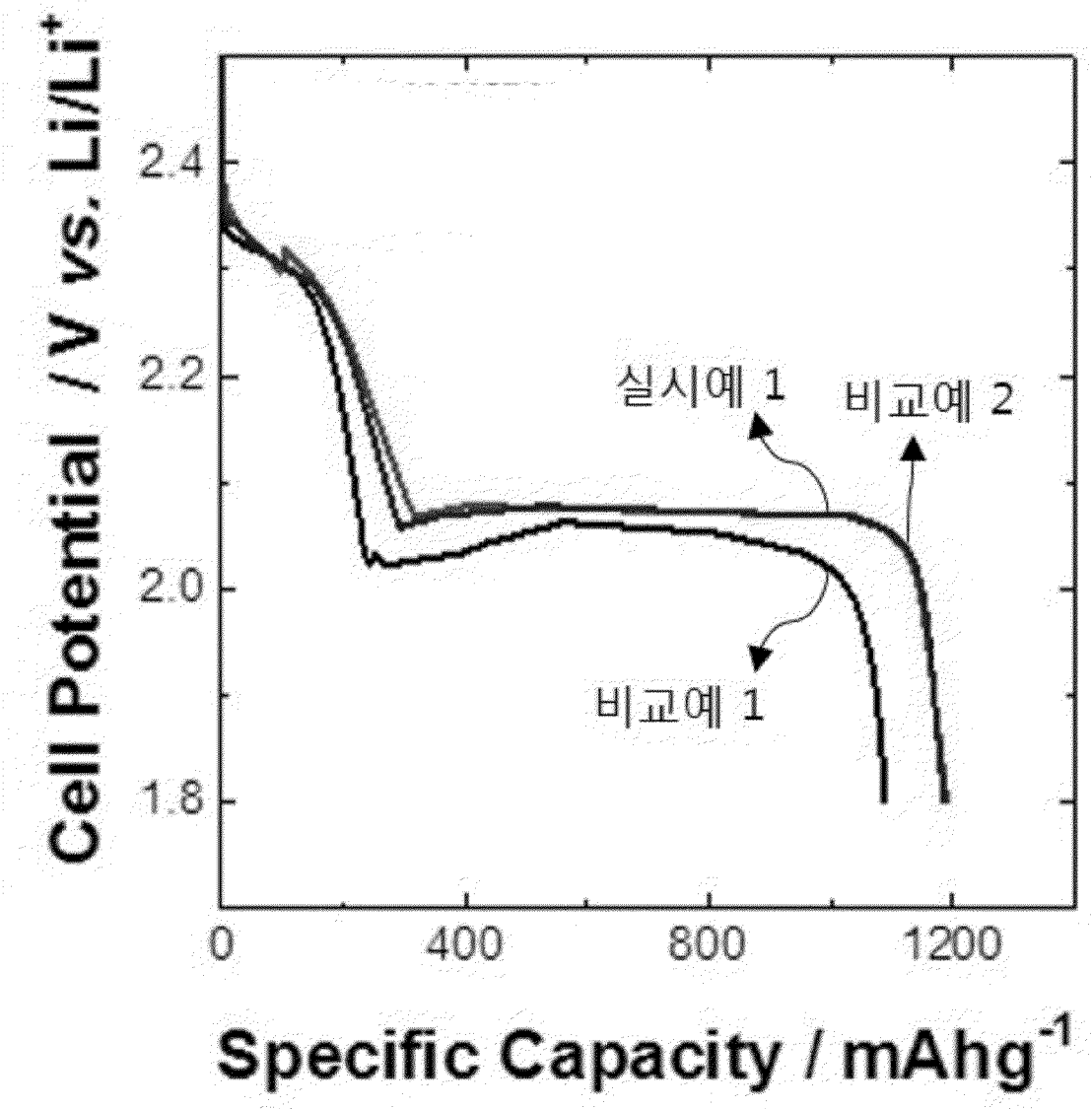
[도1]


15.0kV 9.1mm x30.0k SE(M)
1.00um

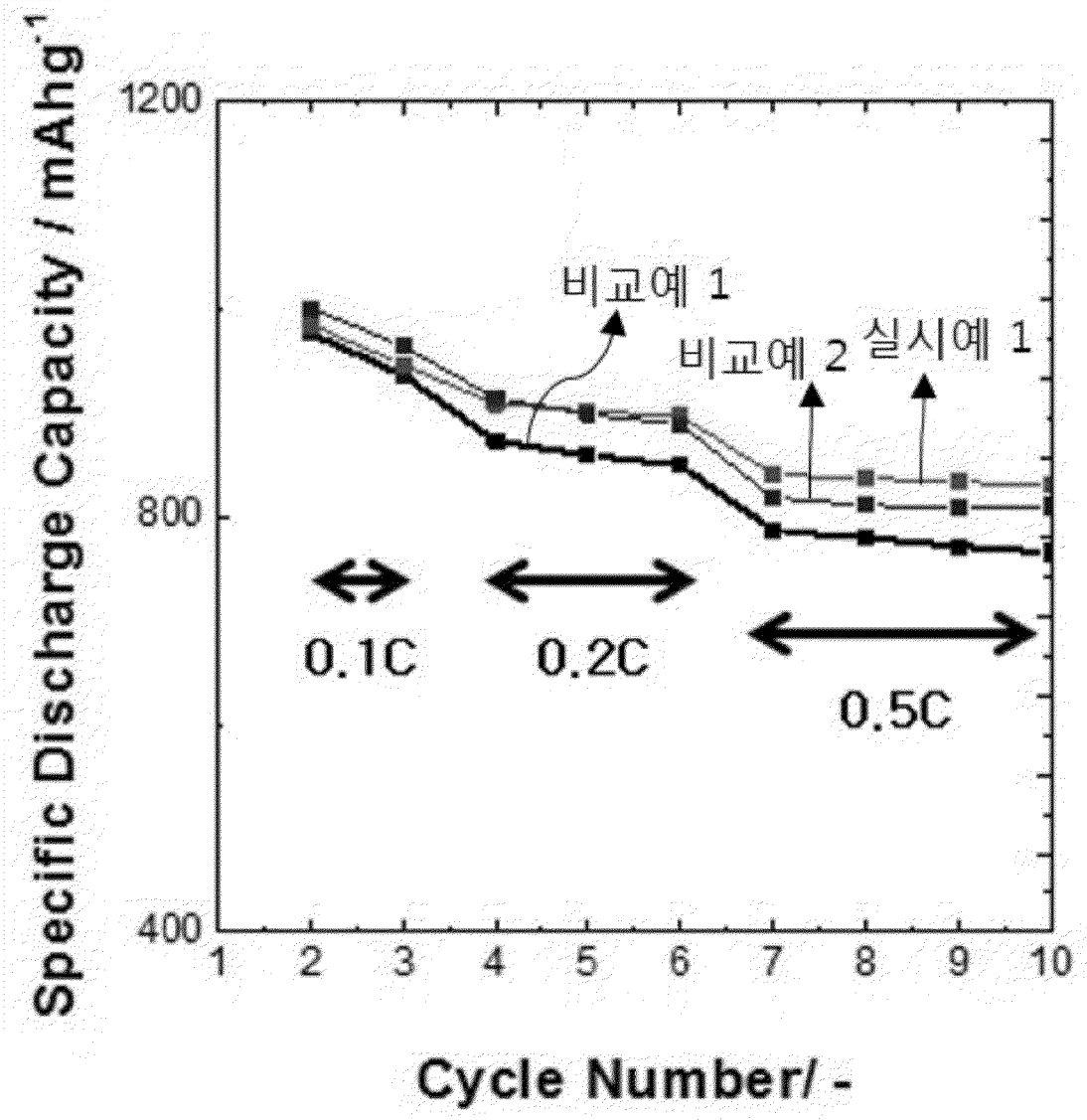
[도2]


● : γ-FeOOH
▼ : γ-Fe2O3
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2 Theta

[도3]


Cell Potential / V vs. Li/Li+
2.4
2.2
2.0
1.8
0
400
800
1200
Specific Capacity / mAhg-1
실시예 1
비교예 2
비교예 1

[도4]


Specific Discharge Capacity / mAhg-1
1200
800
400
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Cycle Number/ -
비교예 1
비교예 2
실시예 1
0.1C
0.2C
0.5C