



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0137816
(43) 공개일자 2020년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0064747
(22) 출원일자 2019년05월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
한승훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호, 이명구

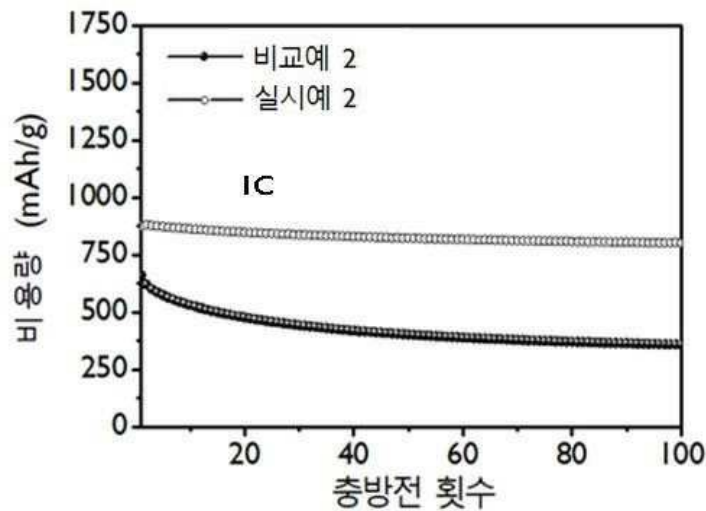
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

금속 산화물을 탄소재의 표면에만 선택적으로 증착시켜 탄소/금속 산화물의 이중층 전극을 구현한, 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 상기 리튬 이차전지용 양극은, 탄소 층; 상기 탄소 층의 표면에 증착되어 형성된 금속 산화물 층; 및 상기 금속 산화물 층의 표면에 도포된 황;을 포함한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0421 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/663 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)

(72) 발명자

손권남

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이장수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

권동휘

서울특별시 동작구 현충로 52 (흑석동)

주민영

충청남도 천안시 서북구 늘푸른1길 29, 305동 1104호 (두정동, 세광3차아파트)

이정연

서울특별시 구로구 고척로52길 53, 111동 1305호 (고척동, 고척대우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M1A3A3A02016667
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	우주핵심기술개발사업
연구과제명	고안정성, 고에너지밀도, 초소형의 우주용 에너지저장장치 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019R1A2C2009123
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	재단법인 한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	템플릿을 사용하지 않는 다공성 구조의 입자 제작 및 에너지 저장 소자의 활용
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 층;

상기 탄소 층의 표면에 증착되어 형성된 금속 산화물 층; 및

상기 금속 산화물 층의 표면에 도포된 황;을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 무기금속을 포함하고, 상기 무기금속은 티타늄, 망간, 주석, 니켈, 코발트, 마그네슘, 알루미늄, 세륨, 철, 바나듐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 금속 이산화물, 금속 삼산화물 및 금속 사산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 금속 산화물은 이산화티타늄(TiO_2), 이산화망간(MnO_2) 및 이산화주석(SnO_2)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층의 두께는 10 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층은 상기 탄소 층의 표면 일부 또는 전체에 선택적으로 증착 형성되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층의 함량은 상기 탄소 층의 전체 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 금속 산화물 층에는 기공이 형성되어 있고, 상기 기공의 공극률은 40 내지 90 %이며, 상기 황은 상기 금속 산화물 층의 기공이나 탄소재의 기공 중 어느 하나 이상에 흡착된 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 탄소 층은 탄소재를 포함하고, 상기 탄소재는 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노튜브 페이퍼(CNT paper), 그래파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 탄소재는 카본 나노파이버-단일벽 탄소나노튜브 페이퍼(CNF-SWCNT paper)인 것을 특징

으로 하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 11

- (a) 탄소재를 포함하는 탄소 필름을 제조하는 단계;
- (b) 상기 제조된 탄소 필름의 표면에 금속 산화물을 증착시켜 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하는 단계;
- (c) 상기 제조된 전극을 열처리하는 단계; 및
- (d) 상기 열처리된 전극에 황을 도포한 후 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 (b) 단계의 증착은 열 증착, 레이저 펄스 증착 및 화학기상 증착으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방식에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서, 상기 (b) 단계의 금속 산화물은 금속 일산화물이며, 상기 (c) 단계의 열처리를 통하여 금속 이산화물, 금속 삼산화물 및 금속 사산화물 중 어느 하나로 전환되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서, 상기 (c) 단계의 열처리는 불활성 기체 분위기 및 150 내지 900 °C 하에서 10 분 내지 5 시간 동안 수행되며, 상기 (d) 단계의 열처리는 100 내지 200 °C의 온도에서 약 30 분 내지 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 15

청구항 1의 리튬 이차전지용 양극; 리튬계 음극; 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질; 및 분리막;을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 금속 산화물을 탄소재의 표면에만 선택적으로 증착시켜 탄소/금속 산화물의 이중층 전극을 구현한, 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 더 나아가 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서, 전기화학소자의 연구 개발에 대한 노력이 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 리튬-황 전지와 같은 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여, 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 이어지고 있다.

[0003] 이와 같은 전기화학소자 가운데 리튬-황(Li-S) 전지는 높은 에너지 밀도를 가져, 낮은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이온전지를 대체할 수 있어, 전기 자동차 및 대용량 에너지 저장 시스템을 구현할 수 있는 차세대 이차전지 중 하나로 각광을 받고 있다. 이러한 리튬-황 전지 내에서는, 방전 시 황의 환원 반응과 리튬 메탈의 산화반응이 일어나며, 이 때, 황은 고리 구조의 S₈로부터 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Li₂S₂, Li₂S₄, Li₂S₆, Li₂S₈)를 형성하게 되는데, 이러한 리튬-황 전지는 폴리설파이드(Polysulfide, PS)가 완전히 Li₂S로 환원되기까지 단계적 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0004] 하지만, 리튬-황 전지의 경우, 황의 낮은 전기 전도도, 충방전 시 리튬 폴리설파이드(LiPSs)의 용출 및 ~ 80 %

의 부피 팽창 문제와 이로 인한 낮은 쿨롱 효율 및 충방전에 따른 급격한 용량 감소 문제를 가지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 종래에는 대부분 화학적인 방법(ex: sol-gel법)으로 금속 산화물을 다공성 카본 기재에 코팅시킨 복합 소재를 적용하였고, 화학 흡착성 금속 산화물-다공성 카본 복합 소재의 도입은 리튬 폴리설파이드의 용출 방지와 전기 전도성 향상으로 전지의 용량 및 수명 특성을 어느 정도 향상시키는데 효과가 있었다.

[0005] 하지만, 상기와 같은 화학적 방식을 따르는 경우, 금속 산화물이 카본 기재 전체에 생성 또는 형성되기 때문에 저항을 높이고, 이는 전극 내 저항 및 계면 저항의 상승으로 이어져, 황 활용도와 전기 화학적 특성(율속 특성 및 수명 특성 등)을 향상시키는 데에 한계가 있다. 따라서, 전극 내 저항 및 계면 저항을 개선시켜, 기존 전극 대비 율속 특성 및 수명 특성 등의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있는 방안이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개 제10-2016-0141615호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 금속 산화물을 탄소재의 표면에만 선택적으로 증착시켜 탄소/금속 산화물의 이중층 전극을 구현함으로써 전지의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 탄소 층; 상기 탄소 층의 표면에 증착되어 형성된 금속 산화물 층; 및 상기 금속 산화물 층의 표면에 도포된 황;을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은, (a) 탄소재를 포함하는 탄소 필름을 제조하는 단계; (b) 상기 제조된 탄소 필름의 표면에 금속 산화물을 증착시켜 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하는 단계; (c) 상기 제조된 전극을 열처리하는 단계; 및 (d) 상기 열처리된 전극에 황을 도포한 후 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 상기 리튬 이차전지용 양극; 리튬계 음극; 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질; 및 분리막;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 의하면, 금속 산화물을 탄소재의 표면에만 선택적으로 증착시켜 탄소/금속 산화물의 이중층 전극을 구현함으로써 전지의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 탄소 필름 상에 금속 산화물을 증착시키는 공정 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 육안 관찰한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 열처리된 이중층 전극의 XRD 피크 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 열처리된 이중층 전극의 리튬 폴리설파이드 흡착능을 평가한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 C-rate별 방전용량을 비교 대조한 그래

프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 수명특성을 비교 대조한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 탄소 층, 상기 탄소 층의 표면에 증착되어 형성된 금속 산화물 층 및 상기 금속 산화물 층의 표면에 도포된 황을 포함한다.

[0015] 리튬 이차전지, 그 중에서도 리튬-황 전지는, 전술한 바와 같이 황의 낮은 전기 전도도, 충방전 시 리튬 폴리설파이드(LiPSs)의 용출 및 ~ 80 %의 부피 팽창 문제와 이로 인한 낮은 쿨롱 효율 및 충방전에 따른 급격한 용량 감소 문제를 가지고 있고, 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 종래에는 졸-겔법 등의 화학적인 방법으로 금속 산화물을 다공성 카본 기재에 코팅시켰다. 하지만, 상기와 같은 화학적 방식을 따르는 경우, 금속 산화물이 카본 기재 전체에 형성되기 때문에 저항을 높이고, 이는 전극 내 저항 및 계면 저항의 상승으로 이어져, 황 활용도와 전기 화학적 특성(율속 특성 및 수명 특성 등)을 향상시키는 데에 한계가 있다. 이에 본원 출원인은, 증착법을 도입하여 금속 산화물을 카본 기재의 표면에만 선택적으로 형성시켰으며, 이를 통하여 전극 내 저항 및 계면 저항이 개선되어, 기존 전극 대비 율속 특성 및 수명 특성 등의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있게 된 것이다.

[0016] 먼저, 탄소 층에 대하여 설명하면, 상기 금속 산화물 층을 이루는 금속 산화물의 증착 대상인 탄소 층은, 양극 내 황의 낮은 전기 전도도를 보완할 수 있는 탄소재(또는, 탄소원)를 포함하는 층이다. 상기 탄소재는 원기둥 형태의 것일 수 있고, 여기서, 원기둥형 탄소재란 구형의 입자나 플레이크 형태가 아닌 일 방향으로 성장한 로드형(rod type) 또는 내부가 비어있는 원통형 구조를 갖는 탄소 재질을 의미한다. 구형의 입자가 아닌 이러한 원기둥형 구조를 통해 일 방향으로 정렬되는 기공을 용이하게 형성할 수 있고, 원기둥형 탄소재가 아닌 구형의 탄소재(ex: 카본블랙 등)를 적용하는 경우에는 3차원적으로 서로 연결되어 정렬된 기공의 형성이 용이하지 않을 수 있다.

[0017] 상기 원기둥형 탄소재는 수많은 원기둥형 탄소재들이 서로 가교되거나 얹혀서 그물 구조로 이루어진 구형 또는 타원형의 입자로서 나노 구조를 갖는 것이 바람직하며, 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노튜브 페이퍼(CNT paper), 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 및 이들 중 둘 이상의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 탄소재 중 탄소나노튜브(또는, 탄소나노튜브 페이퍼)는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, 또는 SWCNT paper) 또는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, 또는 MWCNT paper)로 분류될 수 있고, 제조 방식에 따라서는 구형 타입, 열기설기 얽힌(entangled) 타입 및 번들(bundle) 타입으로 분류될 수 있으며, 어느 하나 또는 둘 이상의 형태가 혼합된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어, 이와 같은 탄소재들 가운데, 직경이 상대적으로 큰 탄소로 구조를 형성하고 직경이 상대적으로 작은 탄소로 구조를 채워 넣는 경우 공간을 효과적으로 활용할 수 있다는 점을 고려하여, 카본 나노파이버(CNF, 직경이 상대적으로 큰 탄소원)와 단일벽 탄소나노튜브 페이퍼(SWCNT paper, 직경이 상대적으로 작은 탄소원)를 혼합한 카본 나노파이버-단일벽 탄소나노튜브 페이퍼(CNF-SWCNT paper)를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 그 밖에, 본 발명에 사용되는 탄소재는 전도성을 가지는 통상의 것이라면 특별한 제한이 없으며, 그래핀(graphene), 환원 그래핀 옥사이드(rGO) 및 열적 박리 환원 그래핀 옥사이드(thermally exfoliated reduced graphene oxide; TErGO) 등도 예시할 수 있다. 한편, 상기 원기둥형 탄소재 각각의 단면 직경은 1 내지 100 nm, 바람직하게는 1 내지 50 nm, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 nm일 수 있다.

[0019] 그밖에, 상기 탄소 층을 구성하는 탄소재에는 기공이 형성되어 있으며, 상기 기공의 공극률은 40 내지 90 %, 바람직하게는 60 내지 80 %로서, 상기 기공의 공극률이 40 % 미만이면 리튬 이온 전달이 정상적으로 이루어지지 않아 저항 성분으로 작용하여 문제가 발생할 수 있고, 90 %를 초과하는 경우에는 기계적 강도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 탄소재의 기공 크기는 10 nm 내지 5 μ m, 바람직하게는 50 nm 내지 5 μ m로서, 상기 기공의 크기가 10 nm 미만이면 리튬 이온 투과가 불가능한 문제가 발생할 수 있고, 5 μ m를 초과하는 경우에는 전극 간 접촉에 의한 전지 단락 및 안전성 문제가 발생할 수 있다.

[0020] 계속해서, 상기 탄소 층의 표면에 증착 형성되는 금속 산화물 층에 대하여 설명한다. 상기 금속 산화물 층을 구성하는 금속 산화물(Metal Oxide)은 탄소 층의 표면에 증착되어, 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하고, 또한, 용출된 리튬 폴리설파이드의 환원을 촉진시키는 산화환원 증계물질(redox mediator)의 역할을 하며, 황의 낮은

전기 전도성을 보완하여 주는 역할까지도 한다. 상기 금속 산화물은 무기금속 입자(또는, 무기입자)를 포함하는 것으로서, 무기금속과 산소가 결합하고 있으며, 상기 무기금속 입자는 나노미터 크기 내지 마이크로미터 크기일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 무기금속 입자의 입경은 10 nm 내지 1 μm , 바람직하게는 10 내지 40 nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 nm로서, 상기 무기금속 입자의 입경이 10 nm 미만인 경우, 자가 응집(self-aggregation)되어 리튬 폴리설파이드에 대한 활성도가 떨어지는 문제가 발생할 우려가 있고, 1 μm 를 초과하는 경우에는, 비표면적이 줄어들어 활성도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

[0021] 상기 금속 산화물(또는, 금속 산화물 층)에 포함되는 무기금속으로는 티타늄, 망간, 주석, 니켈, 코발트, 마그네슘, 알루미늄, 세륨, 철, 바나듐 및 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있고, 티타늄을 무기금속으로 적용하는 것이 화학적 안정성을 확보하는 측면에서 바람직할 수 있다. 따라서, 본 발명의 금속 산화물 또한 티타늄 산화물일 때 그 효과가 가장 우수할 수 있다. 이와 같은 티타늄 산화물로는 이산화티타늄(TiO_2), TiO , Ti_2O_3 , 및 Ti_4O_7 등의 산화 티타늄을 예로 들 수 있고, 이중 이산화티타늄을 금속 산화물 층으로 적용하는 것이 바람직할 수 있다. 그밖에, 망간 산화물로는 이산화망간(MnO_2), 삼산화망간(Mn_2O_3), 삼산화이망간(Mn_2O_3) 및 사산화삼망간(Mn_3O_4) 등을 예시할 수 있고(이중 이산화망간을 금속 산화물로 적용하는 것이 바람직하다), 주석 산화물로는 이산화주석(SnO_2) 등을 예시할 수 있으며, 니켈-코발트 산화물로는 NiCo_2O_4 등을 예시할 수 있다. 즉, 상기 금속 산화물 층은 금속 이산화물, 금속 삼산화물 및 금속 사산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함한다.

[0022] 상기 금속 산화물 층의 두께는 10 내지 500 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm로서, 상기 금속 산화물 층이 이와 같이 수십 나노미터 내지 수백 나노미터의 얇은 두께로 형성됨으로써, 이를 양극으로 적용한 전지의 전기 화학적 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 만일, 상기 금속 산화물 층의 두께가 10 nm 미만이면 금속 산화물을 양극에 적용함으로써 얻을 수 있는 효과가 미미할 수 있고, 500 nm를 초과하는 경우에는 오히려 금속 산화물이 저항으로 작용하여 전지의 성능을 저하시킬 우려가 있다.

[0023] 또한, 상기 금속 산화물 층은 상기 탄소 층의 표면 일부 또는 전체에 선택적으로 형성시킬 수 있기 때문에 금속 산화물의 형성으로 인한 저항을 낮출 수 있고, 이에 따라, 전극 내 저항 및 계면 저항까지도 낮출 수 있어, 전지의 율속 특성 및 수명 특성 등의 전기 화학적 특성을 개선 또는 향상시킬 수 있는 것이다.

[0024] 한편, 상기와 같이 금속 산화물 층은 상기 탄소 층의 표면 일부 또는 전체에 선택적으로 형성될 수 있으나(여기서, '일부'란 탄소 층 전체 표면적의 100 %가 아닌 경우를 의미한다), 전지의 전기 화학적 특성을 극대화시키기 위하여 가급적 탄소 층의 넓은 면적에 증착 형성되는 것이 바람직하고, 탄소 층의 표면 전체에 형성되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0025] 상기 금속 산화물 층의 함량은, 상기 금속 산화물의 증착 대상인 탄소 층의 표면적 등에 따라 상이해질 수 있으나, 상기 금속 산화물이 탄소 층의 표면 전체에 증착 형성될 경우에는, 상기 탄소 층의 전체 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 이 때, 상기 금속 산화물 층의 함량이 탄소 층의 전체 중량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만일 경우에는 리튬 폴리설파이드의 용출 억제 효과가 미미할 수 있고, 10 중량부를 초과할 경우에는, 오히려 전지의 반응에 방해되어 전체적인 효율이 감소될 수 있다.

[0026] 그밖에, 상기 금속 산화물(또는, 금속 산화물 층)에는 기공이 형성되어 있을 수 있으며, 상기 기공의 공극률은 40 내지 90 %, 바람직하게는 60 내지 80 %일 수 있다. 상기 금속 산화물에 기공이 형성된 경우, 황(sulfur)은 금속 산화물 층의 기공이나 탄소재의 기공 중 어느 하나 이상에 흡착될 수 있다. 한편, 본 발명의 리튬 이차전지가 리튬-황 전지인 경우에는 상기 양극에 황이 포함되며, 상기 황은 리튬-황 전지에 적용되는 통상의 황 또는 황 화합물일 수 있다.

[0027] 한편, 통상의 금속 산화물을 적용한 리튬 이차전지용 양극은, 화학적인 방법을 통하여 금속 산화물을 도입하기 때문에 바인더를 사용하여야 하고, 바인더를 사용함에 따라 바인더가 금속 산화물의 표면을 덮게 되어 리튬 폴리설파이드의 산화환원 반응을 촉진시키지 못하는 문제가 발생하는 단점을 가지고 있다. 하지만, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 증착 방식을 이용하여 금속 산화물을 도입하기 때문에, 바인더가 배제된 형태의 전극을 구현할 수 있다.

[0028] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 제조방법에 대하여 설명한다. 상기 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은, (a) 탄소재를 포함하는 탄소 필름을 제조하는 단계, (b) 상기 제조된 탄소 필름의 표면에 금속 산화물을 증착시켜 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하는 단계, (c) 상기 제조된 전극을 열처리하는

단계 및 (d) 상기 열처리된 전극에 황을 도포한 후 열처리하는 단계를 포함한다.

- [0029] 상기 본 발명의 양극 제조방법 중 가장 큰 특징은, 금속 산화물을 탄소재(또는, 탄소 층) 표면에 증착 방식으로 도입하였다는 것이다. 즉, 기존에도 금속 산화물을 탄소재에 도입한 경우가 있으나, 모두 화학적 방법에 의하기 때문에 카본 기재 전체에 금속 산화물이 생성되고, 이에 따라, 전극 내 저항 및 계면 저항이 상승되어 전기 화학적 특성과 황 활용도가 낮은 문제점을 나타내었다. 하지만, 본 출원인은, 상기와 같이 증착 방식을 도입함으로써 기존의 문제점을 개선한 것이다.
- [0030] 뿐만 아니라, 금속 산화물의 도입에 증착 방식을 적용함으로써, 금속 산화물을 단일 공정으로 탄소 층 표면에 증착시킬 수 있으며, 또한, 손쉬운 두께의 제어가 가능해 금속 산화물을 균일하고도 얇은 두께로 탄소 층 표면에 형성시킬 수 있다. 따라서, 금속 산화물을 박막 형태로 형성시키면서도 전지의 전기 화학적 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 장점을 가지게 된다. 그밖에, 기존의 금속 산화물을 도입한 양극은, 다공성 탄소/금속 산화물의 입자형 복합 소재를 이용한 것인 반면, 본 발명의 양극은, 다공성 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극 소재를 적용한 것에도 큰 차이점이 있다고 할 수 있다.
- [0031] 상기 (a) 단계는 탄소재를 이용하여 탄소 필름(또는, 탄소 층)을 제조하는 공정으로서, 예를 들어, 계면활성제를 물(DI water 등) 등의 용매에 용해시킨 용액에 탄소재를 적정 비율로 혼합하여 분산액을 제조한 후, PVDF Membrane 등의 분리막을 이용하여 상기 분산액을 진공 여과(Vacuum Filtration, 또는 감압 여과)시켜 탄소 필름을 제작할 수 있다(이때, 제작된 탄소 필름을 분리하여 일정 온도 하에서 건조시키는 과정이 수반될 수 있다).
- [0032] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 제조된 탄소 필름의 표면에 금속 산화물(또는, 금속 산화물 전구체)을 증착시켜 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하는 공정으로서, 상기 증착은 열 증착(Thermal Evaporation), 레이저 펄스 증착(Pulsed Laser Deposition) 또는 화학기상 증착(Chemical Vapor Deposition) 등의 방식을 이용할 수 있다. 여기서, 상기 증착되는 금속 산화물은 TiO_2 , MnO , SnO 와 같은 금속 일산화물 또는 금속 일산화물을 제공할 수 있는 소스(금속 산화물 전구체)의 형태이다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 탄소 필름 상에 금속 산화물을 증착시키는 공정 모식도로서, 상기 (b) 단계는 도 1에 도시된 바와 같은 공정을 통하여 수행될 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 (c) 단계의 전극 열처리는 불활성 기체 분위기 및 150 내지 900 $^{\circ}C$ 하에서 10 분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있으며, 이를 통하여 (증착 및) 열처리를 거친 금속 산화물은 TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 와 같은 금속 이산화물, 금속 삼산화물 또는 금속 사산화물의 형태를 취하게 된다. 즉, 다시 말해, 상기 (b) 단계의 금속 산화물은 금속 일산화물이며, 상기 (c) 단계의 열처리를 통하여 금속 이산화물, 금속 삼산화물 및 금속 사산화물 중 어느 하나로 전환되는 것이다.
- [0034] 상기 (d) 단계는 상기 열처리된 전극에 황을 도포한 후 열처리하는 공정으로서, 예를 들어, 황을 이황화탄소(CS_2)에 용해시키고, 이를 상기 열처리된 전극에 도포하여 건조시킨 후, 100 내지 200 $^{\circ}C$ 의 온도에서 약 30 분 내지 5 시간 동안 열처리 할 수 있으며, 이를 통하여 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극이 제조된다.
- [0035] 마지막으로, 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 설명하면, 상기 리튬 이차전지는, 상기 리튬 이차전지용 양극, 리튬계 음극, 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질 및 분리막을 포함한다. 상기 리튬 이차전지는, 리튬-황 전지, 리튬 메탈 전지 및 리튬 공기 전지 등의 리튬계 이차전지일 수 있으나, 리튬-황 전지가 본 발명의 취지에 가장 부합할 수 있다.
- [0036] 한편, 상기 양극에 포함되는 제반 구성, 그리고, 음극, 전해질 및 분리막은 당업계에서 사용하는 통상의 것일 수 있으며, 이하, 이들에 대한 구체적인 설명을 하도록 한다.
- [0037] 본 발명의 리튬 이차전지에 포함되는 양극은, 바인더 및 도전재 등을 더 포함한다. 상기 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF/HFP), 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 고무, 술폰화 EPDM 고무, 스티렌-부틸렌 고무, 불소 고무, 카르복시 메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0038] 상기 바인더는 통상적으로 양극 총 중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 15 중량부 첨가된다. 상기 바인더의 함량이 1 중량부 미만이면 양극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있고, 50 중량부를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 양극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.
- [0039] 상기 양극에 포함되는 도전재는 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 도전재는 통상적으로 양극 전체 중량 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부로 첨가된다. 도전재의 함량이 0.5 중량부 미만으로 너무 적으면 전기전도성 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 도전재의 함량이 50 중량부를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극 활물질의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 양극에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극 활물질에의 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 양극 활물질에 도전성의 제2 피복층이 추가됨으로 인해 상기와 같은 도전재의 첨가를 대신할 수도 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 양극에는 그 팽창을 억제하는 성분으로서 충전제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극의 팽창을 억제할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 물질; 등을 사용할 수 있다.
- [0042] 양극 활물질, 바인더 및 도전재 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연함으로써, 본 발명의 양극을 온전히 제조할 수 있다. 상기 분산매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethyl formamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 에탄올, 이소프로판올, 물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 양극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [0044] 상기 음극은 해당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질, 도전재, 바인더, 필요에 따라 충전제 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조할 수 있다. 상기 음극 활물질로는 리튬 금속이나 리튬 합금(예컨대, 리튬과 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등과 같은 금속과의 합금)를 사용할 수 있다. 상기 음극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 음극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [0045] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 이들 사이의 단락을 방지하고 리튬이온의 이동 통로를 제공하는 역할을 한다. 상기 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 폴리머, 유리섬유 등을 시트, 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포 등의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 한편 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질(예컨대, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등)이 사용되는 경우에는 상기 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 구체적으로는, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막을 사용한다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm , 두께는 일반적으로 5 내지

300 μm 범위일 수 있다.

[0046] 상기 전해질 또는 전해액으로는 비수계 전해액(비수계 유기 용매)으로서 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ -부틸로락톤, n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 인산 트리에스테르, 디부틸 에테르, N-메틸-2-피롤리디논, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(Franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란과 같은 테트라하이드로푸란 유도체, 디메틸설폭사이드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런 및 그 유도체, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산 메틸, 트리메톡시 메탄, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 상기 전해액에는 리튬염을 더 첨가하여 사용할 수 있으며(이른바, 리튬염 함유 비수계 전해액), 상기 리튬염으로는 비수계 전해액에 용해되기 좋은 공지의 것, 예를 들어 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 봉산 리튬, 이미드 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 (비수계) 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어 피리딘, 트리에틸포스포이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 필요에 따라서는, 불연성을 부여하기 위해 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[0048] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수 전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용되는 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다. 이러한 측면에서, 본 발명은 또한 2개 이상이 리튬 이차전지가 전기적으로 연결(직렬 또는 병렬)되어 포함된 전지모듈을 제공한다. 상기 전지모듈에 포함되는 리튬 이차전지의 수량은, 전지모듈의 용도 및 용량 등을 고려하여 다양하게 조절될 수 있음은 물론이다.

[0049] 나아가, 본 발명은 당 분야의 통상적인 기술에 따라 상기 전지모듈을 전기적으로 연결한 전지팩을 제공한다. 상기 전지모듈 및 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용 가능하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0051] [제조예 1] 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극 제조

[0052] 먼저, 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide, Alfa Aesar사)를 DI water에 1~5 wt%로 용해시킨 용액에, 외경이 100~200 nm이고 내경이 50~100 nm이며 비표면적은 10~100 m²/g인 카본 나노파이버(CNF, Sigma Aldrich사)와 CNT 하나의 길이가 0.1~5 nm이고 전체 길이는 1~100 nm인 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, Xiamen Tob New Energy Technology사)를 10 : 1 내지 10 : 5의 중량비로 혼합한 탄소재를 분산시켰다(Sonication). 이어서, 상기 탄소재 분산액을 PVDF Membrane(Durapore, Sigma-Aldrich사)으로 진공 여과시켜 탄소 필름을 제조하고, 이를 분리하여 60 °C의 온도에서 2 시간 동안 건조시켰으며, 마지막으로, 상기 제조된 탄소 필름의 표면에 열 증착 방식(Thermal evaporator system, 대동 하이텍, Solar-Bridge)으로 TiO(1~3 mm Granule Type, Tiffaine사)를 증착시켜, TiO가 70 nm의 두께로 형성된 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하였다.

[0053] [제조예 2] 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극 제조

[0054] TiO의 두께가 250 nm 로 형성되도록 변경한 것을 제외하고는, 상기 제조예 1과 동일하게 수행하여 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 제조하였다.

- [0055] [제조예 3] 열처리된 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극 제조
- [0056] 상기 제조예 1에서 제조된 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을, 아르곤 분위기 및 500 °C 하에서 2 시간 동안 승온시키며 열처리하였다.
- [0057] [실험예 1] 이중층 전극의 표면 평가
- [0058] 상기 제조예 1 및 2에서 제조된 이중층 전극의 표면(전면/후면)을 육안 및 주사전자현미경(SEM)으로 관찰 평가하였다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 육안 관찰한 이미지이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다(도 3의 좌도: TiO가 70 nm의 두께로 형성, 도 3의 우도: TiO가 250 nm의 두께로 형성).
- [0059] 도 2에 도시된 바와 같이, 전극의 전면은 흑색으로서 탄소재가 위치함을 알 수 있었고, 전극의 후면은 갈색을 띄어 금속 산화물이 위치함을 알 수 있었으며, 이를 통하여, 제조예 1 및 2에서 제조된 전극은 탄소 층과 금속 산화물 층의 이중층으로 제작되었음을 알 수 있었다. 또한, 도 3의 SEM 이미지를 통해서, 탄소 표면에 입자 형태로 금속 산화물이 코팅되어 Layer를 형성했음을 확인할 수 있었다.
- [0060] [실험예 2] 열처리된 이중층 전극의 XRD 분석 평가
- [0061] 열처리 공정까지 수행한 상기 제조예 3의 이중층 전극을 XRD 분석하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 열처리된 이중층 전극의 XRD 피크 이미지로서, 도 4에 도시된 바와 같이, 열처리를 통하여 생성되는 이중층 전극 내 TiO₂의 결정성과, 26도에서의 넓은 피크를 통하여 비정질 카본이 복합화 되었음을 확인할 수 있었다.
- [0062] [실험예 3] 열처리된 이중층 전극의 리튬 폴리설파이드 흡착 평가
- [0063] 상기 제조예 3의 열처리된 이중층 전극의 리튬 폴리설파이드 흡착능을 평가하였다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 열처리된 이중층 전극의 리튬 폴리설파이드 흡착능을 평가한 이미지로서, 도 5의 좌도는 노란색의 리튬 폴리설파이드 용액만을 넣은 이미지이고, 도 5의 우도는 리튬 폴리설파이드 용액에 상기 제조예 3의 열처리된 이중층 전극을 첨가하여 12 시간 방치한 후의 이미지이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명의 열처리된 탄소 층/금속 산화물 층의 이중층 전극은, 리튬 폴리설파이드를 흡착 능력을 가지고 있어 색이 얼어진 것을 확인할 수 있었다.
- [0064] [실시예 1] 리튬 이차전지용 양극의 제조
- [0065] 상기 제조예 3에서 제조된 (열처리된) 이중층 전극에, 황을 이황화탄소(CS₂)에 5~30 wt%로 용해시킨 용액을 적가(Drop)한 후 건조시켜, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다(양극 내 황 함량: 5~20 중량%).
- [0066] [비교예 1] 리튬 이차전지용 양극의 제조
- [0067] 먼저, 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide)를 DI water에 1~5 wt%로 용해시킨 용액에, 외경이 100~200 nm이고 내경이 50~100 nm이며 비표면적은 10~100 m²/g인 카본 나노파이버(CNF, Sigma Aldrich사)와 CNT 하나의 길이가 0.1~5 nm이고 전체 길이는 1~100 nm인 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, Xiamen Tob New Energy Technology사)를 10 : 1 내지 10 : 5의 중량비로 혼합한 탄소재를 분산시켰다(Sonication). 이어서, 상기 탄소재 분산액을 PVDF Membrane(Durapore, Sigma-Aldrich사)으로 진공 여과시켜 탄소 필름을 제조하고, 이를 분리하여 60 °C의 온도에서 2 시간 동안 건조시켰으며, 마지막으로, 상기 제조된 탄소 필름의 표면에 황을 이황화탄소에 5~30 wt%로 용해시킨 용액을 적가한 후 건조시켜, 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다(즉, 금속 산화물의 증착 공정 배제).
- [0068] [실시예 2, 비교예 2] 리튬 이차전지의 제조
- [0069] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 각각의 양극과 리튬 메탈 음극을 준비한 후, 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 양극과 음극의 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후 전해액(DOL:DME=1:1(v/v%), 1M LiTFSi, 0.2M LiNO₃)을 황 무게 대비 약 2.2 배로 주입하여, 0.45 Ah(450 Wh/kg)의 파우치형 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0070] [실험예 4] 리튬 이차전지의 방전용량 평가
- [0071] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지(정확하게는, 리튬-황 전지)를 0.2/0.5/1/2/4C(각 5 사이클씩 진행)로 방전시켜 전지의 방전용량을 평가하였다(충방전 전위 범위(potential window): 1.7 - 2.8 V). 도

6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 C-rate별 방전용량을 비교 대조한 그래프이다.

[0072] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지의 C-rate별 방전용량을 평가한 결과, 도 6에 도시된 바와 같이, 금속 산화물의 증착이 배제된 양극을 적용한 비교예 2의 전지는 C-rate별 비용량이 894/702/634/591/555 mAh/g이었고, 금속 산화물을 증착시킨 양극을 적용한 실시예 2의 전지는 C-rate별 비용량이 995/759/682/633/594 mAh/g이었으며, 이와 같은 결과를 통하여, 금속 산화물 증착에 따른 리튬 폴리설퍼아이드 흡착 특성에 의한 전극 표면에서의 전기 화학 반응의 향상에 기인한 것을 알 수 있었다.

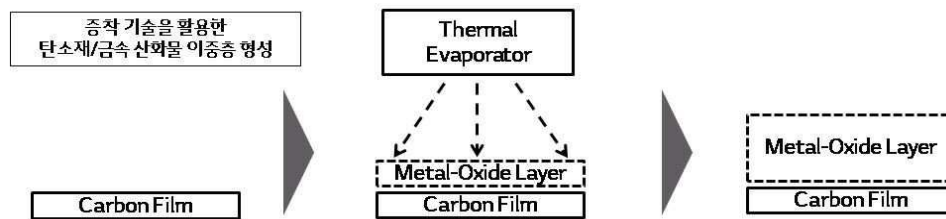
[0073] [실험예 5] 리튬 이차전지의 수명특성 평가

[0074] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지(정확하게는, 리튬-황 전지)의 수명특성을 1C-rate 조건에서 평가하였다(충방전 전위 범위: 1.7 - 2.8 V). 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지의 수명특성을 비교 대조한 그래프이다.

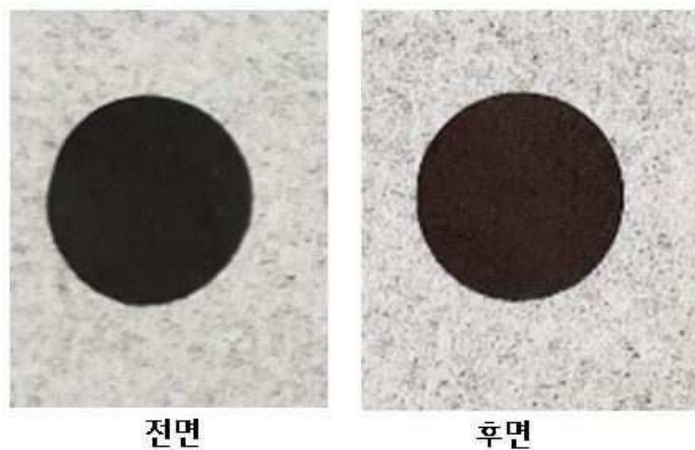
[0075] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지의 수명특성을 평가한 결과, 도 7에 도시된 바와 같이, 금속 산화물의 증착이 배제된 양극을 적용한 비교예 2의 전지는 초기 용량이 661 mAh/g, 100회 충방전 이후에는 360 mAh/g을 나타내었고, 금속 산화물을 증착시킨 양극을 적용한 실시예 2의 전지는 초기 용량이 876 mAh/g, 100회 충방전 이후에는 803 mAh/g을 나타내었으며, 이와 같은 결과를 통하여, 금속 산화물 증착에 따른 리튬 폴리설퍼아이드 흡착 특성에 의해 안정적인 수명 특성의 구현이 가능함을 확인할 수 있었다.

도면

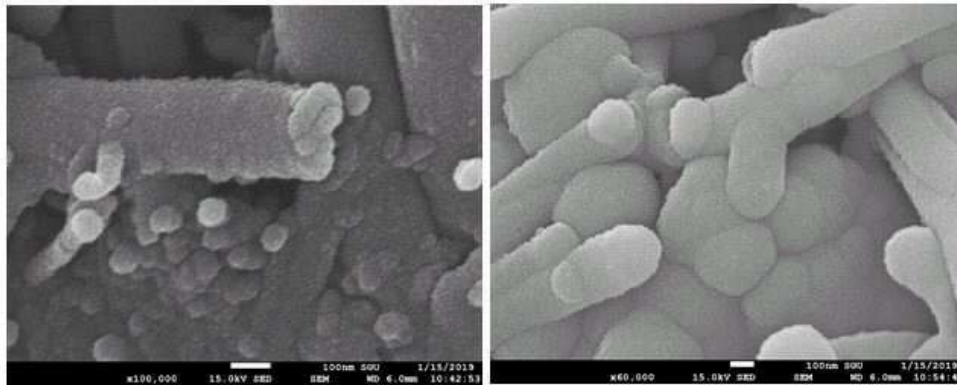
도면1



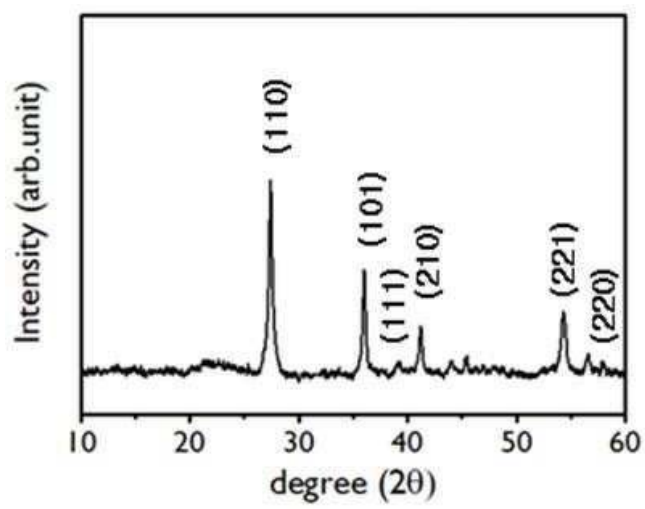
도면2



도면3



도면4



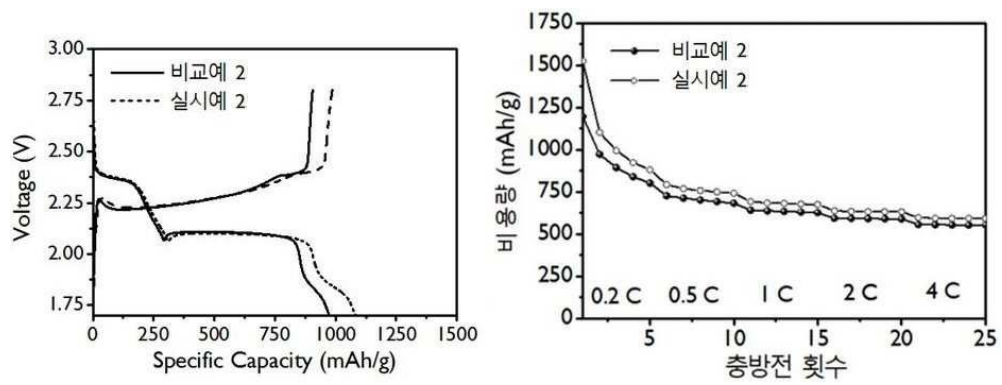
도면5



0.005M Li_2S_6

제조예 3

도면6



도면7

