



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0053886
(43) 공개일자 2016년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/02 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0052412(분할)
(22) 출원일자 2016년04월28일
심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2014-0013957
원출원일자 2014년02월07일
심사청구일자 2014년02월07일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자
이현
서울 서초구 동광로22길 23, 그랑시엘방배 302호 (방배동)

신주현
서울특별시 강남구 논현로 213 역삼력키아파트 105동 701호

(74) 대리인
이동건

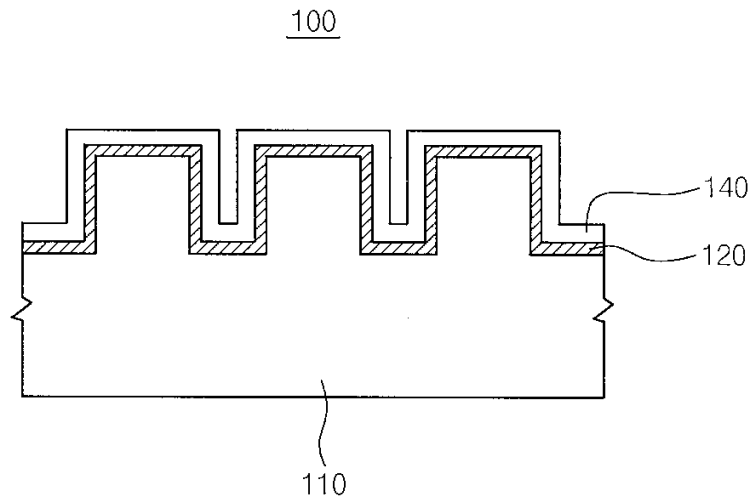
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 이차전지용 전극 구조물

(57) 요약

리튬-황 이차전지용 전극 구조물은 금속 박막, 상기 금속 박막 상에 형성되며, 나노 크기의 패턴이 상부에 형성된 황코팅층 및 상기 황코팅층 상에 형성되며, 상기 황코팅층에 포함된 황의 전해질로의 확산을 억제하는 이온 교환막을 포함한다. 이로써 리튬-황 이차전지용 전극 구조물이 리튬-황 이차전지의 효율이 개선될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 박막;

상기 금속 박막 상에 형성되며, 나노 크기의 패턴이 상부에 형성된 황코팅층; 및

상기 황코팅층 상에 형성되며, 상기 황코팅층에 포함된 황의 전해질로의 확산을 억제하는 이온 교환막을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전극 구조물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 교환막은 술폰화 테트라플루오로에틸렌을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전극 구조물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온 교환막은 다이비닐벤젠화 폴리스틸렌(PS/DVB)을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전극 구조물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 이차전지용 전극 구조물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황을 양극 활물질로 이용하는 전극 구조물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 수계 전해액을 사용하는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH(Nickel- metal hydrate) 등의 기존 이차전지에 비해 성능은 우수하지만, 비수계 전해액 사용에 따른 발화 및 폭발 등의 안전성 문제와 제조 공정이 까다로운 단점이 있다. 또한, 전기자동차와 에너지저장장치 사용을 위해서는 고에너지밀도, 고온신뢰성, 저온특성, 단가 등 해결되어야 할 문제가 다수 존재한다.

[0003] 특히, 고에너지밀도 구현을 위해서는 이론 용량이 큰 전극 활물질의 개발이 필수적으로 요구된다. 그러나, 기존의 리튬이차전지용 양극 활물질인 전이금속산화물의 이론 용량이 약 250mAh/g 이하로, 고에너지밀도 전지를 구현하기가 쉽지 않다. 이를 극복하기 위한 방안으로 황 계열의 화합물을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속, 리튬 합금 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시 (방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시 (충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기에너지를 저장 및 생성한다.

[0005] 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 용량이 3,860mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S8)을 사용할 경우 에너지 용량이 1,672mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도 면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황 계열 화합물은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0006] 그러나 아직 리튬-황 전지에 포함된 양극 활물질체가 황을 포함할 경우, 황이 전해액에 쉽게 용해됨으로써 상기 양극 활물질체의 패턴을 유지하기 어려운 문제가 있다. 이로써 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에서 황의 기여율이 낮아짐에 따라 이론 용량 대비 극히 낮은 전지 용량을 갖는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 이와 같은 문제점을 감안한 것으로써, 본 발명의 일 목적은 황의 전해액 내에서의 용해를 억제할 수 있는 리튬-황 이차전지용 전극 구조물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상술한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물은 금속 박막, 상기 금속 박막 상에 형성되며, 나노 크기의 패턴이 상부에 형성된 황코팅층 및 상기 황코팅층 상에 형성되며, 상기 황코팅층에 포함된 황의 전해질로의 확산을 억제하는 이온 교환막을 포함한다.

[0009] 여기서, 상기 이온 교환막은 술폰화 테트라플루오로에틸렌을 포함할 수 있다. 이와 다르게, 상기 이온 교환막은 다이비닐벤젠화 폴리스틸렌(PS/DVB)을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물에 따르면, 나노 크기의 패턴이 상부에 형성된 황코팅층이 구비됨에 따라 증대된 에너지 용량 및 전해질과의 접촉면적을 갖는 리튬-황 이차전지용 전극이 구현된다. 나아가, 상기 황코팅층 상에 이온 교환막이 구비됨으로써 상기 황코팅층에 포함된 황의 전해질로의 확산을 억제함으로써 리튬-황 이차전지를 개선된 전지효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물을 설명하기 위한 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물을 설명하기 위한 단면도이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
 도4a 내지 도 4e는 도3의 금속 박막의 형성 방법의 일 예를 설명하기 위한 단면도들이다.
 도 5a 내지 도 5f는 도3의 황코팅층의 형성 방법의 일 예를 설명하기 위한 단면도들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

[0013] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0014] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0015] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형

식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0016] 리튬-황 이차전지용 전극 구조물

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물을 설명하기 위한 단면도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물을 설명하기 위한 단면도이다.

[0018] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물(100)은 금속 박막(110), 황코팅층(120) 및 이온 교환막(140)을 포함한다. 상기 리튬-황 이차전지용 전극 구조물(100)은 리튬-황 이차전지의 양극 활물질체로서 이용될 수 있다.

[0019] 상기 금속 박막(110)은 구리, 텅스텐, 알루미늄 등과 같은 금속 물질로 이루어질 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이 상기 금속 박막(110)은 그 상부에 나노 패턴을 포함할 수 있다. 상기 나노 패턴을 따라 균일한 두께로 상기 황코팅층(120) 및 이온 교환막(140)이 상기 금속 박막(110) 상에 형성될 수 있다. 이와 다르게, 도 2에 도시된 바와 같이 상기 금속 박막(110)은 평탄한 상면을 구비할 수도 있다.

[0020] 상기 황코팅층(120)은 상기 금속 박막(110) 상에 형성된다. 상기 황코팅층(120)은 황 원소, 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 Li_2S_n (n 은 자연수) 또는 유기 황화합물을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 황코팅층(120)이 양극 활물질로 사용될 경우 에너지 용량이 이론적으로 1,672mAh/g에 해당할 수 있다.

[0021] 또한 상기 황코팅층(120)의 상부에 나노 크기의 패턴이 형성된다. 상기 나노 패턴이 구비됨에 따라 상기 황코팅층(120)은 증대된 표면적을 포함할 수 있다. 이로써 상기 황코팅층(120)은 상기 전해질과 접촉가능한 면적이 증대됨으로써 상기 전극 구조물(100)이 리튬-황 이차전지에 적용될 경우, 개선된 전지 효율을 가질 수 있다.

[0022] 도 1을 참조하면, 상기 황코팅층(120)은 나노 패턴이 구비된 금속 박막(110)의 상부 표면을 따라 균일한 두께를 갖도록 컨포멀하게 형성될 수 있다. 이와 다르게, 도 2를 참조하면, 상기 황코팅층(120)은 평탄한 금속 박막(110)의 상부 표면에 별도의 나노 패턴을 포함하도록 형성될 수 있다.

[0023] 상기 이온 교환막(140)은 상기 황코팅층(120) 상에 형성된다. 상기 이온 교환막(140)은 상기 황코팅층(120) 상에 균일한 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 상기 이온 교환막(140)을 포함하는 전극 구조물(100)이 리튬-황 이차전지에 적용될 경우, 전해액은 상기 이온 교환막(140)을 통과할 수 있는 반면에 황은 통과하지 못하도록 구비된다. 따라서, 이온 교환막(140)의 황의 전해질의 확산을 억제함으로써 황코팅층(120)의 패턴이 유지될 수 있도록 한다. 또한, 상기 이온 교환막(140)은 탄소층이나 그래핀층의 기능을 대체함으로써 탄소층이나 그래핀층을 형성하는 별도의 공정이 생략될 수 있다.

[0024] 상기 이온 교환막(140)은 테트라플루오로에틸렌 기반에 술폰산기를 접합한 술폰화 테트라플루오로에틸렌 또는 폴리스티렌 기반에 다이비닐벤젠기를 접합한 다이비닐벤젠화 폴리스티렌(PS/DVB)을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 이온 교환막(140)은 황의 전해질의 확산을 억제할 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시예들에 따른 전극 구조물(100)은 나노 크기의 패턴(125)이 상부에 형성된 황코팅층(120) 및 상기 황코팅층(120) 상에 형성되며, 상기 황코팅층(120)에 포함된 황의 전해질의 확산을 억제하는 이온 교환막(140)을 구비함으로써 리튬-황 이차전지를 개선된 전지효율을 가질 수 있다.

[0026] 리튬-황 이차전지용 전극 구조물의 제조 방법

[0027] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 이차전지용 전극 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도4a 내지 도 4e는 도3의 금속 박막의 형성 방법의 일 예를 설명하기 위한 단면도들이다. 도 5a 내지 도 5f는 도3의 황코팅층의 형성 방법의 일 예를 설명하기 위한 단면도들이다.

[0028] 도 3을 참조하면, 먼저 금속 박막을 준비한다(S110). 상기 금속 박막은 나노 패턴이 구비된 상부를 가질 수 있으며, 이와 다르게 상기 금속 박막은 평탄한 상면을 가질 수 있다.

[0029] 상기 금속 박막은 나노 패턴이 구비된 상부를 가지는 경우에 대하여 먼저 설명한다.

[0030] 도 4a를 참조하면, 제1 몰드(11)를 이용하는 나노 임프린트 리소그래피 공정을 통하여 나노 폴리머 패턴(20)을 형성한다. 보다 상세하게 설명하면, 먼저 폴리머 박막 상에 제1 몰드(11)를 위치시킨 후, 상기 제1 몰드(11)를 상기 폴리머 박막을 향하여 가압하면서 상기 폴리머 박막을 가열함으로써 나노 폴리머 패턴(20)을 형성한다. 이때 온도는 상기 폴리머 박막을 이루는 폴리머의 전이온도 이상에 해당한다.

- [0031] 도 4b를 참조하면, 상기 나노 폴리머 패턴(20)을 냉각시킴으로써 경화된 나노 폴리머 패턴(20)이 형성한 후, 상기 제1 몰드(11)를 상기 나노 폴리머 패턴(20)으로부터 이형시킨다.
- [0032] 도 4c를 참조하면, 상기 나노 폴리머 패턴(20) 상에 금속 시드막(101)을 형성한다. 상기 금속 시드막(101)은 후속하는 전주 도금 공정에서 시드막으로 기능할 수 있다. 상기 금속 시드막(101)은 기화 공정(evaporation process)을 통하여 형성될 수 있다.
- [0033] 도 4d를 참조하면, 상기 금속 시드막(101)을 전극으로 이용하는 전주도금(electroforming) 공정을 통하여 상기 나노 폴리머 패턴(20) 상에 금속 박막(110)을 형성한다. 이때 상기 금속 박막(110)은 상기 나노 폴리머 패턴(20)의 형상에 대응되는 나노 패턴을 포함할 수 있다.
- [0034] 도 4e를 참조하면, 상기 금속 박막(110)을 상기 나노 폴리머 패턴(20)으로부터 이형시킴으로써 상기 나노 패턴이 형성된 금속 박막(110)을 형성할 수 있다.
- [0035] 다시 도 3을 참조하면, 상기 나노 패턴이 형성된 금속 박막을 황 용액에 담궈서 상기 금속 박막 상에 황코팅층을 형성한다(S120).
- [0036] 이후, 상기 황코팅층이 형성된 금속 박막을 이온 교환 용액에 담궈서 상기 황코팅층 상에 이온 교환막을 형성한다(S140). 이때 이온 교환 용액은 테트라플루오로에틸렌 기반에 술폰산기를 접합한 술폰화 테트라플루오로에틸렌 또는 폴리스티렌 기반에 다이비닐벤젠기를 접합한 다이비닐벤젠화 폴리스티렌(PS/DVB) 및 용매를 포함할 수 있다. 이때, 상기 이온 교환막은 상기 황코팅층 상에 균일한 두께를 갖도록 형성될 수 있다.
- [0037] 상기 이온 교환막을 포함하는 전극 구조물이 리튬-황 이차전지에 적용될 경우, 전해액은 상기 이온 교환막을 통과할 수 있는 반면에 황은 통과하지 못하도록 구비된다. 따라서, 이온 교환막의 황의 전해질로의 확산을 억제함으로써 황코팅층의 패턴이 유지될 수 있도록 한다. 또한, 상기 이온 교환막은 탄소층이나 그래핀층의 기능을 대체함으로써 탄소층이나 그래핀층을 형성하는 별도의 공정이 생략될 수 있다.
- [0038] 상기 금속 박막은 평탄한 상면을 가지는 경우, 상기 금속 박막 상에 나노 패턴이 형성된 황코팅층을 형성한다. 이하, 상기 황코팅층을 형성하는 공정에 대해 상술하기로 한다.
- [0039] 도 5a를 참조하면, 먼저 나노 패턴이 형성된 마스트 몰드(11)를 준비한다. 이후, 상기 마스트 몰드 상에 고분자 수지를 이용하여 제2 몰드(12)를 형성한다. 상기 제2 몰드(12)는 폴리메틸실록산(PDMS), 폴리염화비닐(PVC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리아크릴레이트, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(CAB), 이들 중 2 이상의 공중합체 등으로 형성될 수 있다.
- [0040] 도 5b 및 도 5c를 참조하면, 상기 마스트 몰드(11)로부터 상기 제2 몰드(12)를 이형한 후, 상기 제2 몰드(12) 상에 상기 나노 패턴을 채우도록 황함유 용액을 공급하여 상기 제2 몰드 상에 예비 황코팅층(30)을 형성한다. 이때 스핀 코팅 공정이 수행될 수 있다.
- [0041] 도 5d를 참조하면, 상기 금속 박막(110) 상에 상기 예비 황코팅층(30)의 상면이 콘택하도록 상기 제2 몰드(12) 및 상기 예비 황코팅층(30)을 적층한다.
- [0042] 도 5e를 참조하면, 상기 제2 몰드(12)를 상기 금속 박막(110)을 향하여 가압하면서 상기 예비 황코팅층(30)을 가열함으로써 상기 예비 황코팅층에 포함된 용매는 상기 제2 몰드를 통하여 제거되고 경화된 황코팅층(130)이 상기 금속 박막 상에 형성된다.
- [0043] 도 5f를 참조하면, 상기 제2 몰드(12)로부터 상기 황코팅층(130)을 이형함으로써 상기 금속 박막(110) 상에 나노 패턴을 갖는 황코팅층(130)이 형성될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이온 교환막을 형성하기 전, 상기 황코팅층에 포함된 나노 크기의 패턴의 상부 표면을 전처리하는 공정이 추가적으로 수행될 수 있다(S130, 도 3 참조). 상기 나노 크기의 패턴의 상부 표면을 전처리 공정은, 오존 처리 공정을 포함할 수 있다. 상기 오존 처리 공정을 통하여 후속하는 이온 교환막 형성 공정에서 이온 교환막이 상기 황코팅층의 상부 표면을 따라 균일하게 형성될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이온 교환막은 상기 황코팅층이 형성된 금속 박막을 이온 교환 용액에 담궈서 형성될 수 있다. 이때 이온 교환 용액은 테트라플루오로에틸렌 기반에 술폰산기를 접합한 술폰화 테트라플루오로에틸렌 또는 폴리스티렌 기반에 다이비닐벤젠기를 접합한 다이비닐벤젠화 폴리스티렌(PS/DVB) 및 용매를 포함할 수 있다. 이때, 초음파 진동자를 이용하는 소니케이션 방법이 추가됨으로써 상기 이온 교환막은

상기 황코팅층 상에 균일한 두께를 갖도록 형성될 수 있다.

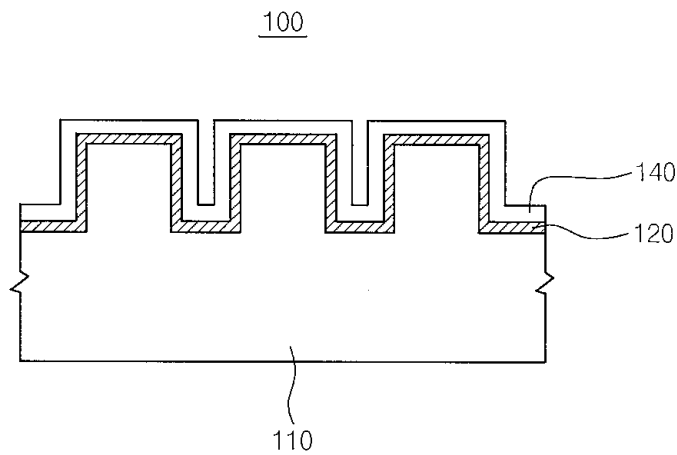
산업상 이용가능성

[0046] 본 발명의 실시예들에 따른 전극 구조물 및 이의 제조 방법은 리튬-황 이차전지의 양극으로 응용될 수 있다.

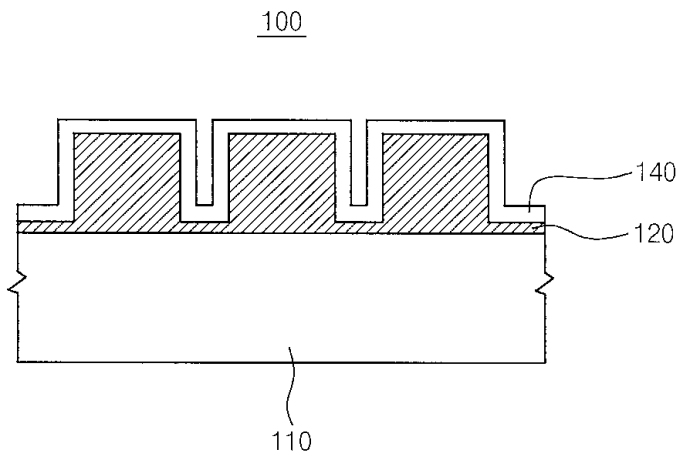
[0047] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

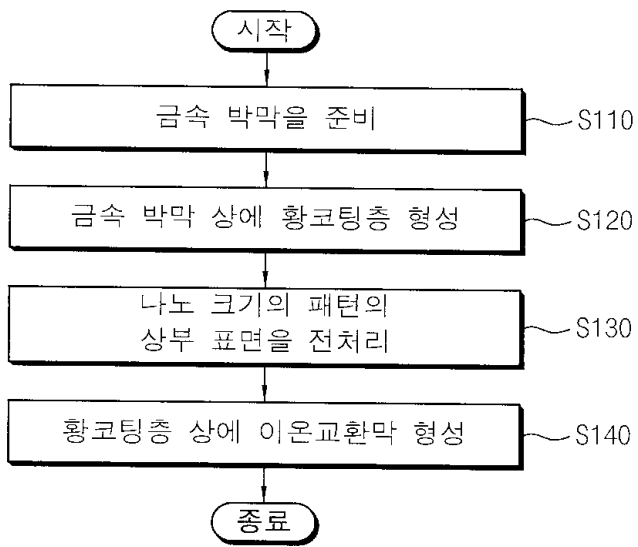
도면1



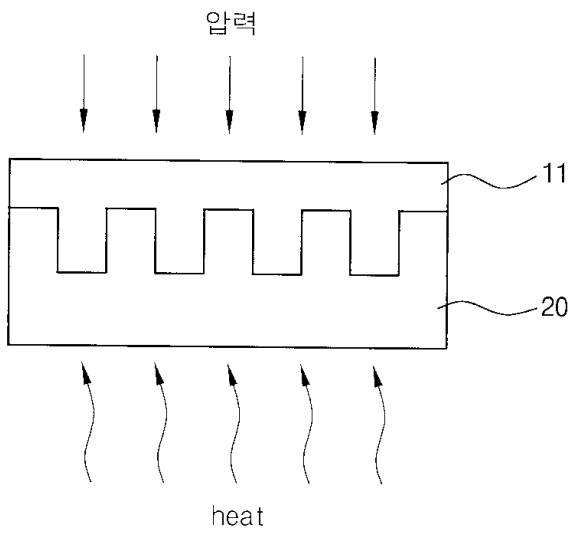
도면2



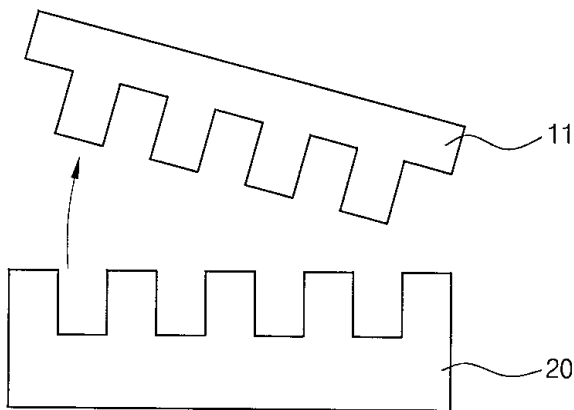
도면3



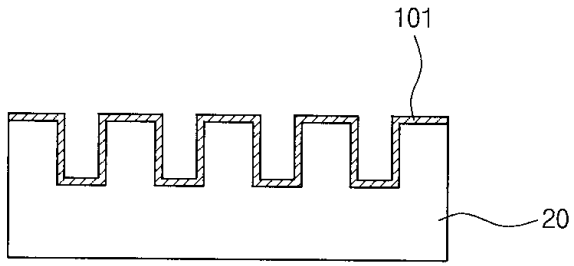
도면4a



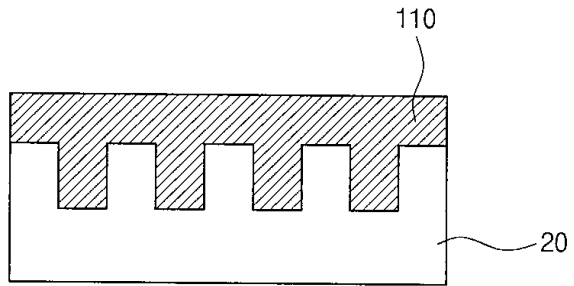
도면4b



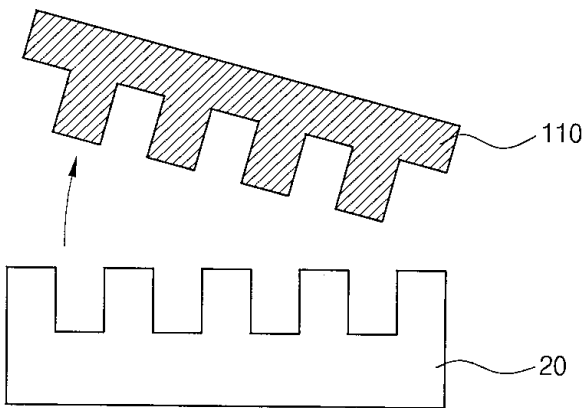
도면4c



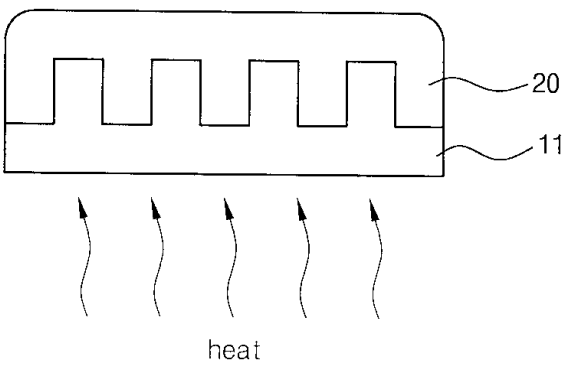
도면4d



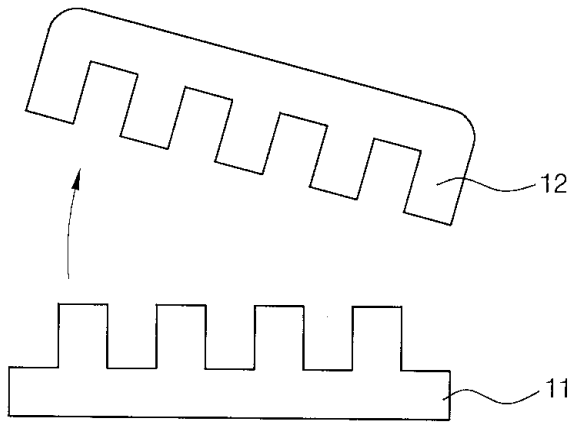
도면4e



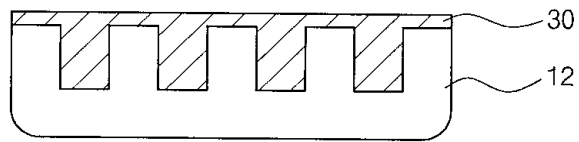
도면5a



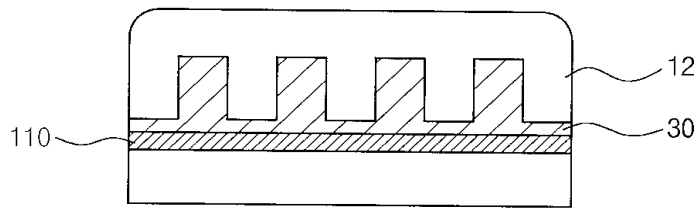
도면5b



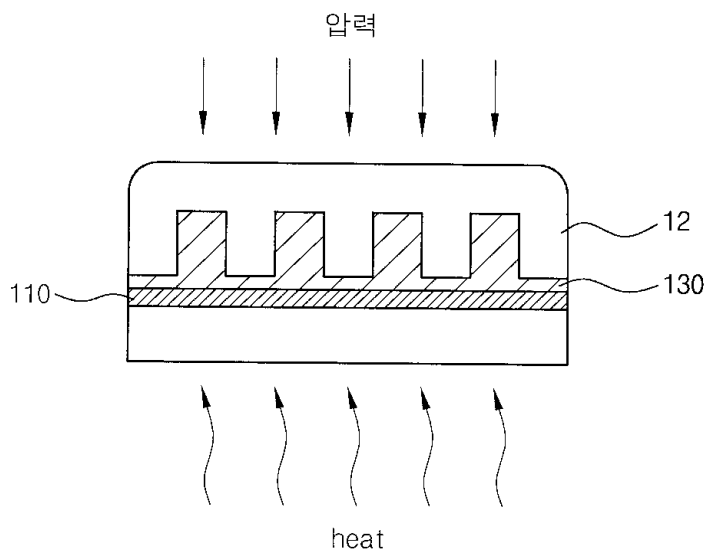
도면5c



도면5d



도면5e



도면5f

