(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0016991
(43) 공개일자 2019년02월19일

(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 4/38 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0012104
(22) 출원일자 2019년01월30일
심사청구일자 2019년01월30일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
정용주
충청남도 아산시 배방읍 북수로 116, 105동 204호(배방자이2 북수마을)
강지훈
제주특별자치도 제주시 애월읍 봉성로3길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이성원

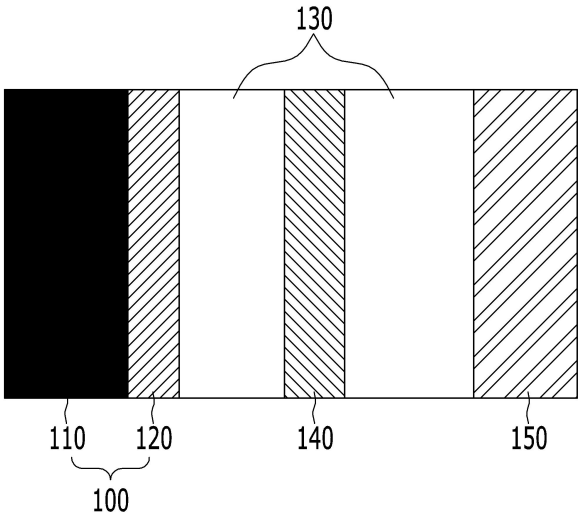
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 구조가 단순하고 특성 개선이 용이하며 저비용으로 구현할 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극을 제공하기 위한 것으로, 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더가 혼합된 카본전극층; 및 상기 카본전극층 상에 형성되고, 설퍼와 제2바인더가 혼합되며, 상기 카본전극층과 접하는 제1계면과 전해질과 접하는 제2계면을 갖는 설퍼층을 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
(72) 발명자
박종원
경기도 광주시 오포읍 상태길 63, 102동 301호(현대맨션)
강진경
충청북도 청주시 서원구 천석로14번길 3, 가동 501호(사창동, 중앙아파트)
강주경
충청남도 천안시 서북구 업성3길 97(업성동)
윤의신
광주광역시 서구 월드컵4강로28번길 60, 102동 1412호(화정동, 신동아아파트)
이교영
충청북도 청주시 흥덕구 대신로74번길 21, 207동 902호(복대동, 금호어울림2단지아파트)
문건주
전라남도 광양시 광양읍 서평7길 37-14, 1층

명 세 서

청구범위

청구항 1

구형카본, 다공성카본 및 제1바인더가 혼합된 카본전극층; 및

상기 카본전극층 상에 형성되고, 설퍼와 제2바인더가 혼합되며, 상기 카본전극층과 접하는 제1계면과 전해질과 접하는 제2계면을 갖는 설퍼층

을 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 설퍼층은 전기적으로 절연 특성을 갖되, 상기 제1계면 및 상기 제2계면에서만 전기화학반응이 진행되는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본전극층에서 상기 구형카본, 상기 다공성카본 및 상기 제1바인더는 1:1:1 중량비로 혼합된 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구형카본은 카본블랙을 포함하고, 상기 다공성카본은 메조포러스카본을 포함하며, 상기 제1바인더는 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 설퍼층에서 상기 설퍼 파우더와 상기 제2바인더는 8:2 중량비로 혼합된 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 설퍼 파우더는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 포함하고, 상기 제2바인더는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 설퍼층에서 상기 카본전극층으로의 설퍼 로딩량은 상기 설퍼층의 두께에 비례하는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 8

제1용매에 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더를 혼합하여 제1슬러리를 제조하는 단계;

카본이 코팅된 알루미늄 집전체 상에 상기 제1슬러리를 코팅하여 카본전극층을 형성하는 단계;

제2용매에 설퍼 파우더와 제2바인더를 혼합하여 제2슬러리를 제조하는 단계; 및

상기 카본전극층 상에 상기 제2슬러리를 코팅하여 설퍼층을 형성하는 단계

를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1슬러리를 제조하는 단계는,

상기 구형카본, 상기 다공성카본 및 상기 제1바인더를 1:1:1 중량비로 혼합하고, 제1용매로 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 카본전극층을 형성하는 단계에서,

상기 카본이 코팅된 알루미늄 집전체 상에 상기 제1슬러리를 코팅한 후, 상기 제1용매를 제거하기 위한 제1건조단계를 포함하고,

상기 제1건조단계는 상온에서 24시간 동안 진행하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 구형카본은 카본블랙을 포함하고, 상기 다공성카본은 메조포러스카본을 포함하며, 상기 제1바인더는 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 제2슬러리를 제조하는 단계는,

상기 설퍼 파우더와 상기 제2바인더를 8:2 중량비로 혼합하고, 상기 제2용매로 아세토니트릴을 사용하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 설퍼층을 형성하는 단계에서,

상기 카본전극층 상에 상기 제2슬러리를 코팅한 후, 상기 제2용매를 제거하기 위한 제2건조단계를 포함하고,

상기 제2건조단계는 상온에서 1시간 동안 진행하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 설퍼 파우더는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 포함하고, 상기 제2바인더는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-설퍼 전지용 양극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬-설퍼 전지의 양극 설계 패러다임(paradigm) 전환을 통해 지속 가능한 리튬-설퍼 전지를 저비용으로 개발할 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이차전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 특히, 리튬-설퍼(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - Sulfur bond)을 갖는 설퍼 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 설퍼는 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한, 리튬-설퍼 전지의 이론 방전용량은 1675 mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600 Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지 : 450 Wh/kg, Li-FeS 전지 : 480 Wh/kg, Li-MnO_2 전지 : 1,000 Wh/kg, Na-S 전지 : 800 Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0004] 리튬-설퍼 전지의 방전 반응 중 음극(Anode or negative pole)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode or positive pole)에서는 설퍼의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 설퍼는 환형의 S_8 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(즉, 방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(즉, 충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다.

[0005] 상술한 반응 중 설퍼는 환형의 S_8에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, $Li2S_x$, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬설파이드(Lithium sulfide, Li_2S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-설퍼 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0006] 종래기술에서는 다공성 카본에 설퍼를 주입하여 탄소와 설퍼 사이의 전기적 접촉 면적을 증가시키는 방향으로 리튬-설퍼 전지의 양극을 제조하였다. 그러나, 상술한 양극 설계 방법으로는 양극 구조가 복합하고, 전기적 특성을 개선하는데 한계가 있으며, 설계된 양극을 실제 구현함에 있어 많은 비용이 소모된다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 구조가 단순하고 특성 개선이 용이하며 저비용으로 구현할 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더가 혼합된 카본전극층; 및 상기 카본전극층 상에 형성되고, 설퍼와 제2바인더가 혼합되며, 상기 카본전극층과 접하는 제1계면과 전해질과 접하는 제2계면을 갖는 설퍼층을 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극이 제공된다.

[0010] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼층은 전기적으로 절연 특성을 갖되, 상기 제1계면 및 상기 제2계면에서만 전기화학반응이 진행될 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 카본전극층에서 상기 구형카본, 상기 다공성카본 및 상기 제1바인더는 1:1:1 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 구형카본은 카본블랙을 포함하고, 상기 다공성카본은 메조포러스카본을 포함하며, 상기 제1바인더는 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼층에서 상기 설퍼 파우더와 상기 제2바인더는 8:2 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼 파우더는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 포함하고, 상기 제2바인더는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼층에서 상기 카본전극층으로의 설퍼 로딩량은 상기 설퍼층의 두께에 비례할 수 있다.

[0016] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 제1용매에 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더를 혼합하여 제1슬러리를 제조하는 단계; 카본이 코팅된 알루미늄 집전체 상에 상기 제1슬러리를 코팅하여 카본전극층을 형성하는 단계; 제2용매에 설퍼 파우더와 제2바인더를 혼합하여 제2슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 카본전극층 상에 상기 제2슬러리를 코팅하여 설퍼층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 제1슬러리를 제조하는 단계는, 상기 구형카본, 상기 다공성카본 및 상기 제1바인더를 1:1:1 중량비로 혼합하고, 제1용매로 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용할 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 카본전극층을 형성하는 단계에서, 상기 카본이 코팅된 알루미늄 집전체 상에 상기 제1슬러리를 코팅한 후, 상기 제1용매를 제거하기 위한 제1건조단계를 포함하고, 상기 제1건조단계는 상온에서 24시간 동안 진행할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 구형카본은 카본블랙을 포함하고, 상기 다공성카본은 메조포러스카본을 포함하며, 상기 제1바인더는 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 제2슬러리를 제조하는 단계는, 상기 설퍼 파우더와 상기 제2바인더를 8:2 중량비로 혼합하고, 상기 제2용매로 아세토니트릴을 사용할 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼층을 형성하는 단계에서, 상기 카본전극층 상에 상기 제2슬러리를 코팅한 후, 상기 제2용매를 제거하기 위한 제2건조단계를 포함하고, 상기 제2건조단계는 상온에서 1시간 동안 진행할 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 설퍼 파우더는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 포함하고, 상기 제2바인더는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과를 제공한다.

[0024] 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극 카본전극층 상에 설퍼층이 적층된 매우 단순한 구조로 카본과 설퍼가 서로 다른 층에 존재하기 때문에 종래와 같이 카본과 설퍼의 균일한 분산 및 혼합을 필요로 하지 않기 때문에 카본과 설퍼를 혼합하여 양극을 형성함에 기인한 문제점을 원천적으로 방지할 수 있는 효과가 있다. 또한, 카본과 설퍼가 서로 다른 층에 존재하기 때문에 설퍼층의 두께를 조절하는 것으로 설퍼 로딩량을 손쉽게 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0025] 또한, 슬러리 형성공정, 코팅공정 및 건조공정만으로 전극을 제조할 수 있기 때문에 공정난이도를 감소시킬 수 있고, 공정과정을 단순화시킬 수 있으며, 제조비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0026] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 포함하는 리튬-설퍼 전지의 단면을 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 구비한 리튬-설퍼 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에 관한 설명은 구조적 내지 기능적 설명을 위한 실시예에 불과하므로, 본 발명의 권리범위는 본문에 설명된 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 즉, 실시예는 다양한 변경이 가능하고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 본 발명의 권리범위는 기술적 사상을 실현할 수 있는 균등물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명에서 제시된 목적 또는 효과는 특정 실시예가 이를 전부 포함하여야 한다거나 그러한 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 본 발명의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0029] 한편, 본 출원에서 서술되는 용어의 의미는 다음과 같이 이해되어야 할 것이다.

[0030] "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위한 것으로, 이들 용어들에 의해 권리범위가 한정되어서는 아니 된다. 예를 들어, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0031] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어"있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결될 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어"있다고 언급된 때에는 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 한편, 구성요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.

[0032] 단수의 표현은 문맥상 명백히 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 각 단계들에 있어 식별부호(예를 들어, a, b, c 등)는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.

[0034] 여기서 사용되는 모든 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미를 지니는 것으로 해석될 수 없다.

[0035] 후술하는 본 발명의 실시예는 리튬-설퍼 전지용 양극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬-설퍼 전지의 양극 설계 패러다임(paradigm) 전환을 통해 지속 가능한 리튬-설퍼 전지를 저비용으로 개발할 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해, 본 발명의 실시예에서는 종래기술인 카본과 설퍼의 혼합을 통해 이들의 컨택 면적을 증가시키는 방법과 전혀 다른 카본층(carbon layer)과 설퍼층(silfur layer)으로 구성된 설퍼 양극을 제안하였다. 즉, 전해질에 용해된 분자 설퍼가 탄소 표면에서 전기화학적으로 환원된다는 설퍼 반응 매터니즘에 착안하여 카본층 상에 설퍼층이 코팅된 구조를 갖는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법을 제공한다.

[0036] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0037] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 포함하는 리튬-설퍼 전지의 단면을 도시한 도면이다. 그리고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 구비한 리튬-설퍼 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0038] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지는 카본전극층(110)과 설퍼층(120)이 적층된 양극(100), 전해질(130), 리튬 음극(150) 및 양극(100)과 음극(150) 사이의 전해질(130) 내부에 위치하는 분리막(140)을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 실시예에 따른 양극(100)은 카본전극층(110)과 설퍼층(120)이 순차적으로 적층된 형태를 가질 수 있다. 여기서, 설퍼층(120)은 설퍼 본래의 특성에 따라 전기적으로 절연된 특성을 갖되, 카본전극층(110)과 접하는 제1계면과 전해질(130)과 접하는 제2계면에서만 전기화학반응이 진행될 수 있고, 전해질(130)에 용해된 설퍼는 설퍼층(120)을 관통하여 카본전극층(110)의 제1계면에 도달할 수 있다. 그리고, 리튬-설퍼 전지의 충방전시 설퍼층(120)에서 카본전극층(110)으로의 설퍼 로딩량은 설퍼층(120)의 두께에 비례할 수 있다. 즉, 설퍼층(120)의 두께를 증가시키면 설퍼 로딩량을 증가시킬 수 있으며, 설퍼 로딩량은 $2mg/cm^2$ 내지 $5mg/cm^2$ 범위를 가질 수 있다.

[0040] 카본전극층(110)은 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더가 혼합된 것일 수 있고, 각각 1:1:1 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 구형카본은 카본블랙(carbon black)을 포함할 수 있고, 다공성카본은 메조포러스카본(mesoporous carbon, DMC)을 포함할 수 있다. 카본블랙은 입자의 직경이 1nm 내지 500nm 범위의 구형 카본소재를 지칭할 수 있고, 메조포러스카본은 직경이 50nm 이하인 기공을 갖는 카본소재를 지칭할 수 있다. 카본블랙은 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 써말 블랙(Thermal black), 컨택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)을 포함할 수 있다. 제1바인더는 구형카본 및 다공성카본에 대한 부착력 및 도전성 네트워크를 제공하기 위한 것으로, PVDF(polyvinylidene difluoride)를 사용할 수 있다.

[0041] 설퍼층(120)은 설퍼 파우더와 제2바인더가 8:2 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 설퍼 파우더는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 포함할 수 있고, 제2바인더는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 포함할 수 있다. 설퍼 파우더는 설퍼 원소 이외에 설퍼 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 여기서, 설퍼 계열 화합물은 구체적으로, 고체 Li_2S_n($n \geq 1$)가 용해된 캐솔라이트(Catholyte), 유기설퍼 화합물 및 카본-설퍼 폴리머[$(C_2S_x)_n$, x= 2.5 내지 50, $n \geq 2$]로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명의 실시예에서는 제1바인더 및 제2바인더로 각각 PVDF 및 폴리에틸렌 옥사이드를 사용하는 경우를 예시하였으나, 이에 한정되지는 않는다. 변형예로서, 제1바인더 및 제2바인더 각각은 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부티디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인더, 폴리 알코올계 바인더, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌를 포함하는 폴리 올레핀계 바인더, 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수도 있다.

[0043] 종래에는 리튬-설퍼 전지용 양극(100)의 특성을 개선하기 위해 카본과 설퍼를 혼합하여 이들의 컨택 면적을 증가시키는 방법을 사용하였으나, 이 경우 양극(100) 전체에 설퍼를 최대한 균일하게 분산시켜야 하나 실질적으로 균일한 분산이 매우 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 양극(100) 전체에 설퍼가 균일하게 분산되지 않으면 단위면적당 전류밀도가 변화하는 문제점도 있다. 또한, 충방전시 설퍼가 녹으면서 그 자리에 큰 기공이 만들어져 전극 구조변화가 심하다는 문제점도 있다.

[0044] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극(100)은 카본전극층(110) 상에 설퍼층(120)이 적층된 매우 단순한 구조를 갖는다. 이를 통해, 종래 카본과 설퍼를 혼합하여 이들의 컨택 면적을 증가시키는 방법에서 유발되는 문제점을 원천적으로 방지할 수 있다. 즉, 카본과 설퍼가 서로 다른 층에 존재하기 때문에 종래와 같이 카본과 설퍼의 균일한 분산 및 혼합을 필요로 하지 않으며, 전극 제조공정을 단순화시킬 수 있다. 아울러, 설퍼층(120)의 두께를 조절하는 것으로 설퍼 로딩량을 손쉽게 제어할 수 있는 이점이 있다.

[0045] 한편, 도 2를 참조하면 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극(100)을 구비한 리튬-설퍼 전지는 카본

전극층(110) 상에 설퍼층(120)이 적층되어 카본과 설퍼가 분리된 양극(100)을 구비함에도 공지된 리튬-설퍼 전지와 동일한 충방전 특성을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

[0046] 본 발명의 실시예에 따른 음극(150)은 리튬 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 리튬 합금은 리튬과 Si, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[0047] 본 발명의 실시예에서 분리막(140)은 양극(100)과 음극(150)을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극(100)과 음극(150) 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막(140)은 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 가지는 절연체로서 얇은 박막 또는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극(100) 및/또는 음극(150)에 부가된 코팅층일 수도 있다.

[0048] 본 발명의 실시예에서 양극(100), 음극(150) 및 분리막(140)에 함침되어 있는 전해질(130)은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질(130)로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질(130) 및 무기 고체 전해질(130) 등이 사용될 수 있다.

[0049] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법에 대한 일례를 도 3을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0050] 도 3에 도시된 바와 같이, 제1용매에 구형카본, 다공성카본 및 제1바인더를 1:1:1 중량비로 혼합하여 제1슬러리를 제조한다. 구형카본으로는 카본블랙(carbon black)을 사용할 수 있고, 다공성카본으로는 메조포러스카본(mesoporous carbon, DMC)을 사용할 수 있으며, 제1바인더로는 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 사용할 수 있다. 그리고, 제1용매로는 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용할 수 있다.

[0051] 한편, 제1용매로는 NMP 대신에 유기 용매 예컨대, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 시클로헥산, 테트라하이드로퓨란 및 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

[0052] 다음으로, 카본이 코팅된 알루미늄 집전체 상에 상기 제1슬러리를 코팅한다. 제1슬러리의 코팅은 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스핀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 사용할 수 있다.

[0053] 다음으로, 제1슬러리에서 제1용매를 제거하기 위한 제1건조공정을 진행하여 카본전극층을 형성한다. 제1건조공정은 상온에서 24시간 진행할 수 있다. 이로써, 카본블랙, 메조포러스카본 및 PVDF가 1:1:1 중량비로 혼합된 카본전극층을 형성할 수 있다.

[0054] 다음으로, 제2용매에 설퍼 파우더와 제2바인더를 8:2 중량비로 혼합한 제2슬러리를 제조한다. 설퍼 파우더로는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8)를 분쇄한 것을 사용할 수 있고, 제2바인더로는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide)를 사용할 수 있다. 그리고, 제2용매로는 아세토니트릴(acetonitrile)을 사용할 수 있다.

[0055] 다음으로, 카본전극층 상에 제2슬러리를 코팅한다. 제2슬러리의 코팅은 제1슬러리의 코팅과 동일한 방법을 사용할 수 있다.

[0056] 다음으로, 카본전극층 상에 코팅된 제2슬러리에서 제2용매를 제거하기 위한 제2건조공정을 진행한다. 제2건조공정은 상온에서 1시간동안 진행할 수 있다. 이로써, 카본전극층과 설퍼층이 적층된 리튬-설퍼 전지용 양극을 형성할 수 있다.

[0057] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극은 카본전극층과 설퍼층이 적층된 구조를 갖기 때문에 슬러리 제조공정, 코팅공정 및 건조공정을 통해 손쉽게 제작할 수 있으며, 저비용으로 제작이 가능하다는 이점이 있다.

[0058] 본 명세서에서 설명되는 실시 예와 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 예시적으로 설명하는 것에 불과하다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아님은 자명하다. 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당업자가 용이하게 유추할 수 있는 변형 예와 구체적인 실시 예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

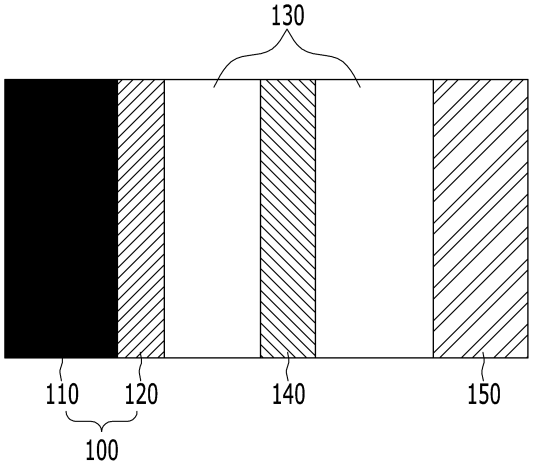
[0059] 100 : 양극 110 : 카본전극층

120 : 설퍼층 130 : 전해질

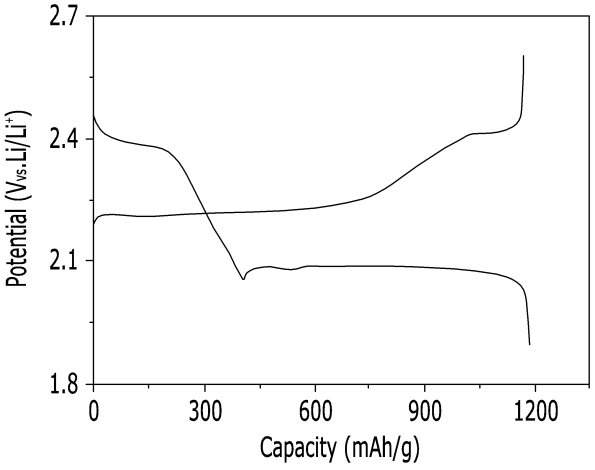
140 : 분리막 150 : 음극

도면

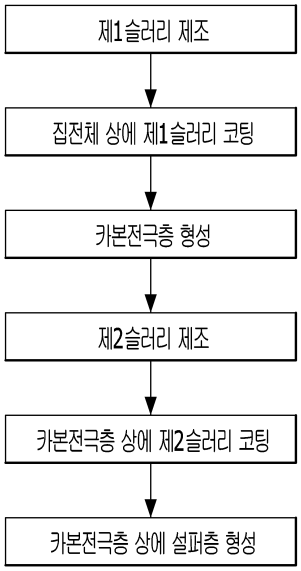
도면1



도면2



도면3


제1슬러리 제조
집전체 상에 제1슬러리 코팅
카본전극층 형성
제2슬러리 제조
카본전극층 상에 제2슬러리 코팅
카본전극층 상에 설퍼층 형성