



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0004669
(43) 공개일자 2017년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/36 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0095349
(22) 출원일자 2015년07월03일
심사청구일자 2015년07월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104 서초그린빌라 401
조성호
경기도 안양시 동안구 관평로 68 꿈마을한신아파트 710동 603호
배기윤
서울특별시 동대문구 이문로3길 24 백합빌라 101호
(74) 대리인
이동건

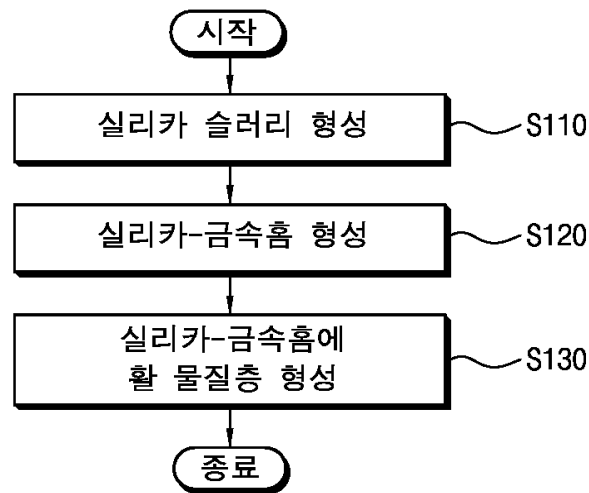
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질체 구조물의 제조 방법

(57) 요약

양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 있어서, 실리카, 바인더 및 용매를 이용하여 실리카 슬러리를 형성하고, 상기 실리카 슬러리 및 금속 폼(foam)을 이용하여, 상기 실리카가 부착된 실리카-금속 폼(foam)을 형성한다. 이후, 상기 실리카-금속 폼을 황, 도전제, 바인더 및 용매로 이루어진 황 슬러리 내에 침지하여, 상기 실리카-금속 폼에 활물질층을 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/128 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014045751

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 리튬분말을 이용한 고용량 고효율 리튬 이차전지 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리카, 바인더 및 용매를 이용하여 실리카 슬러리를 형성하는 단계;

상기 실리카 슬러리 및 금속 폼(foam)을 이용하여, 상기 실리카가 부착된 실리카-금속 폼(foam)을 형성하는 단계; 및

상기 실리카-금속 폼을 황, 도전제, 바인더 및 용매로 이루어진 황 슬러리 내에 침지하여 상기 실리카-금속 폼에 활물질층을 형성하는 단계를 포함하는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리카층이 상기 금속 폼의 일 표면에 선택적으로 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도전제는 Ketchen Black carbon, Super P carbon black, Denka Black carbon, Acetylen Black carbon 또는 이들의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 양극 활물질체 구조물의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실리카-금속 폼(foam)을 형성하기 전, 상기 실리카 슬러리를 금속 호일 상에 캐스팅하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 충전 및 방전이 가능한 리튬 메탈 전지에 적용될 수 있는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 공기 전지(Lithium oxygen battery)는 전지 내에서 리튬과 산소의 전기화학반응에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차 전지의 일종이다.

[0003] 상기 리튬 공기 전지에 있어서, 방전 시에는 음극(anode)에서 양극(cathode) 쪽으로 이동한 리튬 이온 및 다공성을 띠는 양극의 외부에 존재하는 산소가 양극(cathode)의 표면에서 반응한다. 이로써, 상기 양극의 표면에는 리튬 산화물(Li_2O_2)을 생성한다. 한편, 충전 시에 리튬 산화물이 분해되어 에너지를 발생시킨다.

[0004] 상기 리튬 공기 전지는 통상 음극, 양극, 분리판 및 전해질을 포함한다. 음극은 리튬메탈이 음극 활물질로 쓰이며, 양극은 탄소(carbon) 도전체와 전기화학 반응을 용이하게 발생하기 위한 촉매가 양극 활물질로서 이용된다. 분리판(separator)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전지 접촉을 억제한다. 다만, 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다.

- [0005] 탄소소재는 리튬의 산화 환원반응 시 우수한 가역 특징을 가지고 있고, 가격이 상대적으로 저렴하다는 장점을 가지고 있어서 리튬이온전지의 음극재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 음극재료로 사용되는 탄소 재료는 그라파이트(graphite), 코크(coke), 파이버(fiber), 피치(pitch), 및 메조(meso) 탄소 등이 있다. 하지만 탄소재료는 단위질량당 충전용량이 매우 적은(372 mAh g^{-1})문제가 있다. 이에, 현재는 리튬이온전지에서 더 나아가 리튬 메탈을 음극으로 사용하고 황(sulfur)나 공기(air)를 양극으로 활용하는 리튬 메탈 전지에 대한 연구가 주목받고 있다.
- [0006] 상기 황 전극은 상기 리튬금속전지에서 양극소재로 사용된다. 리튬 황 전지는 기존에 사용되던 리튬이온전지에 비해서 5배 이상 높은 이론적 단위질량당 충전용량(1675 mAh g^{-1})을 가지고 있어 매우 매력적인 소재로 알려져 있다.
- [0007] 황을 양극 소재로 사용하면 기존 음극 소재로 사용되는 탄소계열의 층간구조 사이 리튬이온의 삽입 탈리 반응과 다른 반응이 일어난다. 리튬 황 전지에서는 리튬 이온이 황과 반응하여 새로운 화합물을 만들어내는 알로잉(alloying) 반응이 발생하고, 역 방향으로는 디알로잉(dealloying) 반응이 발생한다. 하지만 황은 반응과정에서 리튬이온과 결합하여 폴리설파이드(Polysulfide)를 생성하고 이렇게 생성된 폴리설파이드가 전해질에 용해되는 문제가 발생한다. 따라서, 상기 황을양극재료로의 적용에는 많은 제약이 따른다.
- [0008] 보다 상세하게는, 황이 전해질 내에 용해되면서 활물질의 손실을 야기하며, 또한 전해질에 존재하는 폴리설파이드로 인해 부반응이 발생하고, 이는 결론적으로 리튬금속전지의 안정성 및 용량을 저하시키게 된다.
- [0009] 상기 황 전극의 문제점인 전해질로의 폴리설파이드 용해로 인한 부반응과 활물질의 손실을 줄이기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중 하나가 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 흡착제에 대한 연구가 진행 중에 있다. 즉, 전극에 흡착제를 사용함으로써 전해질로 용해되는 활물질의 감소를 줄여 전지의 안정성을 높이고 나아가, 용량 감소를 줄일 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 목적은 폴리설파이드를 효과적으로 흡착할 수 있는 양극 활물질체 구조물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 있어서, 실리카, 바인더 및 용매를 이용하여 실리카 슬러리를 형성하고, 상기 실리카 슬러리 및 금속 폼(foam)을 이용하여, 상기 실리카가 부착된 실리카-금속 폼(foam)을 형성한다. 이후, 상기 실리카-금속 폼을 황, 도전제, 바인더 및 용매로 이루어진 황 슬러리 내에 침지하여, 상기 실리카-금속 폼에 활물질층을 형성한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 실리카층이 상기 금속 폼의 일 표면에 선택적으로 형성될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 도전제는 Ketchen Black carbon, Super P carbon black, Denka Black carbon, Acetylen Black carbon 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 실리카-금속 폼(foam)을 형성하기 전, 상기 실리카 슬러리를 금속 호일 상에 캐스팅하는 공정이 추가적으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 있어서, 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 흡착제로서 실리카가 이용됨으로써 폴리설파이드의 전해질로의 용해가 억제된다. 따라서 양극 활물질체 구조물이 리튬금속 전지의 양극으로 이용될 경우, 상기 리튬금속전지의 전체적인 용량 유지율과 쿨롱 효율이 개선된다.
- [0017] 나아가, 폴리설파이드의 전해질 내의 용해가 억제됨으로써 폴리설파이드와 리튬 음극과의 부반응을 막아주어 리튬금속전지의 수명이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 도1에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 공정도이다.
- 도 3은 도1의 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 도1의 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물(실시예) 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물에 대한 측방전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 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 특정된 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 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 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0023] 양극 활물질체 구조물의 제조 방법
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다. 도 2는 도 1에 따른 양극 활물질체 구조물의 제조 방법을 설명하기 위한 공정도이다.
- [0025] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 제조된 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 있어서, 먼저 실리카, 바인더 및 용매를 이용하여 실리카 슬러리를 형성한다. 상기 실리카 슬러리에 포함된 실리카는 후속하여 형성되는 양극 활물질체에 포함됨으로써 상기 실리카는 리튬금속전지의 측방전 과정에서 황이 리튬이온과 결합하여 형성되는 폴리설파이드(Polysulfide)를 흡착하는 흡착제로 기능할 수 있다. 따라서, 폴리설파이드가 전해질에 용해되는 것이 억제될 수 있다.
- [0026] 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 용매는 예를 들면 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride : PVDF)를 포함할 수 있다. 또한 실리카 및 바인더는 1:1의 질량비를 가질 수 있다.
- [0027] 이후, 상기 실리카 슬러리를 구리와 같은 금속 호일 상에 캐스팅한다. 이로써, 상기 금속 호일 상에 실리카 슬러리가 위치할 수 있다.
- [0028] 이어서, 상기 실리카 슬러리 및 금속 폼(foam)을 이용하여, 상기 실리카가 부착된 실리카-금속 폼(foam)을 형성한다. 즉, 상기 실리카 슬러리가 위치한 금속 호일 상에 금속 폼을 위치시킨다. 상기 금속 폼의 일 표면에 실리

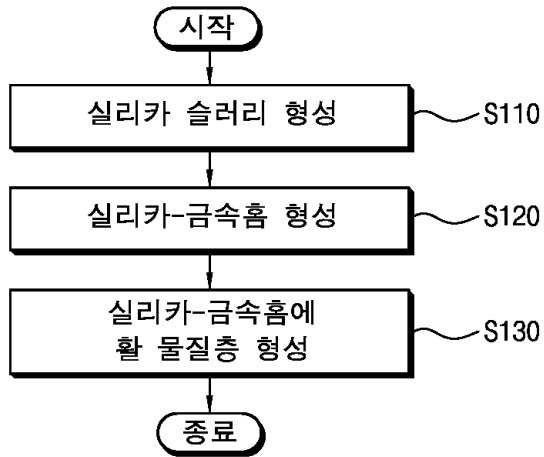
카가 선택적으로 부착될 수 있다. 이를 위하여, 제1 진공 건조 공정이 수행될 수 있다.

- [0029] 상기 금속 홈은 예를 들면 니켈 홈을 포함한다. 상기 금속 홈이 다공성(porous)한 특성을 가질 수 있다. 이로써, 상기 양극 활물질체 구조물이 리튬 메탈 전지의 양극으로 이용될 경우, 전해질과의 접촉 면적이 증대됨에 따라 개선된 전지 특성이 구현될 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 실리카가 금속 홈의 일 표면에 선택적으로 부착됨으로써, 상기 양극 활물질체 구조물에 이용된 실리카의 함량이 감소될 수 있다. 이로써, 실리카의 지나친 함량에 따라 양극 활물질체 구조물의 전기적 특성이 악화되는 것이 억제될 수 있다.
- [0031] 상기 제1 진공 건조 공정은, 진공 오븐 내에서 50 내지 100°C의 온도에서 10 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 상기 진공 건조 공정을 통하여 상기 실리카가 상기 금속 홈의 일 표면에 효과적으로 부착되어 실리카-금속 홈이 형성될 수 있다.
- [0032] 이어서, 상기 실리카-금속 홈을 황, 도전제, 바인더 및 용매로 이루어진 황 슬러리 내에 침지시킨다. 이로써, 상기 실리카-금속 홈에 활물질층이 형성된다. 상기 도전제는 예를 들면, Ketchen Black carbon, Super P carbon black, Denka Black carbon, Acetylen Black carbon 또는 이들의 혼합물로 이루어진다. 이로써, 상기 양극 활물질체 구조물의 전기 전도성이 개선될 수 있다. 또한, 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함할 수 있다.
- [0033] 이후, 상기 황 슬러리내에 침지된 실리카-금속 홈에 대하여 제2 진공 건조 공정이 수행됨으로써, 슬러리를 흡착제로 포함하는 양극 활물질체 구조물이 형성된다.
- [0034] 리튬금속전지용 전극의 평가
- [0035] 폴리설파이드 흡착제로 실리카(SiO₂)를 사용하기 위해서 실리카와 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride : PVdF)와 같은 바인더를 1 : 1의 질량 비율로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 용매를 이용하여 섞어서 실리카 슬러리를 형성하였다. 이후 상기 실리카 슬러리를 구리 호일 위에 캐스팅한 후, 상기 구리 호일 상에 니켈 홈을 위치시킨다. 이후, 진공 오븐 내에 80°C로 12시간 건조하는 제1 진공 건조 공정이 수행되었다. 이로써, 상기 니켈 홈의 일 표면에 실리카가 부착된 실리카-니켈 홈을 형성하였다. 상기 실리카-니켈 홈을 활물질인 황(Sulfur), 도전제인 슈퍼 카본(Super P) 및 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride : PVdF)를 이용하여 만든 황 슬러리에 침지시켰다. 이 침지된 실리카 니켈 홈에 대하여 진공 오븐 내에 70°C로 12시간 건조하는 제2 진공 건조 공정이 수행됨으로써 슬러리를 흡착제로 포함하는 양극 활물질체 구조물을 리튬메탈전극의 양극으로 획득하였다.
- [0036] 한편, 음극은 리튬 금속(Sigma Aldrich, 0.38mm thickness)이 사용되었다.
- [0037] 한편, 세퍼레이터로서는 폴리프로필렌 소재인 셀가드사의 Celgard-3501를 3매 중첩한 것을 사용하고, 전해액으로서 상기 세퍼레이터에 PC(프로필렌 카보네이트)에 1M LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)가 용해된 것을 상기 세퍼레이터에 45mL 주입하였다.
- [0038] 상기 스테인레스 케이스 상에 리튬금속박막 음극을 설치하고, 상기 음극 상에 세퍼레이터를 배치하고, 상기 세퍼레이터 상에 상기 양극을 배치함으로써 리튬금속전지를 제조하였다.
- [0039] 한편, 비교예로서, 상기 흡착제로서 슬러리가 부착되지 않는 상태의 니켈 홈을 포함하는 양극 활물질체 구조물을 양극으로 이용하는 리튬금속전지를 제조하였다.
- [0040] 도 3은 도1의 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0041] 도 3을 참조하면, 10회 내지 100회의 사이클 정도에서도 일정한 축방전 특성이 구현됨을 확인할 수 있다.
- [0042] 도 4는 도1의 양극 활물질체 구조물의 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물(실시예) 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질체 구조물에 대한 축방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0043] 도 4를 참조하면, 실리카가 부착되지 않은 상태의 니켈 홈을 이용한 양극으로 포함하는 리튬금속전지(비교예) 및 흡착제로 실리카(SiO₂)를 양극으로 포함한 리튬금속전지(실시예)에 대하여 총 100 사이클 동안의 특성을 비교하였다. 이때, 전류 속도는 0.2 C-rate로 고정되었다.

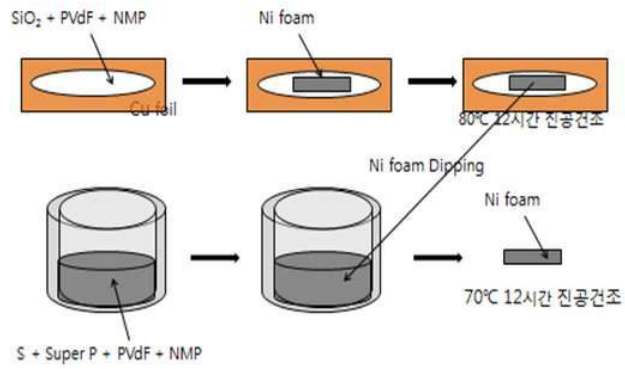
[0044] 비교예와 비교할 때 실시예에 따른 리튬금속전극은 보다 높은 용량유지율을 가짐을 확인할 수 있다.

도면

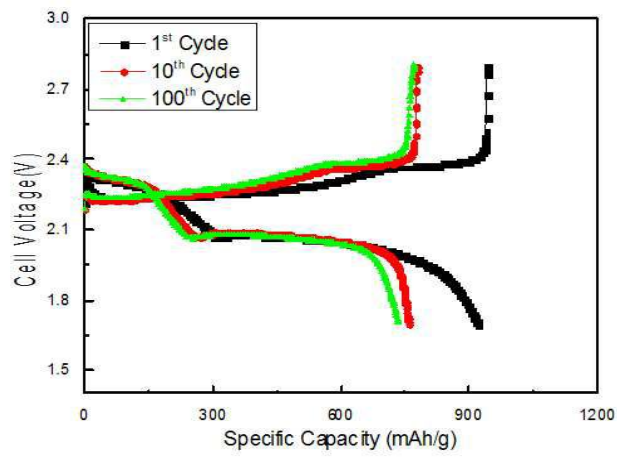
도면1



도면2



도면3



도면4

