



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0031284
(43) 공개일자 2016년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/58 (2015.01)

(21) 출원번호 10-2014-0121162

(22) 출원일자 2014년09월12일

심사청구일자 2016년01월14일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김민서

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장민철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

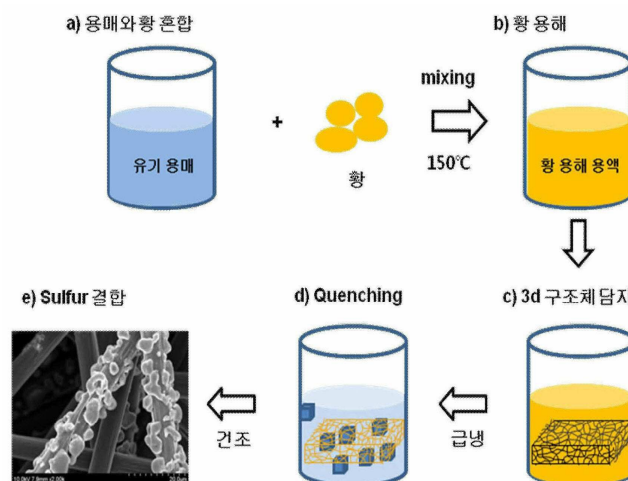
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 출원은 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조방법은, 1) 양극 활물질 및 유기 용매를 혼합하여, 양극 활물질 용해 용액을 제조하는 단계, 2) 상기 양극 활물질 용해 용액에 전도성을 가지는 다공성 구조체를 침지시키는 단계, 및 3) 급냉 및 건조 공정으로 상기 양극 활물질을 재결정화하면서, 상기 재결정화된 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 적어도 일부에 담지시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김수환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

성다영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 양극 활물질 및 유기 용매를 혼합하여, 양극 활물질 용해 용액을 제조하는 단계,
 - 2) 상기 양극 활물질 용해 용액에 전도성을 가지는 다공성 구조체를 침지시키는 단계, 및
 - 3) 급냉 및 건조 공정으로 상기 양극 활물질을 재결정화하면서, 상기 재결정화된 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 적어도 일부에 담지시키는 단계
- 를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 2

- a) 전도성을 가지는 다공성 구조체를 준비하는 단계, 및
 - b) 액상의 양극 활물질을 상기 다공성 구조체에 코팅하여, 상기 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 담지시키는 단계
- 를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 다공성 구조체는 전도성 카본 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 다공성 구조체는 탄소 종이(carbon paper)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 다공성 구조체는 전도성 카본 폼(foam) 형태의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 다공성 구조체는 알루미늄 폼(foam) 형태의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 다공성 구조체의 공극률(porosity)은 10 내지 90%인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 다공성 구조체는 골격 및 공극을 포함하고, 상기 골격의 직경 또는 두께는 100 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 다공성 구조체의 골격 간의 간격은 500 μm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 양극 활물질은 황 및 황-탄소 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 11

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극은 바인더 수지의 함량이 0인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

청구항 12

청구항 1 또는 2의 리튬-황 전지용 양극의 제조방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 13

청구항 12의 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-황 전지는 황-황 결합을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응인 방전시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응인 충전시 황의 산화수가 증가하면서 황-황 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장하고 생성한다.

[0003] 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3,830 mAh/g 이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1,675 mAh/g 으로 에너지 밀도면에서 유망한 전지이다. 또한, 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 값이 싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0004] 또한, 종래의 리튬-황 전지용 양극은 양극 조성물인 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 혼합하여 집전체인 알루미늄 호일 위에 코팅하여 제조하고, 이 때 코팅성을 위해 상기 바인더 수지의 함량을 10% 이상 첨가하였다. 그러나, 상기 바인더 수지의 첨가에 의하여, 입자간 접촉 저항, 활물질과 집전체인 알루미늄 호일 간의 접촉 저항, 및 바인더 수지의 전극 내 전해액과의 반응성에 의하여 전기 화학 성능을 저하시키는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0083384호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 출원이 해결하려는 과제는, 리튬-황 전지의 양극 내 포함되는 바인더 수지의 전해액과의 반응 또는 용해를 억제할 수 있고, 활물질인 황과 도전재, 황과 집전체인 알루미늄 박막과의 접촉 저항을 감소시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

[0007] 본 출원의 해결하려는 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원의 하나의 실시상태는,

- [0009] 1) 양극 활물질 및 유기 용매를 혼합하여, 양극 활물질 용해 용액을 제조하는 단계,
- [0010] 2) 상기 양극 활물질 용해 용액에 전도성을 가지는 다공성 구조체를 침지시키는 단계, 및
- [0011] 3) 급냉 및 건조 공정으로 상기 양극 활물질을 재결정화하면서, 상기 재결정화된 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 적어도 일부에 담지시키는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 출원의 다른 하나의 실시상태는,
- [0013] a) 전도성을 가지는 다공성 구조체를 준비하는 단계,
- [0014] b) 액상의 양극 활물질을 상기 다공성 구조체에 코팅하여, 상기 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 담지시키는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 출원의 다른 하나의 실시상태는, 상기 리튬-황 전지용 양극의 제조방법에 따라 제조된 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 출원의 다른 하나의 실시상태는, 상기 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 양극 활물질의 재결정화 방법 또는 액상의 양극 활물질의 코팅방법을 이용하여, 전도성을 가지는 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 양극 활물질을 담지시킴으로써, 종래에 사용되던 바인더 수지의 사용을 배제할 수 있다. 이에 따라, 종래에 바인더 수지가 첨가되는 양을 양극 활물질의 양으로 대체할 수 있고, 전극 내 활물질의 함량을 증가시킬 수 있으므로 고용량의 리튬-황 전지를 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [0020] 또한, 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 바인더 수지를 사용하지 않음으로써, 전극 건조에 양극 활물질의 손실이 발생하지 않고, 전해액과의 반응성이 발생하지 않아서 전기 화학적으로 안정성이 우수한 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 종래의 바인더 수지를 포함하는 슬러리를 이용한 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 출원의 일 실시상태로서, 양극 활물질의 재결정화 방법을 이용한 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도이다.
- 도 3은 본 출원의 일 실시상태로서, 액상의 양극 활물질의 코팅방법을 이용한 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도이다.
- 도 4 내지 도 6은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극의 사진을 개략적으로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 출원의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시상태들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 출원은 이하에서 개시되는 실시상태들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이고, 단지 본 실시상태들은 본 출원의 개시가 완전하도록 하며, 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 출원은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 설명의 명료성을 위해 과장된 것일 수 있다.
- [0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 기술 및 과학적 용어를 포함하는 모든 용어는 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

- [0024] 이하, 본 출원을 상세히 설명한다.
- [0025] 종래의 리튬-황 전지의 단위 셀은 음극의 집전체인 구리 박판, 음극인 리튬 전극, 분리막, 양극인 유황 전극 및 양극의 집전체인 알루미늄 박판의 순서로 적층되는 것이 일반적이다. 특히, 양극인 유황 전극은 알루미늄 박판에 유황을 포함하는 슬러리를 도포하여 제조되었다.
- [0026] 종래의 리튬-황 전지를 전기자동차에 적용시 가솔린 자동차와 유사한 주행거리를 가지도록 하기 위해서는 전지의 에너지 밀도로 300 ~ 500 Wh/kg을 만족하여야 한다. 상기 에너지 밀도를 만족하기 위하여, 알루미늄 집전체 위에 유황 활물질의 두께를 두껍게 제작하여 단위면적당 유황의 양을 최대한 많이 적층하는 방법으로 접근하고 있다. 그러나, 이러한 방법은 양극 제작 초기 전도성에는 문제가 없으나, 충/방전이 반복됨에 따라 집전체에서 멀리 떨어진 양극 표면에서 일부 활물질이 떨어져 나가거나 전도성 경로가 줄어들어 도전성이 떨어지게 된다.
- [0027] 이에 본 출원에서는, 리튬-황 전지의 양극 내 포함되는 바인더 수지의 전해액과의 반응 또는 용해를 억제할 수 있고, 활물질인 황과 도전재, 황과 집전체인 알루미늄 박막과의 접촉 저항을 감소시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지를 제공하고자 한다.
- [0028] 본 출원의 하나의 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조방법은, 1) 양극 활물질 및 유기 용매를 혼합하여, 양극 활물질 용해 용액을 제조하는 단계, 2) 상기 양극 활물질 용해 용액에 전도성을 가지는 다공성 구조체를 침지시키는 단계, 및 3) 급냉 및 건조 공정으로 상기 양극 활물질을 재결정화하면서, 상기 재결정화된 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 적어도 일부에 담지시키는 단계를 포함한다.
- [0029] 또한, 본 출원의 다른 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조방법은, a) 전도성을 가지는 다공성 구조체를 준비하는 단계, 및 b) 액상의 양극 활물질을 다공성 구조체에 코팅하여, 상기 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 담지시키는 단계를 포함한다.
- [0030] 본 출원에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법은 종래에 사용되던 바인더 수지를 배제할 수 있는 특징이 있다.
- [0031] 본 출원에 있어서, 상기 다공성 구조체는 전도성 카본 및 금속으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 보다 구체적으로, 상기 다공성 구조체는 탄소 종이(carbon paper)를 포함할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 다공성 구조체는 전도성 카본 폼(foam) 형태의 구조를 포함할 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 다공성 구조체는 알루미늄 폼(foam) 형태의 구조를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 구조체는 전도성 카본, 금속 등이 서로 가교되거나 얹혀서 3차원의 그물 구조를 형성하는 것으로서, 상기 다공성 구조체는 양극 내에서 집전체의 역할을 수행할 수 있다.
- [0035] 상기 다공성 구조체는 다수의 전도성 카본, 금속 등이 서로 서로 가교되거나 얹혀서 그물 구조를 형성하는 것으로서, 개개의 전도성 카본, 금속 등의 단면의 직경은 1 ~ 100nm 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 전도성 카본, 금속 등 간의 거리는 수 nm에서 수백 nm, 구체적으로 1 ~ 1,000nm일 수 있다. 이에 따라, 전자 터널링(tunneling) 및 전자 패스(pass)가 다공성 구조체의 표면 및 내부에서도 가능하고, 수많은 기공과 다공성 구조체 자체의 높은 비표면적이 충방전시 황의 컨택 사이트로 가능하다. 또한, 전해액에 의해 황이 스웰링(swelling) 되더라도 탄소와 황의 분리가 일어나지 않아서, 황이 전해질로 유출되는 것을 감소시킬 수 있고, 전지의 성능을 개선시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0036] 또한, 상기 다공성 구조체는 전도성 카본, 금속 등이 전자 이동 통로의 역할을 하기 때문에 전자 전도성을 높여 주며, 전극의 용량을 개선시킬 수 있는 장점이 있다. 동시에 전도성 카본, 금속 등이 황의 컨택 사이트(contact site)로 역할을 할 수 있어서 황이 전해액에 의해 스웰링(swelling) 되더라도 탄소와 황의 분리가 일어나지 않아서, 황이 전해질로 유출되는 것을 감소시킬 수 있고, 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0037] 상기 다공성 구조체의 공극률(porosity)은 첨가되는 양극 활물질의 단위중량당 부피비의 172% 이상을 가지는 것을 특징으로 한다. 양극 활물질로서 황이 리튬 셀파이드로 완전히 반응이 이루어졌을 때, 초기 황의 부피의 172%가 되기 때문에, 완전히 반응이 진행되었을 때의 부피가 다공성 구조체의 내부에 있어야, 상기 다공성 구조체의 구조 붕괴, 황의 탈리 등을 방지할 수 있다. 상기 다공성 구조체의 공극률은 10 내지 90%의 범위를 가질 수 있고, 바람직하게는 40 내지 80%를 가질 때 양극 활물질인 황 로딩량을 증가시키면서 황으로의 전자 전달 면적을 증가시킬 수 있다. 상기 공극률이 10% 미만인 경우에는 다공성 구조체가 서로 얹혀 있어 황 담지가

어렵고, 상기 공극률이 90% 초과인 경우에는 다공성 구조체의 비표면적이 감소하게 되어 전자 전달 면적이 감소할 뿐만 아니라 전극 붕괴의 우려가 있을 수 있다.

[0038] 상기 다공성 구조체는 전도성을 가지는 골격 및 공극을 포함하고, 상기 골격은 3차원 구조의 형태를 가질 수 있다. 상기 골격의 직경 또는 두께는 양극 활물질인 황 로딩량에 따라 달라질 수 있으므로, 본 출원에서 특별히 제한되는 것은 아니다. 즉, 현재의 전지 내 황 로딩량은 약 3 mAh/cm^2 의 수준이나, 상기 황 로딩량을 증가시키는 경우에는 최고 용량을 발현하기 위해서 다공성 구조체의 두께 또한 변화될 수 있다. 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 구조체의 직경 또는 두께는 $100\mu\text{m}$ 이하일 수 있고, 다공성 구조체를 구성하는 골격 간의 간격은 $500\mu\text{m}$ 이하일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 다공성 구조체는 황의 리튬 설퍼이드로의 완전 전환시 172%의 부피 증가가 발생할 수 있다. 즉, 상기 다공성 구조체는 첨가되는 양극 활물질의 단위중량당 부피비의 172% 이상의 공극률을 가지는 것이 바람직하다. 이를 기반으로, 상기 다공성 구조체의 총부피를 기준으로 10 ~ 90%의 공극률을 가질 수 있고, 보다 구체적으로 40 ~ 80%의 공극률을 가질 수 있다.

[0040] 본 출원에 있어서, 상기 양극 활물질은 당 기술분야에 알려진 물질을 이용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은 황 및 황-탄소 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0041] 특히, 상기 양극 활물질은, $50\mu\text{m}$ 이하의 직경을 가지는 탄소나노튜브 응집체; 및 상기 탄소나노튜브 응집체의 내부 및 외부 표면의 적어도 일부에 구비되는 황을 포함하는 탄소나노튜브-황 복합체를 이용할 수 있다.

[0042] 상기 양극 활물질은 황의 입자 크기에 의해서도 영향을 받을 수 있으므로, 황의 입자 크기를 직경(d_{50}) $5\mu\text{m}$ 이내로 조절해주는 것이 바람직하고, 황 자체가 부도체에 가깝기 때문에 상기 양극 활물질로 사용되기 위해서는 황에 전도성을 부여할 수 있는 물질로 랩핑(wrapping), 코팅(coating), 함침(impregnation) 등의 방법으로 양극 활물질을 제조하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 양극 활물질은 다공성 구조체의 내부에 위치할 수 있고, 외부 표면의 적어도 일 부분에 위치할 수 있다. 상기 양극 활물질이 다공성 구조체의 외부 표면의 전부에 위치하는 경우는 전도성 카본, 금속 등의 전자 전달 역할을 감소시킬 수 있다. 상기 양극 활물질이 다공성 구조체의 외부 표면의 일 부분에 위치하는 경우, 표면에 노출된 전도성 카본, 금속 등이 양극 내에 존재하는 도전재와 접촉하면서 전자 전달 역할을 수행할 수 있고, 충방전 과정에서 전자 전달 컨택 면적을 증가시킬 수 있어서 바람직하다.

[0044] 상기 양극 활물질로서, 상기 황은 황 원소(S8) 또는 S-S 결합을 가지는 황 화합물일 수 있다.

[0045] 본 출원에 있어서, 상기 유기용매는 당 기술분야에 알려진 재료를 이용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기용매는 양극 활물질 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있고, 쉽게 증발될 수 있는 유기용매라면 특별히 한정되지 않는다. 이의 구체적인 예로는, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 시클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 폴리에틸렌글리콜, 및 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0046] 본 출원에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극은, 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0047] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Ti 등이 포함되며, 상기 IVA족 원소로는 Ge, Sn, Pb 등이 포함될 수 있다.

[0048] 특히, 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은 종래에 적용되던 바인더 수지를 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은 바인더 수지의 함량이 0인 것을 특징으로 한다.

[0049] 본 출원의 일 실시상태로서, 양극 활물질의 재결정화 방법을 이용한 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 하기 도 2에 개략적으로 나타내었다. 또한, 본 출원의 일 실시상태로서, 액상의 양극 활물질의 코팅방법을 이용한 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 하기 도 3에 개략적으로 나타내었다.

[0050] 본 출원에 있어서, 상기 b) 액상의 양극 활물질을 다공성 구조체에 코팅하여, 상기 양극 활물질을 상기 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 담지시키는 단계는 다공성 구조체와 고상의 양극 활물질을 혼합한 후, 다공성 구조체와 고상의 양극 활물질을 함께 고온으로 가열하고, 액상으로 변환된 양극 활물질을 다공성 구조체

에 코팅하는 방법을 이용할 수 있다. 이 때, 액상의 양극 활물질이 다공성 구조체를 완전히 덮게 되는 경우에는 다공성 구조체의 공극이 막히게 되어 오히려 반응성이 감소하게 될 수 있으므로, 다공성 구조체의 비표면적 및 공극률에 따라 적절하게 양극 활물질의 함량을 조절하는 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 본 출원의 다른 하나의 실시상태는, 상기 리튬-황 전지용 양극의 제조방법에 따라 제조된 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[0052] 또한, 본 출원의 다른 하나의 실시상태는, 상기 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

[0053] 상기 리튬-황 전지는 상기 리튬-황 전지용 양극; 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 음극은 음극 활물질로서 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.

[0055] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0056] 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트, 또는 실리콘일 수 있다.

[0057] 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[0058] 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다.

[0059] 상기 분리막을 이루는 물질은 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지 및 세라믹 물질이 포함되나, 이에 한정되지 않고, 그 두께는 약 5 ~ 50 μ m, 상세하게는 약 5 ~ 25 μ m 일 수 있다.

[0060] 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있는 전해질은 리튬염 및 유기 용매를 포함한다.

[0061] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 용매 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, 구체적으로 0.6 ~ 2M, 더욱 구체적으로 0.7 ~ 1.7M일 수 있다. 0.2M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다. 본 출원에 사용하기 위한 리튬염의 예로는, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.

[0062] 상기 유기 용매는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용할 수도 있다. 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호 용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0063] 상기 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 메탈 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬 금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface)를 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

[0064] 상기 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임 또는 테트라글라임 등이 있다.

[0065] 상기 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), γ -부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈,

디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펍사이드, 디메틸 설펴이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등이 있다.

[0066] 상기 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산 또는 4-메틸디옥솔란 등이 있다.

[0067] 본 출원의 하나의 실시상태는 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈을 제공한다.

[0068] 상기 전지모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.

[0069] 이하, 본 출원을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 출원에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 출원을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0070] <실시예>

[0071] <실시예 1>

[0072] 황을 NMP(N-methyl pyrrolidone) 등의 유기용매에 넣고 황이 녹는 온도 이상으로 가열하여, 황을 유기용매에 용해시켰다. 100 μ m의 두께를 가지는 카본으로 이루어진 다공성 구조체를 상기 황이 용해된 유기용매에 딥핑(dipping)한 후, 퀀칭(quenching) 및 세척(cleaning) 하여, 바인더가 포함되지 않은 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

[0073] 상기 제조된 리튬-황 전지용 양극의 사진을 하기 도 4에 개략적으로 나타내었다.

[0074] <실시예 2>

[0075] 황을 100 μ m의 두께를 가지는 카본으로 이루어진 다공성 구조체에 일정량을 혼합하여 황이 녹는 온도 이상으로 가열하여, 황을 완전히 액상으로 변환시켰다. 그 후, 다공성 구조체의 캐피러리 포스에 의해 액상의 황을 다공성 구조체에 코팅하여, 바인더가 포함되지 않은 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

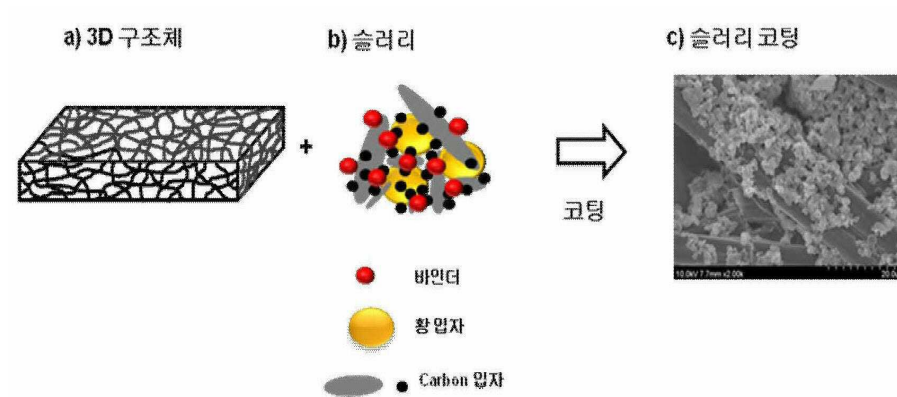
[0076] 상기 제조된 리튬-황 전지용 양극의 사진을 하기 도 5 및 도 6에 개략적으로 나타내었다. 특히, 하기 도 6은 도 5의 일부를 확대한 사진이다.

[0077] 상기 결과와 같이, 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 양극 활물질의 재결정화 방법 또는 액상의 양극 활물질의 코팅방법을 이용하여, 전도성을 가지는 다공성 구조체의 표면 및 내부 중 적어도 일부에 양극 활물질을 담지시킴으로써, 종래에 사용되던 바인더 수지의 사용을 배제할 수 있다. 이에 따라, 종래에 바인더 수지가 첨가되는 양을 양극 활물질의 양으로 대체할 수 있고, 전극 내 활물질의 함량을 증가시킬 수 있으므로 고용량의 리튬-황 전지를 제조할 수 있는 특징이 있다.

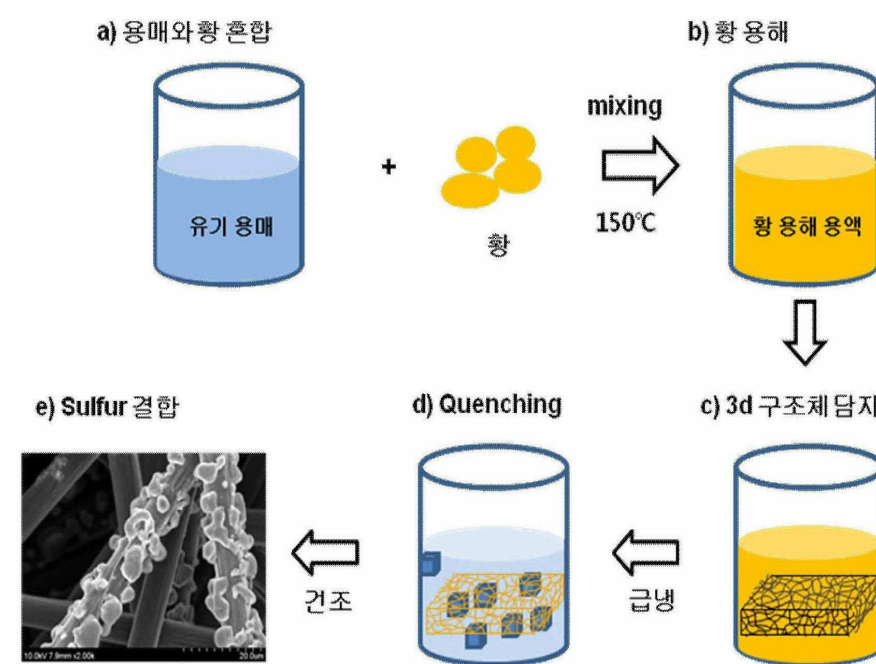
[0078] 또한, 본 출원에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 바인더 수지를 사용하지 않음으로써, 전극 건조에 양극 활물질의 손실이 발생하지 않고, 전해액과의 반응성이 발생하지 않아서 전기 화학적으로 안정성이 우수한 특징이 있다.

도면

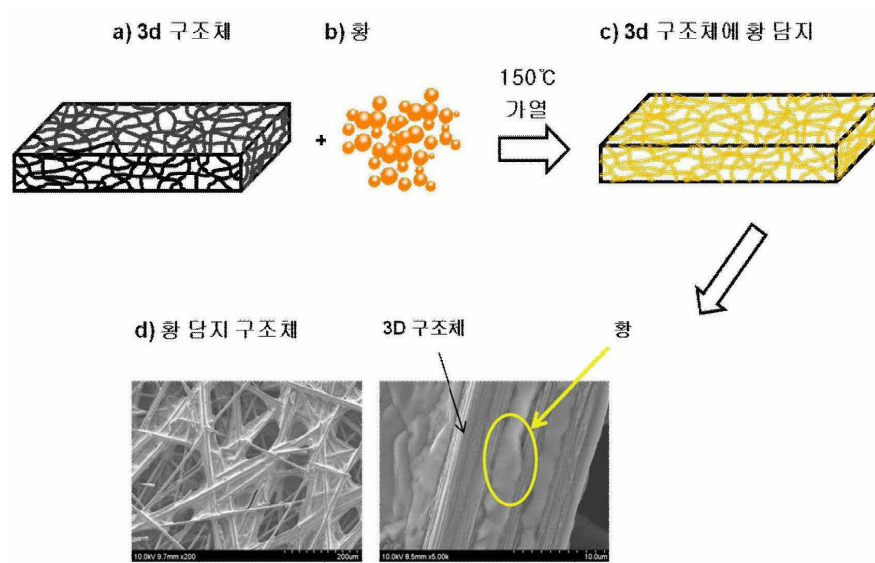
도면1



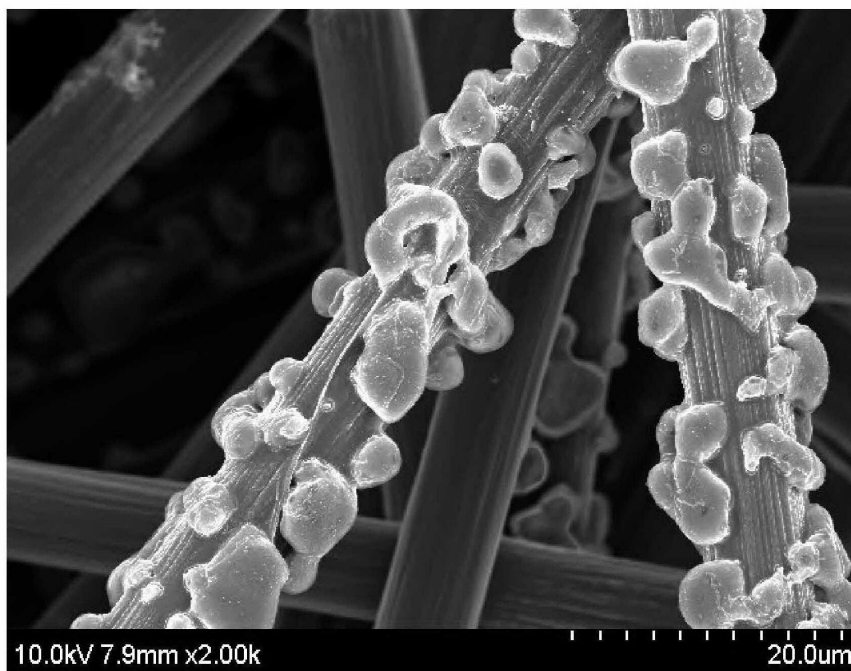
도면2



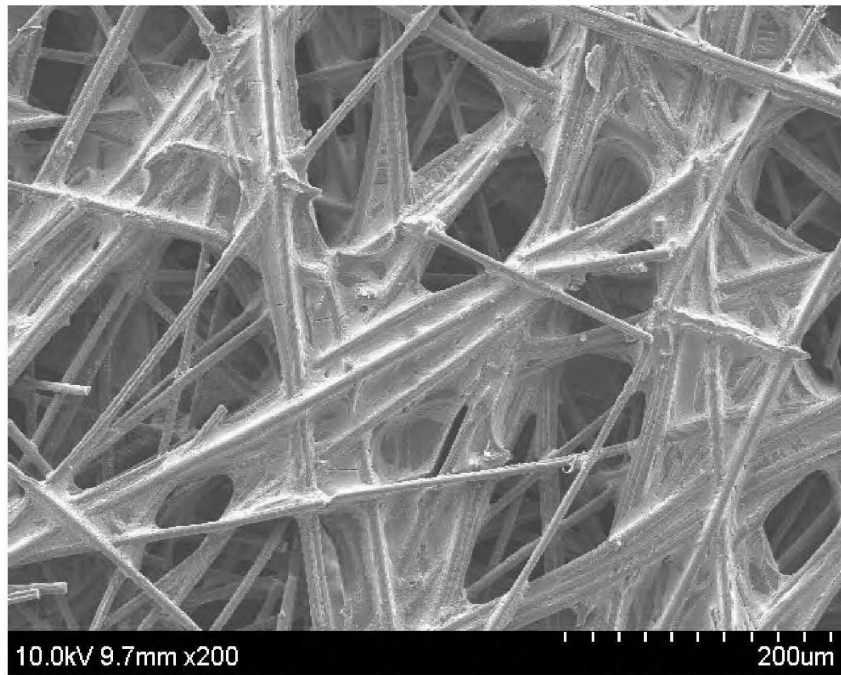
도면3



도면4



도면5



도면6

다공성 구조체

황

