



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0096005
(43) 공개일자 2017년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7019765
(22) 출원일자(국제) 2015년12월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년07월14일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/053682
(87) 국제공개번호 WO 2016/102865
국제공개일자 2016년06월30일
(30) 우선권주장
1463052 2014년12월22일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 끌롱브 뤼 데스티엔느 도르브
420
(72) 발명자
코르첸코 알렉산더
프랑스 64000 포 블르바르 알자스 로렌 47
뱅상도 크리스토프
프랑스 64140 롱 알레 데 파스뒤텔르 4
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 LI-S 배터리용 전극 활물질

(57) 요약

본 발명은 전극, 특히 Li-S 배터리용 전극의 제조에 적합한 활물질에 관한 것이다. 본 발명에 따른 활물질은 황 물질의 기판에 균질하게 분산된 탄소 나노필터를 포함하고, 상기 활물질은 강렬한 역학 에너지의 존재 하에 용융을 수반하는 방법에 따라 수득가능하다. 활물질 중의 탄소 나노필터의 품질은 활물질의 총 중량에 대해, 1 내지 25 중량% 를 나타낸다. 본 발명에 따른 활물질은 전극의 제형의 전자 전도성에 개선을 가능하게 한다. 본 발명의 또다른 양상은 전극, 특히 Li-S 배터리에서의 활물질의 용도이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/60 (2013.01)

H01M 4/606 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 전극의 제조를 위한 활물질:

- 황-기반 물질;
- 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량%의 탄소-기반 나노필러.

청구항 2

40% 미만의 다공성을 나타내는 것을 특징으로 하는, 하기를 포함하는, 전극 활물질:

- 황-기반 물질;
- 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량%의 탄소-기반 나노필러.

청구항 3

1.6 g/cm³ 초과 밀도를 나타내는 것을 특징으로 하는, 하기를 포함하는, 전극 활물질:

- 황-기반 물질;
- 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량%의 탄소-기반 나노필러.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-기반 나노필러가 탄소-기반 필러이고, 이의 최소 치수가 광 산란에 의해 측정된, 0.1 내지 200 nm, 바람직하게는 0.1 내지 160 nm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50 nm 인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-기반 나노필러가 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 그래핀 또는 모든 비율로 이들의 혼합물로부터 선택되고; 바람직하게는, 탄소-기반 나노필러가 탄소 나노튜브인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 이것이 용융 경로에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 활물질 kg 당 0.05 kWh 내지 1 kWh의 역학 에너지를 사용하는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 황-기반 물질이 고유의 황, 황-기반 유기 화합물 또는 중합체, 또는 황-기반 무기 화합물, 또는 모든 비율로 이들의 혼합물로부터 선택되는 황-주계 황-기반 화합물인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 황-기반 무기 화합물이 알칼리 금속 음이온성 폴리설파이드, 바람직하게는 화학식 Li₂S_n (식 중, n ≥ 1 임)에 의해 나타내지는 리튬 폴리설파이드인 것을 특징으로 하는 활물질.

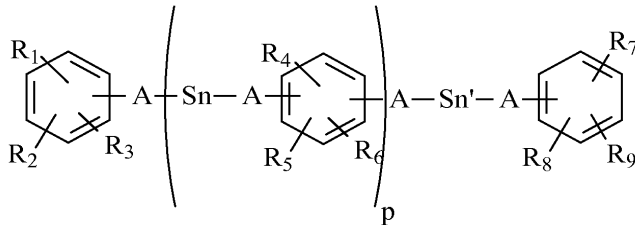
청구항 10

제 8 항에 있어서, 황-기반 물질이 유기 폴리설파이드, 특히, 작용기, 예컨대 디티오아세탈, 디티오케탈 또는 트

리티오오르토카르보네이트를 포함하는 유기 폴리티올레이트, 방향족 폴리설파이드, 폴리에테르-폴리설파이드, 폴리설파이드 산의 염, 티오술포네이트 $[-S(O)_2-S-]$, 티오설파네이트 $[-S(O)-S-]$, 티오카르복실레이트 $[-C(O)-S-]$, 디티오카르복실레이트 $[-RC(S)-S-]$, 티오포스페이트, 티오포스포네이트, 티오카르보네이트, 유기금속 폴리설파이드 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 황-기반 물질이 하기 일반식 (I) 에 상응하는 방향족 폴리설파이드인 것을 특징으로 하는 활물질:



(식 중:

- R_1 내지 R_9 가 동일 또는 상이한 방식으로, 수소 원자, $-OH$ 또는 $-O^+M^-$ 라디칼, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 탄소-기반 사슬 또는 $-OR_{10}$ 기를 나타내고, R_{10} 이 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 아릴알킬, 아실, 카르복시알콕시, 알킬 에테르, 실릴 또는 알킬실릴 라디칼인 것이 가능하고,
- M 은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 나타내고,
- n 및 n' 는 동일 또는 상이한 2 개의 정수이고, 각각은 1 이상 8 이하이고,
- p 는 0 내지 50 의 정수이고,
- A 는 질소 원자, 단일 결합 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자의 포화 또는 불포화 탄소-기반 사슬임).

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 황-기반 물질이 적어도 고유의 황을 포함하는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 유동학 개질제, 결합제, 이온 전도체, 탄소-기반 전기 전도체, 전자-주게 성분 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 부가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 유동학 개질제가 디메틸 설파이드, 디에틸 설파이드, 디프로필 설파이드, 디부틸 설파이드, 디메틸 디설파이드, 디에틸 디설파이드, 디프로필 디설파이드, 디부틸 디설파이드, 이들의 트리설파이드 상동체, 이들의 테트라설파이드 상동체, 이들의 펜타설파이드 상동체, 이들의 헥사설파이드 상동체, 단독 또는 모든 비율로의 이들 2 개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 결합제가 할로젠화 중합체, 바람직하게는 불소화 중합체, 작용기화 폴리올레핀, 및 폴리에테르, 또는 모든 비율로의 이들의 블렌드로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 결합제가 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF), 바람직하게는 α 형태의 것, 폴리(트리플루오로에틸렌) (PVF3), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 (HFP)

또는 트리플루오로에틸렌 (VF3) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 과의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 과의 공중합체, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE), 퍼플루오로에틸 비닐 에테르 (PEVE), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 에틸렌과 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 (PMVE) 와의 공중합체, 또는 이들의 블렌드로부터 선택되는 불소화 중합체인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 17

제 13 항에 있어서, 결합제가 폴리(알킬렌 옥시드) 또는 폴리알킬렌 글리콜로부터 선택되는 폴리에테르인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 18

제 13 항에 있어서, 이온 전도체가 리튬 유기 염, 예컨대 리튬 이미다졸레이트 염, 리튬 술파이트 또는 폴리(알킬렌 옥시드) 인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 19

제 13 항에 있어서, 탄소-기반 전기 전도체가 카본 블랙, 흑연 또는 그래핀인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 20

제 13 항에 있어서, 전자-주게 성분이, 바람직하게는 Se, Te, Ge, Sn, Sb, Bi, Pb, Si 또는 As 로부터 선택되는, 주기율표의 IVa, Va 및 VIa 족으로부터, 분말 형태 또는 염 형태로의 성분인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 황-기반 물질 및 탄소-기반 나노필러가 활물질의 총 중량에 대해, 20 중량% 내지 100 중량% 를 나타내는 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 150 μm 미만의 평균 크기, 10 내지 60 μm 의 중앙 직경 d_{50} 및 100 μm 미만의 중앙 직경 d_{90} 을 나타내는 입자를 포함하는 분말의 형태인 것을 특징으로 하는 활물질.

청구항 23

전극에서의 제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 따른 활물질의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Li/S 배터리 분야에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된 탄소-기반 나노필러를 포함하는, 전극의 제조용 활물질에 관한 것으로, 활물질을 용융 경로에 의한 방법에 따라 수득하는 것이 가능하다.

배경 기술

[0002] 리튬/황 배터리 (이후 Li/S 배터리로서 언급됨) 는 원소 황의 양극 (캐소드) 또는 또다른 전기활성 황-기반 물질, 리튬 금속으로 형성된 음극 (애노드) 또는 리튬-기반 금속 합금, 및 또한 유기 액체 전해질로 이루어진다.

[0003] 전형적으로, 양극은 용매 및 결합제와 혼합되어 페이스트를 형성하는, 원소 황 S_8 (이후 고유의 황으로 표시됨) 및 임의로 상이한 첨가제를 포함하는 활물질로 부터 제조되고, 이것을 집전 장치에 적용한 다음 용매를 제거하기 위해 건조한다. 형성된 복합재 구조는 임의로 압착 단계에 적용한 다음, 캐소드의 원하는 크기로 절단한다.

- [0004] Li/S 배터리는 캐소드 상에 분리기를 증착시킨 다음, 리튬 애노드를 분리기 상에 증착시켜 수득된다. 일반적으로 용매에 용해된 적어도 하나의 리튬 염을 포함하는 전해질을 이어서 배터리 내로 도입한다.
- [0005] Li/S 배터리는 2000 년 이래로 수 많은 조사 연구의 주제를 형성하였고, 통상의 Li-이온 배터리에 대한 유망한 대안으로서 감지된다. 이러한 유형의 배터리의 장점은 황 전극의 높은 벌크 저장 능력으로부터 오는데, 500 Wh.kg^{-1} 에 달할 수 있는 에너지 밀도를 달성하는 것을 가능하게 한다. 부가적으로, 고유의 황은 저 비용 및 무독성의, 풍부하다는 사소하지 않은 장점을 나타내고, 이것은 대규모로 Li/S 배터리의 개발을 구상하는 것을 가능하게 한다.
- [0006] Li/S 배터리를 방전 및 충전하기 위한 메커니즘은 캐소드에서 황의 환원/산화 ($\text{S} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-}$) 및 애노드에서 리튬의 산화/환원 ($\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) 에 기반한다.
- [0007] 방전 동안, 황 분자 S_8 은 환원되고, 유기 전해질에 용해된, 일반식 Li_2S_n ($n \geq 2$) 의 리튬 폴리설피드 사슬을 형성한다. 황의 환원의 최종 단계는 리튬 설피드 Li_2S 의 형성으로 이루어지는데, 이것은 유기 전해질로부터 침전되어 애노드 상에 증착된다. 역 전기화학 반응은 충전시 일어난다.
- [0008] 전극에서 전기화학 반응을 빠르게 일어나도록 하기 위해, 캐소드 및 애노드는 전반적으로 양호한 전자 전도체이어야만 한다. 사실 상, 황이 전자 절연체 (25°C 에서 $\sigma = 5.10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$) 이기 때문에, 방전물이 상당히 느리다.
- [0009] 활물질의 상기 낮은 전자 전도성을 극복하는 것을 표적으로 하는 다양한 개선 경로, 특히 전자-전도성 첨가제, 예컨대 탄소-기반 전도성 물질의 첨가가 구상된다. 그러나, 캐소드에서의 반응 동역학은 황/첨가제 혼합물이 최적이지 아니거나 또는 첨가제의 함량이 너무 낮은 경우 제한되어 남아있다.
- [0010] 전도성 첨가제 중에서, 카본 블랙, 활성 탄소, 탄소 섬유 또는 탄소 나노튜브가 일반적으로 사용된다. 카본 블랙이 통상적으로 사용된다.
- [0011] 활물질 및 전도성 첨가제의 혼합은 다양한 방식으로 실시될 수 있다.
- [0012] 예를 들어, 혼합은 전극의 제조 동안 직접 실시될 수 있다. 이후 황을 전도성 첨가제 및 결합제와 기계적 교반에 의해 혼합한 후에, 전극을 성형한다. 상기 균질화 단계 덕분에, 탄소-기반 첨가제는 황 입자 주위에 분배되는 것으로 추정되고, 따라서 침투 네트워크를 창출한다. 또한 분쇄 단계가 사용될 수 있어, 물질의 좀더 친밀한 혼합을 수득하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 상기 부가적인 단계는 전극의 다공성의 파괴를 가져올 수 있다.
- [0013] 활물질과 탄소-기반 첨가제를 혼합하는 또다른 방식은 건조 경로에 의해 황 및 탄소-기반 첨가제를 분쇄하여, 황을 탄소로 코팅하도록 하는 것으로 이루어진다.
- [0014] 동일한 관점으로부터, 탄소는 증기 상 내 증착에 의해 황 입자 주위에 증착될 수 있다. 따라서, 코어-셸 구조는 또한 카본 블랙으로부터 제조될 수 있는데, 카본 블랙 위에 황의 층이, 예를 들어 카본 블랙 나노입자 상의 황의 침전에 의해 증착된다.
- [0015] 예를 들어, 문헌 FR 2 948 233 에는, 황 및 탄소의 화학적 처리로부터 수득된 전도성 복합 물질에 대한 설명이 있고, 이것은 반응기 내의 압력의 외부 조절이 없는 밀봉된 반응기 내로, 115°C 내지 400°C 의 온도에서, 충분한 양의 시간 동안 도입되어 황을 용융시키고 평형에 도달하게 한다. 상기 물질은 저 비표면을 나타내는 탄소로 피복된 황 입자의 형태로 존재한다. 그러나, 상기 문헌에 기재된, 황 내로의 탄소의 도입 방법은, 형태 인자 또는 응집 없이 탄소-기반 나노필러에만 적용가능하고, 황의 몸체에 균질하게 분산된 탄소-기반 나노필러를 산출하지 않는다.
- [0016] 문헌 US 2013/0161557 에는 회토류 리튬-황 배터리용 전극 활물질의 제조 방법이 기재된다. 상기 방법은 고온에서 진공 하에 탄소 나노튜브 내에 흡수된 용융된 황을 포함하는 복합 물질을 산출한다. 상기 복합 물질은 이후에 알코올 내 용해, 분쇄, 건조 및 하소를 비롯한 상이한 처리에 적용하여, 전극 활물질을 형성하도록 한다. 상기 문헌에 기재된 방법은 실시하기가 비교적 복잡하다.
- [0017] 카본 블랙과는 달리, 탄소 나노튜브 (CNT) 유형의 첨가제는 또한 전해질 내 이의 용해를 제한하여 따라서 양호한 순환성 (cyclability) 을 촉진함으로써 활물질에 대해 유익한 흡착제 효과를 부여하는 장점을 나타낸다.

- [0018] 예를 들어, 논문 *Electrochimica Acta*, 51 (2006), pp 133-1335 에서, Zheng W. et al. 은 고온에서 긴 잔류 시간 동안 용융 블렌딩에 의한 황/탄소 나노튜브 (CNT) 복합 물질의 제조를 기술한다. 그러나, 상기 물질로 실시된 순환 (cycling) 시험은 오직 60 회 사이클에 걸쳐 실시되었는데, 이것은 탄소 나노튜브가 게다가 전극의 수명에 대한 효과를 획득하도록 황의 몸체에 균질하게 분산되는 것을 보여주지는 못한다.
- [0019] 전극을 구성하는 제형 내로의 CNT 의 도입은 또한 많은 문제를 일으킨다. 이것은 CNT 가 이들의 작은 크기, 이들의 분말상태 (pulverulence) 및 가능하게는, 이들이 화학적 증기 증착 (CVD) 에 의해 획득되는 경우, 게다가 이들 분자 사이의 강한 반데르발스 (Van Der Waals) 상호작용을 생성하는 이들의 얽혀있는 구조로 인해, 취급 및 분산하기 어려운 것으로 입증되었기 때문이다. CNT 의 저 분산은 전도성 물질의 첨가에도 불구하고, 양극과 전해질 사이에 전하 이동의 효율성을 제한하므로, 따라서 Li/S 배터리의 성능을 제한한다.
- [0020] 이것은 조제자에게 즉시 사용 (ready-for-use) 활물질의 형태로, 황, 더욱 일반적으로 황-기반 물질 내에 잘 분산된 CNT 를 포함하는 활물질이 이용가능한 것이 유리할 수 있는 이유이며, 이것은 전자 전도성을 효과적으로 증가시키기 위한 목적으로 Li/S 배터리용 전극의 제조를 위한 제형에서 직접적으로 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0021] 본 출원인은 이제 황-기반 물질, 예컨대 황의 몸체에 균질하게 분산된 탄소 나노튜브를 포함하는 활물질이, 전도성 필러/황 계면을 증가시키고 따라서 상기 활물질을 도입하는 배터리의 충전 및 방전 용량을 증가시키는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.
- [0022] 본 출원인은 또한 상기 활물질이 CNT 를 용융 경로에 의해, 예를 들어 배합 장치에서 황-기반 물질과 접촉시켜, 전극의 제조에 사용될 수 있는 개선된 활물질을 형성함으로써 획득될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0023] 게다가 본 발명이 또한 CNT 이외의 탄소-기반 나노필러, 특히 탄소 나노섬유 및 그래핀, 또는 모든 비율의 이들의 혼합물에 적용될 수 있다는 것이 명백해졌다.

과제의 해결 수단

- [0024] 본 발명의 주제는 하기를 포함하는, 전극의 제조를 위한 활물질이다:
- [0025] - 황-기반 물질;
- [0026] - 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량% 의 탄소-기반 나노필러.
- [0027] 하나의 구현예에 따르면, 전극 활물질은 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 5 내지 25 중량% 의 탄소-기반 나노필러를 포함한다.
- [0028] 본 발명의 또다른 주제는 40% 미만의 다공성을 나타내는 것을 특징으로 하는, 하기를 포함하는, 전극 활물질이다:
- [0029] - 황-기반 물질;
- [0030] - 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량% 의 탄소-기반 나노필러.
- [0031] 본 발명의 또다른 주제는 1.6 g/cm³ 초과 밀도를 나타내는 것을 특징으로 하는, 하기를 포함하는, 전극 활물질이다:
- [0032] - 황-기반 물질;
- [0033] - 황-기반 물질의 몸체에 균질하게 분산된, 1 내지 25 중량% 의 탄소-기반 나노필러.
- [0034] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 상기 활물질은 용융 경로, 특히 활물질 kg 당 0.05 kWh 내지 1 kWh, 바람직하게는 활물질 kg 당 0.2 내지 0.5 kWh 일 수 있는 역학 에너지에 의해 획득된다.
- [0035] "탄소-기반 나노필러" 는 탄소-기반 필러를 나타내고, 이의 최소 직경은 광 산란에 의해 측정된, 0.1 내지 200 nm, 바람직하게는 0.1 내지 160 nm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50 nm 이다.
- [0036] "탄소-기반 나노필러" 는 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유 및 그래핀, 또는 모든 비율로 이들의 혼합물로 형성된 균으로부터의 적어도 하나의 성분을 포함하는 필러를 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 탄소-기반 나노필

러는 적어도 탄소 나노튜브를 포함한다.

- [0037] "황-기반 물질" 은 고유의 (또는 원소) 황, 황-기반 유기 화합물 또는 중합체 및 황-기반 무기 화합물로부터 선택되는 황-주계 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 황-기반 물질은 적어도 고유의 황을 포함하며, 상기 황-기반 물질은 고유의 황 단독이거나 적어도 하나의 다른 황-기반 물질과의 혼합물이다.
- [0039] 본 발명에 따른 활물질은 용융된 황-기반 매트릭스 내에 잘 침투한 탄소-기반 나노필러를 포함하고, 탄소-기반 나노필러는 예를 들어, 전자 현미경에 의해 시각화될 수 있는 황-기반 물질의 몸체 전반에 균질하게 분산된다. 황-기반 물질/나노필러 혼합물은 Li/S 배터리 전극의 기능화의 최적화에 적합한 형태학을 갖는다.
- [0040] 본 발명에 따른 활물질은 따라서 전극의 집전 장치로부터 전기의 효율적인 전달을 제공하고, 배터리의 작동 동안 전기화학 반응에 대한 활성 인터페이스를 제공할 수 있다.
- [0041] 따라서, 본 발명은 전기화학 반응에 대한 황의 접근을 용이하게 하기 위해 탄소-기반 나노필러의 입자와의 황-주계 물질의 양호한 조합을 나타내는 활물질을 제공한다. 게다가, 전자 도입 본 발명에 따른 활물질은 시간에 따른 배터리의 양호한 작업 유지를 제공한다.
- [0042] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 활물질은 부가적으로 유동학 개질제, 결합제, 이온 전도체, 탄소-기반 전기 전도체, 전자-주계 성분 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 탄소-기반 나노필러처럼, 첨가제/첨가제들은 용융 경로에 의해 물질 내에 도입된다.
- [0043] 본 발명의 또다른 양상은 전극, 특히 Li/S 배터리 캐소드에서의 상기 기재된 활물질의 용도이다. 본 발명에 따른 활물질은 전극의 제형의 전자 전도성을 개선하는 것을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0044] 도 1 은 본 발명에 따른 실시예 1 에서 수득된 분말의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 2 는 SEM 에 의한, 본 발명에 따른 실시예 1 에서 수득된 전극 활물질의 형태학을 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 본 발명은 이제 이어지는 설명에 더욱 상세히 그리고 비제한적으로 설명된다.
- [0046] 탄소-기반 나노필러
- [0047] 본 발명에 따르면, 탄소-기반 나노필러는 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 그래핀 또는 모든 비율로의 이들의 혼합물일 수 있다. 탄소-기반 나노필러는 바람직하게는 탄소 나노튜브, 단독 또는 적어도 하나의 다른 탄소-기반 나노필러와의 혼합물이다.
- [0048] 활물질의 조성물에 참여하는 탄소 나노튜브 (CNT) 는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 유형, 바람직하게는 다중벽 유형 (MWNT) 의 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따라 사용되는 탄소 나노튜브는 통상 0.1 내지 200 nm, 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 50 nm, 더 더욱 1 내지 30 nm, 게다가 심지어 10 내지 15 nm 의 범위의 평균 직경을 갖고, 유리하게는 0.1 μm 초과, 유리하게는 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 0.1 내지 10 μm , 예를 들어 대략 6 μm 의 길이를 갖는다. 이들의 길이/직경 비는 유리하게는 10 초과, 일반적으로 100 초과이다. 이들의 비표면은 예를 들어, 100 내지 300 m^2/g , 유리하게는 200 내지 300 m^2/g 이고, 이들의 겉보기 밀도는 특히 0.01 내지 0.5 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 0.07 내지 0.2 g/cm^3 일 수 있다. MWNT 는 예를 들어, 5 내지 15 개의 시트, 더욱 바람직하게는 7 내지 10 개의 시트를 포함할 수 있다.
- [0050] 탄소 나노튜브는 특히 화학적 증기 증착에 의해, 예를 들어 문헌 WO 06/082325 에 기재된 방법에 따라 수득된다. 바람직하게는, 이들은 특히 출원 EP 1 980 530 에 기재된 바와 같은, 특히 식물 기원의 재생가능한 출발 물질로부터 수득된다.
- [0051] 이들 나노튜브는 처리될 수 있거나 처리되지 않을 수 있다.
- [0052] 미정제 탄소 나노튜브의 예는 특히 Arkema 사의 상표명 Graphistrength[®] C100 이다.

- [0053] 이들 나노튜브는 정제 및/또는 처리 (예를 들어 산화) 및/또는 분쇄 및/또는 기능화될 수 있다.
- [0054] 나노튜브의 분쇄는 특히 냉각 조건 하에서 또는 고온 조건 하에서 실시될 수 있고, 장치, 예컨대 볼, 해머, 에지 러너, 나이프 또는 기체 제트 밀 또는 나노튜브의 얇힌 네트워크의 크기를 감소시킬 수 있는 임의의 다른 분쇄 시스템에 사용되는 공지된 기법에 따라 실시될 수 있다. 상기 분쇄 단계가 기체 제트 분쇄 기법 및 특히 공기 제트 밀에 따라 실시되는 것이 바람직하다.
- [0055] 미정제 또는 분쇄된 나노튜브는 이들의 제조 과정에서 기원하는 가능한 잔류하는 무기 및 금속 불순물, 예컨대 예를 들어, 철이 없도록 황산 용액을 사용하여 세정함으로써 정제될 수 있다. 나노튜브 대 황산의 중량비는 특히 1:2 내지 1:3 일 수 있다. 정제 작업은 게다가 90℃ 내지 120℃ 의 범위의 온도에서, 예를 들어 5 내지 10 시간의 시간 기간 동안 실시될 수 있다. 상기 작업에는 유리하게는 정제된 나노튜브를 물로 린스하고 건조시키는 단계가 후속될 수 있다. 대안적인 형태에서, 나노튜브는 고온 열 처리에 의해, 전형적으로 1000℃ 초과에서 정제될 수 있다.
- [0056] 나노튜브의 산화는 유리하게는 나노튜브를 0.5 중량% 내지 15 중량% 의 NaOCl 및 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량% 의 NaOCl 을, 예를 들어 1:0.1 내지 1:1 의 범위의 나노튜브 대 나트륨 하이포클로라이트의 중량비로 포함하는 나트륨 하이포클로라이트 용액과 접촉시킴으로써 실시된다. 산화는 유리하게는 60℃ 미만의 온도에서, 바람직하게는 실온에서, 수 분 내지 24 시간의 범위의 시간의 기간 동안 실시된다. 상기 산화 작업에는 유리하게는 산화된 나노튜브가 여과 및/또는 원심분리, 세척 및 건조되는 단계가 후속될 수 있다.
- [0057] 나노튜브의 기능화는 반응성 단위, 예컨대 비닐 단량체를, 나노튜브의 표면에 그래프트시킴으로써 실시될 수 있다.
- [0058] 바람직하게는 본 발명에서, 미정제 탄소 나노튜브, 즉 산화되거나 정제되거나 기능화되지 않고, 임의의 기타 화학적 및/또는 열 처리에 적용되지 않고, 임의로 분쇄된 나노튜브를 사용한다.
- [0059] 본 발명에서 탄소-기반 나노필러로서 사용될 수 있는 탄소 나노섬유는 예컨대, 전이 금속 (Fe, Ni, Co, Cu) 을 포함하는 촉매 상에, 수소의 존재 하에, 500℃ 내지 1200℃ 의 온도에서 분해되는 탄소-기반 공급원으로부터 출발하는 화학적 증기 증착 (또는 CVD) 에 의해 제조된 탄소 나노튜브, 나노필라멘트이다. 그러나, 상기 2 개의 탄소-기반 필러는 탄소 나노섬유가 다소 조직화된 흑연 영역 (또는 터보스트래틱 스택 (turbostratic stack)) 으로 이루어지므로 이들의 구조가 상이하고, 이의 평면은 섬유의 축과 관련하여 변동 각도로 기울어진 다. 이들 스택은 일반적으로 100 nm 내지 500 nm 의 범위의, 심지어 그 이상의 직경을 갖는 구조를 형성하기 위해 혈소판, 생선뼈 또는 포개진 접시의 형태를 취할 수 있다.
- [0060] 사용될 수 있는 탄소 나노섬유의 예는 특히 100 내지 200 nm, 예를 들어 대략 150 nm 의 직경, 및 유리하게는 100 내지 200 μm 의 길이를 갖는다. 예를 들어, Showa Denko 사의 VGCF[®] 나노섬유를 사용할 수 있다.
- [0061] 그래핀은 평평한, 단리되고 분리된 흑연 시이트 뿐 아니라 또한, 더 나아가, 1 내지 수십 개의 시이트를 포함하고 평평하거나 다소 물결이 있는 구조를 나타내는 집합물을 나타낸다. 따라서 본 정의는 FLG (Few Layer Graphene), NGP (Nanosized Graphene Plates), CNS (Carbon NanoSheets) 및 GNR (Graphene NanoRibbons) 을 포함한다. 다른 한편으로는, 이것은 탄소 나노튜브 및 나노섬유는 제외하는데, 이것은 각각 하나 이상의 그라핀 시이트의 공통축으로의 (coaxially) 와인딩 (winding) 및 상기 시이트의 터보스트래틱 스택킹 (stacking) 으로 이루어진다. 게다가, 본 발명에 따라 사용되는 그래핀이 화학적 산화 또는 기능화의 부가적인 단계에 적용되지 않는 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명에 따라 사용되는 그래핀은 화학적 증기 증착 또는 CVD 에 의해, 바람직하게는 혼합된 옥시드 상에 기재된 분말 촉매를 사용하는 방법에 따라 수득된다. 이것은 특징적으로 50 nm 미만, 바람직하게는 15 nm 미만, 더욱 우선적으로 5 nm 미만의 두께를 갖고, 마이크론 미만, 바람직하게는 10 nm 내지 1000 nm 미만, 더욱 바람직하게는 50 내지 600 nm, 게다가 심지어 100 내지 400 nm 의 측면 치수를 갖는 입자의 형태로 제공된다. 상기 입자 각각은 일반적으로 1 내지 50 개의 시이트, 바람직하게는 1 내지 20 개의 시이트, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 개의 시이트, 게다가 심지어 1 내지 5 개의 시이트를 포함하며, 이들은 예를 들어 초음파 처리 동안, 독립된 시이트의 형태로 서로 분리될 수 있다.
- [0063] 황-기반 물질

[0064] 황-기반 물질은 고유의 황, 황-기반 유기 화합물 또는 중합체, 황-기반 무기 화합물 또는 모든 비율로의 이들의 혼합물일 수 있다.

[0065] 고유의 황의 다양한 공급원은 시판된다. 황 분말의 입자 크기는 넓은 제한 내에서 다양할 수 있다. 황은 그대로 사용될 수 있거나, 또는 황은 상이한 기법, 예컨대 정제, 승화 또는 침전에 따라 미리 정제될 수 있다. 황 또는 좀더 일반적으로 황-기반 물질은 또한 입자의 크기를 줄이고 이들의 분포를 좁히기 위해 분쇄 및/또는 체질의 예비 단계에 적용할 수 있다.

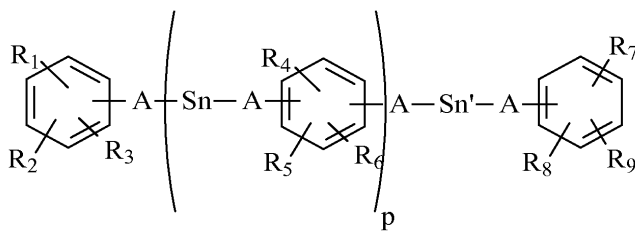
[0066] 황-기반 물질로서 사용될 수 있는 황-기반 무기 화합물은 예를 들어, 알칼리 금속 음이온성 폴리설파이드, 바람직하게는 화학식 Li_2Sn (식 중, $n \geq 1$) 에 의해 나타내지는 리튬 폴리설파이드이다.

[0067] 황-기반 물질로서 사용될 수 있는 황-기반 유기 화합물 또는 중합체는 유기 폴리설파이드, 예를 들어, 작용기, 예컨대 디티오아세탈, 디티오케탈 또는 트리티오오르토카르보네이트를 포함하는 유기 폴리티올레이트, 방향족 폴리설파이드, 폴리에테르-폴리설파이드, 폴리설파이드 산의 염, 티오설파포네이트 $[-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}-]$, 티오설파페네이트 $[-\text{S}(\text{O})-\text{S}-]$, 티오카르복실레이트 $[-\text{C}(\text{O})-\text{S}-]$, 디티오카르복실레이트 $[-\text{RC}(\text{S})-\text{S}-]$, 티오포스페이트, 티오포스포네이트, 티오카르보네이트, 유기금속 폴리설파이드 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0068] 이러한 유기황-기반 화합물의 예는 특히 문헌 WO 2013/155038 에 기재된다.

[0069] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 황-기반 물질은 방향족 폴리설파이드이다.

[0070] 방향족 폴리설파이드는 하기 일반식 (I) 에 상응한다:



[0071]

[0072] (식 중:

[0073] - R_1 내지 R_9 는 동일 또는 상이한 방식으로, 수소 원자, $-\text{OH}$ 또는 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 라디칼, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 탄소-기반 사슬 또는 $-\text{OR}_{10}$ 기를 나타내고, R_{10} 이 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 아릴알킬, 아실, 카르복시알콕시, 알킬 에테르, 실릴 또는 알킬실릴 라디칼인 것이 가능하고,

[0074] - M 은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 나타내고,

[0075] - n 및 n' 는 동일 또는 상이한 2 개의 정수이고, 각각은 1 이상 8 이하이고,

[0076] - p 는 0 내지 50 의 정수이고,

[0077] - A 는 질소 원자, 단일 결합 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자의 포화 또는 불포화 탄소-기반 사슬임).

[0078] 바람직하게는, 화학식 (I) 에서:

[0079] - R_1 , R_4 및 R_7 은 $-\text{O}^-\text{M}^+$ 라디칼이고,

[0080] - R_2 , R_5 및 R_8 은 수소 원자이고,

[0081] - R_3 , R_6 및 R_9 는 1 내지 20 개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 5 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 탄소-기반 사슬이고,

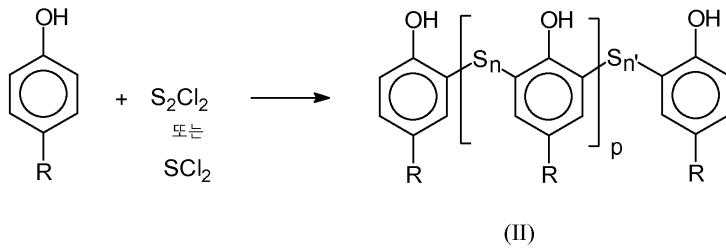
[0082] - n 및 n' 의 평균 값은 대략 2 이고,

[0083] - p 의 평균 값은 1 내지 10, 바람직하게는 3 내지 8 이고 (이들 평균 값은 양성자 NMR 데이터로부터 당업자에 의해 그리고 중량에 의해 황을 분석함으로써 계산됨),

[0084] - A 는 황 원자를 방향족 고리에 연결하는 단일 결합이다.

[0085] 화학식 (I) 의 이러한 폴리(알킬페놀) 폴리설퍼드는 공지되고 예를 들어, 하기 2 단계로 제조될 수 있다:

[0086] 1) 하기 반응에 따른, 100 내지 200℃ 의 온도에서 황 모노클로라이드 또는 황 디클로라이드의 알킬페놀과의 반응:



[0087] 화학식 (II) 의 화합물은 특히 Arkema 사에서 상표명 Vultac[®] 로 판매된다.

[0089] 2) $0M^+$ 라디칼을 수득하기 위한, 화학식 (II) 와 금속 M 을 포함하는 금속 유도체, 예컨대, 예를 들어, 상기 금속의 옥시드, 히드록시드, 알콕시드 또는 디알킬아미드와의 반응.

[0090] 좀더 바람직한 대안적인 형태에 따르면, R 은 tert-부틸 또는 tert-펜틸 라디칼이다.

[0091] 본 발명의 또다른 바람직한 대안적인 형태에 따르면, 각각의 방향족 단위 상에 존재하는 R 라디칼 중 2 개가 적어도 하나의 3차 탄소를 포함하는 탄소-기반 사슬이고, 이를 통해 R 이 방향족 핵에 연결되는 화학식 (I) 의 화합물의 혼합물이 사용된다.

[0092] 활물질

[0093] 활물질 중의 탄소-기반 나노필러의 양은 활물질의 총 중량에 대해, 1 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 15 중량%, 예를 들어 12 중량% 내지 14 중량% 를 나타낸다.

[0094] 본 발명에 따른 활물질은 입자의 긴밀한 혼합물을 포함하는 고체 상태로의 최종 제품이고, 탄소-기반 나노필러는 황-기반 물질의 몸체 내에 그리고 균질한 방식으로 분산된다.

[0095] 활물질은 유리하게는 표준 NF EN ISO 1183-1 에 따라 측정된, 1.6 g/cm³ 초과 밀도를 나타낸다. 밀도는 일반적으로 2 g/cm³ 미만이다.

[0096] 이것은 또한 유리하게는 40% 미만의 다공성, 바람직하게는 20% 미만의 다공성을 나타낸다. 다공성은 이론상 밀도와 측정된 밀도 사이의 차이로부터 측정될 수 있다.

[0097] 본 발명에 따라 정의된 바와 같은 전극 활물질은 좀더 조밀한 전극의 특정 용량을 증가시키고, 전극의 충전 및 방전 용량을 증가시키는 것을 가능하게 만든다.

[0098] 입자의 균질 혼합물은 후속하여, 전극의 제조 방법을 용이하게 하기 위해, 100 μm 초과 크기를 갖는 입자를 나타내지 않는, 바람직하게는 50 μm 초과 크기를 갖는 입자를 나타내지 않는 분말을 수득하기 위해 분쇄될 수 있다.

[0099] 탄소-기반 나노필러, 예컨대 CNT 는, 황-기반 물질, 특히 황과, 바람직하게는 용융 경로에 의해 혼합된다. 그러나, 혼합물의 용융이 CNT (0.1 g/cm³) 와 황 (2 g/cm³) 사이에 밀도 차이에 의해 제한되므로, 일반적으로 상기 혼합을 실시하기 위해 강렬한 역학 에너지를 부가하는 것이 필요하고, 이것은 0.05 kWh/kg 내지 1 kWh/kg 의 활물질, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 kWh/kg 의 활물질일 수 있다. 문헌 FR 2 948 233 에 기재된 바와 같이, 탄소-기반 나노필러는 따라서 입자의 몸체 전반에 균질하게 분산되고, 황-기반 입자의 표면에서만 발견되지 않는다.

[0100] 이것을 위해, 바람직하게는 배합 장치, 즉 복합재 제조 목적으로 열가소성 중합체 및 첨가제의 용융 블렌딩을 위한 플라스틱 산업에서 통상 사용되는 기기를 사용한다.

[0101] 따라서 본 발명에 따른 활물질은 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다:

- [0102] (a) 배합 장치 내로의, 적어도 하나의 황-기반 물질 및 탄소-기반 나노필러의 도입;
- [0103] (b) 황-기반 물질의 용융;
- [0104] (c) 용융된 황-기반 물질 및 탄소-기반 나노필러의 반죽;
- [0105] (d) 응집된 고체 물리적 형태로 수득된 혼합물의 회수;
- [0106] (e) 혼합물의 분말 형태로의 분쇄.
- [0107] 배합 기기에서, 황-기반 물질 및 탄소-기반 나노필러는 고-전단 장치, 예를 들어 동시회전 2축 압출기 또는 동시-반죽기를 사용하여 혼합된다. 용융된 물질은 일반적으로 기기로부터 응집된 고체 물리적 형태로, 예를 들어 과립의 형태로, 또는, 냉각 후, 과립으로 절단되는 막대의 형태로 배출된다.
- [0108] 사용될 수 있는 동시-반죽기의 예는 Buss AG 에서 판매되는 Buss[®] MDK 46 동시-반죽기 및 Buss[®] MKS 또는 MX 시리즈의 것들이고, 이들 모두는 임의로 여러 부분으로 이루어지는 가열 배럴 내에 위치한 날개와 함께 제공되는 스크루 축으로 이루어지고, 이의 내벽은 반죽된 물질의 전단을 생성하기 위해 날개와 상호작용하는데 적합한 반죽 이빨과 함께 제공된다. 축은 회전으로 구동되고, 모터에 의해 축 방향으로의 진동 이동과 함께 제공된다. 이들 동시-반죽기에는 압출 스크루 또는 펌프로 이루어질 수 있는, 예를 들어 이들의 출구 오리피스에 부착된, 과립 제조용 시스템이 구비될 수 있다.
- [0109] 바람직하게 사용될 수 있는 동시-반죽기는 7 내지 22, 예를 들어 10 내지 20 의 범위의 스크루 비 L/D 를 갖는 반면, 동시회전 압출기는 유리하게는 15 내지 56, 예를 들어 20 내지 50 의 범위의 L/D 비를 갖는다.
- [0110] 배합 단계는 황-기반 물질의 용점보다 큰 온도에서 실시된다. 황의 경우, 배합 온도는 120℃ 내지 150℃ 의 범위일 수 있다. 다른 유형의 황-기반 물질의 경우, 배합 온도는 구체적으로 사용되는 물질에 따라 다르며, 이의 용점은 일반적으로 물질의 공급처에 의해 언급된다. 잔류 시간은 또한 황-기반 물질의 특성에 대해 조정될 것이다.
- [0111] 상기 방법은 활물질의 구성성분 사이의 밀도 차이에도 불구하고, 다량의 탄소-기반 나노필러를 황-기반 물질에 효과적이고 균질하게 분산시키는 것을 가능하게 한다.
- [0112] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 활물질은 부가적으로 유동학 개질제, 결합제, 이온 전도체, 탄소-기반 전기 전도체, 전자-주게 성분 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 포함한다. 이들 첨가제는 유리하게는 배합 단계 동안 도입되어, 균질 활물질을 수득하게 된다.
- [0113] 본 구현예에서, 황-기반 물질 및 탄소-기반 나노필러는 이후 활물질의 총 중량에 대해, 20 중량% 내지 100 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량% 를 나타낸다.
- [0114] 특히, 혼합 동안, 배합 단계 동안, 배합 장치 내 혼합물의 자가-가열을 감소시키기 위해, 용융된 상태의 황의 유동학을 개질시키는 첨가제를 첨가하는 것이 가능하다. 액체 황에 대한 유동 효과를 갖는 이러한 첨가제는 출원 WO 2013/178930 에 기재되어 있다. 예로서, 디메틸 술피드, 디에틸 술피드, 디프로필 술피드, 디부틸 술피드, 디메틸 디술피드, 디에틸 디술피드, 디프로필 디술피드, 디부틸 디술피드, 이들의 트리술피드 상동체, 이들의 테트라술피드 상동체, 이들의 펜타술피드 상동체 또는 이들의 헥사술피드 상동체가, 단독 또는 모든 비율로의 이들 2 개 이상의 혼합물로서 언급될 수 있다.
- [0115] 유동학-개질 첨가제의 양은 일반적으로 활물질의 총 중량에 대해, 0.01 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량% 이다.
- [0116] 활물질은 예를 들어 할로젠화 중합체, 바람직하게는 불소화 중합체, 작용기화 폴리올레핀, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리아크릴산 및 이들의 유도체, 폴리비닐 알코올 및 폴리에테르, 또는 모든 비율로의 이들의 블렌드로부터 선택되는 결합제, 특히 중합체 결합제를 포함할 수 있다.
- [0117] 불소화 중합체의 예로서, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF), 바람직하게는 α 형태로의 것, 폴리(트리플루오로에틸렌) (PVF3), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 또는 트리플루오로에틸렌 (VF3) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 과의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 과의 공중합체, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE), 퍼플루오로에틸 비닐 에테르 (PEVE), 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 및 에틸렌과 퍼플루오로메틸 비닐 에테르

(PMVE) 와의 공중합체, 또는 이들의 블렌드가 언급될 수 있다.

- [0118] 폴리에테르의 예로서, 폴리(알킬렌 옥시드), 예컨대 폴리(에틸렌 옥시드) PEO, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리 에틸렌 글리콜 PEG, 폴리프로필렌 글리콜 PPG, 폴리테트라메틸렌 글리콜 (PTMG), 폴리테트라메틸렌 에테르 글리 콜 (PTMEG), 등이 언급될 수 있다.
- [0119] 바람직하게는, 결합체는 PVDF 또는 PEO 이다.
- [0120] 활물질은 활물질의 이온 전도성을 증가시키기 위해, 황-기반 물질의 표면과 호의적인 상호작용을 갖는 이온 전 도체를 포함할 수 있다. 이온 전도체의 예로서, 리튬 유기 염, 예를 들어 리튬 이미다졸레이트 염, 또는 리 튜 술폰이트가 비제한적으로 언급될 수 있다. 또한 결합체의 이들의 역할 외에, 활물질에 대해 이온 전도성 특성을 기여할 수 있는 폴리(알킬렌 옥시드) 가 언급될 수 있다.
- [0121] 활물질은 전기 전도체, 유리하게는 탄소-기반 전기 전도체, 예컨대 카본 블랙, 흑연 또는 그래핀을, 일반적으로 황-기반 물질에 대해, 1% 내지 10% 의 범위일 수 있는 비율로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 카본 블랙은 전기 전도체로서 사용된다.
- [0122] 활물질은 전자 교환을 개선하고, 배터리의 충전/방전 사이클을 최적화시키는, 충전 동안 폴리술폰드의 길이를 조절하기 위해 전자-주게 성분을 포함할 수 있다.
- [0123] 유리하게는 전자-주게 성분으로서, 바람직하게는 Se, Te, Ge, Sn, Sb, Bi, Pb, Si 또는 As 로부터 선택되는, 주 기율표의 IVa, Va 및 VIa 족으로부터, 분말 형태 또는 염 형태로의 성분을 언급할 수 있다.
- [0124] 본 발명에 따른 활물질은 유리하게는 150 μm 미만, 바람직하게는 100 μm 미만의 평균 크기, 1 내지 60 μm , 바람직하게는 10 내지 60 μm , 더욱 바람직하게는 20 내지 50 μm 의 중앙 직경 d_{50} , 100 μm 미만의 중앙 직경 d_{90} , 바람직하게는 50 μm 미만의 직경 d_{100} 을 나타내는 입자를 포함하는 분말의 형태로 제공되며, 이들 특징은 레이저 회절에 의해 측정된다.
- [0125] 상기 분말 형태학을 획득하기 위해, 일반적으로 해머 밀, 핀 밀 또는 비이드 밀 유형의 기기, 에어 제트 밀 또 는 고체 물질의 미분화를 위한 다른 방법을 사용한다.
- [0126] 바람직하게는 상기 특징화된 바와 같은 분말 형태로의, 유리하게는 20% 미만의 다공성 및/또는 1.6 g/cm³ 초과 의 밀도를 나타내는 본 발명에 따른 활물질이, Li/S 배터리 전극을 제조하는데 사용될 수 있고; 이것은 일반적으로 전극의 완전한 제형에 대해, 대략 20 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 35 중량% 내지 80 중량% 를 나타낸다.
- [0127] 본 발명은 이제 하기 예에 의해 설명될 것이고, 이의 목표는 첨부된 청구항에 의해 정의되는, 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.
- [0128] 실험 섹션
- [0129] 실시예 1: S/CNT 활물질의 제조
- [0130] CNT (Graphistrength® C100, Arkema 사제) 및 고체 황 (50-800 μm) 을 회수 압출 스크루 및 과립화 장치가 구비된, Buss® MDK 46 (L/D = 11) 동시-반죽기의 첫번째 공급 호퍼 (feed hopper) 내로 도입하였다.
- [0131] 동시-반죽기 내의 설정 온도 값은 하기와 같았다: Zone 1: 140°C; Zone 2: 130°C; Screw: 120°C.
- [0132] 다이의 출구에서, 87.5 중량% 의 황 및 12.5 중량% 의 CNT 로 이루어진 혼합물은 공기에 의해 냉각된, 펠렛화에 의해 수득된 과립의 형태이다.
- [0133] 과립을 후속하여 해머 밀에서 분쇄하고, 냉각은 질소에 의해 제공된다.
- [0134] 주사 전자 현미경 (SEM) 으로의 관찰은 CNT 가 황에 잘 분산되었다는 것을 보여주었다.
- [0135] 과립을 고속 핀 밀 (12 000-14 000 rpm) 에서 분쇄하였고, 냉각을 밀의 공급 스크루 내 과립 상에 도입한 -30°C 에서의 액체 질소로 실시한다. 분말은 원주형 80 μm 스크린을 사용하여 체질하였다. Malvern-유형 장 치 상에서 레이저 회절에 의해 측정된, 입자의 크기 분포를 도 1 에 예증한다. 최대 입자의 크기는 100 μm 미만이고, 중앙 직경 d_{50} 은 20 내지 50 μm 이다.
- [0136] 분말의 체질은 원주형 50 μm 스크린을 사용하는 두번째 시험에서 실시하였다. 입자의 크기 내 분포는 직경

d_{100} 이 50 μm 미만이라는 것을 나타낸다. 따라서 수득된 전극 활물질의 원주형은 도 2 에 예증된다.

[0137] 87.5 중량% 의 황 및 12.5 중량% 의 CNT 로 이루어지는 상기 분말은, Li/S 배터리용 전극의 제조에 사용되는 활물질이다.

[0138] **실시예 2:** S/DMS/CNT 활물질의 제조

[0139] CNT (Graphistrength® C100, Arkema 사제) 및 고체 황 (50-800 μm) 을 회수 압출 스크루 및 과립화 장치가 구비된, Buss® MDK 46 (L/D = 11) 동시-반죽기의 첫번째 공급 호퍼 내로 도입하였다.

[0140] 액체 디메틸 디설파이드 (DMS) 를 동시-반죽기의 첫번째 구역 내로 주입하였다.

[0141] 동시-반죽기 내의 설정 온도 값은 다음과 같았다: Zone 1: 140°C; Zone 2: 130°C; Screw: 120°C.

[0142] 다이의 출구에서, 83 중량% 의 황, 2 중량% 의 DMS 및 15 중량% 의 CNT 로 이루어진 마스터배치는 물 제트에 의해 냉각된, 펠렛화에 의해 수득된 과립의 형태이다.

[0143] 수득된 과립을 습기 함량 < 100 ppm 아래로 건조시켰다.

[0144] 건조 과립을 후속하여 해머 밀에서 분쇄하였고, 냉각은 질소에 의해 제공된다.

[0145] 30 내지 60 μm 의 중앙 직경 d_{50} 을 나타내는 분말을 수득하였고, 이것은 Li/S 배터리용 전극의 제조에 사용할 수 있다.

[0146] **실시예 3:** S/폴리(tert-부틸페놀) 디설파이드/CNT 활물질의 제조

[0147] CNT (Graphistrength® C100, Arkema 사제) 및 고체 황 (50-800 μm) 을 회수 압출 스크루 및 과립화 장치가 구비된, Buss® MDK 46 (L/D = 11) 동시-반죽기의 첫번째 공급 호퍼 내로 도입하였다.

[0148] 액체 디메틸 디설파이드 (DMS) 를 동시-반죽기의 첫번째 구역 내로 주입하였다.

[0149] Arkema 사에서 상표명 Vultac-TB7® 로 판매되는 폴리(tert-부틸페놀) 디설파이드를, Arkema 사에서 상표명 LOA (리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸) 로 판매되는 Li 염과 예비혼합한 다음, 세번째 계측 장치를 사용하는 첫번째 호퍼 내로 도입하였다.

[0150] 동시-반죽기 내의 설정 온도 값은 다음과 같았다: Zone 1: 140°C; Zone 2: 130°C; Screw: 120°C.

[0151] 다이의 출구에서, 혼합물은 물 제트에 의해 냉각된, 펠렛화에 의해 수득된 과립의 형태이다.

[0152] 수득된 과립을 습기 함량 < 100 ppm 아래로 건조시켰다.

[0153] 건조 과립을 후속하여 해머 밀에서 분쇄하였고, 냉각은 질소에 의해 제공된다.

[0154] 77 중량% 의 황, 2 중량% 의 DMS, 15 중량% 의 CNT, 5% 의 Vultac-TB7® 및 1% 의 LOA 로 이루어진 분말을 수득하였고, 이것을 Li/S 배터리용 전극의 제조에 사용한다.

[0155] **실시예 4:** S/POE/Li₂S/CNT 활물질의 제조

[0156] CNT (Graphistrength® C100, Arkema 사제) 및 고체 황 (50-800 μm) 을 회수 압출 스크루 및 과립화 장치가 구비된, Buss® MDK 46 (L/D = 11) 동시-반죽기의 첫번째 공급 호퍼 내로 도입하였다.

[0157] 폴리에틸렌 옥사이드 POLYOX® WSR N-60K (Dow 에 의해 제조됨) 를 Sigma 에 의해 공급되는, Li₂S 와 예비혼합하였다. 상기 혼합물을 세번째 계측 장치를 통해 첫번째 호퍼 내로 도입한다.

[0158] 동시-반죽기 내의 설정 온도 값은 다음과 같았다: Zone 1: 140°C; Zone 2: 130°C; Screw: 120°C.

[0159] 다이의 출구에서, 중량으로, 70% 의 황, 15% 의 CNT, 10% 의 Polyox® WSR N-60K 및 5% 의 Li₂S 로 이루어진 혼합물을 물과의 접촉 없이 수송 벨트에 의해 교차된, 막대의 눈금자 (graduator) 에 의해 수득된 과립의 형태이

다.

[0160] 건조 과정을 후속하여 해머 밀에서 분쇄하였고, 냉각은 질소에 의해 제공된다.

[0161] 중량으로, 70% 의 황, 15% 의 CNT, 10% 의 Polyox® WSR N-60K 및 5% 의 Li_2S 로 이루어진 분말을 수득하였고, 이것은 Li/S 배터리용 캐소드 활물질로서 사용하고자 하는 분말에 적합한 150 μm 미만의 평균 크기, 중앙 직경 d_{50} 내지 d_{90} 을 나타내는 입자를 포함한다.

[0162] **실시예 5:** 활물질의 평가

[0163] 활물질 평가 시험을 하기를 함유하는 Li/S 배터리 모델에서 실시하였다:

[0164] 1) Li 금속으로 제조된 애노드, 두께 100 μm

[0165] 2) 분리기/멤브레인 (20 μm)

[0166] 3) 1M 의 Li^+ 가 있는 술폴란 기재의 전해질

[0167] 4) Al 로 제조된 수집기에 의해 지지된 황-기반 제형 기재의 캐소드

[0168] 2 개의 캐소드 제형을 시험하였다:

[0169] - 종래 기술의 대표물인 중량으로, 70% 의 황, 10% 의 카본 블랙 및 20% 의 PEO (Polyox® WSR N-60K) 를 포함하는 참조 제형,

[0170] - 중량으로, 80% 의 실시예 1 의 활물질, 5% 의 카본 블랙 및 15% 의 PEO 를 포함하는 제형.

[0171] 캐소드 제형을 용매 중의 페이스트를 통해 전극에 적용한 후, 건조시켰다.

[0172] 시험 셀의 캐소드의 용량은 1.5 내지 3 mAh/cm^2 이다.

[0173] 시험 셀은 충전/방전 조건 하에 두었다.

[0174] 캐소드의 성능을 150 회 사이클 후 평가하였다:

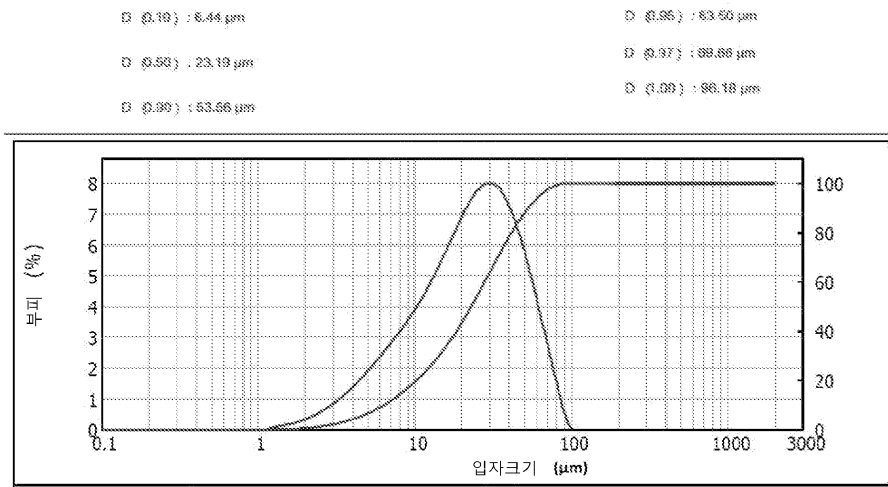
[0175] - 참조 제형으로부터 제조된 캐소드: 초기 용량에 대해, 78%,

[0176] - 본 발명에 따른 활물질을 포함하는 제형으로부터 제조된 캐소드: 초기 용량에 대해, 88%.

[0177] 상기 결과는 탄소-기반 나노필러를 포함하는 본 발명에 따른 활물질이, 수명을 개선시키고 따라서 Li/S 배터리의 효율성을 개선하는 것을 가능하게 한다는 것을 확인시킨다.

도면

도면1



도면2

