



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0075526  
 (43) 공개일자 2014년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)  
 H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0143958  
 (22) 출원일자 2012년12월11일  
 심사청구일자 2012년12월11일

(71) 출원인  
 현대자동차주식회사  
 서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)  
 (72) 발명자  
 이윤지  
 경기도 부천시 원미구 중동로279번길 24 (중동)  
 은하마을 513동 101호  
 류희연  
 경기도 용인시 수지구 신봉1로48번길 45 (신봉동,  
 벽산아파트) 203동 202호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **도전재 일체 구조형 전극 및 이를 이용한 이차전지**

**(57) 요약**

본 발명은 리튬 황 배터리의 양극(cathode) 구성에 관한 것이며, 특히 활물질 삽입 이전에 이미 단단한 구조를 가지고 있는 다공성 시트(sheet) 형태의 양극의 도전재를 사용하는 셀에 관한 것이다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**류경환**

경기도 의왕시 철도박물관로 37 현대자동차 중앙연  
구소 5층 환경에너지연구팀

**박상진**

경기도 부천시 원미구 조마루로 134 (중동, 보람마  
을아주아파트) 1114동 1903호

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

다공성 도전재 구조체 상에 유황 활물질을 주입하여 리튬 황 배터리의 양극을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 다공성 도전재 구조체는 기공율이 40 ~ 80 % 인 것인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 구조체는 리액션 템플레이트(Reaction template) 방법, 기체발포법 또는 새크리피셜 템플레이트(sacrificial template) 방법으로 제조되는 것인 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 유황 활물질은 용융 주입, 액상 주입, 또는 폴리설파이드(PS)나 황을 용해한 전해질(catholyte)에 다공성 구조체를 함침하여 제조되는 것인 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 유황:도전재는 6:4 ~ 9:1의 범위인 것인 방법.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 바인더를 추가로 포함하는 것인 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 유황:도전재:바인더는 6:2:2 ~ 7:2:1 의 범위인 것인 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 바인더는 PVdF, PVdF-HFP, SBR-CMC, PVA 및 PTFE로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬 황 배터리의 양극(cathode) 구성에 관한 것이며, 특히 활물질 삽입 이전에 이미 단단한 구조를 가지고 있는 다공성 시트(sheet) 형태의 양극의 도전재를 사용하는 셀에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬 황 배터리의 양극을 제조하는 종래의 기술로서, PCT/JP 제2002/007779호는 수소, 물 및 수증기로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상과, 도전성 탄소 및/또는 가열분해에 의해 도전성 탄소를 생성할 수 있는 물질을 첨가하여, 원료를 소성하는 것을 특징으로 하여 양극재료의 1차 입자의 결정성장을 억제하여, 얻어지는 양극재료의 결정입자를 세립화하는 기술을 개시하고 있다.

[0003] 한편, 출원 제10-2002-0029327호는 리튬 2차 전지의 양극 활물질로서 유용한 리튬 망간 복합산화물 분말, 즉 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 복합산화물 분말에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간 복합산화물의 분쇄물을 300~800℃에서 가열 처리하여 얻어지는 것으로서, 평균 입자경이 0.1~50μm이고, 또한 BET 비표면적이 0.1~2.0 m<sup>2</sup>/g인 것을 개시하고 있다:

- [0004] [화학식 1]
- [0005]  $Li_x Mn_{2-y} Me_y O_{4-z}$
- [0006] 여기서, Me는 Al, Zr 또는 Zn이고, x는  $0 < x < 2.0$ , y는  $0 \leq y < 0.6$ , z는  $0 \leq z \leq 2.0$ 의 값을 갖는다.
- [0007] 그러나 상기의 기술을 포함하는 종래 전극 제작 방법은 일정 비율의 황, 바인더, 도전재, 용매를 슬러리 형태로 혼합한 후 metal collector 위에 캐스팅(casting) 후 말린 후 전극으로 사용하는데, 이 경우 용매를 사용하는 습식 혹은 사용하지 않는 건식 모두 황과 도전재가 고른 접촉 면적(contact area)을 가지고 있는 상태로 혼합하기 어렵다. 이에 리튬 황 배터리의 수명이 짧은 이유로서 헐겁게 유지되어 있는 구조가 충방전 이후 급속히 무너진다는 연구 결과가 최근 많이 나오고 있다[Journal of The Electrochemical Society, 159 (8) A1226-A1229 (2012)]. 종래의 리튬 황 배터리의 양극이 충방전 사이클 이후 붕괴되는 과정을 도1에 도시하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 이에 본 발명자는 도전재 자체가 양극의 지지체로도 작용하여 수회 이상의 충방전 이후에도 구조가 유지되는 리튬 황 이차전지의 양극을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 본 발명은 다공성 도전재 구조체 상에 유향 활물질을 주입하여 리튬 황 배터리의 양극을 제조하는 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0010] 도전재 구조체 적용 양극은 미리 도전재를 다공성 시트(sheet)로 만들고 활물질 혹은 활물질 용해 용액을 주입함으로써 도전재가 양극의 지지체 역할을 하기 때문에 충방전 시 구조가 붕괴되지 않고 유지되며 전자 전달이 우수하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0011] 도 1은 종래의 리튬 황 배터리의 양극이 충방전 이후 붕괴되는 것을 도식화한 것이다.
- 도2는 기본 단위의 셀 assembly를 간단히 도식화한 것이다.
- 도3은 Sacrificial template 등으로 다공성 도전재 제작 후 여러 방법의 활물질 주입을 통해 셀 제작하는 것을 도식화한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0012] 본 발명은 리튬 황 배터리의 양극(cathode) 구성에 관한 것이며, 특히 활물질 삽입 이전에 이미 단단한 구조를 가지고 있는 다공성 시트(sheet) 형태의 양극의 도전재를 사용하는 셀에 관한 것이다. 리튬 황 배터리 양극은 보통 도전재, 활물질, 바인더, 용매가 함께 혼합된 슬러리 상태로 제조되어 casting을 거쳐 전극으로 제작된다. 초기 혼합을 통해 도전재-도전재, 도전재-활물질 간 접촉을 아무리 잘 유지해놓더라도 사이클이 진행되면 구조가 무너져 용량 및 수명 감소를 일으킨다. 도전재 구조체 적용 양극은 미리 도전재를 다공성 시트로 만들고 활물질 혹은 활물질 용해 용액을 주입함으로써 도전재가 양극의 지지체 역할을 하기 때문에 충방전시 구조가 붕괴되지 않고 유지되며 전자 전달이 우수하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0013] 본 발명의 양극은 다공성 도전재 구조체 상에 유향 활물질을 주입하여 제조된다. 상기 다공성 도전재 구조체는 기공율이 40 ~ 80 % 인 것이 바람직하며, 구조체를 제작하는 방법으로서 Reaction template 방법, 기체발포법을

이용할 수 있고, 바람직하게는 sacrificial template 방법으로 제작될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0014] 상기 유황 활물질은 바인더 없이 용융 혹은 액상으로 주입될 수 있고, 또는 폴리설파이드(PS)나 황을 용해한 전해질(catholyte)을 에 다공성 구조체를 함침하여 제조될 수 있다. 상기 전해질은 DME, TEGDME, Dioxlane 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 유황 활물질과 함께 추가의 바인더를 이용할 수 있으며, PVdF, PVdF-HFP, SBR-CMC, PVA, PTFE 등으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 종래의 유황/바인더/용매/도전재 등의 혼합 슬러리를 캐스팅(casting)하여 전극을 제작하는 방법의 경우 바인더 양을 전체 도전재의 50 ~ 100 %로 사용(예. 유황:도전재:바인더 = 6:2:2 ~ 7:2:1)했던 것에 비교하여 본원 발명에 선택적으로 추가되는 바인더는 전체 도전재의 10 ~ 50 %를 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 양극은 바인더를 사용하지 않는 경우의 조성비로 황:도전재 = 6:4 ~ 9:1, 바인더를 사용하는 경우의 조성비로는 황:도전재:바인더 = 6:2:2 ~ 7:2:1가 바람직하며, 리튬황 전지에서는 충방전 시 도전재 구조 유지가 수명에 중요한 영향을 미치기 때문에 구조가 잘 유지될 수 있도록 바인더 비율이 리튬 이온전지보다 더 크다.

[0016] 하기 도 2와 도3에 본 발명의 양극을 제조하는 방법을 참조하시오.

[0017] 이하, 본 발명의 실시예를 하기에 더욱 자세히 설명하며 본원발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 주지한다.

[0018] 실시예 1~2

[0019] 구조체 제작(도전재 제작)

[0020] 도전재 구조체는 silica sacrificial template를 이용해 제작하였다. Colloidal silica powder를 일정 압력을 가해 눌러준 후 ethanol 용매에 녹인 일정 비율의 고분자화 촉매(옥살산)와 전구체(furfuryl alcohol)를 주입하였다. 열처리를 통해 polymerization과 carbonization이 이뤄진 시료를 40% HF 용액에 담궈 silica template를 제거하여 75% 다공성 도전재를 얻었다.

[0021] 비교예 1~2

[0022] 종래의 양극 캐스팅법은 활물질인 세라믹 분말을 도전재 및 바인더와 함께 알콜이나 물과 같은 액상용매와 섞어 슬러리를 만든 후, 알루미늄箔 포일과 같은 집전이 가능한 금속 기재에 일정한 두께로 코팅하는 방법이다. 이 때, 코팅은 닥터블레이드와 같이 일정한 두께를 가지는 어플리케이터를 사용하여 일정한 속도로 이루어지며, 코팅된 전극은 특정 분위기 하에서 건조하여 완성된다.

[0023] 본원발명의 실시예1~2와 비교예1~2의 양극의 조성 및 그 충방전 사이클을 하기 표1에 나타내었다.

표 1

[0024]	제작 방법	조성 (유황:도전재: 바인더)	방전용량(mAh/g <sub>S</sub> )		
			1 cycle	50 cycle	유지율(50 <sup>th</sup> /1 <sup>st</sup> )
1	일반 slurry casting	7:2:1	1020	632	61.9%
2		8:1:1	975	570	58.5%
1	도전재 plate	7:3:0	965	854	88.5%
2		7.5:2.5:0	958	845	88.2%

[0025] 실시예 3

[0026] 양극의 제작(황 용융방법)

[0027] 155 ~ 165 °C 핫 플레이트 위에 다공성 탄소재를 놓고 유황 가루를 고르게 뿌린 후 10 분 정도 infiltration을 시킨다. 황 로딩량은 무게 변화를 통해 계산하였다.

[0028] 실시예 4

- [0029] Polysulfide 용해 방법
- [0030] 0.2 M Polysulfide 용액 제조(Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>): 50 ml Dioxlane에 Li<sub>2</sub>S(45.95 g/mol) + S(32.06 g/mol) 첨가하였고, 황 로딩량을 계산하여 전해질에 PS 용액 주입 후 셀 을 평가하였다.
- [0031] 본 발명의 실시예 3~4의 양극의 조성 및 충방전 사이클을 하기 표2에 나타내었다.

**표 2**

[0032]	제작 방법	조성 (유황:도전재: 바인더)	방전용량(mAh/g <sub>S</sub> )		
			1 cycle	50 cycle	유지율(50 <sup>th</sup> /1 <sup>st</sup> )
3	황 용융 방법	7:3:0	965	854	88.5%
4	Polysulfide 용해 방법	7:3:0	750	670	89.3%

- [0033] 본 발명의 양극을 포함하는 리튬 황 배터리는 전해액에 의해 바인더가 swelling되지 않고 딱딱한 구조를 가지기 때문에 사이클이 진행됨에 따라 형태가 무너지지 않아 수명이 향상된다.
- [0034] 또한, 비교적 일정 크기의 기공(pore)을 가지므로 반응 최종 부산물인 Li<sub>2</sub>S가 고체로 석출될 때에도 도전재 사이사이를 막는 막힘 현상이 덜하여 수명이 개선된다.
- [0035] 한편, 높은 에너지 밀도를 유지하기 위해 유황 전극을 최대한 두껍게, 단위면적당 최대한의 유황의 양 유지, 최대한 많이 적층 하는 방법 등을 쓰고 있는데 이러한 방법들은 충방전이 반복됨에 따라 집전체에서 멀리 떨어진 활물질이 떨어지거나 전도 경로(path)가 줄어드는 문제가 있는데, 도전재 구조체를 사용하면 이미 두께가 조절 가능한 단단한 틀을 가지므로 위와 같은 문제를 해결할 수 있다.
- [0036] 또한, 널리 알려진 다공성 소재의 경우 다공성이 80 %를 넘기 힘들며 셀 구성 시 높은 다공성 도전재 사용은 강성 및 전자 전달 경로 등의 문제가 있는 반면, 에너지 밀도 측면에서는 낮은 도전재 비율, 즉 높은 다공성의 도전재가 필요하게 되는데, 본 기술에서는 도전재가 단단한 틀이 있는 plate 형태로 존재하기 때문에 양극 활물질(유황)을 종래 기술과 달리 용융방법으로 주입하거나, PS 상태로 녹인 전해질을 활물질로 사용하기 때문에 종래 기술보다 바인더 함량을 크게 줄일 수 있고, 도전재 비율을 다공성 소재에 맞게 유지 혹은 늘일 수 있기 때문에 전극 효율이 향상된다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

