



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월20일

(11) 등록번호 10-1513552

(24) 등록일자 2015년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0061419

(22) 출원일자 2013년05월30일

심사청구일자 2013년05월30일

(65) 공개번호 10-2014-0140716

(43) 공개일자 2014년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100017057 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

박정기

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

송중찬

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 11 항

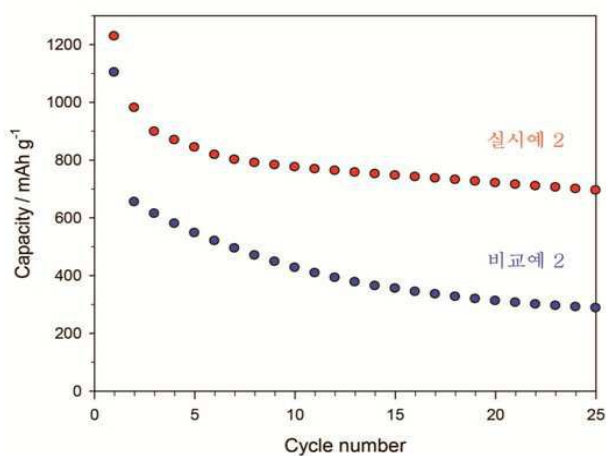
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **항산화성 유기화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액 및 상기 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 항산화 특성을 갖는 유기 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액, 및 상기 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이동진

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

이홍경

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

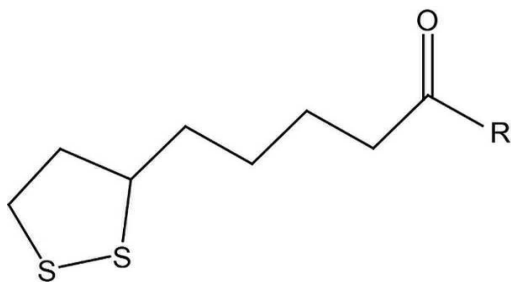
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액으로,

[화학식 1]



(상기 식에서, R은 $-OX_a$ 또는 $-NHX_b$ 이고, X_a 은 H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소이고, X_b 는 할로젠, 아틸기, 아탈킬기 및 페닐기로 구성되는 군으로부터 선택되는 작용기이다)

상기 화학식 1의 화합물은 상기 리튬-황 이차전지의 전극으로부터 용출되는 폴리설파이드와 반응하여, 상기 리튬-황 이차전지의 전해액으로 상기 폴리설파이드가 용출되는 것을 억제하는 것을 특징으로 하는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물을 전해액 총중량의 0.1~20% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 전해액은 리튬나이트레이트($LiNO_3$)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 상기 리튬나이트레이트($LiNO_3$)는 0.01 내지 0.5M의 농도 범위에서 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액 및 리튬염으로 이루어진 리튬 함유 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 비수 전해액은 N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시

프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 테트라글라이미, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린유도체, 셀포란, 메틸셀포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 및 프로피온산 에틸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 비양자성 유기용매인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란리튬, 저급 지방족카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 및 이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 리튬염인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전해액.

청구항 9

양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지에 있어서,

상기 전해액은 제1항에 따른 리튬-황 이차전지용 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화합물을 전해액 총중량의 0.1~20% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 양극 및 음극을 구성하는 도전재는 카본 블랙, 천연흑연 및 인조흑연으로 구성되는 군에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 양극 및 음극을 구성하는 바인더는 폴리불화비닐리덴 또는 그의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 스티렌부타디엔고무로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 이차전지를 구성하는 집전체는 메쉬 또는 호일인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 향상화 특성을 갖는 유기 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액, 및 상기 전해액을 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 IT 산업의 눈부신 발전으로 인해 고성능 스마트폰, 노트북, 카메라와 같은 휴대용 모바일 기기 시장에서부터 전기자동차(Electric vehicle; EV) 시장에 이르기까지 인류는 그 어느 때보다 큰 변화의 흐름에 놓여있다. 이러한 기술적 흐름은 친환경 고효율 에너지 저장 기술에 대한 관심의 증가로 꾸준히 이어지고 있다. 충방전 효율 및 용량이 우수한 리튬 이차전지는 1992년 일본 소니(Sony)사에 의해 상용화된 이후, 휴대용 전자기기의 핵심부품으로써 위치를 확보하며 정보화 시대를 이끌어 왔다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지는 근래에 그 활용영역이 더욱 넓혀져 가면서 청소기, 전동공구와 같은 분야에 사용될 중형전지에서, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle; HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in hybrid electric vehicle; PHEV), 각종 로봇, 에너지 저장소와 같은 분야에 사용될 대용량 전지에 이르기까지 빠른 속도로 그 수요를 늘려가고 있다.

- [0004] 그러나, 현재까지 나와 있는 이차전지 중 가장 우수한 특성을 가진 리튬 이차전지라도 전기자동차나 PHEV와 같은 수송기구에 본격적으로 사용되기에는 몇 가지 문제점이 있다. 그 중 가장 큰 문제점은 에너지 밀도의 한계이다. 이는 1회 충전 후의 차량 주행가능거리가 기존의 일반 가솔린엔진을 사용한 자동차와 비교할 경우 매우 짧은다는 점이다. 이와 같은 리튬 이차 전지의 에너지 밀도상의 한계는 많은 노력에도 불구하고 리튬 이차전지의 구조 및 재료적 특성에 의한 제약으로 인해 완전한 해결이 어렵다. 따라서, 리튬 이차전지의 에너지 밀도 한계를 근본적으로 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 개념을 뛰어 넘는 신개념의 이차전지 개발이 요구된다. 또한 새로운 이차전지 시스템이라 할지라도, 실제 상용화되기 위해서는 전지의 제조 가격이 저렴해야만 한다. 다시 말해 전지를 구성하는 원재료의 가격 및 이를 제조하는 데 드는 비용이 크게 높지 않아야 하고, 원재료의 수급이 안정해야 한다.
- [0005] 이러한 기준에 비추어볼 때, 기존의 리튬 이차 전지에서 적용되는 인터칼레이션 개념에서 벗어나 전극활물질 간의 직접적인 결합반응을 통해 전기화학적으로 전기에너지를 저장할 수 있는 리튬/황 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 리튬/황 전지의 양극활물질로 사용되는 황은 이론적인 비용량이 $1,675 \text{ Ah kg}^{-1}$ 에 달하며, 이론 에너지 밀도는 $2,600 \text{ Wh kg}^{-1}$ 으로, 현재 나와있는 최고 수준의 리튬이차전지에 비해 3~5배 높은 수준에 이른다. 또한 황은 기존의 원유 정제과정에서 부산물로써 얻어지기 때문에 기존의 리튬이차전지용 활물질들에 비해 매우 낮은 원재료 가격 및 수급안정성을 가진다.
- [0006] 리튬/황 전지가 이차전지로서의 의미를 갖기 위해서는 황의 높은 활성화 산화환원 반응의 가역성을 확보해야 한다. 하지만, 전기화학적인 충방전 반응 과정에서 황의 반응 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드 및 폴리설파이드 라디칼이 전해액으로 용출되는 현상이 발생하고, 이는 리튬 및 황 전극 표면에서의 부반응, 예를 들면 전해액과 폴리설파이드 또는 폴리설파이드 라디칼 이온 간 반응으로 인한 sulfoxide 등의 부반응물 형성 등으로 이어져, 전해질 저항, 전극/전해질 계면 저항의 증가 및 활물질의 손실로 인해 충방전 횟수에 따라 급격한 용량 감소 및 낮은 충방전 효율을 보이는 문제점을 가지고 있다. 폴리설파이드가 형성되는 과정은 리튬/황 전지시스템이 용량을 구현하는 필수불가결한 현상이지만, 이러한 용출현상 및 부반응에 대한 적절한 제어가 쉽지 않아 전지의 열화가 발생한다고 보고되고 있다.
- [0007] 낮은 충방전 효율 및 급격한 용량 감소를 해결하기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 주로 양극의 구조제어 및 리튬 메탈 개질을 통한 전해액과의 계면 제어에 초점이 맞추어져 있다. 양극의 경우 황의 낮은 전기전도도 및 활물질 용출로 인한 서틀현상을 최소화하기위해 카본 등으로 이루어진 미세 다공성 구조체 또는 코어-셸 구조체 등의 매트릭스 내에 황을 내입하여 복합화시키는 연구가 많이 진행되었다. 한편으로 리튬 메탈과 전해액 계면 제어는 전해액 첨가제의 사용 등 전해질의 조성 변경을 통하여 리튬 메탈 표면에 인위적으로 안정한 피막을 형성시켜 폴리설파이드와 리튬메탈간의 부반응을 억제하는 방법 등이 많이 연구되어왔다.
- [0008] 그러나 아직까지 용량의 안정적인 유지 및 높은 에너지 밀도, 출력 밀도를 나타낼 수 있는 리튬-황 전지에 대한 연구가 미미한 실정이며, 폴리설파이드 용출로 인한 부반응 발생의 근본적인 제어는 아직까지 크게 다뤄진 바가 없다.

발명의 내용

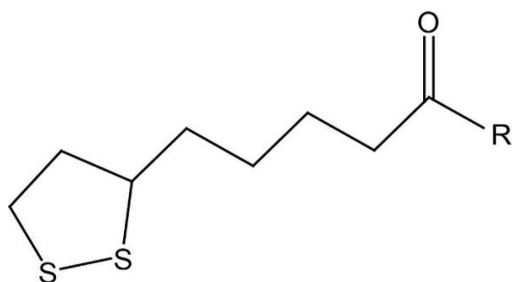
해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 안정적인 계면 형성을 통해 리튬 폴리설파이드의 용출과 전극 전해질 계면에서의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬-황 이차전지용 전해액을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 또한 알파-리포산 화합물 및 그 유도체가 함유된 전해액을 사용하여 리튬-황 이차전지의 전극 계면을 안정적으로 형성시킴으로써 리튬-황 이차전지의 고용량 장수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-황 이차전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액을 제공한다.

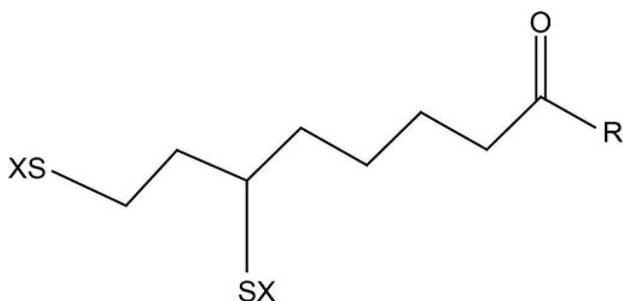
[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (상기 식에서, R은 $-OX_a$ 또는 $-NHX_b$ 이고, X_a 은 H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소이고, X_b 는 할로젠, 아릴기, 아랄킬기 및 페닐기로 구성되는 군으로부터 선택되는 작용기이다)

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 식에서, X는 H^+ 또는 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Co^{3+} , Ni^{n+} , Cu^{n+} , Zn^{n+} , Al^{n+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속성 양이온이고, R은 $-OX_1$ 또는 $-NHX_2$ 이고, X_1 은 H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소이고, X_2 는 할로젠, 아릴기, 아랄킬기 및 페닐기로 구성되는 군으로부터 선택되는 작용기이다.)

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 화합물을 전해액 총중량의 0.1~20% 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전해액은 리튬나이트레이트($LiNO_3$)를 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 리튬나이트레이트($LiNO_3$)는 0.01 내지 0.5M의 농도 범위에서 사용될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액 및 리튬염으로 이루어진 리튬 함유 비수계 전해액인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 비수 전해액은 N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 테트라글라임, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 및 프로피온산 에틸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 비양자성 유기용매인 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬염은 $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 및 이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 리튬염인 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 또한 상기 리튬-황 이차전지용 전해액을 포함하는 리튬-황 이

차전지를 제공한다.

- [0024] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 또한 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬-황 이차 전지에 있어서, 상기 전해액은 상기 리튬-황 이차전지용 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지를 제공한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 양극 및 음극을 구성하는 전극 활물질은 하기 물질로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0026] (A) 양극 활물질
- [0027] LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , S_n ($0 < n \leq 8$), O_2 , LiMnO_2 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Al}$, Ti , Mg 또는 Zr , $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$) 및 $\text{LiM}_x\text{M}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ (M , $\text{M}' = \text{V}$, Cr , Fe , Co , Ni 또는 Cu , $0 < X \leq 1$, $0 < Y \leq 1$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상.
- [0028] (B) 음극 활물질
- [0029] 리튬, 리튬합금, 카본, 활성화 카본, 그래파이트, 실리콘, 금속 또는 합금으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양극 및 음극을 구성하는 도전재는 카본 블랙, 천연흑연 및 인조흑연으로 구성되는 군에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양극 및 음극을 구성하는 바인더는 폴리불화비닐리덴 또는 그의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 스티렌부타디오펜으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이차전지를 구성하는 집전체는 메쉬 또는 호일인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은 알파-리포산 화합물 및 그 유도체가 함유된 전해액을 사용하여 리튬-황 이차전지의 전극 계면을 안정적으로 형성시킴으로써 리튬-황 이차전지의 고용량 장수명 특성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 전해액은 안정적인 계면 형성을 통해 리튬 폴리설파이드의 용출과 전극 전해질 계면에서의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있는 기능을 제공한다. 본 발명은 또한 단순히 전해액에 첨가함으로써 간단하면서도 적은 비용으로 실제 상용화 관점에서도 매우 유리한 방법상의 이점을 제공한다.

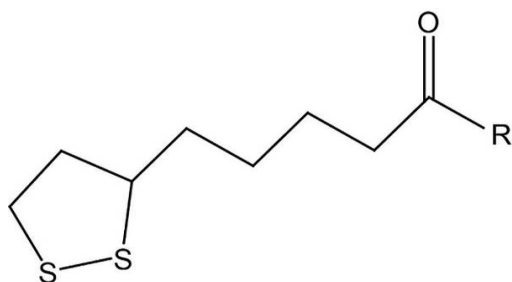
도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬-황 이차전지의 초기 충방전 프로파일을 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬-황 이차전지의 충방전 횟수에 따른 방전용량 및 충방전 효율의 변화를 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 3는 본 발명의 실시예2 및 비교예 2에 따른 리튬-황 이차전지의 초기 충방전 프로파일을 비교하여 나타낸 것이다.
- 도 4은 본 발명의 실시예2 및 비교예 2에 따른 리튬-황 이차전지의 충방전 횟수에 따른 방전용량의 변화를 비교하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명은 리튬-황 이차전지에 적용시 리튬-황 전지의 충방전 횟수에 따른 고용량 유지 특성을 향상시킬 수 있도록, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬-황 이차전지용 전해액을 제공한다.

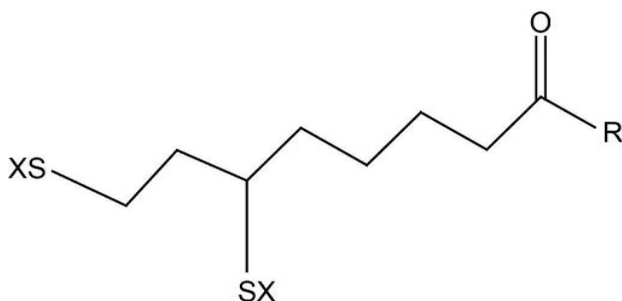
[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] (상기 식에서, R은 $-OX_a$ 또는 $-NHX_b$ 이고, X_a 은 H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 원소이고, X_b 는 할로젠, 아릴기, 아랄킬기 및 페닐기로 구성되는 군으로부터 선택되는 작용기이다)

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] (상기 식에서, X는 H^+ 또는 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Co^{3+} , Ni^{n+} , Cu^{n+} , Zn^{n+} , Al^{n+} 로 이루어진 군 으로부터 선택되는 금속성 양이온이고, R은 $-OX_1$ 또는 $-NHX_2$ 이고, X_1 은 H, Li, Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al 으로 이루어진 군 으로부터 선택되는 원소이고, X_2 는 할로젠, 아릴기, 아랄킬기 및 페닐기로 구성되는 군 으로부터 선택되는 작용기이다.)

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 말단기에 다이티올레인 링과 카보닐 작용기를 가지는 것이며, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 환원된 형태이다. 본 발명은 이들을 전해액의 첨가제로서 사용하는 것이다.

[0043] 본 발명에서 상기 화합물들은, 전지 성능의 저하를 최소화하면서도, 종래에 알려져 있는 전해액 첨가제들보다 장기 구동 조건에서 월등히 높은 용량 유지를 구현함으로써 리튬-황 이차전지의 수명 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0044] 일반적으로, 리튬-황 이차전지는 기존의 리튬 이차전지와 달리 리튬이온이 리튬메탈에서 직접 공급되므로 방전 과정을 먼저 거치게 된다. 방전과정에서 형성되는 리튬 폴리설파이드가 전해액으로 용출되어 활물질 손실 및 각종 부반응을 일으킴으로써 전지의 성능이 급격히 감소하게 된다.

[0045] 따라서, 방전과정에서 폴리설파이드의 용출이전에 분해되어 전극 계면에 작용할 수 있는 리포산 화합물을 전해액에 첨가하여 양극 또는 음극의 계면에 형성되는 SEI층을 개질함으로써, 용출현상을 막고 안정된 SEI를 형성함과 동시에 리튬-황 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0046] 본 발명에서, 상기 화합물의 함량은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 첨가제를 전해액 전체 중량에 대하여 너무 적게 첨가할 경우에는 SEI에 미치는 영향이 미미하여, 용출 억제 및 전극 계면의 안정화 효과가 미미하고, 반대로 너무 과량으로 첨가할 경우에는 상대적으로 전해액의 양이 감소하여 전지의 성능이 저하될 수 있고 수명 열화가 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기 혼합 첨가제의 더욱 바람직한 함량은 1~5 중량%일 수 있다.

[0047] 경우에 따라서는 상기 첨가제 이외에 리튬나이트레이트($LiNO_3$)를 추가로 포함할 수 있다. 종래에 리튬나이트레이

트가 전해액 첨가제로 사용되어 리튬메탈에 안정적인 피막을 형성하고, 충방전 효율을 크게 향상시키는 것으로 인식되었으나, 본 발명자들은 리튬나이트레이트와알파-첨가제 화합물의 복합 사용시 시너지 효과가 발생하여 보다 큰 성능의 향상이 가능하다는 것을 확인하였다.

[0048] 상기 리튬나이트레이트는 0.01~0.5M의 농도 범위에서 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.01M~0.1M의 농도 범위가 적당하다.

[0049] 본 발명에서 리튬-황 이차 전지용 전해액은 리튬 함유 비수계 전해액일 수 있으며, 이는 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.

[0050] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 테트라글라임, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린유도체, 설펜, 메틸설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 것이 사용될 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 카보네이트 화합물의 전해액은 환형 카보네이트 화합물과 선형 카보네이트 화합물의 혼합물에 의해 전해액을 구성할 수 있다.

[0051] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급 지방족카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0052] 경우에 따라서는 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수도 있다. 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르폴리머, 폴리에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0053] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0054] 상기 리튬-황 이차전지는 일반적으로 리튬염 함유 비수 전해질 외에도 양극/분리막/음극 구조의 전극 조립체를 더 포함하는 것으로 구성되어 있으며, 일반적으로 상기 리튬-황 이차전지용 전해질은 양극/분리막/음극 구조의 전극 조립체에 함침되어 있는 구조로 구성되어 있다.

[0055] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 점도 조절제, 충전제를 더 첨가하기도 한다.

[0056] 본 발명의 리튬-황 이차전지의 양극은 황 원소, Li₂S_n(n≥1), 캐소라이트(catholyte)에 용해된 Li₂S_n(n≥1), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n: x= 2.5 내지 50, n≥2)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극활물질을 포함한다.

[0057] 양극과 음극에 존재하는 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막이 사용된다.

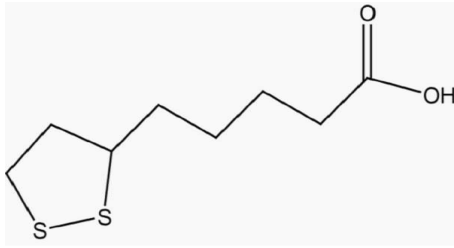
[0058] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0059] (실시예 1)

[0060] 황원소(S₈) 56 중량%와 도전재로 슈퍼P 34 중량% 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 10중량%를 N-메틸-2-피롤리디논 용매에 혼합하여 리튬-황 전지용 양극 혼합 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Al 전류 집전체에 코팅하고, 슬러리가 코팅된 전류 집전체를 12시간 이상 진공 하에서 건조하여 단위면적당 황의 중량이 1.5 mg cm⁻²인 양극판을 제조하였다. 제조된 양극판, 리튬 음극 및 전해액을 사용하여 리튬-황 전지를 제조하였다. 상기 전해액으로는 1M LiN(CF₃SO₂)가 용해된 디메톡시에탄, 디옥솔란 (1:1 부피비) 혼합 전해액에 전해액 전체 중량 당

1중량%에 해당하는 알파-리포산 (하기 화학식 3으로 표시되는 화합물)을 용해시켜서 사용하였다.

[0061] [화학식 3]



[0062] (실시예2)

[0063] 황원소(S_8)를 다공성 활성탄 구조체 내에 복합화시켜 복합체 중량 대비 61중량%의 황을 포함하는 황-활성탄 복합체를 제조하였다. 황-활성탄 복합체 80중량%와 도전재료 슈퍼 P 10 중량% 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 10중량%로 전극 구성요소별 비율을 달리한 점 및 알파-리포산의 함량을 전해액 전체 중량의 2중량%로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0065] (비교예 1)

[0066] 알파-리포산을 포함시키지 않고 1M $LiN(CF_3SO_2)_2$ 가 용해된 디메톡시에탄, 디옥솔란 (1:1 부피비) 혼합 전해액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0067] (비교예 2)

[0068] 알파-리포산을 포함시키지 않고 1M $LiN(CF_3SO_2)_2$ 가 용해된 디메톡시에탄, 디옥솔란 (1:1 부피비) 혼합 전해액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[0069] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 알파-리포산 화합물이 포함된 전해액 및 이를 적용한 리튬/황 이차전지에 대하여 상세히 설명한다.

[0070] 도 1에 본 발명에 따른 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬-황 이차전지의 초기 충방전 프로파일을 비교하여 나타내었다. 상기 도 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 경우 비교예 1보다 더 높은 방전 용량을 가지는 동시에, 충전과정에서의 비가역 용량이 월등히 낮음을 보인다. 충전 과정에서의 비가역 용량은 리튬 폴리설파이드의 용출로 인한 전극 계면에서의 부반응이 그만큼 심하다는 것을 뜻한다. 따라서 리포산 화합물이 포함된 전해질 조성이 충전과정에서의 리튬 폴리설파이드 용출을 억제하고 전극 계면을 안정화시키는데 큰 역할을 함을 알 수 있다.

[0071] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 충방전 횟수에 따른 방전용량 및 충방전 효율을 비교하여 나타낸 그래프이다. 도 2에 따르면 충방전 횟수가 증가함에 따라 용량의 감소폭이 비교예 1에 비해 실시예 1이 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한 방전용량 대비 충전용량의 비로 정의되는 충방전 쿨롱 효율에 있어서도 비교예 1의 경우 40사이클을 전후로 효율이 900%에 이르는 비가역 용량 증가로 인해 더 이상 사이클을 진행할 수 없는 상황을 보이는 반면, 실시예 1의 경우, 100사이클까지도 안정적인 효율을 보여주고 있다.

[0072] 결국, 알파-리포산이 포함된 전해액의 사용으로 인하여 충방전 효율이 개선되고 이는 결국 충방전 횟수에 따른 방전 용량 유지 성능의 증가를 보여주었다.

[0073] 도 3은 실시예 2와 비교예 2에 대한 초기 충방전 프로파일을 비교하여 나타낸 그래프이다. 마찬가지로 초기 방전용량에 있어서 실시예 2가 비교예 2에 비해 높은 방전용량을 구현하며 충전과정에 있어서도 2.3V근방에서 일어나는 과충전현상(overcharge)이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 4는 실시예 2와 비교예 2에 대한 충방전 횟수에 따른 방전용량의 변화를 비교하여 나타낸 그래프이다. 비교예 2에 비하여 용량의 증가 및 용량 유지 특성의 향상을 뚜렷이 확인할 수 있다. 결국 알파-리포산이 함유된 전해질의 사용으로 인해 전극으로부터 발생하는 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하고, 또 이로 인해 발생하는 계면에서의 부반응 및 전해액의 점도 증가 등 여러 부작용을 완화시킨 결과임을 알 수 있다.

[0075] 이상에서 기재된 "포함하다", "구성하다" 또는 "가지다" 등의 용어는, 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 해당

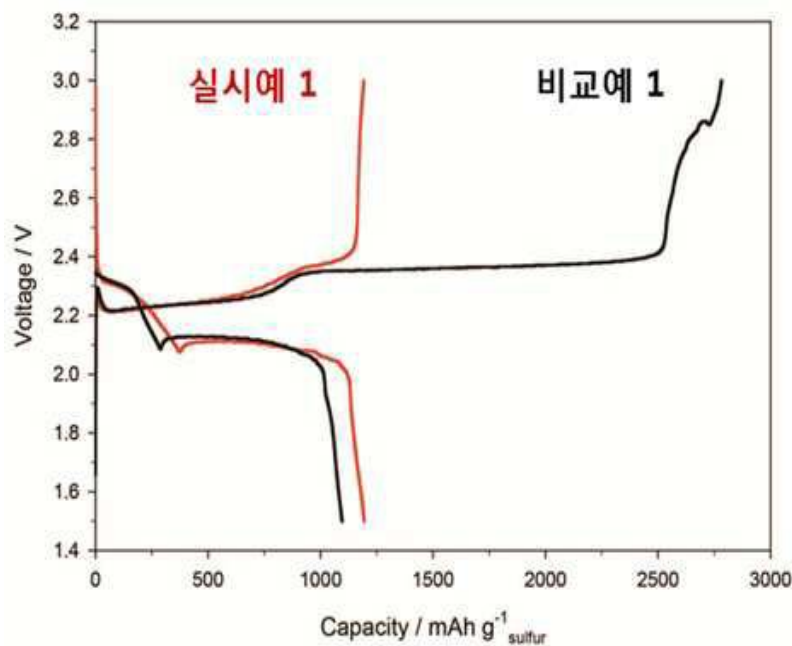
구성 요소가 내재될 수 있음을 의미하는 것이므로, 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것으로 해석되어야 한다. 기술적이거나 과학적인 용어를 포함한 모든 용어들은, 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 사전에 정의된 용어와 같이 일반적으로 사용되는 용어들은 관련 기술의 문맥 상의 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0076]

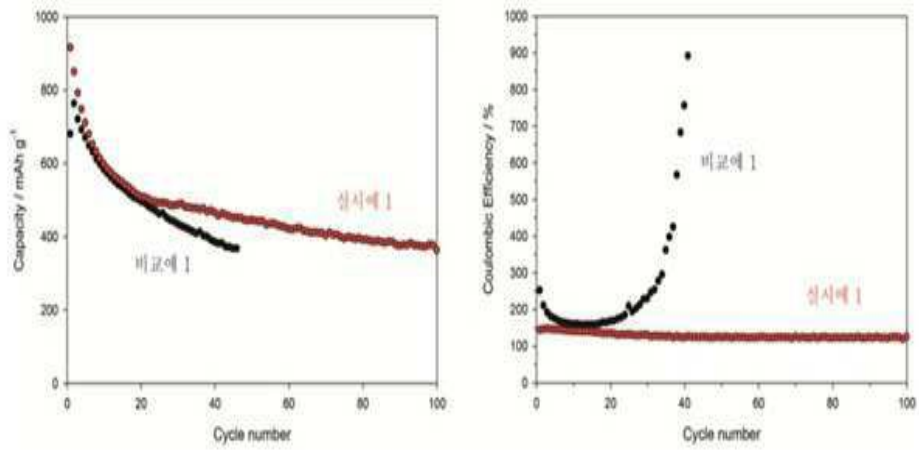
이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

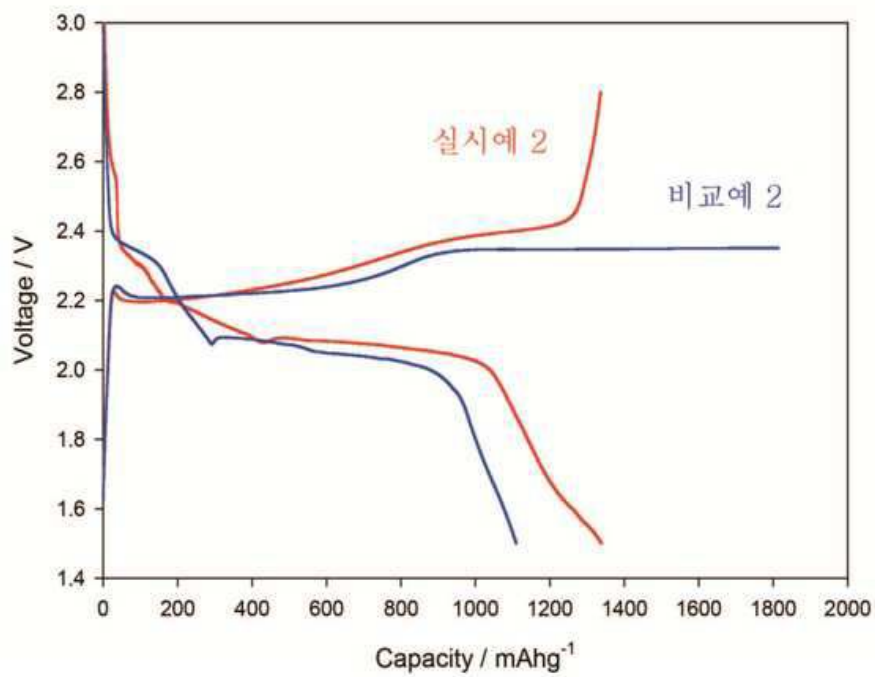
도면1



도면2



도면3



도면4

