

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/40(11) 공개번호 10-2005-0024924
(43) 공개일자 2005년03월11일(21) 출원번호 10-2003-0062170
(22) 출원일자 2003년09월05일(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575(72) 발명자 류영균
경기도수원시팔달구영통동벽적골8단지한신아파트813동1403호조명동
경기도화성군태안읍반월리신영통현대아파트104동1801호김규성
경상남도창원시북면신촌리신안아파트1108호트로피모프보리스에이.
러시아이르쿠츠크파보르스키스트리트1에이.이.파보르스키이르쿠츠인
스티튜오브케미스트리예스비알에이에스

(74) 대리인 이영필

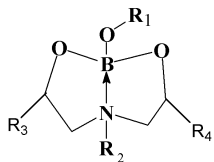
심사청구 : 있음

(54) 유기 전해액 및 이를 포함한 리튬 선풐 전지

요약

본 발명은 방전 용량이 높고 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 선풐 전지용 전해액 및 이를 포함한 리튬 선풐 전지에 관한 것으로, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 리튬 선풐 전지용 전해액에 있어서, 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁, R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기이거나, R₁과 R₂는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 및 비교예의 리튬 설퍼 전지의 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전해액 및 이를 포함한 리튬-설퍼 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬-설퍼 전지의 방전 용량 및 사이클 수명을 개선할 수 있는 보레이트계 화합물을 포함한 전해액 및 이를 포함한 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다.

휴대용 전자기기의 급속한 발전에 따라 2차 전지의 수요가 증대되고 있으며, 휴대용 전자기기의 경박단소의 추세에 부응할 수 있는 고에너지 밀도의 전지의 등장이 지속적으로 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는 값싸고 안전하고 환경 친화적인 면을 만족시키는 전지의 개발이 필요하다.

이러한 욕구를 만족시키는 여러 가지 전지들 중에서 리튬 설퍼 전지는 현재까지 개발된 전지 중 에너지 밀도 면에서 가장 유망하며, 리튬의 에너지 밀도가 3830 mAh/g, 황(S_8)의 에너지 밀도가 1675 mAh/g으로, 사용되는 활물질 자체가 값싸고 환경 친화적인 물질이지만 아직 이 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다.

리튬 설퍼 전지가 상용화될 수 없는 이유는 우선 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용률이 낮아 극히 낮은 전지 용량을 나타내기 때문이다.

리튬 설퍼 전지의 경우, 초기 양극 활물질로 단량체 황을 사용한다. 전지의 방전이 진행되면서, 8개의 황 원자가 환원 형태의 분자 상태로 되어 있던 것이 환원되면서 선형 분자로 바뀌게 되고, 계속적인 환원반응에 의해서 최종적으로 S^{2-} 로 된다. 형성된 S^{2-} 는 주위의 리튬 양이온과 화학적으로 단단히 결합하여 리튬 설퍼라이드(Li_2S)를 형성하게 된다. 생성된 리튬 설퍼라이드는 양극 표면에 석출되어 전지의 활성화된 면적을 감소시킬 뿐 아니라 충전시에 산화되지 못하기 때문에 전지의 용량을 감소시키는 원인으로 작용한다. 따라서, 이러한 리튬 설퍼라이드를 해리시켜 전지의 활성화된 면적을 유지시킬 필요가 있다.

이러한 문제점들을 해결하기 위한 연구로서 아래와 같은 것들이 있다.

미국특허 제 6,030,720호에서는 주용매가 $R_1(CH_2CH_2O)_nR_2$ (여기서 n은 2 내지 10이고, R_1 과 R_2 는 같거나 서로 다르며, 치환 또는 비치환 알킬 또는 알콕시기이다), 공용매가 크라운 에테르(crown ether), 크립텐드(cryptand) 등인 혼합 용매를 사용한다. 바람직한 용매는 도너 또는 어셉터 공용매를 포함하는데, 도너 용매는 도너 넘버가 15 이상이다. 그리고, 전지의 세퍼레이션 디스턴스(separation distance)가 400 μm 이하이어야 한다.

일반적으로 리튬 설퍼 2차 전지의 방전시, Li_2S 의 형성 및 전극표면에서의 석출은 전지 용량 감소의 가장 큰 원인으로 알려져 있다. 전지의 용량을 증가시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔는데 그 대부분은 설퍼라이드의 안정성이 큰 에테르계 용매를 사용하는 것이며, 현재 수준은 초기 방전용량이 이론 용량의 50% 정도인 840 mAh/g-설퍼이다. Li_2S 를 해리시키기 위한 노력들로서 DMF, DMAc 등의 극성 용매를 사용하려는 시도가 있었지만, 그 용매들은 리튬과 격렬히 반응하는 특성을 가지고 있어서, 리튬/설퍼 전지 시스템에 적용하는 것이 사실상 불가능하다.

또한, 미국 특허 제 5,961,672호에서는 리튬 금속 음극에 폴리머 필름을 입혀 수명과 안전성을 개선하기 위하여 1M $LiSO_3CF_3$, 1,3-디옥소란/디글라임/설포란/디메톡시에탄(50/20/10/20)의 혼합액을 전해액으로 사용한 것을 제시하고 있다.

미국 특허 제 5,814,420호에서는 활성물질을 가진 전극을 이온 전도재와 전자 전도재 모두에 접촉되도록 하여 활성 황 및/또는 폴리설퍼라이드 고분자와 같은 활성물질이 거의 완전히 이용되도록 하였다.

미국특허 제 5,523,179호는 양극이 활성 황계 물질과 이온 전도재 및 전자 전도재를 포함함으로써 성능이 우수한 리튬 설퍼 전지를 개시하고 있다.

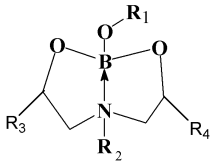
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 리튬-설퍼 전지의 전해액에 첨가제를 적용함으로써 리튬 폴리 설퍼라이드를 해리시켜 황이 계속적으로 전기화학 반응에 참여할 수 있도록 하여 전지의 방전 용량 및 수명 특성을 향상시키는 리튬 설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함한 리튬 설퍼 전지를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 리튬염과 유기 용매를 포함하는 리튬 설퍼 전지용 전해액에 있어서, 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기이거나, R_1 과 R_2 는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기이다

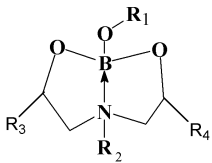
또한 본 발명에서는 황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 캐소드;

리튬 또는 리튬 금속의 합금으로 된 음극 활물질을 포함하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

리튬염, 유기 용매 및 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 포함하는 유기 전해액을 포함하는 리튬 셀과 2차 전지를 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

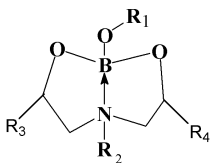
R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기이거나, R_1 과 R_2 는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기이다

이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 기존의 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 리튬 셀과 전지용 전해액에 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 첨가한 것을 특징으로 하는 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서

R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬, 알콕시기이거나 R_1 과 R_2 는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬 또는 알콕시이다.

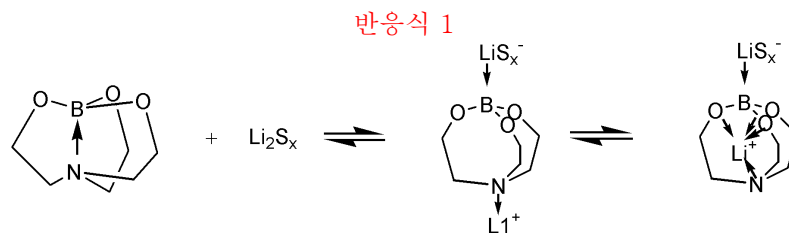
상기 화학식 1의 보레이트계 화합물은 유기 전해액중에 0.1 내지 20중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 0.1중량%보다 적으면 고농도의 폴리설파이드를 해리시키는데 양적으로 한계가 있고, 20중량%보다 많으면 보레이트계 자체의 분해반응이 심각해지는 문제가 있다.

상기 화학식 1의 보레이트계 화합물중에서 특히 트리에탄올 아민 보레이트가 바람직하다.

본 발명의 전해액은 리튬 설파이드의 생성을 억제시켜, 충전 시 산화되어 다음 방전 사이클에서 전지의 용량이 감소되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 S^{2-} 를 안정화시킬 수 있는 음이온 수용체를 전해액에 첨가함으로써 불용성 리튬 설파이드의 형성을 억제시키게 되는 것이다.

본 발명의 보레이트계 화합물은 리튬 설파이드에서 S^{2-} 또는 LiS^- 과 결합 및 배위하여 상기 이온이 리튬 이온과 결합하는 것을 억제함으로써 설파이드 음이온의 안정성을 높이는 특징이 있다.

본 발명의 보레이트계 화합물중 대표적인 트리에탄올 아민 보레이트를 예로 들어 설명하면, 하기 반응식에 나타난 바와 같이 전자가 상대적으로 많은 질소원자는 리튬 이온을, 전자가 상대적으로 적은 붕소원자는 설파이드 음이온을 포획하여 설파이드 음이온과 리튬 이온의 결합을 억제시켜주는 역할을 한다.



본 발명의 리튬 설파 2차 전지는 황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 양극 활물질질을 포함하는 캐소드;

리튬 금속 또는 리튬 금속의 합금으로 된 음극 활물질질을 포함하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

리튬염, 유기 용매 및 상기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 포함하는 전해액을 포함하여 이루어진다.

상기 음극 활물질로는 리튬 금속 전극, 리튬 금속의 합금 또는 리튬/비활성 황의 복합 전극을 사용하는 것이 바람직하며, 양극 활물질로는 단체황, 고체 Li_2S_n ($n \geq 1$), Li_2S_n ($n \geq 1$)이 용해된 캐소라이트(catholyte), 유기 황, 및 탄소-황 복합 폴리머($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 활물질질을 사용하는 것이 바람직하다.

전해액에 사용되는 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CR_3SO_2)_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 염을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 전해액에 사용되는 유기 용매로는 종래의 리튬 설파 전지에 사용되는 모든 유기 용매가 사용가능하다. 예를 들면 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 등의 올리고에테르계 화합물, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트 등의 에스테르 카보네이트계 화합물, 메틸퍼메이트, 메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트 등의 알킬 에스테르계 화합물, 방향족 니트릴계 화합물, 아미드계 화합물, 부틸락톤 등의 락톤계 화합물 및 유히계 화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 상기 유기 용매를 단일 용매로 사용하거나 2이상의 혼합 용매로 사용할 수 있다.

전자가 양극 극판내에 원활하게 이동할 수 있도록 하는 전자 전도재를 더 포함할 수 있다. 상기 전도재로는 특히 한정되지는 않으나, 카본 블랙, 그래파이트, 카본 하이버, 컨주게이트 카본-카본 및/또는 카본-질소 이중 결합을 가진 전자 전도성 화합물, 예를 들면 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전자 전도성 중합체 및 이들 전자 전도재의 혼합물을 들 수 있다.

상기 양극 활물질은 바인더에 의해 전류 집전체에 부착되는데, 상기 바인더로는 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머, 폴리에틸 아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌 및 이들의 유도체, 혼합물, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 즉 세퍼레이터로서 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 필름 등과 같은 권취가능한 세퍼레이터를 사용하거나, 상기 PE 또는 PP 필름 상부에 겔화

폴리머를 코팅하거나 또는 겔화 폴리머 형성용 중합성 모노머를 함유하는 조성물을 전지내에 주입한 후 중합을 실시함으로써 PE 또는 PP 필름상에 겔형 폴리머층을 형성한 것을 사용한다.

본 발명에 따른 유기 전해액을 사용한 리튬 설파 전지는 다음과 같이 제조된다.

먼저, 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 준비한다. 이 양극 활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조시켜 캐소드 극판을 준비한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체상에 라미네이션하여 캐소드 극판을 제조하는 것도 가능하다. 여기서 지지체로는 마일라 필름 등을 사용한다.

음극으로서는 리튬 금속판, 소듐 금속판, 리튬 합금판, 소듐 합금판 등을 소정 치수로 절단하여 사용한다. 상기 음극에도 구리판과 같은 도전성 금속판으로 이루어진 집전판이 적층될 수 있다.

상기한 바와 같은 캐소드 극판과 애노드 극판 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전극 조립체를 형성한다. 이러한 전극 조립체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스나 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 본 발명에 따른 유기 전해액을 주입하여 리튬 설파 전지가 완성된다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명의 보호범위 및 내용을 한정하고자 하는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

양극으로는 단체 황(80중량%), 폴리머 바인더(스티렌부타디엔 러버, 15중량%), 카본 블랙 도전제(5중량%)를 혼합한 것을 알루미늄 박막 위에 코팅한 것을 사용하였으며, 음극은 두께 150 미크론의 금속 리튬을 사용하였고, 세퍼레이터로는 아사히사에서 입수한 두께 25 미크론의 PE/PP/PE 세퍼레이터를 사용하였다. 전해액으로는 트리에탄올아민 보레이트 5 중량%가 2M LiN(SO₂CF₃)₂/디메톡시에탄(DME)/디옥소란(DOX)(1:1)에 첨가되어 있는 유기 전해액을 이용하였다. 상기 양극, 음극 및 유기 전해질을 이용하여 전지를 조립한 후 충방전 시험을 행하였으며, 결과를 도 1에 나타내었다. 충방전 시험은 방전 전류밀도 1.2mA/cm²로 방전시킨 다음 충전 전류 밀도는 2.4mA/cm²로 고정시킨 후 방전 전류를 1.2, 2.4, 6, 12로 변화시켜 1사이클 수행한 다음, 6mA/cm²로 방전 전류를 고정하여 100사이클 충방전을 수행하였다. 충방전시 컷-오프 전압은 1.5V 내지 2.8V로 하였다.

비교예 1

트리에탄올아민 보레이트를 전해액에 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조성 및 방법으로 전지를 제조하였다. 얻은 전지에 대해 마찬가지로 충방전 실험을 행하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1은 트리에탄올아민 보레이트가 첨가된 전해액 및 첨가되지 않은 전해액을 리튬 설파 2차 전지에 적용한 경우의 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 그림이다.

도 1에서 알 수 있듯이, 트리에탄올아민 보레이트가 첨가된 유기 전해액을 채용한 리튬/설파 2차 전지 쪽이 방전 용량이 더 높고 수명 특성이 더 우수한 것을 알 수 있다.

발명의 효과

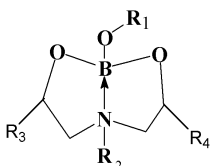
기존의 리튬 설파 2차 전지용 전해액에 본 발명의 화학식 1의 보레이트계 화합물을 첨가제로 사용하면 전지의 사이클 수명을 향상시킬 뿐 아니라 기존에 보고된 Li₂S 해리용 물질과는 달리 리튬 메탈과의 반응성이 낮으므로 더욱 효과적이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬염과 유기 용매를 포함하는 리튬 설파 전지용 전해액에 있어서, 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서

R_1, R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기이거나, R_1 과 R_2 는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 상기 전해액중에 0.1중량% 내지 20중량%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 트리에탄올 아민 보레이트인 것을 특징으로 하는 전해액.

청구항 4.

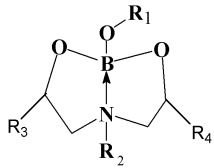
황 원소, 황계 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 캐소드;

리튬 또는 리튬 금속의 합금으로 된 음극 활물질을 포함하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터; 및

리튬염, 유기 용매 및 하기 화학식 1의 보레이트계 화합물을 포함하는 유기 전해액을 포함하는 리튬 선풐 전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1, R_2 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기, 알콕시기이거나, R_1 과 R_2 는 서로 연결되어 고리를 형성하고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 직선형 또는 분지형 알킬기 또는 알콕시기이다.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 전해액중에 0.1% 내지 20중량%의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬-선풐 전지.

청구항 6.

제 4항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 트리에탄올 아민 보레이트인 것을 특징으로 하는 리튬-선풐 전지.

청구항 7.

제 4항에 있어서, 상기 양극 활물질이 단체황, Li_2S_n ($n \geq 1$), 캐슬라이트에 용해된 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 및 탄소-황 복합 폴리머 $(C_2S_x)_n$ (x 는 2.5 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-선풐 전지.

도면

도면1

