



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월17일

(11) 등록번호 10-1786407

(24) 등록일자 2017년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)*H01M 4/02* (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)*H01M 4/62* (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)*H01M 10/0525* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7007307

(22) 출원일자(국제) 2014년09월29일

심사청구일자 2016년03월18일

(85) 번역문제출일자 2016년03월18일

(65) 공개번호 10-2016-0044574

(43) 공개일자 2016년04월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/075919

(87) 국제공개번호 WO 2015/050086

국제공개일자 2015년04월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-209173 2013년10월04일 일본(JP)

JP-P-2014-063581 2014년03월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011028948 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

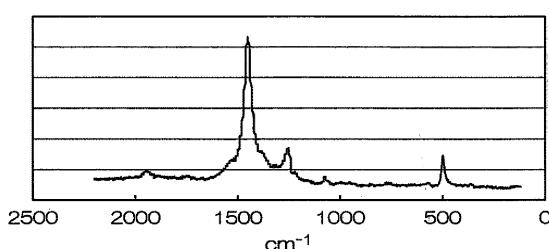
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 황계 정극 활물질 및 리튬 이온 이차 전지

(57) 요 약

본 발명의 목적은 라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 탄소-황 구조체를 포함하는 정극 활물질을 제공하는 것이며, 상기 정극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 사이클링 특성을 대폭 향상시키는 것이 가능하다.

대 표 도 - 도2

(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/36 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

사카이 토츠오

일본 563-8577 오사카후 이케다시 미도리가오카
1-8-31 도쿠리츠교우세이호진 산교기쥬츠소고겐큐
소 간사이센터 나이

고지마 도시카츠

일본 563-8577 오사카후 이케다시 미도리가오카
1-8-31 도쿠리츠교우세이호진 산교기쥬츠소고겐큐
소 간사이센터 나이

명세서

청구범위

청구항 1

황계 정극 활물질로서,

미가황 디엔계 고무에,

상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 250 질량부 내지 2000 질량부의 황, 및

(1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부의 가황 촉진제, 및

(2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부의 도전성 분체

중 하나 이상을 배합하고,

배합된 혼합물을 비산화성 분위기 중 300~550°C에서 열처리한 후 미반응 황을 제거함으로써 얻어지는 것이고,

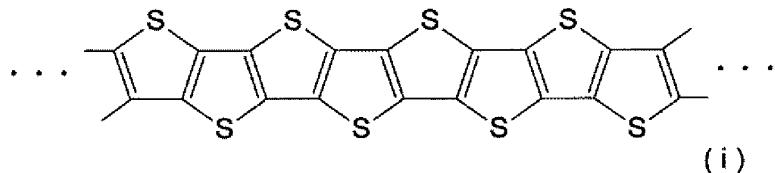
라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 탄소-황 구조체를 포함하는 황계 정극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소-황 구조체는 또한 라만 스펙트럼에서 $1,940\text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 것인 황계 정극 활물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소-황 구조체는 하기 화학식 (i)로 나타내어지는 화합물인 황계 정극 활물질.



청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 탄소-황 구조체가 삼차원적인 네트워크를 구성하여 이러한 네트워크 중에 원소 황이 봉입되어 있는 것인 황계 정극 활물질.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 도전성 분체를 포함하는 것인 황계 정극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서, 도전성 분체는 그래파이트 구조를 갖는 탄소 재료인 황계 정극 활물질.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 황의 총 함유량은 50 질량% 이상인 황계 정극 활물질.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소의 함유량은 1.6 질량% 이하인 황계 정극 활물질.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, FT-IR 스펙트럼에서 917 cm^{-1} 부근, $1,042\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,149\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,214\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,388\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,415\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,439\text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크가 존재하는 것인 황계 정극 활물질.

청구항 10

삭제

청구항 11

미가황 디엔계 고무에,

상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 250 질량부 내지 2000 질량부의 황, 및

(1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부의 가황 촉진제, 및

(2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부의 도전성 분체

중 하나 이상을 배합하고,

배합된 혼합물을 비산화성 분위기 중 $300\text{~}550^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후 미반응 황을 제거함으로써 얻어지는 황계 정극 활물질.**청구항 12**

제11항에 있어서, 가황 촉진제는 디티오카르바메이트 화합물인 황계 정극 활물질.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항, 제2항, 제11항 및 제12항 중 어느 하나의 항의 황계 정극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은, 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질로서 사용될 수 있는 신규한 황계 정극 활물질과, 이 황계 정극 활물질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

비수 전해질 이차 전지의 일종인 리튬 이온 이차 전지는 충방전 용량이 큰 경량의 전지이기 때문에, 휴대용 전자 기기용의 전지로서 주로 이용되어 왔다. 더 나아가, 리튬 이온 이차 전지는 또한 전기 자동차와 같은 전동차량용의 전지로서의 용도에 투입될 것으로 기대되어 왔다. 일반적으로, 코발트 또는 니켈과 같은 희소 금속을 배합한 재료가 리튬 이온 이차 전지의 정극 활물질로서 사용된다. 그러나, 희소 금속은 분포된 양이 적고, 항상 용이하게 입수할 수 있는 것이 아니며 게다가 값이 비싸다는 사실로 인해, 희소 금속을 대체한 재료를 사용하는 정극 활물질이 요구되어 왔다.

[0003]

정극 활물질로서 원소 황을 사용하는 기술은 공지되어 있다. 즉, 원소 황을 정극 활물질로서 사용하는 경우, 상기 황은 희소 금속에 비해 용이하게 입수 가능하며 저렴하고, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 현재 상태 보다 더 크게 할 수 있다는 추가의 이점을 가진다. 예를 들어, 정극 활물질로서 황을 사용하는 리튬 이온 이차 전지는, 일반적인 정극 재료인 리튬 코발트 산화물을 사용하는 리튬 이온 이차 전지보다 약 6배 더 큰 충방전

용량을 달성할 수 있음이 공지되어 있다.

[0004] 그러나, 정극 활물질로서 원소 황을 사용하는 리튬 이온 이차 전지는, 반복된 충방전을 통해 충방전 용량이 열화된다고 하는 문제점이 있다. 즉, 원소 황은 방전시 리튬과 화합물을 생성하기 쉽고, 생성된 화합물은 리튬 이온 이차 전지의 비수 전해질(예를 들어, 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 등)에 가용성이기 때문에, 황이 전해질로 용출되는 것으로 인해, 충방전 용량은 반복된 충방전을 통해 서서히 감소된다.

[0005] 이하에서, 반복된 충방전에 따른 충방전 용량의 감소를 방지하는 특성을 "사이클 특성(cyclability)"으로 지칭한다. 충방전 용량의 감소의 정도가 크고 용량 유지율이 낮은 리튬 이온 이차 전지는 사이클 특성이 열악하지만, 충방전 용량의 감소의 정도가 작고 용량 유지율이 높은 리튬 이온 이차 전지는 사이클 특성이 우수하다고 생각된다. 황이 전해질 내로 용출되는 것을 방지함으로써 사이클 특성을 향상시키기 위하여, 황, 및 탄소 재료와 같은 황 이외의 재료를 포함하는 정극 활물질(이하에서 또한 "황계 정극 활물질"로 지칭됨)이 제안되어 있다.

[0006] 예를 들어, 특히 문헌 1에서는, 탄소 골격에 황이 결합한 카본 폴리설파이드를 황계 정극 활물질로서 사용하는 기술이 개시되어 있다. 카본 폴리설파이드는 황이 직쇄 불포화 폴리머에 부가된 물질이며, 폴리이소프렌과 황을 소위 가황 반응, 열처리함으로써 합성된다. 이러한 카본 폴리설파이드를 포함하는 황계 정극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성은 원소 황을 사용하는 경우에 비해 어느 정도 향상될 수 있다.

[0007] 그러나, 이러한 효과는 한정적이며, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성은 충분히 향상될 수 없었다. 이것은 방전시 황과 리튬이 결합하고, 카본 폴리설파이드의 CS-SC 결합 또는 S-S-S 결합이 분리되고 이때 폴리머가 절단되기 때문으로 여겨진다.

[0008] 이에 따라, 사이클 특성을 향상시키기 위해, 폴리아크릴로니트릴을 폴리이소프렌에 첨가하는 것이 고려되었다(특히 문헌 1 및 2 등 참조). 그러나, 발명자들이 연구한 바에 의하면, 폴리아크릴로니트릴이 첨가되는 경우에도, 그로부터 얻어지는 효과는 한정적이며 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성은 여전히 충분하게 향상될 수 없었다.

[0009] 특히 문헌 3에서는, 3 이상의 6원 고리가 축합된 다환 방향족 탄화수소를 포함하는 탄소원 화합물을 사용함으로써 황을 고정하여 황의 용출을 방지하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 그로부터 얻어지는 효과는 또한 한정적이며 추가적인 향상이 요망된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) JP 2002-154815 A
- (특허문헌 0002) JP 2012-150933 A
- (특허문헌 0003) JP 2013-161653 A

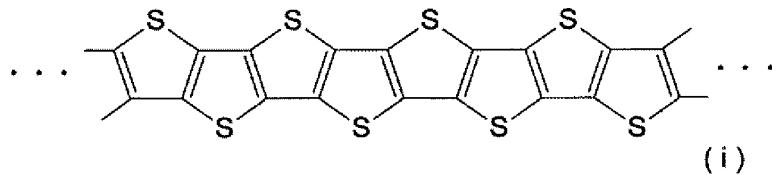
발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 대폭 향상시킬 수 있는 신규한 황계 정극 활물질과, 상기 황계 정극 활물질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 탄소-황 구조체를 포함하는 정극 활물질이다. 상기 탄소-황 구조체는 하기 화학식 (i)로 나타내어지는 바와 같이, 티오펜 고리가 축합 및 연결된 장쇄 폴리머 티에노아센 구조를 갖는 것으로 추측된다.



[0013]

[0014] 즉, 500 cm^{-1} 부근의 라만 시프트 피크는 티오펜의 면 내 굽힘에 의한 것이며, $1,250\text{ cm}^{-1}$ 부근의 라만 시프트 피크는 티에닐 고리 중 C-C의 면 내 굽힘에 의한 것이며, $1,450\text{ cm}^{-1}$ 부근의 라만 시프트 피크는 티오펜 중 C=C의 신축에 의한 것으로 여겨진다.

[0015]

상기 티에노아센 구조를 갖는 장쇄 폴리머 탄소-황 구조체를 이용하여 황을 고정함으로써 황의 용출로 인한 충방전 용량의 감소를 방지하는 기술은, 이전까지 보고된 바 없으며 새로운 시도이다. 또한, 티에노아센은 그 분자 내의 전자 도전성에 기여하는 공역 구조체를 갖고 있기 때문에, 상기 탄소-황 구조체는 정극 활물질을 형성하는 재료로서 적합하게 사용될 수 있다.

[0016]

더 나아가, 탄소-황 구조체의 폴리머는 단순한 직쇄가 아니며 3차원 네트워크를 구성하며, 추가로 이러한 네트워크 중에 원소 황을 봉입 및 고정하는 기능을 가진다. 이에 따라, 상기 탄소-황 구조체 자체가 그 분자 내에 대량의 황을 혼입하여 구성된다는 사실 외에도, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량은 크게 확대될 수 있으며, 상기 분자의 황과 네트워크에 봉입된 원소 황의 용출을 이전보다 더 확실하게 방지하여 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 대폭 향상시킬 수 있다.

[0017]

본 발명은,

[0018]

미가황 디엔계 고무에,

[0019]

황, 및

[0020]

(1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부의 가황 촉진제, 및

[0021]

(2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부의 도전성 분체

[0022]

중 하나 이상을 배합하고,

[0023]

배합된 혼합물을 열처리함으로써 얻어지는 황계 정극 활물질이다.

[0024]

디엔계 고무는, 널리 사용되며 용이하게 입수 가능하고 저렴하다는 사실 외에도, 황과의 반응성이 높고 황을 혼입하기 위한 이중 결합의 함유량이 높다. 이에 따라, 통상적인 가황에서 사용되는 것보다 높은 온도에서 미가황 디엔 고무와 황을 열처리함으로써, 상기 설명한 장쇄 폴리머 티에노아센 구조를 갖는 탄소-황 구조체가 생성되며, 그 분자에는 대량의 황이 혼입될 수 있다. 동시에, 생성된 탄소-황 구조체는 상기 설명된 바와 같은 3차원 네트워크를 구성하며, 원소 황을 봉입 및 고정할 수 있다.

[0025]

가황 촉진제는 상기 반응을 촉진하며, 디엔계 고무가 추가적인 대량의 황을 혼입하도록 하고, 추가로, 가황 촉진제는 방전시 폴리머의 절단을 방지함으로써 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 향상시키도록 기능한다고 여겨진다. 다른 한편으로, 도전성 분체는 황계 정극 활물질 내의 도전성을 향상시킴으로써 리튬 이온과의 반응성을 증가시켜, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 향상시키도록 기능한다고 여겨진다.

[0026]

상기의 효과를 얻기 위하여, (1)의 경우, 가황 촉진제의 배합 비율은 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부가 될 필요가 있음에 유의한다. 가황 촉진제의 배합 비율이 상기 범위 미만인 경우, 가황 촉진제를 배합하는 것에 의한 상기 매커니즘에 따른 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성의 향상 효과를 얻을 수 없다.

[0027]

다른 한편으로, 가황 촉진제의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 역으로 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없다. 이것은, 디엔계 고무와 황의 반응에 의해 형성된 탄소-황 구조체의 폴리머 구조를 과량의 가황 촉진제에 의해 흐트러뜨림으로써, 쉽게 용해되거나 용출되는 저분자량의 성분이 생성되기 쉽기 때문인 것으로 여겨진다. 다른 한편으로, 상기 범위 내의 가황 촉진제의 배합 비율은 가황 촉진제를 배합함으로써 얻어지는 상기 효과를 성공적으로 유도할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 대폭 향상시킬 수 있다.

[0028] (2)의 경우, 도전성 분체의 배합 비율은 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부일 필요가 있다. 배합 비율이 상기 범위 미만인 경우, 도전성 분체의 배합에 의해 상기 매커니즘에 따른 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없다.

[0029] 다른 한편으로, 도전성 분체의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 황을 함유하는 구조의 양이 상대적으로 적어지고 따라서 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 작아진다. 다른 한편으로, 상기 범위 내의 도전성 분체의 배합 비율은 충분히 큰 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 유지하면서 도전성 분체를 배합함으로써 얻어지는 상기 효과를 성공적으로 유도할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시킬 수 있다.

[0030] 본 발명은 상기 본 발명의 황계 정극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차 전지이다. 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 상기 황계 정극 활물질의 기능으로 인해 충방전 용량 및 사이를 특성이 우수하다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따라, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 대폭 향상시킬 수 있는 신규한 황계 정극 활물질, 및 상기 황계 정극 활물질을 사용하는 리튬 이온 이차 전지를 제공하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예에서 황계 정극 활물질의 제조에 사용되는 반응 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2는 실시예 1의 황계 정극 활물질의 라만 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 22의 황계 정극 활물질의 라만 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1의 황계 정극 활물질의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

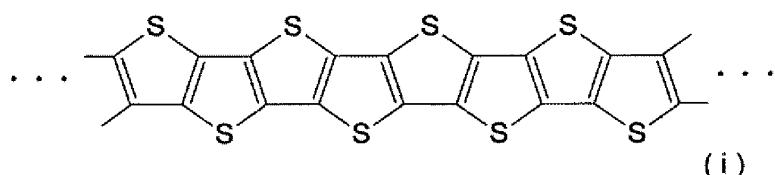
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] <<황계 정극 활물질>>

[0034] <탄소-황 구조체>

[0035] 본 발명의 황계 정극 활물질은 라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 탄소-황 구조체(예를 들어 도 2 참조)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 도 2의 스펙트럼은 6원 고리의 그래파이트 구조에서 볼 수 있는 1350 cm^{-1} 부근의 D 밴드 및 1590 cm^{-1} 부근의 G 밴드로 지칭되는 스펙트럼파는 상이하며, 문헌[Chem. Phys. Chem 2009, 10, 3069-3076]에 기재된 바와 같은 티에노아센의 스펙트럼파는 유사하다. 따라서 상기 라만 스펙트럼을 나타내는 탄소-황 구조체는 하기 화학식 (i)에 나타내어진 바와 같이 티오펜 고리가 축합 및 연결된 장쇄 폴리머 티에노아센 구조체를 가질 것으로 추측된다:



[0037]

[0038] <황계 정극 활물질>

[0039] 본 발명의 황계 정극 활물질은 바람직하게는 상기 기재된 것과 같은 상기 탄소-황 구조체의 네트워크를 이용하여 원소 황을 봉입함으로써 구성된다. 또한 본 발명의 황계 정극 활물질이 도전성 분체를 포함하는 것이 바람직하다.

[0040] 이러한 구성으로부터, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 추가로 증가될 수 있다. 본 발명의 황계 정극 활물질은,

[0041] 미가황 디엔계 고무에,

[0042] 황, 및

[0043] (1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부의 가황 촉진제, 및

[0044] (2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부의 도전성 분체

[0045] 중 하나 이상을 배합하고,

[0046] 배합된 혼합물을 열처리함으로써 얻어질 수 있다.

[0047] <디엔계 고무>

[0048] 널리 사용되고, 용이하게 입수 가능하며 저렴하다는 사실 외에도, 디엔계 고무는 황과의 반응성이 높고 황을 혼입하기 위한 이중 결합의 함유량이 높다. 이에 따라, 통상적인 가황에서 사용되는 것보다 높은 온도에서 미가황 디엔 고무와 황을 열처리함으로써, 상기 화학식 (i)로 나타내어지는 바와 같은 장쇄 폴리머 티에노아센 구조를 갖는 탄소-황 구조체가 생성되며, 분자에는 대량의 황이 혼입될 수 있다. 동시에, 생성된 탄소-황 구조체는 상기 설명된 바와 같은 3차원 네트워크를 구성하며, 원소 황을 봉입 및 고정할 수 있다.

[0049] 이러한 디엔계 고무의 예로는 천연 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔계 고무 등이 포함되며 이들 중 하나 이상이 적합하게 사용될 수 있다. 이들 중에서, 천연 고무와 고 시스(high-cis) 폴리부타디엔계 고무가 특히 바람직하다. 상기 두 고무모두가 분자쇄가 구부러진 불규칙한 구조를 가지기 쉽기 때문에, 인접한 분자쇄 사이의 분자간 힘을 비교적 작게 함으로써 결정화가 거의 발생하기 어려울 수 있고, 이로써 탄소-황 구조체 및 나아가 황계 정극 활물질의 유연성 및 가공성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 고 시스 폴리부타디엔계 고무와 같은 부타디엔계 고무를 사용하여 탄소-황 구조체의 구조를 추가로 균질화하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 부타디엔계 고무를 사용하여 형성된 탄소-황 구조체는 천연 고무로부터 유래된 것과는 상이하며, $1,940 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 라만 시프트 피크가 존재하고 $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,550 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 라만 시프트 피크는 극히 작다는 점에서 천연 고무로부터 유래된 것과 구별될 수 있다.

[0051] 즉, 천연 고무로부터 유래된 탄소-황 구조체는 기본적으로 티에노아센 구조로 구성되지만 부분적으로 그레파이트 구조를 포함하며, 이에 따라, 구조의 일부가 불규칙한 반면, 부타디엔계 고무로부터 유래된 탄소-황 구조체는 이러한 그레파이트 구조를 포함하지 않고, 이에 따라, 구조가 균질하고 상기 효과가 특히 우수하다.

[0052] <황>

[0053] 분말 황, 침강 황, 불용성 황, 콜로이드 황 등과 같은 여러가지 형태의 황을 사용할 수 있다. 디엔계 고무로의 균일한 분산의 관점에서, 미립자인 콜로이드 황을 적합하게 사용할 수 있음에 유의한다.

[0054] 황의 배합 비율은 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 250 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 500 질량부 이상, 특히 바람직하게는 800 질량부 이상이며, 다른 한편으로, 바람직하게는 2,000 질량부 이하, 특히 바람직하게는 1,500 질량부 이하이다. 황의 배합 비율이 이 범위 미만인 경우, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량 또는 사이클 특성이 충분히 향상되지 않을 수 있다.

[0055] 다른 한편으로, 황의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 추가의 효과가 얻어질 수 없으며, 게다가, 과량의 황이 낭비되며 황계 정극 활물질의 비용을 증가시킬 수 있다.

[0056] <가황 촉진제>

[0057] 상기 설명한 매커니즘에 의해 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 향상시키도록 기능하는 다양한 가황 촉진제 중 어느 것이나 가황 촉진제로서 사용할 수 있다.

[0058] 이러한 가황 촉진제의 예로는 티오우레아 가황 촉진제, 구아닌 가황 촉진제, 티아졸 가황 촉진제, 셀펜아미드 가황 촉진제, 티우람 가황 촉진제, 디티오카르바메이트 가황 촉진제, 크산테이트 가황 촉진제 등 중 하나 이상이 포함된다. 티우람 화합물의 예로는 테트라메틸티우람 디설파이드(TT), 테트라에틸티우람 디설파이드(TET), 테트라부틸티우람 디설파이드(TBT), 테트라키스(2-에틸헥실)티우람-디설파이드(TOT-N), 테트라메틸티우람 모노설파이드(TS), 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드(TRA) 등 중 하나 이상이 포함된다.

[0059] 말단 치환기 중 어느 것도 TT, TET, TBT 및 TS와 같은 선형 알킬인 것이 티우람 화합물로서 바람직하다. 디티오카르바메이트 화합물에 관하여, 이의 아연 염이 바람직하다. 디티오카르바메이트의 아연 염의 예로는 아연 디에틸디티오카르바메이트(EZ), 아연 디부틸디티오카르바메이트(BZ), 아연 디메틸디티오카르바메이트(PZ), 아연 N-

에틸-N-페닐디티오카르바메이트(PX) 등 중 하나 이상이 포함된다.

[0060] 이러한 화합물을 가황 촉진제로서 선택하고 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성뿐만 아니라 충방전 용량 또한 향상시키는 효과가 우수한 황계 정극 활물질을 형성하는 것이 가능하다.

[0061] <도전성 분체>

[0062] 상기 설명한 매커니즘에 의해 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키도록 기능하는 다양한 도전성 분체 중 어느 것이나 도전성 분체로서 사용할 수 있다. 그래파이트 구조를 갖는 탄소 재료가 도전성 분체로서 특히 바람직하다.

[0063] 이러한 탄소 재료의 예로는 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 나노튜브(CNT), 탄소 섬유(CF), 그래핀, 폴리렌 등과 같은 축합 방향족 고리 구조를 갖는 탄소 재료 중 하나 이상이 포함된다. 질소 함유 복소환 구조와 같은 복소환 구조를 갖는 도전성 분체가 또한 도전성 분체로서 사용될 수 있다.

[0064] 이들 중에서, 카본 블랙은 저렴하고 분산성이 우수하기 때문에 바람직하다. 또한, 소량의 CNT 또는 그래핀은 카본 블랙과 조합될 수 있다. 이러한 조합에 따라, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성은 비용을 크게 상승시키기 않으면서 추가로 향상될 수 있다. CNT 또는 그래핀의 조합량은 도전성 분체의 총량을 기준으로 바람직하게는 8 질량% 내지 12 질량%이다.

[0065] <가황 촉진제 및 도전성 분체의 배합 비율>

[0066] (1)의 경우, 가황 촉진제의 배합 비율은, 상기 설명된 바와 같이, 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부일 필요가 있다. 가황 촉진제의 배합 비율이 이 범위 미만인 경우, 상기 매커니즘에 따라 가황 촉진제를 배합함으로써 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없다.

[0067] 다른 한편으로, 가황 촉진제의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 역으로 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없다. 이것은, 디엔계 고무와 황의 반응에 의해 형성된 탄소-황 구조체의 폴리머 구조를 과량의 가황 촉진제에 의해 흐트러뜨림으로써, 쉽게 용해되거나 용출되는 저분자량의 성분이 생성되기 쉽기 때문인 것으로 여겨진다. 다른 한편으로, 상기 범위 내의 가황 촉진제의 배합 비율은 가황 촉진제를 배합함으로써 얻어지는 상기 효과를 성공적으로 유도할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 대폭 향상시킬 수 있다.

[0068] 이러한 효과와 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 추가로 향상시킨다는 점에서, 가황 촉진제의 배합 비율은, 상기 범위 내에서, 바람직하게는 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 10 질량부 내지 30 질량부이다. 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성은 도전성 분체가 상기 배합 비율로 가황 촉진제와 조합되는 경우 추가로 향상될 수 있다. 이러한 경우, 도전성 분체의 배합 비율은 바람직하게는 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부이다.

[0069] 도전성 분체의 배합 비율이 상기 범위 미만인 경우, 도전성 분체를 가황 촉진제와 배합함으로써 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않을 수 있다. 다른 한편으로, 도전성 분체의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 황을 함유하는 구조의 양이 상대적으로 적어지고 따라서 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 작아질 수 있다.

[0070] 다른 한편으로, 상기 범위 내의 도전성 분체의 배합 비율은 충분히 큰 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 유지하면서 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 추가로 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 효과를 추가로 향상시키는 면에서, 배합될 도전성 분체의 배합 비율은, 상기 범위 내에서, 바람직하게는 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 10 질량부 내지 40 질량부이다.

[0071] 도전성 분체가 단독으로 사용되는 (2)의 경우, 이의 배합 비율은 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부일 필요가 있다. 도전성 분체의 배합 비율이 상기 범위 미만인 경우, 상기 설명한 매커니즘에 따라 도전성 분체를 배합함으로써 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 얻을 수 없다.

[0072] 다른 한편으로, 도전성 분체의 배합 비율이 상기 범위를 초과하는 경우, 황을 함유하는 구조는 상대적으로 적어지고 따라서 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 작아진다. 다른 한편으로, 상기 범위 내의 도전성 분체의 배합 비율은 충분히 큰 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 유지하면서 도전성 분체를 배합함으로써 얻어지는 상기 효과를 성공적으로 유도할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 추가로 향상시킬 수 있다.

[0073] 또한, 이러한 효과를 추가로 향상시키는 면에서, 도전성 분체의 배합 비율은, 상기 범위 내에서, 상기 디엔계

고무 100 질량부를 기준으로 바람직하게는 5 질량부 이상, 특히 바람직하게는 10 질량부 이상 및 바람직하게는 40 질량부 이하, 특히 바람직하게는 30 질량부 이하이다. (1)과 (2) 양 쪽의 경우에서, 도전성 분체로서 도전성이 우수한 CNT 또는 그레핀을 단독으로 또는 카본 블랙과의 조합으로 사용하는 경우, 도전성 분체의 전체로서의 배합 비율을 카본 블랙을 단독으로 사용하는 경우에 비해 상기 설명한 범위 내에서 가능한 한 작게 할 수 있다.

[0074] <황계 정극 활물질의 제조>

[0075] 통상의 가황에서 사용되는 온도보다 높은 온도에서 상기 성분들 각각을 주어진 비율로 포함하는 고무 조성물을 열처리함으로써, 상기 화학식 (i)로 나타내어진 바와 같은 장체 폴리머 티에노아센 구조를 갖는 탄소-황 구조체를 생성시키고, 생성된 탄소-황 구조체를 이용하여 원소 황을 봉입 및 고정하여 본 발명의 황계 정극 활물질을 제조한다.

[0076] 성분들의 산화 열화 또는 과도한 열 분해가 방지될 수 있고 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량 또는 사이클 특성을 향상시키는 효과가 우수한 황계 정극 활물질이 형성될 수 있기 때문에, 열 처리를 비산화성 분위기 하에 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 고무 조성물은 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기하에 열처리될 수 있다. 열 처리의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 300°C 이상, 특히 바람직하게는 350°C 이상 및 바람직하게는 550°C 이하, 특히 바람직하게는 450°C 이하이다.

[0077] 온도가 상기 범위 미만인 경우, 상기 반응은 불충분하고 충분한 양의 황이 디엔계 고무 내에 혼입될 수 없으며 이는 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 감소시키거나 사이클 특성을 열화시킬 수 있다. 다른 한편으로, 열처리의 온도가 상기 범위를 초과하는 경우, 디엔계 고무 중의 -C-C- 결합은 쉽게 분해되고, 이는 탄소-황 구조체, 나아가 황계 정극 활물질의 수율을 감소시키거나, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량을 감소시킬 수 있다.

[0078] 다른 한편으로, 상기 범위 내의 열 처리의 온도는 충방전 용량이 크고 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지의 황계 정극 활물질을 높을 수율로 제조할 수 있게 한다. 황계 정극 활물질은 또한 2축 압출기와 같은 연속식 장치에서 고무 조성물을 혼련하면서 고무 조성물을 열처리함으로써 제조될 수 있다.

[0079] 제조된 황계 정극 활물질 중에, 탄소-황 구조체의 분자 내에 혼입되지 않거나 네트워크 중에 봉입되지 않은 소위 미반응 황은, 열 처리시 승화한 황이 냉각 및 석출되는 경우와 같이 잔류할 수 있다. 이러한 미반응 황은 사이클 특성을 열화시키기 때문에 제거되어야 한다. 미반응 황을 제거하는 방법의 예로는, 감압 가열 제거, 온풍 제거, 용매 세정 제거 등이 포함된다. 탄소-황 구조체의 네트워크에 봉입된 원소 황은 미반응 황이 제거될 때 제거되지 않음에 유의한다.

[0080] 제조된 황계 정극 활물질은 소정의 입자 크기가 되도록 분쇄되고 정극의 제조에 적합한 입자로 분류된다. 2축 압출기를 사용하는 상기 설명된 열 처리 방법에서, 제조된 황계 정극 활물질은 또한 혼련시의 전단으로 인해 동시에 분쇄될 수 있음에 유의한다.

[0081] <황계 정극 활물질의 특성>

[0082] 상기 열 처리를 통해 제조되는 황계 정극 활물질은 주로 상기 화학식 (i)로 나타내어진 것과 같은 탄소-황 구조체로 구성되며, 탄소-황 구조체의 분자 내에 혼입되거나 네트워크 중에 봉입된 황의 총 함유량이 증가함에 따라, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성은 향상되는 경향이 있다. 이에 따라, 황계 정극 활물질 중 황의 총 함유량은 가능한 한 많은 것이 바람직하다. 원소 분석에 따른 황의 총 함유량은 바람직하게는 50 질량% 이상이다. 수소 함유량이 1.6 질량% 이하, 특히 1.0 질량% 이하인 것이 또한 바람직하다.

[0083] 상기 조건들 중 어느 것이나 티에노아센 구조체의 형성에 중요하며, 상기 조건들이 만족되지 않는 경우, 황계 정극 활물질을 구성하는 탄소-황 구조체의 쇄 길이가 짧아지는 경향이 있다. 이에 따라, 탄소-황 구조체의 분자 내에 혼입된 황의 양이 적어지거나, 원소 황을 봉입하기에 충분한 크기인 네트워크를 형성할 수 없거나, 또는 탄소-황 구조체의 전자 도전성이 열화된다. 그 결과, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량이 감소될 수 있다. 추가로, 전해질로의 황의 용출이 충분히 방지되지 않을 수 있고 사이클 특성이 열화될 수 있다.

[0084] 다른 한편으로, 황 및/또는 수소의 함유량을 상기 범위 내로 하고 충분한 쇄 길이를 갖는 탄소-황 구조체를 형성함으로써, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성은 리튬 이온 이차 전지의 충분히 큰 충방전 용량을 유지하면서 추가로 향상될 수 있다. 더 나아가, 황계 정극 활물질은 하기 특성들을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0085] FT-IR 스펙트럼에서, 917 cm^{-1} 부근, $1,042\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,149\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,214\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,388\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,415\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,439\text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크가 존재한다.

- [0086] 그래파이트 구조를 갖는 탄소 재료를 도전성 분체로서 배합하는 경우, 탄소 재료를 구성하는 탄소가 황 함유량을 상기 범위 미만으로 저하시킬 수 있으나, 여전히 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 이끌어낼 수 있다는 점에 유의한다. 그러나, 이 경우, 황 함유량은 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성을 향상시키는 효과를 유지하도록 45 질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0087] <<리튬 이온 이차 전지>>
- [0088] 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는 상기 본 발명의 황계 정극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 본 발명의 리튬 이온 이차 전지는, 정극 활물질로서 본 발명의 황계 정극 활물질을 포함하는 것으로 인해 충방전 용량이 크고 사이를 특성이 우수하다.
- [0089] <정극>
- [0090] 정극은, 상기 황계 정극 활물질을 정극 활물질로서 사용한다는 점 외에는 종래의 것과 동일한 방식으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 입자성 황계 정극 활물질을 도전 보조제, 결합제 및 용매와 혼합하여 페이스트 형 정극 활물질을 제조하고 상기 정극 활물질을 집전체 상에 도포 및 건조하여 정극을 형성시킨다.
- [0091] 이와 달리, 본 발명의 황계 정극 활물질을 유발 등을 이용하여 도전 보조제, 결합제 및 소량의 용매와 함께 혼련시키고, 혼련된 혼합물을 필름형으로 형성시킨 후 압착기 등을 이용하여 집전체에 대하여 압착시켜 정극을 형성하는 것이 또한 가능하다.
- [0092] (도전 보조제)
- [0093] 도전 보조제의 예로는, 기상 성장 탄소 섬유(Vapor Grown Carbon Fibers, VGCF), 탄소 분말, 카본 블랙(CB), 아세틸렌 블랙(AB), 케젠플랙(KETJENBLACK, KB), 그래파이트, 알루미늄 및 티타늄 등과 같은 정극 전위에서 안정한 금속의 미분 중 하나 이상이 포함된다.
- [0094] (결합제)
- [0095] 결합제의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌-부타디엔계 고무(SBR), 폴리아미드(PI), 폴리아미드-아미드(PAI), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 메타크릴 수지(PMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 변성 폴리페닐렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등 중 하나 이상이 포함된다.
- [0096] (용매)
- [0097] 용매의 예로는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름알데히드, 알코올, 물 등 중 하나 이상이 포함된다.
- [0098] (배합 비율)
- [0099] 상기 성분들 중 각각의 배합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 황계 정극 활물질 100 질량부를 기준으로 도전 보조제 20 질량부 내지 100 질량부, 결합제 10 질량부 내지 20 질량부, 및 적당량의 용매를 배합하는 것이 바람직하다.
- [0100] (집전체)
- [0101] 집전체에 대하여, 리튬 이온 이차 전지용 정극으로 통상적으로 사용되는 것들을 사용할 수 있다. 집전체의 예로는 알루미늄 호일, 알루미늄 메쉬, 편침 알루미늄 시트, 알루미늄 익스팬드 시트(expanded sheet), 스테인리스 강 호일, 스테인리스강 메쉬, 편침 스테인리스강 시트, 스테인리스강 익스팬드 시트, 발포 니켈, 니켈 부직물, 구리 호일, 구리 메쉬, 편침 구리 시트, 구리 익스팬드 시트, 티타늄 호일, 티타늄 메쉬, 탄소 부직물, 탄소 직물 등이 포함된다.
- [0102] 이를 중에서, 흑연화도가 높은 탄소로 구성된 탄소 부직물 집전체 및/또는 탄소 직물 집전체는, 수소를 포함하지 않고 황에 대한 반응성이 낮기 때문에, 황계 정극 활물질용 집전체로서 적합하다. 흑연화도가 높은 탄소 섬유의 원료 물질에 대하여는, 탄소 섬유용 재료가 되는 다양한 종류의 피치(pitch)(즉, 석유, 석탄, 콜타르 등의 부산물), 또는 폴리아크릴로니트릴 섬유(PAN) 등을 이용하는 것이 가능하다.
- [0103] <부극>
- [0104] 정극과 함께 리튬 이온 이차 전지의 부극을 구성하는 부극 재료의 예로는, 공지된 부극 재료, 예컨대 금속 리튬, 그래파이트와 같은 탄소계 재료, 규소 박막과 같은 규소계 재료, 구리-주석 또는 코발트-주석 등과 같은

합금계 재료가 포함된다. 특히, 리튬을 포함하지 않는 재료, 예컨대 탄소계 재료, 규소계 재료, 합금계 재료 등을 부극 재료로서 사용하는 경우, 뎐드라이트의 발생으로 인한 정극과 부극 사이의 단락이 발생하기 어려워지며 리튬 이온 이차 전지의 수명이 연장될 수 있다.

[0105] 고용량 부극 재료인 규소계 재료가 바람직하다. 이들 중에서, 전극의 두께를 더 얇게 할 수 있고 부피당 용량 면에서 유리한 규소 박막이 특히 바람직하다. 그러나, 리튬을 포함하지 않는 부극 재료가 본 발명의 정극과의 조합으로 이용되는 경우, 정극과 부극 둘 다 리튬을 포함하지 않으며, 따라서, 부극과 정극 중 어느 한 쪽, 또는 그 둘 모두 내에 리튬이 삽입되는 예비 도핑 처리가 필요해진다.

[0106] 예비 도핑하는 방법으로서, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 부극을 리튬으로 도핑하는 경우, 하기 방법들을 사용할 수 있다: 대극으로서 금속 리튬을 이용하여 반전지를 조립한 후 전기화학적으로 리튬을 도핑하는 전해 도핑법; 및 금속 리튬 호일을 전극 상에 적용한 후 전극을 적용된 금속 리튬 호일과 함께 그대로 전해액 내에 방치하여 전극 상으로의 리튬의 확산에 의해 도핑을 수행하는 적용 예비 도핑법(application pre-doping method).

[0107] 더 나아가, 정극을 리튬으로 예비 도핑하는 경우에서도, 상기 언급된 전해 도핑법을 이용하는 것이 가능하다.

[0108] <전해질>

[0109] 리튬 이차 전지의 정극과 부극 양쪽에 사용되는 전해질에 대하여, 전해질로서 기능하는 알칼리금속 염이 유기 용매에 용해된 것을 사용하는 것이 가능하다.

[0110] 유기 용매의 예로는 비수 용매, 예컨대 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 에테르, γ -부티로락톤, 아세토니트릴 등으로부터 선택된 하나 이상의 것이 포함된다. 전해질의 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiI , LiClO_4 등이 포함된다.

[0111] 전해질의 농도는 약 0.5 mol/L 내지 1.7 mol/L일 수 있다. 전해질이 액체 형태에 한정되지 않는다는 점에 유의 한다. 예를 들어, 리튬 이차 전지가 리튬 폴리머 이차 전지인 경우, 전해질은 고형(예를 들어, 폴리머 겔 형태)이다. 상기 기재된 부극, 정극 및 전해질 외에, 리튬 이차 전지는 또한 추가로 다른 부재, 예컨대 세퍼레이터를 구비할 수 있다.

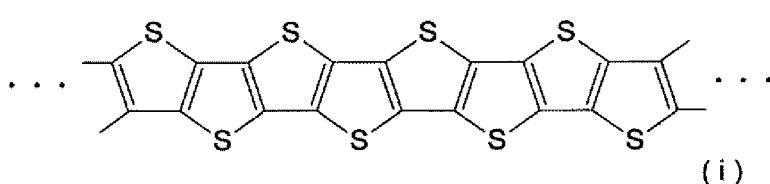
[0112] 세퍼레이터는 정극과 부극 사이에 개재되며, 이로써 정극과 부극 사이의 이온의 이동을 허용할뿐만 아니라 또한 정극과 부극이 서로 내부 단락되는 것을 방지하도록 기능한다. 리튬 이차 전지가 밀폐형인 경우, 세퍼레이터에 전해액을 유지하는 기능이 요구된다. 세퍼레이터로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 아라미드, 폴리이미드, 셀룰로오스, 유리 등과 같은 재료로부터 제조된 박형 및 미세다공성 또는 부직형 막을 이용하는 것이 바람직하다.

[0113] 리튬 이차 전지의 배열 형태는 특별히 한정되지 않으며, 원통형, 적층형, 코인형, 버튼형 등과 같은 다양한 배열 형태로 형성될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태는 하기와 같다.

[0114] [1] 라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250 \text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,450 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 탄소-황 구조체를 포함하는 정극 활물질.

[0115] [2] 상기 [1]에 있어서, 상기 탄소-황 구조체는 또한 라만 스펙트럼에서 $1,940 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 라만 시프트 피크를 갖는 것인 정극 활물질.

[0116] [3] 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 탄소-황 구조체는 하기 화학식 (i)로 나타내어지는 화합물인 정극 활물질.



[0117] [4] 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 원소 황이 탄소-황 구조체에 봉입되어 있는 것인 정극 활물질.

- [0119] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 도전성 분체를 포함하는 것인 정극 활물질.
- [0120] [6] 상기 [5]에 있어서, 도전성 분체는 그래파이트 구조를 갖는 탄소 재료인 정극 활물질.
- [0121] [7] 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 상기 황의 총 함유량은 50 질량% 이상인 정극 활물질.
- [0122] [8] 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 수소의 함유량은 1.6 질량% 이하, 바람직하게는 1.0 질량% 이하인 정극 활물질.
- [0123] [9] 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, FT-IR 스펙트럼에서 917 cm^{-1} 부근, $1,042\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,149\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,214\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,388\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,415\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,439\text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크가 존재하는 것인 황계 정극 활물질.
- [0124] [10] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 있어서,
- [0125] 미가황 디엔계 고무에,
- [0126] 황, 및
- [0127] (1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부, 바람직하게는 10 질량부 내지 30 질량부의 가황 촉진제, 및
- [0128] (2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부, 바람직하게는 10 질량부 내지 40 질량부의 도전성 분체
- [0129] 중 하나 이상을 배합하고,
- [0130] 혼합물을 열처리함으로써 얻어지는 것인 황계 정극 활물질.
- [0131] [11] 미가황 디엔계 고무에,
- [0132] 황, 및
- [0133] (1) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부 내지 60 질량부, 바람직하게는 10 질량부 내지 30 질량부의 가황 촉진제, 및
- [0134] (2) 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부, 바람직하게는 10 질량부 내지 40 질량부의 도전성 분체
- [0135] 중 하나 이상을 배합하고,
- [0136] 혼합물을 열처리함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 황계 정극 활물질.
- [0137] [12] 상기 [11]에 있어서, 가황 촉진제는 디티오카르바메이트 화합물인 황계 정극 활물질.
- [0138] [13] 상기 [11] 또는 [12]에 있어서, 황의 배합 비율은 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 250 질량부 내지 2,000 질량부, 바람직하게는 500 질량부 내지 2,000 질량부, 보다 바람직하게는 800 질량부 내지 1,500 질량부인 황계 정극 활물질.
- [0139] [14] 상기 [11] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, 비산화성 분위기 하의 열처리에 의해 제조되는 황계 정극 활물질.
- [0140] [15] 상기 [11] 내지 [14] 중 어느 하나의 황계 정극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차 전지.
- [0141] 실시예
- [0142] <<실시예 1>>
- [0143] <황계 정극 활물질의 제조>
- [0144] (고무 조성물의 조제)
- [0145] 고 시스 부타디엔계 고무[UBEPOL(등록상표) BR150L, Ube Industries, Ltd.사제, Cis 1,4 결합 함유량: 98 질량%, 디엔계 고무 I]를 디엔계 고무로서 사용하고, TSURUMI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.사제 콜로이드 황을 황으로서 사용하며, 아연 디에틸디티오카르바메이트[Nocceler(등록상표) EZ, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL

CO., LTD.사제]를 가황 촉진제로서 사용하였다.

[0146] 상기 고 시스 부타디엔계 고무 100 질량부에 콜로이드 황 1,000 질량부 및 가황 촉진제 25 질량부를 배합하고, 배합된 혼합물을 혼련 시험 장치[MIX-LABO, Moriyama Company, Ltd.사제]를 사용하여 혼련하여 고무 조성물을 조제하였다.

[0147] (반응 장치)

[0148] 도 1에 도시된 바와 같은 반응 장치(1)를 고무 조성물의 열 처리에 사용하였다. 반응 장치(1)는, 내경이 50 mm이고 높이가 300 mm이며 석영 유리로 만들어진, 고무 조성물(2)을 수용하고 열 처리하는 원통형(bottomed cylindrical shape)인 반응 용기(3); 상기 반응 용기(3)의 상부 개구를 폐쇄하기 위한 실리콘 마개(4); 마개(4)를 관통하는 알루미나 관(5) 및 두 유리 관(6, 7); 및 바닥 측으로부터 반응 용기(3)를 가열하기 위한 전기로(8)를 포함한다.

[0149] 알루미나 관(5)은 마개(4)로부터 그 아랫부분이 반응 용기(3)의 바닥에 수용된 고무 조성물(2)에 도달하도록 하는 길이로 형성되고, 열전대(9)가 알루미나 관(5)의 내부를 통해 삽입된다. 알루미나 관(5)은 열전대(9)용 보호관으로서 이용된다. 열전대(9)의 선단은 알루미나 관(5)의 폐쇄된 선단에 의해 보호되면서 고무 조성물(2) 내로 삽입되며, 고무 조성물(2)의 온도를 측정하는 기능을 한다. 열전대(9)의 출력은 도면의 실선 화살표로 도시한 바와 같이 전기로(8)의 온도 컨트롤러(10)로 입력되며, 온도 컨트롤러(10)는 열전대(9)로부터의 입력에 기초하여 전기로(8)의 가열 온도를 컨트롤하도록 기능한다.

[0150] 유리 관(6, 7)은 그 하단이 마개(4)로부터 아래쪽으로 3 mm 돌출하도록 형성되어 있다. 또한, 반응 용기(3)의 상부는 전기로(8)로부터 돌출하여 분위기에 노출되어 있다. 이에 따라, 반응 용기(3)의 가열로 인해 고무 조성물로부터 생성되는 황 증기는, 도면의 일점쇄선의 화살표로 도시한 바와 같이 반응 용기(3)의 상부로 상승하고, 냉각되어 적하하면서 액적으로 변형되어 도면의 파선 화살표로 도시한 바와 같이 환류된다. 이에 따라, 반응계 중의 황은 유리 관(7)을 통해 외부로 새어나가지 않는다.

[0151] 유리 관(6)은 도시하지 않은 가스 공급계로부터 Ar 가스가 계속 공급된다. 유리 관(7)은 수산화나트륨 수용액(11)을 수용하는 트랩 조(12)에 연결된다. 반응 용기(3)로부터 유리 관(7)을 통해 외부로 나가는 배기는 트랩 조(12) 중의 수산화나트륨 수용액(11)을 통과한 후 외부로 방출된다. 이에 따라, 가황 반응으로부터 생성된 황화수소 가스가 배기에 포함되는 경우에도, 황화수소 가스는 수산화나트륨 수용액과 중화됨으로써 배기로부터 제거된다.

[0152] (열 처리)

[0153] 열 처리 공정에서, 반응 용기(3)의 바닥에 고무 조성물(2)을 수용한 상태로 상기 용기에 가스 공급계로부터 80 ml/min의 유량으로 Ar 가스의 연속 공급을 시작하고 30분 후에, 전기로(8)를 사용한 가열을 시작하였다. 승온 속도는 5°C/min였다. 고무 조성물의 온도가 200°C가 되면 가스의 생성이 시작되었기 때문에, 배기의 유량이 가능한 한 일정하도록 Ar 가스의 유량을 조정하면서 가열을 계속하였다.

[0154] 고무 조성물(2)의 온도가 450°C에 도달하면, 450°C의 온도를 유지하면서 2시간 동안 열 처리를 수행하였다. 이후, Ar 가스의 유량을 조절하면서 고무 조성물(2)을 Ar 가스 분위기 하에 25°C로 자연 냉각시키고, 반응 생성물(고무 조성물로부터 유래)을 반응 용기(3)로부터 꺼냈다.

[0155] (미반응 황의 제거)

[0156] 반응 생성물을 유발에서 분쇄하고 분쇄 생성물 2 g을 유리 관 오븐에 넣어 진공 흡인을 수행하면서 200°C에서 3시간 동안 가열하여 미반응 황이 제거된 황계 정극 활물질을 제조하였다. 승온 속도는 10°C/min였다.

[0157] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0158] (정극)

[0159] 상기와 같이 제조된 황계 정극 활물질 3 mg에, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙 2.7 mg, 결합제로서 폴리테트라플루오로에틸렌 0.3 g, 및 적당량의 헥산을 첨가하고, 혼합물이 필름 형태가 될 때까지 혼합물을 마노 유발에서 혼련하였다. 이후 유발 내의 필름형의 혼련된 생성물 전량을, 집전체로서 직경 14 mm의 원형으로 편평된 메쉬 조도(mesh roughness) #100의 알루미늄 메쉬 상에 놓고, 탁상 프레스기로 압착한 후, 막을 100°C에서 3시간 동안 건조하여 정극을 형성하였다.

- [0160] (부극)
- [0161] 두께 0.5 mm의 금속 리튬 호일[Honjo Metal Co., Ltd.사제]을 직경 14 mm의 원형으로 편평하고 부극으로서 제조하였다.
- [0162] (전해질)
- [0163] 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 혼합 용매에 LiPF_6 가 용해된 비수 전해질을 전해질로서 사용하였다. 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 부피비는 1:1였다. LiPF_6 의 농도는 1.0 mol/L였다.
- [0164] (리튬 이온 이차 전지)
- [0165] 상기의 정극, 부극 및 전해질을 사용하여, 코인형 리튬 이온 이차 전지를 드라이 럼에서 제조하였다. 구체적으로, 두께 25 μm 의 폴리프로필렌 미세다공성 막 및 두께 500 μm 의 유리 부직 필터로 이루어진 세파레이터 [Celgard(등록상표) 2400, Celgard사제]를 정극과 부극 사이에 끼워 전극체 전지를 형성하였다.
- [0166] 이후, 형성된 전극체 전지를, 스테인리스강 용기로 이루어진 전지 케이스(예: CR2032형 코인 전지용 부재, HOSEN Co., Ltd.사 제품)에 수용하고, 여기에 전해액을 첨가하였다. 그 후, 전지 케이스를 크립핑 장치 (crimping machine)로 밀폐하여, 코인형 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0167] <<실시예 2>>
- [0168] 고무 조성물의 제조에서, 아연 이소프로필크산레이트[Nocceler ZIX-O, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.사제] 25 질량부를 가황 촉진제로서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0169] <<실시예 3>>
- [0170] 고무 조성물의 제조에서, N,N'-디에틸티오우레아[Nocceler EUR, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.사제] 25 질량부를 가황 촉진제로서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0171] <<실시예 4>>
- [0172] 고무 조성물의 제조에서, 테트라메틸티우람 모노설파이드[Nocceler TS, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.사제] 25 질량부를 가황 촉진제로서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0173] <<실시예 5>>
- [0174] 고무 조성물의 제조에서, 디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드[Nocceler TRA, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.사제] 25 질량부를 가황 촉진제로서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0175] <<실시예 6>>
- [0176] 고무 조성물의 제조에서, 아연 N-에틸-N-페닐디티오카르바메이트[Nocceler PX, OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.사제] 25 질량부를 가황 촉진제로서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0177] <<비교예 1>>
- [0178] 고무 조성물의 제조에서, 가황 촉진제를 배합하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.
- [0179] <<충방전 용량 및 용량 유지율의 측정>>
- [0180] 실시예 및 비교예에서 제작된 각각의 코인형 리튬 이온 이차 전지에 대하여, 30°C의 시험 온도 조건 하에 정극 활물질 1 g당 33.3 mA에 상응하는 전류 값에서 충방전을 수행하였다.
- [0181] 방전 종지 전압은 1.0 V이고 충전 종지 전압은 3.0 V였다. 충방전을 25회 반복하였고, 각각의 방전 용량(mAh/g)을 측정하고 2회째 방전시의 방전 용량(mAh/g)을 초기 용량으로 간주하였다. 초기 용량이 클수록 리튬 이온

이차 전지의 충방전 용량이 컸으며 이는 바람직한 것으로 평가하였다. 더 나아가, 10회째 방전의 충방전 용량 DC_{10} (mAh/g) 및 20회째 방전의 충방전 용량 DC_{20} (mAh/g)으로부터 하기 식 (a)에 의해 용량 유지율(%)을 계산하였다:

$$\text{용량유지율}(\%) = \frac{DC_{20}(\text{mAh/g})}{DC_{10}(\text{mAh/g})} \times 100 \quad (\text{a})$$

[0182]

[0183] 상기 설명한 바와 같이, 용량 유지율이 높을수록, 리튬 이온 이차 전지의 사이를 특성이 더욱 우수하다고 말할 수 있다. 용량 유지율이 75% 이상인 실시예 및 비교예는 양호한 것으로 평가하고 용량 유지율이 75% 미만인 실시예 및 비교예는 불량인 것으로 평가하였다.

[0184]

<<원소 분석>>

[0185]

실시예 및 비교예에서 제조한 황계 정극 활물질의 원소 분석을 수행하였다.

[0186]

탄소, 수소 및 질소에 대하여, Elementar Analysensysteme GmbH사제 전자동 원소 분석 장치 vario MICRO cube를 사용하여 측정한 질량으로부터 황계 정극 활물질의 총량을 기준으로 한 질량비(%)를 계산하였다. 황에 대하여는, Dionex Corporation사제 이온 크로마토그래프 장치 DX-320에 동사제 컬럼(IonPac AS12A)을 사용하여 측정한 질량으로부터 황계 정극 활물질의 총량을 기준으로 한 질량비(%)를 황의 총 함유량으로서 계산하였다.

[0187]

상기의 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
질량부				
디엔계 고무 I	100	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제				
EZ	25	-	-	-
ZIX-0	-	25	-	-
EUR	-	-	25	-
TS	-	-	-	25
TRA	-	-	-	-
PX	-	-	-	-
평가				
방전 용량 (mAh/g)				
1회	1,052	809	439	1,086
2회	687	418	172	709
10회	492	342	151	508
20회	411	288	150	425
용량 유지율 (%)	84	84	99	86
원소 분석 (%)				
C	35.43	38.3	41.97	40.78
H	0.23	0.26	0.16	0.11
N	0.04	0.11	0.17	0.08
S	57.29	58.58	57.53	59.13

표 2

	실시예 5	실시예 6	비교예 1
질량부			
디엔계 고무 I	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제			
EZ	-	-	-

[0189]

ZIX-0	-	-	-
EUR	-	-	-
TS	-	-	-
TRA	25	-	-
PX	-	25	-
평가			
방전 용량 (mAh/g)			
1호	533	1,021	626
2호	248	673	320
10호	199	471	242
20호	184	394	180
용량 유지율 (%)	92	84	74
원소 분석 (%)			
C	40.15	37.28	43.3
H	0.05	0.24	0.36
N	0.28	0.1	0.01
S	59.03	58.07	54.3

- [0190] 표 1 및 표 2에 나타난 비교예 1 및 실시예 1 ~ 6의 결과로부터, 디엔계 고무와 황에 가황 촉진제를 추가 배합함으로써, 황의 혼입량이 증가되고, 황의 총 함유량은 50 질량% 이상의 범위 내에서 최대한 많아질 수 있고, 수소 함유량은 1.6 질량% 이하 범위 내에서 최대한 많아질 수 있으며, 이로써 비교예 1에 비해 리튬 이온 이차 전지의 용량 유지율, 즉 사이클 특성이 향상될 수 있는 황계 정극 활물질이 얻어질 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0191] 실시예 1 ~ 6의 결과로부터, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 추가로 향상시키고 또한 충방전 용량을 향상시키기 위해, 가황 촉진제로서 디티오카르바메이트 화합물, 특히 이들의 아연 염 또는 티우람 화합물을 선택적으로 이용하는 것이 바람직하다는 것이 또한 밝혀졌다.
- [0192] <<라만 스펙트럼 분석>>
- [0193] 실시예 1에서 제조한 황계 정극 활물질에 관하여, 여기 파장 $\lambda = 532 \text{ nm}$, 그레이팅: 600 gr/mm, 분해능: 2 cm^{-1} 의 조건 하에 Nanophoton Corporation사제 레이저 라만 현미경 RAMAN-11을 사용하여 라만 스펙트럼 분석을 수행하였다.
- [0194] 결과를 도 2에 나타냈다. 도 2는 수직축에서 상대 강도를 나타내고 수평축에서 라만 시프트(cm^{-1})를 나타낸다. 도 2로부터, 실시예 1에서 제조된 황계 정극 활물질은 라만 스펙트럼에서 500 cm^{-1} 부근, $1,250 \text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,450 \text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,940 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크를 가지며, 이 결과는 대량의 황이 혼입되고 수소가 감소된다는 상기 원소 분석 결과와 잘 일치한다는 것을 확증하였다.
- [0195] 더 나아가, 도 2의 스펙트럼은, 상기 설명된 바와 같이, 6원 고리인 그래파이트 구조에서 $1,350 \text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,590 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 각각 보이는 D 밴드 및 G 밴드로 지칭되는 스펙트럼과 상이하지만, 문헌(Chem. Phys. Chem 2009, 10, 3069-3076)에 기재된 티에노아센의 스펙트럼과 유사하며, 따라서 실시예 1에서 제조된 황계 정극 활물질의 주성분인 탄소-황 구조체는 상기 화학식 (i)로 나타내어지는 티에노아센 구조체를 갖는 것으로 예상되었다.
- [0196] 또한, 비슷한 결과가 도시되지 않은 다른 실시예들에서도 나타나는 것으로 확증되었다. 그러나, 천연 고무를 디엔계 고무로서 사용한 이하에 기재된 실시예 22는, $1,940 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크를 갖지 않고 $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1,550 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크를 갖기 때문에 기본적으로 티에노아센 구조로 구성되지만 일부 그래파이트 구조를 포함하는 것으로 추측된다는 점에 유의해야 한다.
- [0197] <<FT-IR 스펙트럼 분석>>
- [0198] 실시예 1에서 제조된 황계 정극 활물질에 관하여, 분해능: 4 cm^{-1} , 적산 회수: 100, 측정 범위: 400 cm^{-1} 내지 $4,000 \text{ cm}^{-1}$ 의 조건 하에 SHIMADZU CORPORATION사제 푸리에 변환 적외 분광 광도계 IRAffinity-1를 사용하여 FT-

IR 스펙트럼 분석을 수행하였다. 결과를 도 4에 나타내었다.

[0199] 도 4로부터, 실시예 1에서 제조된 황계 정극 활물질은 FT-IR 스펙트럼에서 917 cm^{-1} 부근, $1,042\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,149\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,214\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,388\text{ cm}^{-1}$ 부근, $1,415\text{ cm}^{-1}$ 부근 및 $1,439\text{ cm}^{-1}$ 부근에 피크를 가지며, 이 결과는 대량의 황이 혼입되고 수소가 감소된다는 상기 원소 분석 결과와 잘 일치한다는 것을 확증하였다.

[0200] 또한, 비슷한 결과가 도시되지 않은 다른 실시예들에서도 나타나는 것으로 확증되었다.

[0201] <<실시예 7 ~ 10 및 비교예 2>>

[0202] 가황 촉진제로서의 Nocceler EZ의 양을, 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 1 질량부(실시예 7), 10 질량부(실시예 8), 50 질량부(실시예 9), 60 질량부(실시예 10) 및 100 질량부(비교예 2)로 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0203] 상기 실시예 및 비교예 각각에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 실시예 1 및 비교예 1의 결과와 함께 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.

표 3

	비교예 1	실시예 7	실시예 8	실시예 1
질량부				
디엔계 고무 I	100	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제				
EZ	-	1	10	25
평가				
방전 용량 (mAh/g)				
1회	626	841	997	1,052
2회	320	549	652	687
10회	242	393	461	492
20회	180	329	386	411
용량 유지율 (%)	74	84	84	84
원소 분석 (%)				
C	43.30	42.87	39.60	35.43
H	0.36	0.36	0.33	0.23
N	0.01	0.01	0.04	0.04
S	54.30	53.76	54.91	57.29

표 4

	실시예 9	실시예 10	비교예 2
질량부			
디엔계 고무 I	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제			
EZ	50	60	100
평가			
방전 용량 (mAh/g)			
1회	897	865	832
2회	568	504	462
10회	419	393	387
20회	342	305	287
용량 유지율 (%)	82	78	74
원소 분석 (%)			
C	35.22	34.88	30.62
H	0.31	0.37	0.37
N	0.04	0.05	0.03
S	53.11	51.89	49.52

[0206] 표 3 및 표 4에 나타난 실시예 1 및 7 ~ 10 및 비교예 1 및 2의 결과로부터, 리튬 이온 이차 전지의 용량 유지율, 즉 사이클 특성을 향상시키기 위해 가황 촉진제의 배합 비율은 1 질량부 내지 60 질량부일 필요가 있으며, 추가적인 이러한 효과의 향상과 또한 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량의 향상의 관점에서, 배합 비율은 상기 범위 내에서 10 질량부 이상이 바람직하고 30 질량부 이하인 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다.

[0207] <<실시예 11>>

[0208] 황의 양을 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 250 질량부로 하고 가황 촉진제로서의 Nocceler EZ의 양을 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 6.25 질량부로 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0209] <<실시예 12>>

[0210] 황의 양을 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 500 질량부로 하고 가황 촉진제로서의 Nocceler EZ의 양을 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 12.5 질량부로 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0211] 상기 두 실시예 모두에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 실시예 1의 결과와 함께 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

	실시예 11	실시예 12	실시예 1
질량부			
디엔계 고무 I	100	100	100
황	250	500	1,000
가황 촉진제			
EZ	6.25	12.5	25
평가			
방전 용량 (mAh/g)			
1회	16	623	1,052
2회	7	345	687
10회	5	267	492
20회	5	212	411
용량 유지율 (%)	100	79	84
원소 분석 (%)			
C	52.55	42.08	35.43
H	1.62	0.46	0.23
N	0.03	0.03	0.04
S	43.66	54.09	57.29

[0213] 표 5에 나타난 실시예 1, 11 및 12의 결과로부터, 황의 배합 비율은 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량 또는 사이클 특성을 향상시키기 위해 250 질량부 이상인 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다.

[0214] <<실시예 13 ~ 18>>

[0215] 도전성 분체로서의 카본 블랙[아세틸렌 블랙, Denka black(등록상표), DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA사제, 카본 블랙 i]을, 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부(실시예 13), 10 질량부(실시예 14), 20 질량부(실시예 15), 30 질량부(실시예 16), 40 질량부(실시예 17) 및 60 질량부(실시예 18)의 양으로 배합한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0216] 상기 실시예들 각각에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 실시예 1의 결과와 함께 하기 표 6 및 표 7에 나타내었다.

표 6

	실시예 1	실시예 13	실시예 14	실시예 15
질량부				
디엔계 고무 I	100	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제				
EZ	25	25	25	25
카본 블랙 i	-	2	10	20
평가				
방전 용량 (mAh/g)				
1회	1,052	1,046	985	919
2회	687	686	640	594
10회	492	482	475	457
20회	411	414	407	402
용량 유지율 (%)	84	86	86	88
원소 분석 (%)				
C	35.43	36.28	39.68	43.92
H	0.23	0.23	0.24	0.24
N	0.04	0.04	0.05	0.06
S	57.29	56.78	54.76	52.22

표 7

	실시예 16	실시예 17	실시예 18
질량부			
디엔계 고무 I	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제			
EZ	25	25	25
카본 블랙 i	30	40	60
평가			
방전 용량 (mAh/g)			
1회	773	707	657
2회	437	389	338
10회	312	275	226
20회	287	256	207
용량 유지율 (%)	92	93	92
원소 분석 (%)			
C	48.27	49.96	53.86
H	0.30	0.34	0.36
N	0.05	0.05	0.04
S	47.85	45.67	41.60

[0218]

표 6 및 표 7에 나타난 실시예 1, 13 ~ 18의 결과로부터, 카본 블랙을 가황 촉진제로서 함께 사용함으로써 충방전 용량의 감소를 방지하면서 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 추가로 향상시킬 수 있으며, 이를 위해서는, 카본 블랙의 배합 비율이 바람직하게는 2 질량부 이상, 특히 바람직하게는 20 질량부 이상 및 바람직하게는 60 질량부 이하, 특히 바람직하게는 40 질량부 이하라는 것이 밝혀졌다.

[0220]

<<실시예 19>>

[0221]

실시예 13 ~ 18에서 사용된 카본 블랙과 상이한 카본 블랙[DIABLACK(등록상표) I, Mitsubishi Chemical Corporation사제, 카본 블랙 ii]을 도전성 분체로서 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 20 질량부의 양으로 배합한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0222] <<실시예 20>>

[0223] 실시예 13 ~ 18에서 사용된 카본 블랙과 상이한 카본 블랙[DIABLACK E, Mitsubishi Chemical Corporation사제, 카본 블랙 iii]을 도전성 분체로서 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 20 질량부의 양으로 배합한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0224] <<실시예 21>>

[0225] 상기 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 실시예 13 ~ 18에서 사용된 것과 동일한 카본 블랙 i 18 질량부 및 CNT(NC7000, Nanocyl사제) 2 질량부를 도전성 분체로서 배합한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0226] 상기 실시예들 각각에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 실시예 15의 결과와 함께 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

	실시예 15	실시예 19	실시예 20	실시예 21
질량부				
디엔계 고무 I	100	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000	1,000
가황 촉진제				
EZ	25	25	25	25
카본 블랙 i	20	-	-	18
카본 블랙 ii	-	20	-	-
카본 블랙 iii	-	-	20	-
CNT	-	-	-	2
평가				
방전 용량 (mAh/g)				
1회	919	911	972	903
2회	594	596	641	588
10회	457	449	506	469
20회	402	395	445	430
용량 유지율 (%)	88	88	88	92
원소 분석 (%)				
C	43.92	43.88	44.23	44.00
H	0.24	0.24	0.23	0.26
N	0.06	0.06	0.06	0.05
S	52.22	52.34	51.03	55.22

[0228] 표 8에 나타난 실시예 15 및 19 ~ 21의 결과로부터, 다양한 카본 블랙을 도전성 분체로서 사용할 수 있고, 소량의 CNT를 카본 블랙과 함께 사용하는 경우 비용을 대폭 상승시키는 일 없이 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 추가로 향상시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0229] <<실시예 22>>

[0230] 디엔계 고무로서 천연 고무(TSR20, 디엔계 고무 II) 100 질량부를 배합한 것 외에는 실시예 15와 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0231] 상기 실시예 22에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 실시예 15의 결과와 함께 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

	실시예 15	실시예 22
질량부		
디엔계 고무 I	100	-
디엔계 고무 II	-	100

황	1,000	1,000
가황 촉진제		
EZ	25	25
카본 블랙 i	20	20
평가		
방전 용량 (mAh/g)		
1회	919	965
2회	594	600
10회	457	453
20회	402	390
용량 유지율 (%)	88	86
원소 분석 (%)		
C	43.92	42.88
H	0.24	0.18
N	0.06	0.21
S	52.22	53.01

[0233] 표 9에 나타난 실시예 15 및 22의 결과로부터, 천연 고무와 고 시스 폴리부타디엔계 고무가 디엔계 고무로서 바람직하고, 용량 유지율 관점에서, 고 시스 폴리부타디엔계 고무가 사용된 실시예 15가 천연 고무가 사용된 실시예 22보다 더 바람직하다는 것이 밝혀졌다. 상기 설명된 바와 같이 도 2 및 도 3에 나타난 결과로부터 명백한 것과 같이, 디엔계 고무로서 고 시스 폴리부타디엔계 고무를 사용하는 탄소-황 구조체가 디엔계 고무로서 천연 고무를 사용하는 탄소-황 구조체보다 더 균질하기 때문인 것으로 보인다.

[0234] <<실시예 23 ~ 28>>

[0235] 가황 촉진제로서의 아연 디에틸디티오카르바메이트 대신, 도전성 분체로서 카본 블랙[아세틸렌 블랙, Denka black(등록상표), DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA사제, 카본 블랙 i]을 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부(실시예 23), 10 질량부(실시예 24), 20 질량부(실시예 25), 30 질량부(실시예 26), 40 질량부(실시예 27) 및 60 질량부(실시예 28)의 양으로 배합하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방식으로 고무 조성물, 황계 정극 활물질 및 코인형 리튬 이온 이차 전지를 제작하였다.

[0236] 상기 실시예들 각각에 대하여 상기 시험 각각을 실시하여 그 특성을 평가하였다. 결과를 비교예 1의 결과와 함께 하기 표 10 및 표 11에 나타내었다.

표 10

	비교예 1	실시예 23	실시예 24	실시예 25
질량부				
디엔계 고무 I	100	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000	1,000
카본 블랙 i	-	2	10	20
평가				
방전 용량 (mAh/g)				
1회	626	616	606	585
2회	320	316	312	303
10회	242	245	248	253
20회	180	196	213	245
용량 유지율 (%)	74	80	86	97
원소 분석 (%)				
C	43.30	45.15	46.99	50.68
H	0.36	0.40	0.44	0.51
N	0.01	0.02	0.03	0.04
S	54.30	52.59	50.88	47.45

표 11

	실시예 26	실시예 27	실시예 28
질량부			
디엔계 고무 I	100	100	100
황	1,000	1,000	1,000
카본 블랙 i	30	40	60
평가			
방전 용량 (mAh/g)			
1회	542	503	431
2회	281	262	224
10회	232	217	189
20회	225	210	186
용량 유지율 (%)	97	97	98
원소 분석 (%)			
C	54.21	55.97	57.72
H	0.53	0.54	0.57
N	0.05	0.07	0.06
S	44.02	42.11	40.19

[0238]

표 10 및 표 11에 나타난 비교예 1 및 실시예 23 ~ 28의 결과로부터, 디엔계 고무와 황에 도전성 분체를 추가 배합함으로써 황계 정극 활물질의 도전성이 향상되며, 리튬 이온과의 반응성이 증가하고, 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성이 비교예 1의 특성에 비해 향상된 황계 정극 활물질을 얻을 수 있다는 것이 밝혀졌다. 더 나아가, 실시예 23 ~ 28의 결과로부터, 리튬 이온 이차 전지의 충방전 용량의 감소를 방지하면서, 도전성 분체를 배합하여 얻은 상기 효과를 성공적으로 나타냄으로써 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 향상시키기 위해, 도전성 분체의 배합 비율은 디엔계 고무 100 질량부를 기준으로 2 질량부 내지 60 질량부일 필요가 있으며, 이 범위 내에서, 5 질량부 이상이 바람직하고 30 질량부 이하인 것이 바람직함이 밝혀졌다.

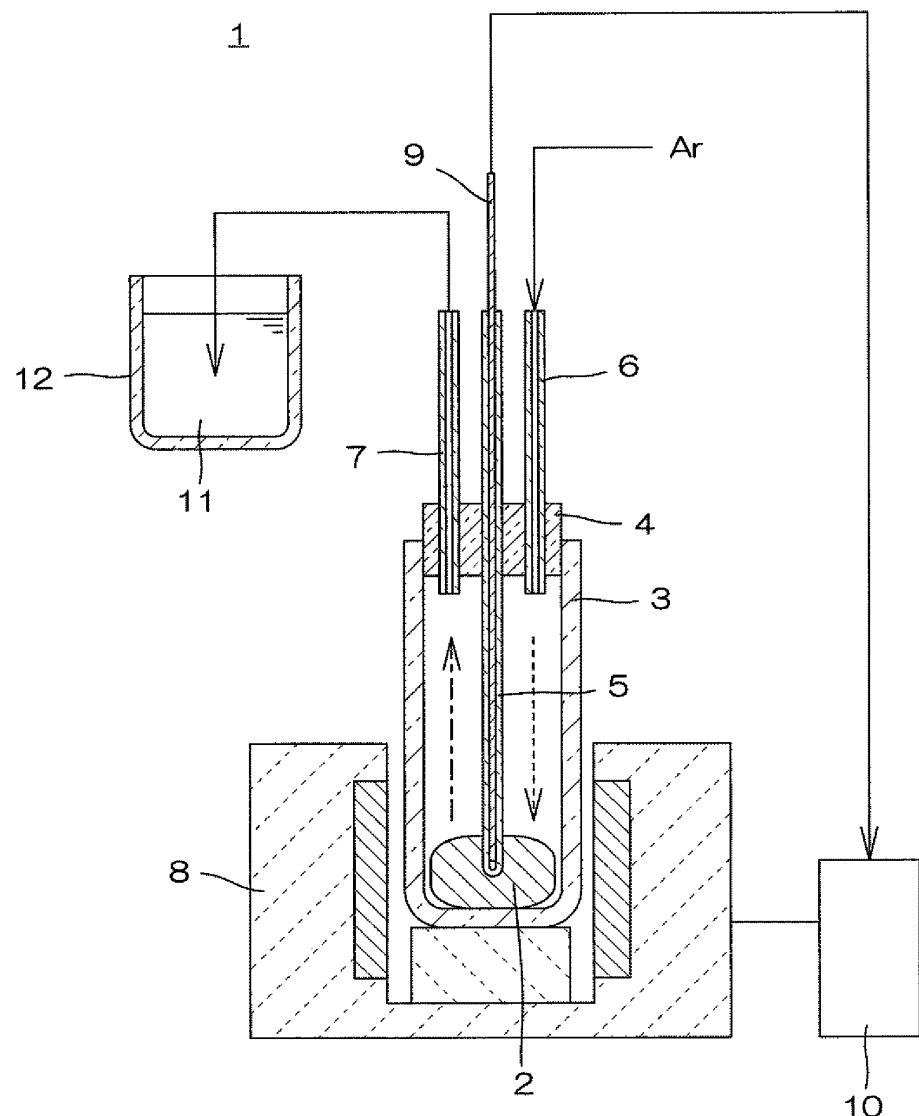
부호의 설명

[0240]

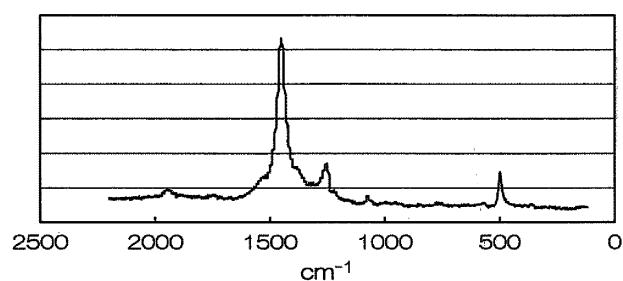
- 1 반응 장치
- 2 고무 조성물
- 3 반응 용기
- 4 덮개
- 5 알루미나 관
- 6, 7 유리 관
- 8 전기로
- 9 열전대
- 10 온도 컨트롤러
- 11 수산화나트륨 수용액
- 12 트랩 조

도면

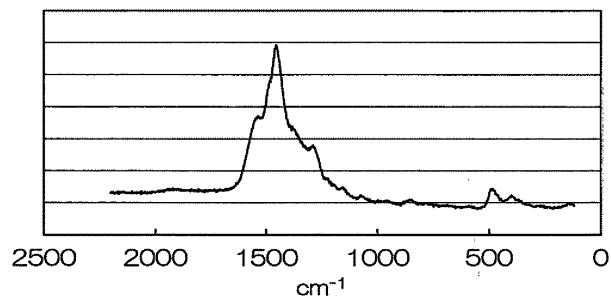
도면1



도면2



도면3



도면4

