



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0046861

(43) 공개일자 2015년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0126347

(22) 출원일자 2013년10월23일

심사청구일자 2013년10월23일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

정용주

대전 유성구 가정로 65, 102동 1505호 (신성동, 대림두레아파트)

정성훈

충북 청원군 오창읍 오창중앙로 13, 110동 1502호 (우림필류1차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

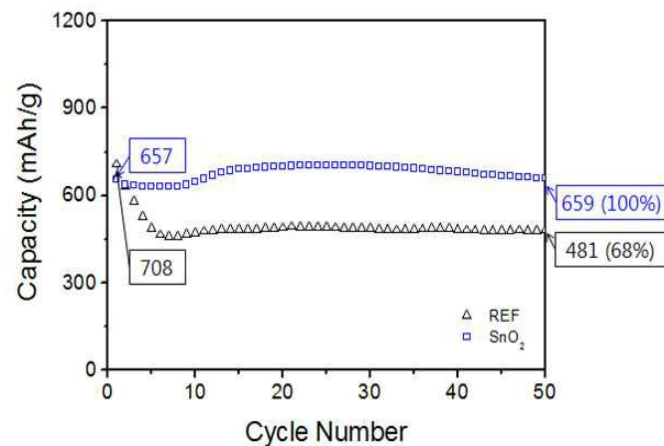
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지용 양극 및 이를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비다공성 첨가제를 포함한다. 상기 리튬-황 전지용 양극은 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

김태정

충북 청주시 흥덕구 장전로 80, 207동 101호 (성화
동, 성화주공2단지아파트)

고정윤

전북 군산시 나운안1길 24, 403동 1705호 (나운동,
현대4차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질, 도전재, 바인더 및 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비다공성 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 비다공성 첨가제가 무기 금속산화물계 첨가제 또는 탄소계 첨가제인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 무기 금속산화물계 첨가제가 SnO_2 또는 Sb_2O_5 인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 탄소계 첨가제가 흑연, 소프트 카본 또는 하드 카본인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 비다공성 첨가제가 리튬-황 전지용 양극의 전체 중량을 기준으로 하여 5 중량% 내지 15 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 7

양극 활물질, 도전재, 바인더 및 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비다공성 첨가제를 혼합하고 건조시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 비다공성 첨가제가 무기 금속산화물계 첨가제 또는 탄소계 첨가제인 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 무기 금속산화물계 첨가제가 SnO_2 또는 Sb_2O_5 인 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 탄소계 첨가제가 흑연, 소프트 카본 또는 하드 카본인 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 비다공성 첨가제가 리튬-황 전지용 양극의 전체 중량을 기준으로 하여 5 중량% 내지 15 중량%인 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 12

제 7항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 비다공성 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 수명 특성이 크게 향상된 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

휴대전자기기 시장의 지속적 확대와 전기자동차 및 에너지저장장치 시장의 폭발적 성장에 대한 기대감으로 핵심 부품인 전기화학소자에 대한 관심이 급속히 높아지고 있다. 전기화학소자 중 가장 많이 적용되고 있는 소자가 이차전지로서, 작동전압, 에너지 및 출력 밀도 측면에서 리튬 이차전지가 시장을 주도하고 있다. 리튬 이차전지는 수계 전해액을 사용하는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH(Nickel-metal hydrate) 등의 기존 이차전지에 비해 성능은 우수하지만, 비수계 전해액 사용에 따른 발화 및 폭발 등의 안전성 문제와 제조 공정이 까다로운 단점이 있다. 또한, 전기자동차와 에너지저장장치 사용을 위해서는 고에너지밀도, 고온신뢰성, 저온특성, 단가 등 해결되어야 할 문제가 다수 존재한다.

[0003]

특히, 고에너지밀도 구현을 위해서는 이론 용량이 큰 전극 활물질의 개발이 필수적으로 요구된다. 그러나, 기존의 리튬이차전지용 양극 활물질인 전이금속산화물의 이론 용량이 약 250mAh/g 이하로, 고에너지밀도 전지를 구현하기가 쉽지 않다. 이를 극복하기 위한 방안으로 황 계열의 화합물을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004]

리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시 (방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시 (충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다.

[0005]

리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속의 이론용량은 3860mAh/g 이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)의 이론용량은 1675mAh/g 으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도 면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황 계열 화합물은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0006]

그러나 리튬-황 전지는 우선 황을 양극 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 이용률이 낮아, 이론 용량과 달리 실제로는 극히 낮은 전지 용량을 나타내며, 수회의 충전 및 방전이 반복되는 경우 급격하게 용량이 감소하면서 수명이 줄어드는 문제점이 존재한다.

[0007]

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 새로운 양극 활물질 또는 바인더 등을 리튬-황 전지용 양극에 도입하는 연구가 진행되고 있다. 이와 관련하여, 한국 공개특허 2002-0048447에는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 피롤리돈 등을 바인더로 사용함과 동시에 디메틸포름아미드 등과 같은 유기 용매를 사용하는 방법이 개시되어 있으며, 미국 특허 5,919,587에는 -S-S-S- 잔기를 포함하는 전기활성 황-함유 물질과 이를 감싸는 전기활성 전이 금속 칼코게나이드로 이루어진 양극 활물질이 기술되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 그 효과 면에서 만족할만한 성과를 얻지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 수명 특성이 우수한 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 마이크로 입자 크기의 비다공성 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 마이크로 입자 크기의 비다공성 첨가제를 포함하는 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 기존의 리튬-황 전지용 양극에 비하여 리튬-황 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0012] 보다 상세하게는, 본 발명은 마이크로 입자 크기의 비다공성 첨가제를 리튬-황 전지용 양극에 도입하여 양극의 구조를 안정화시키고 양극 활물질인 황의 분산성을 향상시킴에 따라, 우수한 수명 특성을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 리튬-황 전지용 양극에 첨가되는 SnO_2 에 대한 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 2에서 리튬-황 전지용 양극에 첨가되는 Sb_2O_5 에 대한 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 3에서 리튬-황 전지용 양극에 첨가되는 MCMB에 대한 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 4에서 리튬-황 전지용 양극에 첨가되는 소프트 카본에 대한 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 5에서 리튬-황 전지용 양극에 첨가되는 하드 카본에 대한 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 비교예에 따라 첨가제가 첨가되지 않은 양극을 절단하여 얻은 단면에 대한 SEM 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 SnO_2 가 첨가된 양극을 절단하여 얻은 단면에 대한 SEM 사진이다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예 1의 리튬-황 전지용 전극의 충방전 횟수에 따른 용량의 변화를 비교한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예 2의 리튬-황 전지용 전극의 충방전 횟수에 따른 용량의 변화를 비교한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예 3의 리튬-황 전지용 전극의 충방전 횟수에 따른 용량의 변화를 비교한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 비교예 및 실시예 4의 리튬-황 전지용 전극의 충방전 횟수에 따른 용량의 변화를 비교한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 비교예 및 실시예 5의 리튬-황 전지용 전극의 충방전 횟수에 따른 용량의 변화를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 구현예로 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 구현예는 본 발명에 대한 예시로 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술하는 특허청구범위의 기재 및 그로부터 해석되는 균등 범주 내에서 다양한 변형 및 응용이 가능하다.

[0015] 통상적인 리튬-황 전지에 있어서, 방전이 시작되면 양극에 존재했던 황이 전해액으로 용해되어 빠져나감에 따라 양극 내에 공간들이 생겨나고 이로 인해 양극에 남아있는 도전재의 구조가 무너져, 시간이 지날수록 전지의 용량 및 수명 특성이 악화된다. 또한, 통상적인 리튬-황 전지의 경우, 도전재 또는 황이 양극 내에 균일하게 분산되지 못하고 서로 뭉쳐서 존재함에 따라 전자가 원활하게 이동할 수 없어, 전지의 용량이 낮아지는 문제가 발생

할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 리튬-황 전지용 양극에 비다공성 첨가제를 첨가한다. 상기 비다공성 첨가제는 양극의 구조를 지지해 주는 역할을 수행하며, 이에 따라 충방전이 반복되어도 양극의 구조가 안정하게 유지될 수 있도록 돕는다. 또한, 본 발명에 따라 첨가된 첨가제는 양극 내에서 황이 고르게 분산 되도록 돕는다.

[0016] 본 발명의 일 구현예는 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 마이크로 입자 크기의 비다공성(non-porous) 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 일 구현예는 이러한 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[0017] 본 발명에 따른 비다공성 첨가제는 무기 금속산화물계 첨가제 또는 탄소계 첨가제일 수 있다. 상기 무기 금속산화물계 첨가제로는 SnO_2 또는 Sb_2O_5 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 상기 탄소계 첨가제로는 흑연, 소프트 카본 또는 하드 카본 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직한 구현예에서, 상기 탄소계 첨가제는 MCMB(mesocarbon microbead)이다.

[0018] 본 발명에 따른 첨가제는 비다공성인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 첨가제의 입자는 마이크로 규모의 크기로서, 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다. 첨가제의 입경이 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우 양극 내에 존재하는 황의 분산성 향상 효과를 기대하기 어려우며, 입경이 너무 작아 양극의 구조를 지지하는 역할을 수행하기 어려울 수 있다. 한편, 첨가제의 입경이 $20\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 극판 내 설퍼 활물질의 균일한 분산이 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극에서의 첨가제의 조성비는 리튬-황 전지용 양극의 전체 중량을 기준으로 하여 1중량% 내지 20중량% 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 5중량% 내지 15중량%이다. 이 경우, 첨가제의 함량이 너무 낮으면 양극의 구조를 지지하는 역할을 수행하기 어려우며, 첨가제의 함량이 너무 높으면 양극 내에서 첨가제가 차지하는 비율이 너무 높아져 전지의 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 양극 활물질은 황 원소(elemental sulfur), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 황 계열 화합물로는 $\text{Li}_2\text{Sn}(n \geq 1)$, 유기 황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0021] 상기 도전재는 전자가 전극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 것으로서, 이러한 도전재로는 카본 블랙, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않으며, 이들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0022] 또한, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시킬 수 있는 바인더로는 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴 플루오라이드의 코폴리머, 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0023] 본 발명의 다른 구현예는 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법으로서, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 마이크로 입자 크기의 비다공성 첨가제를 혼합하고 건조시켜 슬러리를 제조하는 단계, 및 상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명의 일 구현예는 상기 슬러리를 제조하는 단계 이전의 단계로서, 첨가제를 분쇄하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구현예는 이러한 방법을 통해 제조되는 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법에 있어서, 상기 비다공성 첨가제의 입자는 마이크로 규모의 크기로서, 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다. 첨가제의 입경이 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우 양극 내에 존재하는 황의 분산성 향상 효과를 기대하기 어려우며, 입경이 너무 작아 양극의 구조를 지지하는 역할을 수행하기 어려울 수 있다. 반면에 첨가제의 입경이 $20\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 첨가된 첨가제의 입경이 너무 커서 극판 내 설퍼 활물질의 균일한 분산이 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조 방법에 있어서, 리튬-황 전지용 양극에서의 첨가제의 조성비는 리튬-황 전지용 양극의 전체 중량을 기준으로 하여 1중량% 내지 20중량% 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 5중량% 내지 15중량%이다. 이 경우, 첨가제의 함량이 너무 낮으면 양극의 구조를 지지하는 역할을 수행하기 어려우며, 첨가제의 함량이 너무 높으면 양극 내에서 첨가제가 차지하는 비율이 너무 높아져 전지의 에너지 밀도가

낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 첨가제, 특히 무기 금속산화물계 첨가제인 SnO_2 또는 Sb_2O_5 를 분쇄하는 단계에서는, 분쇄기를 사용하여 건식법으로 상기 SnO_2 또는 Sb_2O_5 를 마이크로 크기로 분쇄할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 비다공성 첨가제를 혼합하고 건조시켜 슬러리를 제조하는 단계에서, 상기 혼합은 볼밀법을 이용할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하는 단계에서, 상기 집전체로는 스테인레스 스틸, 알루미늄, 탄소 코팅된 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 단계에 있어서, 슬러리를 닥터블레이드(doctor-blade)법에 의해 집전체에 도포할 수 있으며, 도포 후에 압연기를 이용하여 압연을 수행할 수 있는데, 이는 슬러리와 집전체 사이의 결합력을 높이기 위함이다.

[0029] 이하에서는 첨부된 도면에 대한 설명과 함께 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 설명한다.

[0030] 실시예

[0031] 실시예 1

[0032] 평균 입경이 $43\mu\text{m}$ 이하인 SnO_2 를 분쇄기에서 500 rpm의 속도로 15분 동안 건식법으로 분쇄하였고, 도 1의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 SnO_2 를 얻었다.

[0033] 이어서, 상기 마이크로 입자 크기로 분쇄된 SnO_2 10 중량%, 양극 활물질 60 중량%, 바인더 20 중량%, 도전제 10 중량%를 아세토나이트릴 용매에서 볼밀법으로 12시간 이상 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질로는 분말유황(SP400, 미원화학사 제조)을, 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(PEO)(Alfa사 제조, 분자량 100만)를, 도전제로는 케첸블랙(EC300JD, Ketjenblack International Company 제조)을 사용하였다.

[0034] 다음으로, 상기 제조된 양극 활물질 슬러리를 닥터블레이드법에 의하여 두께 $22\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 도포하고, 건조하여 아세토나이트릴을 휘발시켰다. 그 후 압연기로 압연하여 양극 활물질과 알루미늄 호일의 결합력을 높이고, 직경 16mm의 원형으로 잘라 두께 $30\mu\text{m}$ 의 양극 활물질 층이 적층된 코인형의 양극판을 제조하였다.

[0035] 상기 제조된 양극을 이용하고 이의 대극으로 원형의 금속 리튬 박을 사용하여 코인 타입 전지를 제조하였다. 전해액으로는 디메틸에테르와 다이글라임, 다이옥솔레인 6:2:2 부피비의 혼합 용매 중에 LiTFSI가 1 M이 되도록 용해시킨 것에 리튬나이트레이트를 0.3 M이 되도록 첨가한 것을 사용하였다.

[0036] 실시예 2

[0037] 실시예 1의 SnO_2 와 동일한 방식으로 Sb_2O_5 를 분쇄하여, 도 2의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 Sb_2O_5 를 얻었다.

[0038] 비다공성 첨가제로서 SnO_2 대신 상기 Sb_2O_5 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0039] 실시예 3

[0040] 비다공성 첨가제로서 MCMB(Osaka Gas Chemical사 제조)를 사용하였으며, 도 3의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이, 사용된 MCMB의 평균 입경은 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 에 해당하였다.

[0041] 비다공성 첨가제로서 SnO_2 대신 상기 MCMB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0042] 실시예 4

[0043] 석유계 코크스를 900°C 에서 1 시간 동안 탄화시켜 소프트 카본을 제조하였으며, 도 4의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이, 제조된 소프트 카본의 평균 입경은 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 에 해당하였다.

[0044] 비다공성 첨가제로서 SnO_2 대신 상기 소프트 카본을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0045]

실시예 5

[0046]

수크로오스를 900℃에서 3 시간 동안 탄화시켜 하드 카본을 제조하였고, 도 5의 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이, 제조된 하드 카본의 평균 입경은 1 μ m 내지 20 μ m에 해당하였다.

[0047]

비다공성 첨가제로서 SnO₂ 대신 상기 하드 카본을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0048]

비교예

[0049]

양극판 제조 시에 본 발명에 따른 첨가제를 첨가하지 않고, 분말유황 60 중량%, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 바인더 30 중량%, 카본 블랙 도전재 10 중량%인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0050]

황의 분산도 비교

[0051]

첨가제로서 SnO₂가 사용된 실시예 1 및 비교예를 통해 제조된 두 종류의 양극을 절단하여 얻은 단면에 대해 SEM 영상을 촬영하였다.

[0052]

본 발명의 실시예 1에 따른 SnO₂가 첨가되지 않은 비교예의 양극(도 6)에 비해, SnO₂가 첨가된 실시예 1의 양극(도 7)에서 황이 보다 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 기공처럼 비어있는 부분이 원래 황이 차지했던 공간이며, 이러한 비어있는 부분은 절단 과정에서 발생하는 열에 의해 황이 승화되어 생성된 공간이다.

[0053]

충방전 시험

[0054]

실시예 1 내지 5 및 비교예에서 제조된 여섯 종류의 전지를 충방전 전위가 1.8V 내지 2.7V의 범위가 유지되도록 규제하면서, 방전전류 0.1C로 1.8V가 될 때까지 방전을 계속하였다. 그리고, 충전전류는 0.2C로 2.7V까지 충전을 행하였다. 전지의 사이클 특성은 충방전 전류를 0.5C로 하고, 충방전 사이클이 50회 진행되었을 때의 방전용량을 측정하여 평가하였다. 하기 표 1에 양극의 첫 번째 수명 사이클 동안의 방전 용량, 충방전 사이클이 50회 진행된 후의 방전용량 및 수명유지율을 나타내었다. 수명유지율은 (첫 번째 사이클 방전용량/충방전 사이클이 50회 진행된 후의 방전용량) x 100으로 계산하여 백분율로 나타내었다.

【표 1】

리튬-황 전지	1 st 사이클 방전용량 (mAh/g)	50 th 사이클 방전용량 (mAh/g)	수명유지율 (%)
실시예 1	657	659	100
실시예 2	700	702	100
실시예 3	745	638	86
실시예 4	651	625	96
실시예 5	746	674	90
비교예	708	481	68

[0055]

[0056]

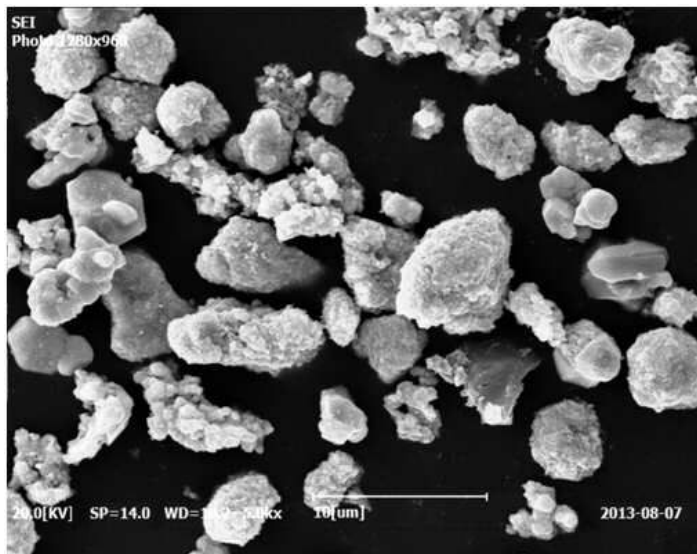
상기 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예로서 시험된 리튬-황 전지용 전극은 충방전을 50회 반복했을 때, 전지용량이 708mAh/g에서 481mAh/g로 약 32% 감소하였다. 그에 비해 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따라 첨가제가 첨가된 리튬-황 전지용 전극은 상기 표 1 및 도 8 내지 12에 나타난 바와 같이 50회 충방전이 반복된 후에도, SnO₂의 경우 657 mAh/g에서 659 mAh/g으로, Sb₂O₅의 경우 700 mAh/g에서 702 mAh/g으로, MCMB의 경우 745 mAh/g에서 638 mAh/g으로, 소프트 카본의 경우 746 mAh/g에서 674 mAh/g으로, 하드 카본의 경우 708 mAh/g에서 481 mAh/g으로, 초기 전지용량을 거의 그대로 유지하는 우수한 수명특성을 나타내었다. 특히, 첨가제로서 SnO₂ 및 Sb₂O₅가 사용된 실시예에서는 50회 충방전이 반복된 후에도 초기 전지용량이 100% 그대로 유지되었다.

[0057]

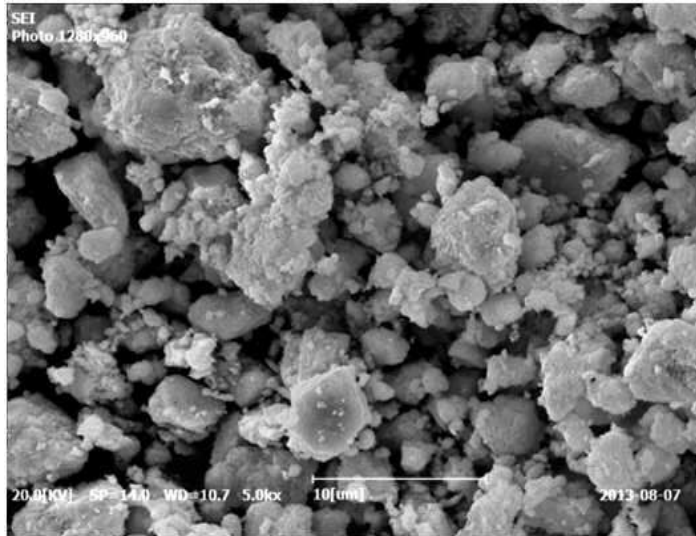
이상에서 첨부된 실시 예를 참조하여 본 발명의 효과에 대해 설명하였으나 본 발명의 기술적 구성은 상기에 상술한 특징의 바람직한 실시 예에 한정되지 않으며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명에 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형의 실시가 가능하므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 한다. 또한 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

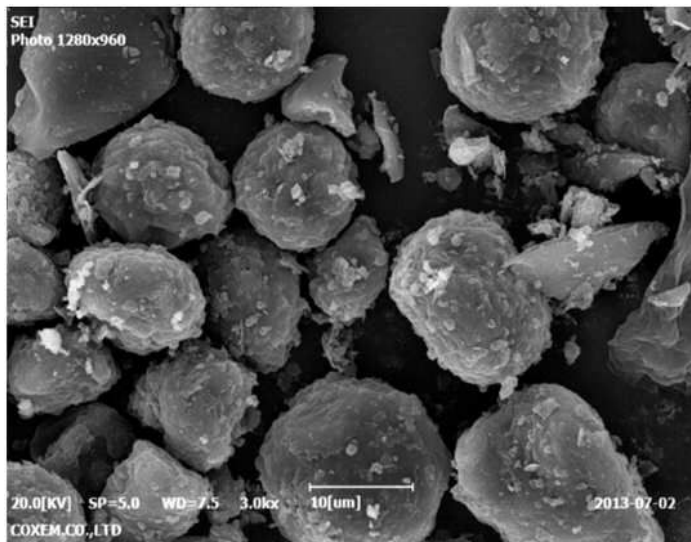
도면1



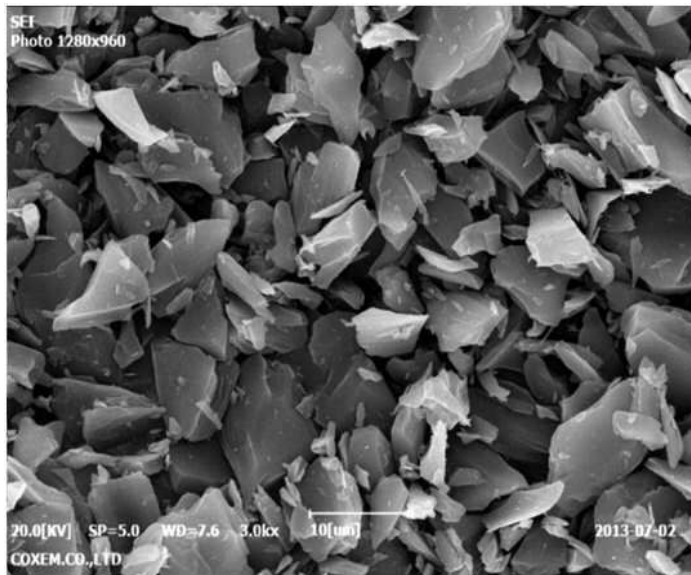
도면2



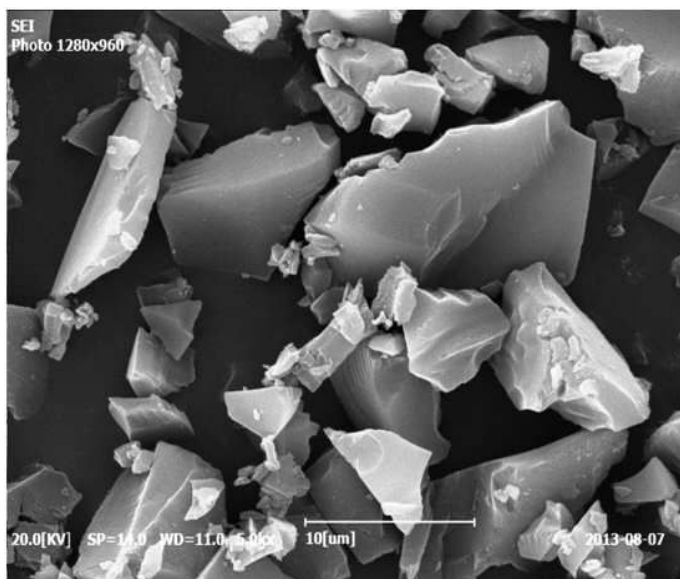
도면3



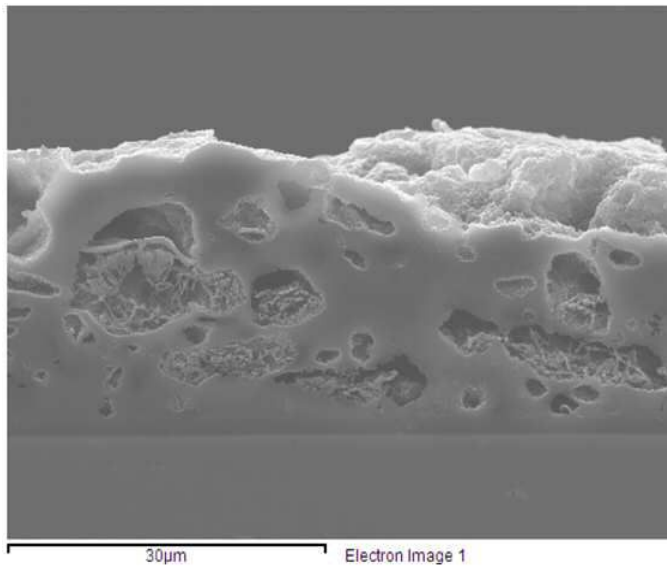
도면4



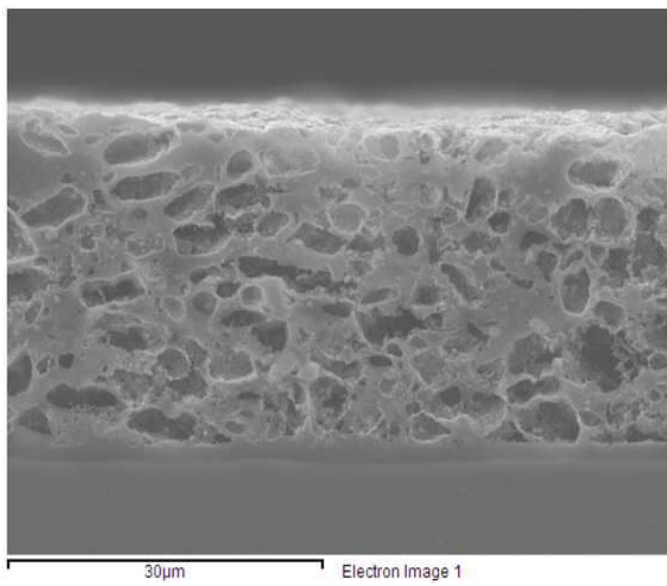
도면5



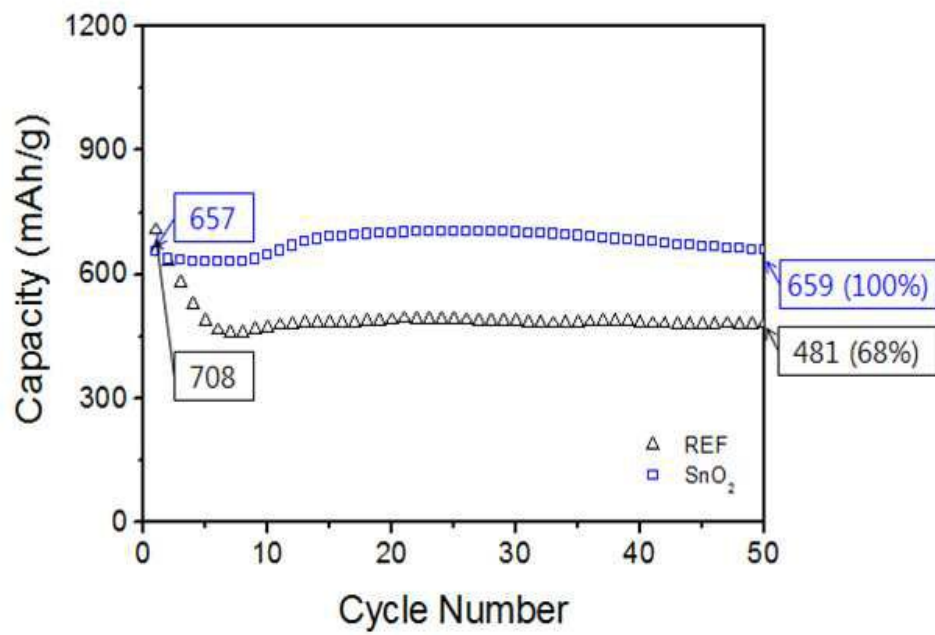
도면6



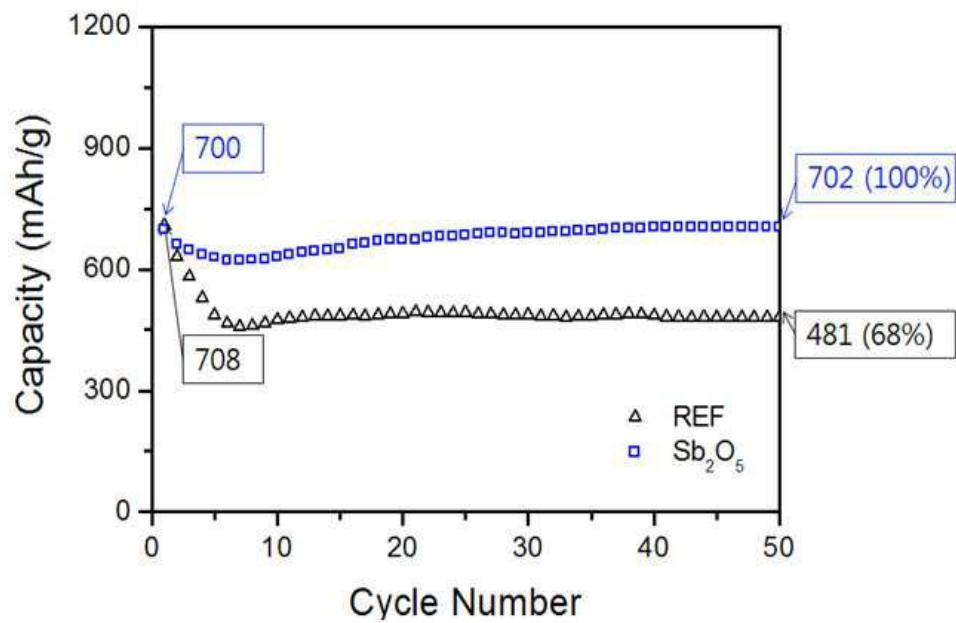
도면7



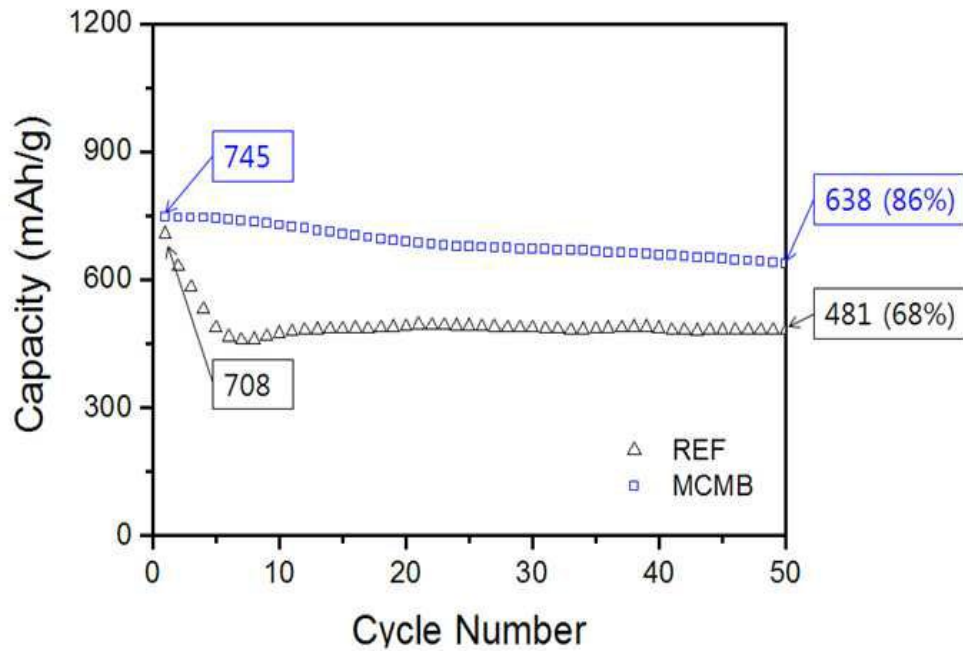
도면8



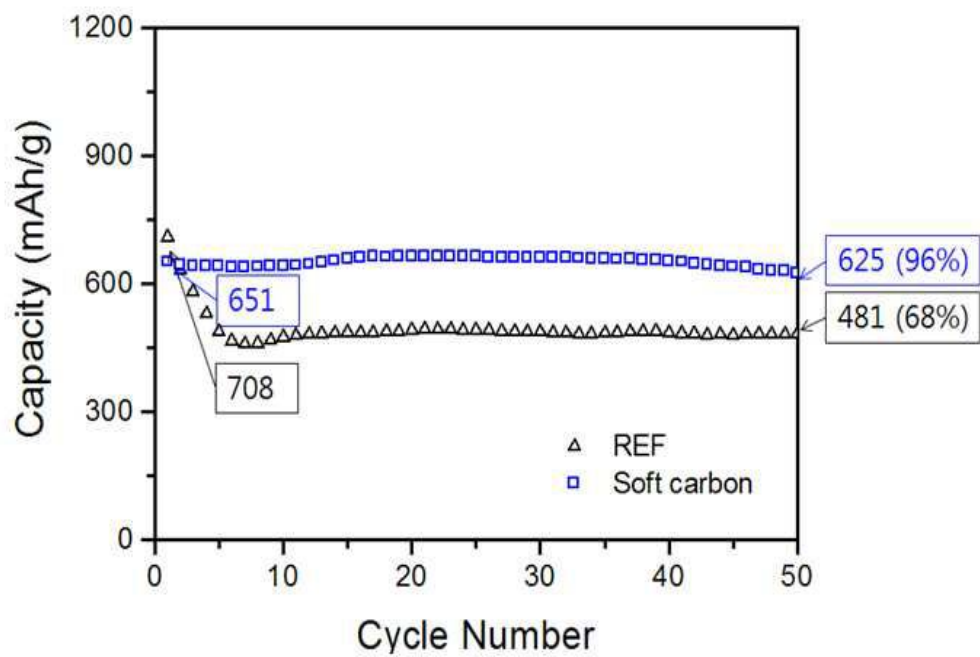
도면9



도면10



도면11



도면12

