(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0093261
(43) 공개일자 2013년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0014697
(22) 출원일자 2012년02월14일
심사청구일자 2012년02월14일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96
손봉기
대전광역시 서구 대덕대로 415 상아아파트 101동 306호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지**

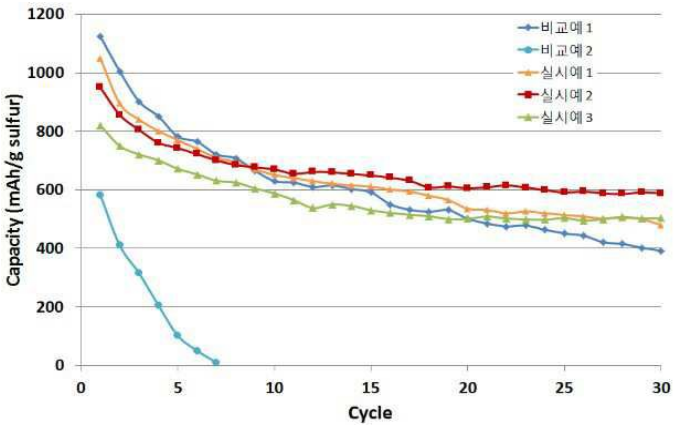
(57) 요 약

본 발명은 음이온고정화물질을 바인더로 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 리튬-황 전지용 양극은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하며, 상기 바인더는 음이온고정화물질을 포함하는 양극에 관한 것이다.

또한 상기 상술한 양극, 음극, 세퍼레이터 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

본 발명은 상기 음이온고정화물질를 포함함으로써 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것을 억제하여 리튬-황 전지의 수명을 향상 시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

최재철

대전광역시 대덕구 아리랑로 211 영진아파트 103동 403호

이혜원

대전광역시 서구 관저동 대자연마을 108동 506호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

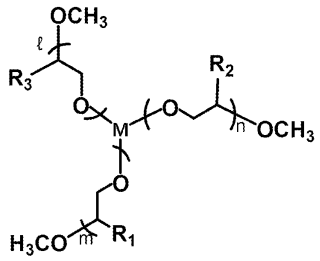
과제고유번호	2011-06-대-04-055
부처명	교육과학기술부
연구사업명	지역혁신인력양성사업
연구과제명	차세대 리튬이차전지 핵심소재 개발
주관기관	한밭대학교 산학협력단
연구기간	2011.04.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 음이온고정화물질을 바인더로 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

[화학식 1]



(상기 R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소원자 또는 C_1 ~ C_6알킬기이고, 상기 ℓ,m 및 n은 각각 독립적으로 0 ≤ n ≤ 8,000의 정수이며, 0 ≤ ℓ + m + n ≤ 24,000의 범위를 만족하고. 상기 M은 IIIA족 원소이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

황(S_8) 원소, 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 양극 활물질,

음이온고정화물질을 포함하는 바인더 및

도전재를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 제 1항의 음이온고정화물질 또는 고분자바인더와 음이온고정화물질의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나를 바인더로 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 음이온고정화물질은 1 ~ 30 중량%를 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 고분자바인더는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머, 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 6

제 2항에 있어서.

상기 양극 활물질은 황, Li_2S_n(n=1), Li_2S_n(n=1), 유기황 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 탄소-황 고분자에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬-황 전지용 양극.

[화학식 2]

$(C_2S_X)_Y$

x = 2.5 ~ 50

Y = 2

청구항 7

제 2항에 있어서,

상기 도전재는 흑연계 물질, 카본계 물질 및 전도성 고분자중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 카본계 물질은 케첸블랙, 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙 및 카본 블랙에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리티롤에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬-황 전지용 양극.

청구항 9

상기 제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 한 항의 리튬-황 전지용 양극;

음극;

세퍼레이터 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속, 리튬 합금 및 리튬 이온을 양극과 음극간에 가역적으로 전달할 수 있는 물질에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 폴리올레핀계 다공성 막 또는 고분자막에서 선택되는 어느 하나인 리튬-황 전지.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 전해액은 리튬염과 비수계 용매를 포함하는 것인 리튬-황 전지.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 리튬염은 트리플루오로메탄설폰이미드, 리튬트리플레이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬헥사플루오로아제네이트, 리튬트리플루오로메탄설포네이트, 육불화인산리튬, 사불화인산리튬, 테트라알킬암모늄, 테트라플루오로보레이트 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(퍼플루오로에틸 설포닐)이미드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬-황 전지.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 비수계 용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로

퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 사이클록헥사논, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 디메톡시 에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, -부티로락톤 및 설포란 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬-황 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 음이온고정화물질을 바인더로 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 충방전시 생성되는 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것을 억제시킴으로써, 양극 활물질의 손실을 줄일 수 있게 되어 전지수명을 향상시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 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 리튬이차전지가 시장을 주도하고 있다. 리튬이차전지는 수계 전해액을 사용하는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH 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 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3860mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도 면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0005] 그러나, 이와 같이 여러 가지 장점을 가지고 있는 리튬-황 전지가 아직 상용화되지는 못하고 있는데, 이는 지금까지 개발된 리튬-황 전지에서 황의 낮은 전도성으로 인하여 황의 이용율, 즉, 양극 활물질로 사용된 황의 양에 대한 전지 내에서 실제 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양의 비가 극히 낮기 때문이다. 또한, 황을 양극 활물질로 사용할 경우, 황이 전해질로 용해되어 유출되거나 전해액의 종류에 따라 폴리설파이드 형태로 리튬 반응하거나 리튬설파이드(Li_2S) 형태로 진행되어 더 이상 전지반응에 참여하지 못하게 됨으로써 전지의 수명이 열화되는 단점이 있다.

[0006] 기존의 리튬-황 전지들은 상기한 문제점들로 인하여 고율방전시 방전용량이 감소하는, 전지로서의 치명적인 약점도 가지고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 리튬-황 전지들은 기존 리튬-황 전지의 이와 같은 단점, 즉, 낮은 황의 이용율, 전해질로의 황의 용해 및 유출, 리튬설파이드(Li_2S) 석출문제 등을 해결하지 못함으로써 여전히 전지 수명의 열화, 낮은 전지 안정성 등의 문제, 고율방전 시 방전용량의 감소 등의 단점들을 가지고 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 대한민국 특허등록 제390748호, 국내 특허공개 제 2002-14195호, 국내 특허공개 제 2002-18393호 대한민국 특허공개공보 제 10-2005-0087977호, 대한민국 특허공개공보 제 10-2004-0005438 등에서 증점제나 새로운 바인더, 가교 결합으로 인하여 결착력을 높이기 위한 시도가 있었으나, 충방전 과정 중에 생기는 폴리설파이드의 전해질에서 높은 용해도에 따른 황 양극의 낮은 이용으로 활동량의 감소로 충방전중 용량의 저하와 리튬설파이드(Li_2S) 석출문제 면에서는 큰 성과를 보이지는 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0390748호 (2003년06월27일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 특2002-0014195호 (2002년02월25일)

(특허문헌 0003) 대한민국 공대특허 특2002-18393호 (2002년03월08일)

(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 제 10-2005-0087977호 (2005년 09월 01일)

(특허문헌 0005) 대한민국 공개특허 제 10-2004-0005438 (2004년01월16일)

발명의 내용

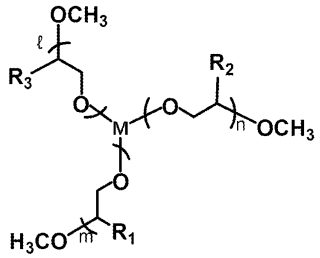
해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 특정구조의 음이온고정화물질을 바인더로 포함하는 리튬-황 전지용 양극과 그를 이용한 리튬-황 전지를 제공하는데 목적이 있다. 더욱 구체적으로 특정구조의 음이온고정화물질을 바인더로 포함함으로써, 충방전시 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것을 방지하여, 양극의 이용률을 높이고, 리튬설파이드의 석출을 억제시켜 전지의 수명이 향상된 리튬-황 전지용 양극과 그를 이용한 리튬-황 전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 음이온고정화물질을 바인더로 포함하며, 상기 음이온고정화물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] 상기 R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소원자 또는 C_1 ~ C_6알킬기이고, 상기 ℓ,m 및 n은 각각 독립적으로 0 ≤ n ≤ 8,000의 정수이며, 0 ≤ ℓ + m + n ≤ 24,000의 범위를 만족하고. 상기 M은 IIIA족 원소이다.

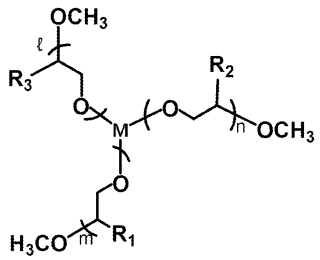
[0014] 또한 본 발명의 다른 양태로는 음이온고정화물질과 고분자바인더를 혼합하여 바인더로 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

[0015] 또한 본 발명은 상기의 리튬-황 전지용 양극과 음극, 세퍼레이터 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다,

[0016] 이하 각 구성에 대하여 자세하게 설명한다.

[0017] 본 발명은 리튬-황 전지용 양극에 관한 것으로, 음이온고정화물질을 바인더로 포함하며, 상기 음이온고정화물질은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기 R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소원자 또는 C_1 ~ C_6알킬기이고, 상기 ℓ,m 및 n은 각각 독립적으로 0 ≤ n ≤ 8,000의 정수이며, 0 ≤ ℓ + m + n ≤ 24,000의 범위를 만족하고. 상기 M은 IIIA족 원소이다.

[0021] 더욱 구체적으로 리튬-황 전지용 양극은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 양극 활물질, 도전재 및 상기 음이온고정화물질을 포함하는 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 리튬-황 전지용 양극에 음이온고정화물질을 1 ~ 30 중량% 포함하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 범위로 음이온고정화물질을 포함하게 되면 충방전시 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것이 방지되어, 황 양극의 활동량이 감소되는 것을 방지 할 수 있기 때문이다. 또한 전해질에 용해된 폴리설파이드 음이온은 음극의 리튬 금속과 반응하여 표면에 리튬설파이드가 석출되는 것을 방지하여 전지의 수명을 향상 시킬 수 있게 해준다. 그러나 음이온고정화물질의 함량범위를 벗어나게 되면 초기 용량값이 낮아질 수 있다.

[0023] 통상적으로 바인더는 양극 활물질을 집전체에 부착시키는 역할을 수행을 하게 되는데, 이러한 역할을 하는 고분자바인더에 본 발명의 음이온고정화물질을 혼합하여 리튬-황 전지용 양극의 바인더로 사용하게 되면, 음이온고정화물질의 효과를 더욱 극대화 시켜줄 수 있으며, 또한 고분자바인더로 인하여 양극활물질이 집전체에 더욱 효과적으로 부착될 수 있게 된다.

[0024] 본 발명에서 상기 고분자바인더는 크게 한정하지는 않지만, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드 및 코폴리머에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함 할 수 있다.

[0025] 상기 집전체는 본 발명에서 크게 제한되지 않으며, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리 또는 티타늄등에서 선택되어, 도전성 물질을 포함하는 것이 바람직하며, 바람직하게는 카본이 코팅된 알루미늄 집전체를 사용하는 것이 좋다. 그 이유는 탄소가 코팅된 알루미늄(Al) 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있기 때문이다.

[0026] 상기 양극 활물질은 황, Li_2S_n(n=1), Li_2S_n(n=1), 유기황 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 탄소-황 고분자 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함 할 수 있다.

[0027] [화학식 2]

[0028] $(C_2S_X)_Y$

[0029] x = 2.5 ~ 50

[0030] Y = 2

[0031] 본 발명에서 상기 도전재는 양극 활물질과 함께 전자가 양극활물질 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 것으로, 바람직하게는 흑연계 물질, 카본계 물질 및 전도성 고분자중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함 할 수 있다.

[0032] 상기 흑연계 물질은 천연흑연 또는 인조흑연 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을을 포함하며, 바람직하

게는 KS 6(TIMCAL사 제품)를 사용할 수 있다.

[0033] 상기 카본계 물질로는 Super-P(MMM사 제품), 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0034] 또한 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 또는 폴리피롤등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 리튬-황 전지용 양극은 고분자, 무기물 또는 유기물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 이루어진 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0036] 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리 비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 트리블록 코폴리머 또는 폴리에틸렌 옥사이드등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 무기물은 고분자층의 구조가 충방전이 진행되면서 무너지는 것을 방지하는 골격을 형성하여 전해액 또는 용해된 상태의 양극 활물질이 빠져나가는 것을 막아 주는 역할을 할 수 있으며, 구체적으로는 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미나, 비정질 알루미나, 틴 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(iron oxide), 황화철(iron sulfide, FeS), 티탄산 철(iron titanate, $FeTiO_3$) 또는 티탄산 바륨(vanadium titanate, $BaTiO_3$)등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 유기물로는 도전성 카본을 사용할 수 있다.

[0038] 또한 상기 리튬-황 전지용 양극은 바인더, 도전재 및 양극활물질을 혼합하고 용매에 용해하고 분산시키는 것으로, 상기 혼합용매는 끓는점 (boling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 바인더와 도전재를 균일하게 혼합될 수 있도록 해주며, 이후 용매를 용이하게 제거할 수 있기 때문이다. 상기 용매는 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane) 또는 물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 본래의 목적에서 벗어나지 않는 범위에서는 크게 제한하지 않는다.

[0039] 또한 본 발명은 상기에서 서술한 리튬-황 전지용 양극, 음극, 세퍼레이터 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[0040] 상기 음극은 리튬 금속, 리튬 합금 및 리튬 이온을 양극과 음극간에 가역적으로 전달할 수 있는 물질에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함 할 수 있다. 더욱 구체적으로 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질을 사용할 수 있으며. 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화주석(SnO_2), 티타늄나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 세퍼레이터는 폴리올레핀계 다공성 막 및 고분자막에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하며, 이 분야에서 통상적으로 사용하는것 이라면 이게 제한되는 것을 아니다.

[0042] 상기 전해액은 리튬염과 비수계 용매를 포함하는 것이 바람직하며, 통상의 이차전지에 사용하는 리튬염이라면 제한되지는 않지만, 예를 들면 리튬 트리플루오로메탄설폰이미드(lithium trifluoromethansulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perclorate), 리튬 헥사플루오로아제네이트($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(CF_3SO_3Li), 육불화인산리튬($LiPF_6$), 사불화인산리튬($LiBF_4$) 또는 테트라알킬암모늄, 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(퍼플루오로에틸 설포닐) 이미드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0043] 상기 비수계 용매는 통상적으로 사용하는 것이라면 제한되지는 않지만, 예를 들면, 벤젠, 플루오로벤젠,

톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 사이클록헥사논, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 디메톡시 에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, -부티로락톤 및 설포란 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 음이온고정화물질이 포함되는 바인더를 사용하여 제조한 양극과 그 양극을 이용한 리튬-황 전지는, 충방전시 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것을 방지하여, 양극의 이용율을 높여줄 수 있고, 또한 리튬설파이드의 석출을 억제하여 전지의 수명을 향상 시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2의 방법으로 제조된 리튬-황 전지용 양극이 적용된 리튬-황 전지의 용량 유지율을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 2, 실시예 4의 방법으로 제조된 리튬-황 전지용 양극이 적용된 리튬-황 전지의 용량 유지율을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0047] [실시예 1]

[0048] 황 분말 58 중량%, 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 28 중량%, 바인더로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF, 분자량=350,000) 10.5 중량%, 폴리에틸렌글라이콜 보레이트(polyethyleneglycol borate, 분자량=6,000) 3.5 중량%을 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여 용매 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조하였다.

[0049] 상기 제조된 전극을 이용하여, 리튬 금속 음극과 기공도 40%, 두께 20㎛인 다공성 폴리에틸렌 세퍼레이터를 이용하고, 1,3-다이옥소레인(1,3-dioxolane)과 테트라에틸 글리콜디메틸에테르(tetraethyl glycoldimethylether;TEGDME)가 부피비로 65 : 35로 혼합된 유기용매에 1M LiTFSI 리튬염이 포함된 전해질을 사용하여 2032 코인셀을 제조하였다.

[0050] 상기 코인셀을 0.1C의 전류 속도로 1.5V와 2.5V 사이에서 충방전을 진행하여 리튬-황 전지의 용량유지율을 측정하여 하기 도1에 그래프로 나타내었다.

[0051] [실시예 2]

[0052] 황 분말 58 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 28 중량%, 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF, 분자량=350,000) 7.0 중량%, 폴리에틸렌글라이콜 보레이트(polyethyleneglycol borate, 분자량=6,000) 7.0 중량%을 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여 용매 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조하였다.

[0053] 상기 제조된 전극을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하고 용량유지율을 측정하여 하기 도 1에 나타내었다.

[0054] [실시예 3]

[0055] 황 분말 58 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 28 중량%, 폴리에틸렌글라이콜 보레이트(polyethyleneglycol borate, 분자량=6,000) 14 중량%을 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여 용매 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조하였다.

[0056] 상기 제조된 전극을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하고 용량유지율을 측정하여 하기 도 1에 나타내었다

[0057] [실시예 4]

[0058] 황 분말 58 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 28 중량%, 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF, 분자량=350,000) 7.0 중량%, 폴리에틸렌글라이콜 알루미네이트(polyethyleneglycol aluminate, 분자량=6,000) 7.0 중량%을 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여 용매 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조하였다.

[0059] 상기 제조된 전극을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하고 용량유지율을 측정하여 하기 도 2에 나타내었다.

[0060] [비교예 1]

[0061] 양극 활물질로는 황 분말 58 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 28 중량%, 바인더로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF, 분자량=350,000) 14 중량%를 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여, 용매 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조 하였다.

[0062] 상기 제조된 전극을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하고 용량유지율을 측정하여 하기 도 1에 나타내었다.

[0063] [비교예 2]

[0064] 양극 활물질로는 황 분말 38 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black, Super-P, TIMCAL) 22 중량%, 바인더로는 폴리에틸렌글라이콜 보레이트(polyethyleneglycol borate, 분자량=6,000) 40 중량%를 혼합한 혼합물 100중량부에 대하여, 용매 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 500중량부를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 두께 15㎛인 Al foil에 도포하여 65℃ 오븐에서 3시간 건조하여 전극을 제조 하였다.

[0065] 상기 제조된 전극을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하고 용량유지율을 측정하여 하기 도 1에 나타내었다

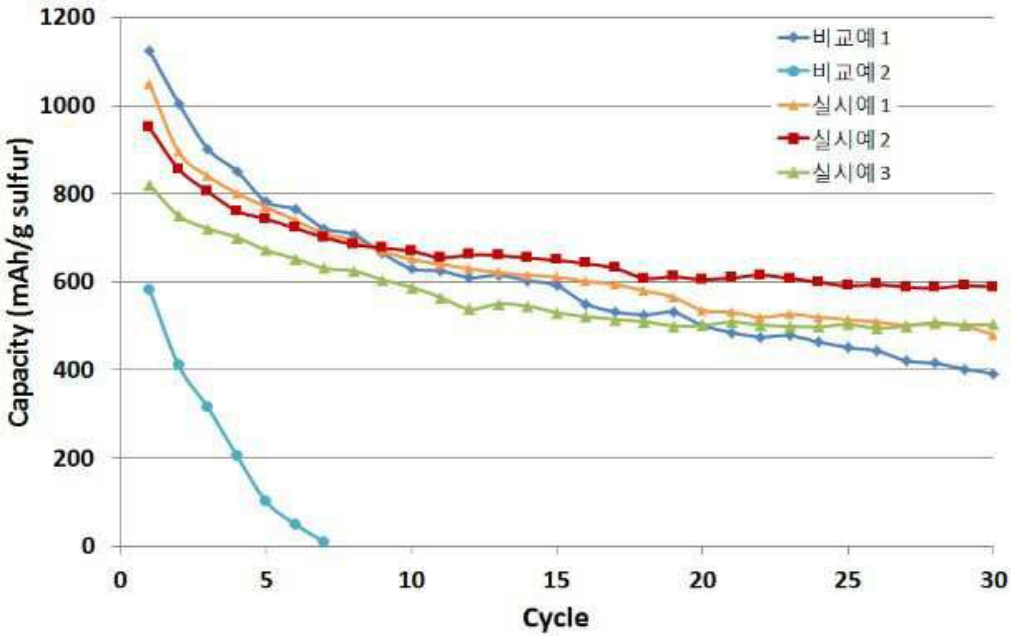
[0066] 하기 도1를 살펴보면, 비교예 1의 경우 충방전시 생성되는 폴리설파이드가 전해질로 유출되는 것을 막지 못하기 때문에 30회 충방전 후 용량 유지율이 35.9% (1124mAh/g → 392mAh/g)로 매우 낮은 반면에 실시예 1 내지 3에 의해 제조된 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지는 음이온고정화물질 바인더의 함량이 증가 할수록 실시예 1은 45.7%(1050mAh/g → 480mAh/g), 실시예 2는 61.8%(951mAh/g → 588mAh/g), 실시예 3은 62.4%(861mAh/g → 475mAh/g)로 용량유지율이 증가함을 확인 하였다.

[0067] 또한, 비교예 2를 보면 음이온고정화물질의 바인더 함량이 1 ~ 30중량%을 초과한 경우 전극 코팅 층이 집전체에서 쉽게 탈리될 뿐만 아니라 전지의 용량 및 수명 특성이 크게 떨어짐을 확인하였다.

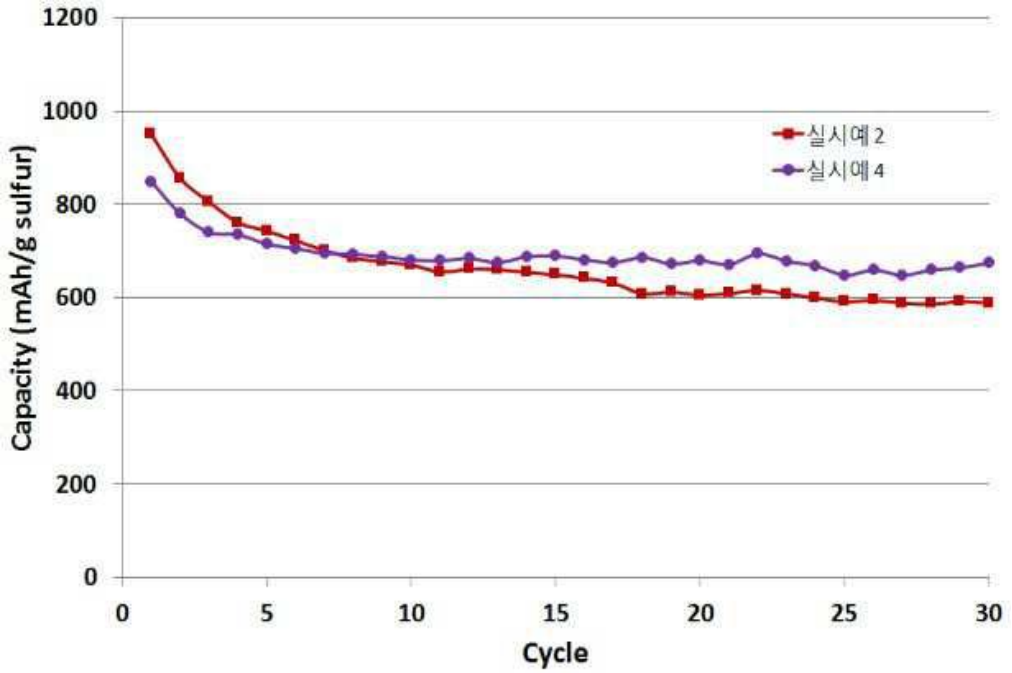
[0068] 하기 도2를 살펴보면, 실시예 4의 경우 폴리에틸렌글라이콜 알루미네이트의 향상된 음이온고정화효과로 인해 초기용량은 849mAh/g, 용량유지율은 79.4%(849mAh/g → 674mAh/g)으로 실시예 2의 61.8%보다도 높게 달성되었음을 확인 할 수 있다.

도면

도면1


1200
1000
800
600
400
200
0
Capacity (mAh/g sulfur)
0
5
10
15
20
25
30
Cycle
비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3

도면2


1200
1000
800
600
400
200
0
Capacity (mAh/g sulfur)
0
5
10
15
20
25
30
Cycle
실시예2
실시예4