

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2006-0115268

(43) 공개일자

2006년11월08일

(21) 출원번호 10-2005-0037732

(22) 출원일자 2005년05월04일

(71) 출원인 경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자 김기원
경남 진주시 평거동 한보아파트 101동 1409호
안주현
경남 진주시 신안동 평거현대2차아파트 202동 1204호
남태현
경남 진주시 평거동 들말홍한아파트 102동 1104호
안효준
경남 진주시 신안동 평거현대2차아파트 201동 1303호
조권구
경남 진주시 금산면 장사리 100번지 흥한골든빌 106동 901호
조규봉
경남 진주시 인사동 180-12번지
김종욱
전북 전주시 덕진구 금암동 1587-54번지
최영진
경남 창원시 사파동 116번지 10-4
정상식
경남 진주시 수정동 6-11
정영동
경남 진주시 망경동 453-99
박상철
경남 산청군 생비량면 도전리 1049
김성현
경남 마산시 석전동 264-38번지
류호석
경남 진주시 하대동 일신아파트 3동 908호
신원철
경남 진주시 신안동 현대아파트 103동 1101호
김태범
부산 해운대구 반송2동 62-590번지 동성빌라 301호
이봉기
경남 마산시 구암1동 277-20
강선구
경남 마산시 회원동 57-35번지
하종근
경남 거제시 신현읍 고현리 227-3 신원파크뷰 101동 1302호
김상석
경남 마산시 회원동 313-1번지

최재원
경남 진주시 신안동 14-1 흥한스위트 1404호
김재광
서울 동작구 상도1동 59-168번지 101호
김연화
경남 창원군 장마면 동정리 496번지

(74) 대리인 이덕록

심사청구 : 있음

(54) 기상성장탄소섬유(V G C F s)가 첨가된 리튬/유황이차전지용 유황 전극

요약

본 발명은 통상의 유황전극에 기상성장탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fibers : VGCFs)를 첨가하여 충/방전 시 활물질인 유황과 도전재인 아세틸렌 블랙(Acetylene black)의 뭉침에 의해 발생하는 전극 구조의 변화와 활물질의 이용률 감소에 의해 리튬/유황 전지의 사이클 수명이 저하되는 문제점을 해결하여 전지의 수명을 향상시킨 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극에 관한 것이다.

상기와 같이 구성되는 본 발명의 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극은 유황전극에 기상성장탄소섬유를 일정량으로 첨가함으로 리튬/유황이차전지의 사이클 특성을 향상시킨다. 또한, 본 발명에 따른 유황 전극은 종래의 리튬/유황이차전지의 사이클 특성을 현저히 개선시킴으로 인해 상용화에 기여할 수 있는 유용한 발명이다.

대표도

도 1

색인어

기상성장탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fibers : VGCFs), 도전재, 리튬/유황이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 리튬/유황이차전지의 방전 실험결과를 나타낸 그래프이고,

도 2는 도전재로 사용된 아세틸렌블랙(Acetylene Black, AB)과 기상성장탄소섬유를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰한 표면 형상의 사진이고,

도 3은 도전재로 아세틸렌블랙만을 첨가하여 제조된 유황전극과 본 발명에 따라 아세틸렌블랙에 기상성장탄소섬유(VGCFs)를 일정중량비로 첨가하여 제조된 유황전극의 표면 형상의 사진이고,

도 4는 종래의 유황전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/유황이차전지의 단면도로; a는 양극의 집전체, b는 양극으로 기상성장탄소섬유가 첨가되지 않은 유황전극, c는 분리막, d는 액체 전해질, e는 음극으로 리튬 포일(Li foil), f는 음극 집전체를 각각 나타내며,

도 5는 본 발명에 따른 유황전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/유황이차전지의 단면도로; a는 양극의 집전체, b는 양극으로 도전체인 아세틸렌블랙과 기상성장탄소섬유가 각각의 무게중량비로 첨가된 유황전극, c는 분리막, d는 액체 전해질, e는 음극으로 리튬 포일(Li foil), f는 음극 집전체를 각각 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기상성장탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fibers : VGCFs)가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극에 관한 것으로, 보다 자세하게는 통상의 유황전극에 기상성장탄소섬유를 첨가하여 충/방전 시 활물질인 유황과 도전체인 아세틸렌 블랙(Acetylene black)의 뭉침에 의해 발생하는 전극 구조의 변화와 활물질의 이용률 감소에 의해 리튬/유황 전지의 사이클 수명이 저하되는 문제점을 해결하여 전지의 수명을 향상시킨 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극에 관한 것이다.

휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라 1990년대부터 리튬이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되어 현재 리튬이온전지의 경우 휴대폰, 노트북, 캠코더 등의 전자기기에 사용되어지고 있다.

리튬이온전지는 양극 활물질로써 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 등을 사용하고 음극으로는 흑연(Graphite)을 사용하는 전지 시스템으로써 충전 시 Li^+ 이온이 흑연의 층상구조에 삽입(intercalation)되고 방전 시에는 탈착(de-intercalation)되는 반응을 이용한다. 그러나 리튬이온전지는 이론에너지밀도가 낮기 때문에 전지의 고에너지 밀도를 실현하기 위해서는 한계가 있다. 또한 양극 활물질로 사용되고 있는 리튬코발트산화물(LiCoO_2)이 고가이며, Co가 독성을 가지는 문제점이 있으며 리튬이온전지의 전해질로 사용되는 액체전해질은 누액 시 발화가 되는 등 안전성에도 많은 문제점을 가지고 있다.

이에 기대되는 리튬이차전지의 한 종류로써 리튬/유황(Li/S) 전지는 양극 활물질인 유황(elemental sulfur, S_8)이 무독성이며, 저가인 장점을 가지고 있다. 또한 활물질인 유황이 전자를 2개 받아 최종 방전 생성물인 Li_2S 까지 완전히 반응한다고 가정할 경우 이론에너지 밀도는 2600Wh/Kg 을 나타내며 이는 다른 전지 시스템의 이론에너지밀도에 비해 3~6배 이상의 높은 수치를 나타내므로, 고에너지 밀도의 전지를 실현할 수 있다.

그러나 이러한 장점을 가진 리튬/유황 전지는 충/방전 사이클이 진행될수록 전지의 용량이 급격히 감소되는 단점을 가지므로 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는 상태이다.

리튬/유황 전지의 사이클 특성 저하의 원인은 리튬이 활물질인 유황과 반응하여 최종 방전 생성물인 Li_2S 로 되기 전 Li_2S_n 형태의 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)를 형성하게 되는데 미국 캘리포니아 버클리 대학의 E.Cairns 등은 이 준안정상인 리튬 폴리설파이드가 전해질 내로 녹아나와 활물질의 감소를 야기한다고 보고 하였다. 또한 한국과학기술원의 전병호 등은 충/방전 시에 활물질이나 도전체의 뭉침에 의한 전극 구조의 변화가 전극 내부의 저항을 증가시키고 활물질의 이용률을 감소시킴으로써 리튬/유황 전지의 수명이 저하된다고 보고 하였다.

상기한 바와 같이 리튬/유황이차전지는 양극 활물질인 유황의 무독성, 가격의 저렴함, 자원의 풍부함 등의 장점을 가져 환경친화적이며 값싼 전지를 제조할 수 있고, 현재 연구되고 있는 다른 전지 시스템에 비해 이론에너지밀도가 3~6배 이상의 높은 수치를 나타내기 때문에 고에너지 밀도의 전지를 실현할 수 있는 기대되는 전지시스템이지만, 리튬/유황이차전지의 사이클 특성이 저조하여 상용화에 문제점이 있다.

따라서, 본 발명자 등은 상기 리튬/유황이차전지의 수명 저하의 문제점을 개선하여 사이클 특성이 우수한 전극에 대해 예의 연구하던 중, 기상성장탄소섬유를 일정 중량비로 첨가함으로써, 전해질 내로의 리튬 폴리설파이드의 용해를 지연시키고 충/방전 시 일어나는 전극 구조의 붕괴에 대해 구조적 안정성과 도전성을 적절히 부여해 줄 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 충/방전 시에 활물질의 감소를 야기하지 않고 또한 활물질이나 도전재의 뭉침에 의한 활물질의 이용률 감소를 야기하지 않는 리튬/유황 이차전지의 유황전극을 제공하기 위한 것이다.

또한 본 발명의 다른 목적은 유황전극에 구조적 안정성과 도전성을 동시에 부여할 수 있는 기상성장카본섬유를 첨가한 사이클 특성을 개선된 리튬/유황 전지를 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 기상성장탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fibers; VGCFs)가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극은;

통상의 도전재에 일정 중량비로 기상성장탄소섬유를 첨가하여 달성된다.

상기와 같이 본 발명에 따른 유황전극은 일정 중량비로 기상성장탄소섬유를 포함함으로써, 충/방전 시 활물질인 유황과 도전재인 아세틸렌 블랙(Acetylene black; AB)의 뭉침에 의해 발생하는 전극 구조의 변화와 활물질의 이용률 감소에 의해 리튬/유황 전지의 사이클 수명이 저하되는 문제점을 해결하여 전지의 수명을 향상시킨다.

본 발명의 다른 구성에 따르면, 상기 유황 전극은 활물질인 유황, 결합제인 폴리에틸렌 옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO), 도전재인 아세틸렌 블랙으로 구성되고 상기 VGCFs의 비는 전체 중량에 대해 무게중량비로 2.5중량% ~ 12.5중량%가 첨가됨을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 유황 전극은 초음파 분산을 하고 자기 교반법을 행한 다음, 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 하여 제조함을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 본 발명에 따른 유황 전극을 사용하고 음극 물질로서 Li, Na의 금속, 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유황전지가 제공된다.

이하, 본 발명을 첨부 도면을 참고로 보다 자세하게 설명한다.

본 발명에 따라 기상성장탄소섬유를 첨가한 유황전극은 다음과 같이 제조될 수 있다.

도 3은 도전재로 아세틸렌블랙만을 첨가하여 제조된 유황전극과 본 발명에 따라 아세틸렌블랙에 기상성장탄소섬유(VGCFs)를 일정중량비로 첨가하여 제조된 유황전극의 표면 형상의 사진으로, 상기 본 발명에 따른 유황 전극은 삼각플라스크에 기상성장카본섬유, 양극 활물질인 유황 그리고 도전재인 아세틸렌 블랙을 적당량의 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN)과 함께 첨가하여 약 1시간 동안 초음파를 이용하여 분산을 충분히 시킨다. 다음으로 분산된 혼합물에 폴리에틸렌 옥사이드 고분자를 첨가한 후 약 2시간 동안 자기 교반시켜 균일한 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리는 약 2시간동안 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 하여 최종적인 슬러리가 된다. 이때 볼과 시료의 비는 무게중량비로 30:1로 한다. 제조된 일정량의 슬러리는 유리판 위에 캐스팅하여 상온에서 용매를 제거한 후 60℃에서 24시간 동안 진공 건조한다. 상기 유황 전극의 제조에 있어서, 활물질인 유황, 결합제인 PEO, 도전재인 AB, VGCFs의 비는 바람직하기로는 무게 중량비로 60:15:25:2.5~12.5(실시예4)로 할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 자세히 설명하지만 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조.

삼각플라스크에 기상성장카본섬유, 양극 활물질인 유황 그리고 도전재인 아세틸렌 블랙을 적당량의 아세토니트릴과 함께 첨가하여 약 1시간 동안 초음파를 이용하여 분산을 충분히 시켰다. 이때 상기 활물질인 유황, 결합제인 PEO, 도전재인 AB, VGCFs의 비는 무게중량비로 60:15:22.5:2.5로 하였다. 분산된 혼합물에 폴리에틸렌 옥사이드 고분자를 첨가한 후 2시간 동안 자기 교반시켜 균일한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 약 2시간동안 아트리션 볼 밀링을 하여 최종적인 슬러리로 하였다. 이때 볼과 시료의 비는 무게중량비로 30:1로 하였다. 제조된 일정량의 슬러리를 유리판 위에 캐스팅하여 상온에서 용매를 제거한 후 60℃에서 24시간 동안 진공 건조하여 기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조하였다.

실시예 2

기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조.

상기 활물질인 유황, 결합제인 PEO, 도전제인 AB, VGCFs의 비는 무게중량비로 60:15:22.5:5로 하는 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조하였다.

실시예 3

기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조.

상기 활물질인 유황, 결합제인 PEO, 도전제인 AB, VGCFs의 비는 무게중량비로 60:15:22.5:10으로 하는 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조하였다.

실시예 4

기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조.

상기 활물질인 유황, 결합제인 PEO, 도전제인 AB, VGCFs의 비는 무게중량비로 60:15:22.5:12.5로 하는 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극의 제조하였다.

비교예

종래의 유황전극의 제조.

VGCFs를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 종래의 유황전극의 제조하였다.

실험예

상기 각 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전극을 사용하여 다음과 같이 리튬/유황이차전지의 사이클 실험을 하였다.

즉, 전해질은 1M의 LiCF_3SO_3 리튬염을 TEGDME(Tetra(ethylene glycol)dimethyl ether) 전해액에 녹인 액체전해질을 사용하고, 음극으로 사용된 리튬은 별다른 가공 없이 사용하였다.

상기 각 실시예 및 비교예의 유황전극, 액체전해질, 리튬 포일을 아르곤 분위기의 글로브 박스(glove box)에서 유황전극, 액체전해질, 분리막, 리튬 호일 순으로 적층하여 리튬/유황이차전지를 제조하였다. 제조된 유황 전극을 리튬/유황이차전지에 적용하여 25℃의 온도에서 충/방전 실험을 하였다. 충/방전 시 전류 밀도는 100 mA/g-sulfur로 하였으며, 충전 중지 전압은 3.2V로 방전 중지 전압은 1.5V로 하였다.

상기와 같이 각 실시예 및 비교예에서 제조된 유황 전극을 사용한 리튬/유황이차전지의 사이클 실험의 결과는 도 1에 나타내었다.

도 1에 나타난 바와 같이 각 실시예와 비교예에서 제조된 리튬/유황이차전지의 초기방전 용량은 전해액이 유황전극 내로 침투하여 안정화되는 시간에 의해 낮은 용량을 보였으나, 약 10번째 사이클에서 최대 방전용량을 보였다. 각 실시예에서 제조된 리튬/유황이차전지의 경우 기상성장탄소섬유가 2.5중량%, 5중량%, 10중량%, 12.5중량% 첨가되었을 때 60사이클까지 각각 400mAh/g-sulfur, 483mAh/g-sulfur, 366mAh/g-sulfur, 366mAh/g-sulfur의 용량을 나타내었으나 비교예에서 제조된 리튬/유황이차전지의 경우 60사이클까지 300mAh/g-sulfur를 나타냄으로써 본 발명에 따라 기상성장탄소섬유가 첨가된 유황전극을 적용한 리튬/유황이차전지가 종래의 리튬/유황이차전지 보다 사이클 특성이 향상됨을 알 수 있다.

발명의 효과

상기와 같이 구성되는 본 발명의 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극은 유황전극에 기상성장탄소섬유를 일정량으로 첨가함으로써 리튬/유황이차전지의 사이클 특성을 향상시킨다. 또한, 본 발명에 따른 유황 전극은 종래의 리튬/유황이차전지의 사이클 특성을 현저히 개선시킴으로 인해 상용화에 기여할 수 있는 유용한 발명이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬/유황이차전지에 있어서, 유황 전극은 통상의 도전재에 일정 중량비로 기상성장카본섬유(Vapor Grown Carbon Fibers : VGCFs)를 첨가하여 제조됨을 특징으로 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 유황 전극은 활물질인 유황에 대해 기상성장카본섬유(Vapor Grown Carbon Fibers : VGCFs)의 비는 무게중량비로 60중량%:2.5중량% ~ 12.5중량%임을 특징으로 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극.

청구항 3.

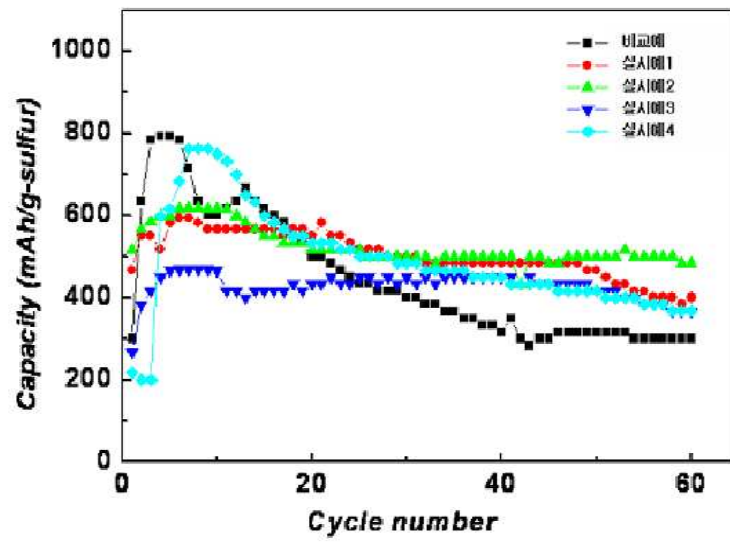
제 1항에 있어서, 상기 유황 전극은 초음파 분산을 하고 자기 교반법을 행한 다음, 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 하여 제조함을 특징으로 기상성장탄소섬유가 첨가된 리튬/유황 이차전지용 유황 전극.

청구항 4.

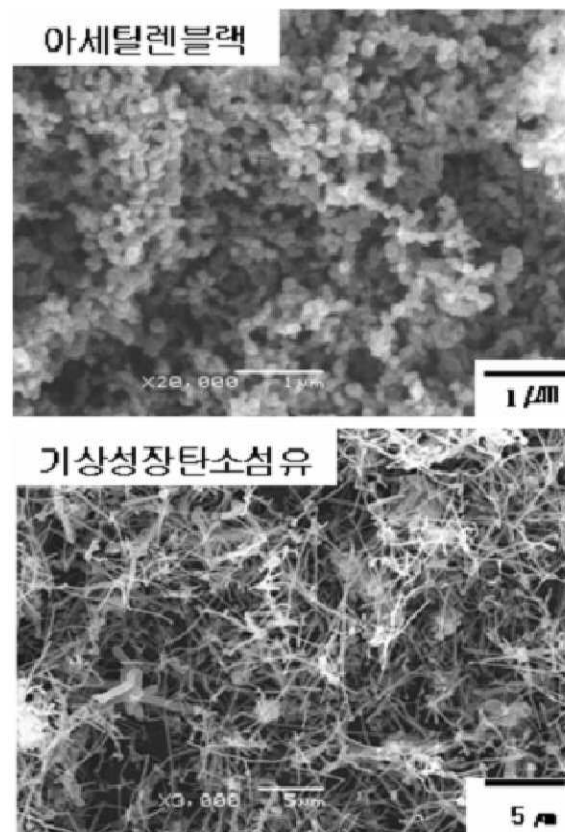
청구항 1 내지 4의 어느 하나에 따른 유황전극을 사용한 리튬/유황이차전지.

도면

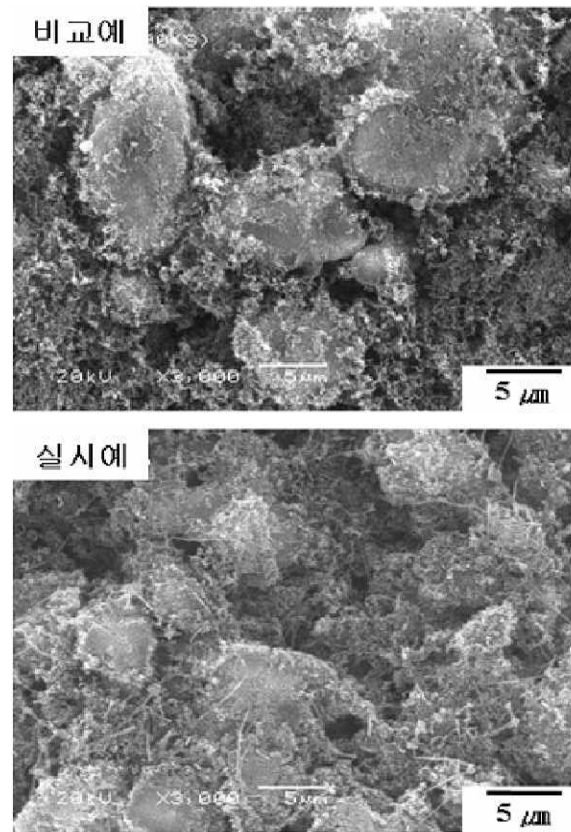
도면1



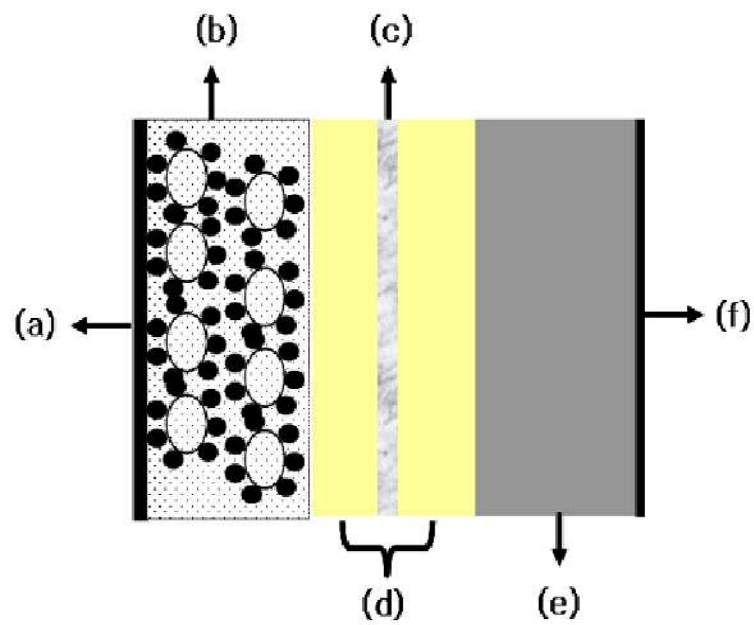
도면2



도면3



도면4



도면5

