



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월26일
(11) 등록번호 10-2244905
(24) 등록일자 2021년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/13 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 4/38 (2006.01)
HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/13 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0096485
(22) 출원일자 2017년07월28일
심사청구일자 2018년11월13일
(65) 공개번호 10-2019-0012858
(43) 공개일자 2019년02월11일
(56) 선행기술조사문헌
JP07254436 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김윤경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
양두경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
양승윤
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 조우정

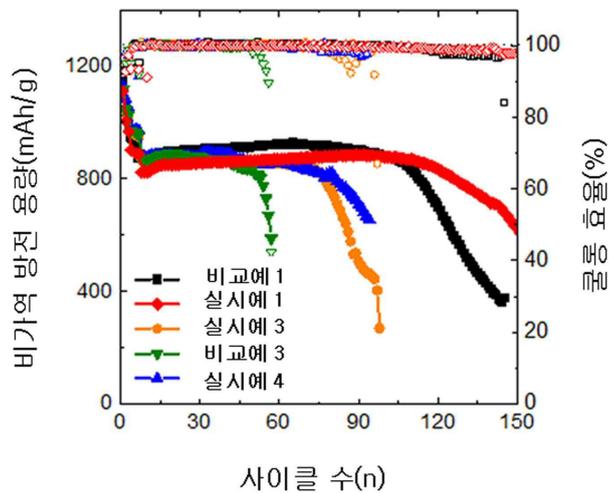
(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 활물질, 도전재, 바인더 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염인 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

상기 리튬-황 전지용 양극은 첨가제로 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염을 포함함에 따라 리튬 이온의 이동 특성을 향상시킴으로써 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004014472 A*

KR1020170032190 A*

KR1020120101414 A

KR1020080087338 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

활물질, 도전재, 바인더 및 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로,

상기 첨가제는 디리튬 옥살레이트를 포함하며,

상기 디리튬 옥살레이트는 리튬-황 전지용 양극 100 중량%를 기준으로 2.0 중량% 이상 5중량% 미만으로 포함되고,

상기 활물질은 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항의 양극을 포함하는, 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 전자기기, 통신기기의 소형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 에너지원으로 사용할 수 있는 이차전지의 성능 개선이 크게 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차전지로 양극 활물질로 황계 물질을 사용하는 리튬-황 전지에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 리튬-황 전지는 황-황 결합을 포함하는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질 또는 리튬과 합금을 형성하는 실리콘이나 주석 등을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다.

[0004] 구체적으로, 리튬-황 전지의 음극(negative electrode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(positive electrode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S₈ 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전)시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전)시 황-황 결합이 다시 형성되면서 황의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다.

[0005] 특히, 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1,675mAh/g이며, 이론 에너지 밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 리튬이온전지(약 570Wh/kg)에 비해 약 5배 정도 높은 이론 에너지 밀도를 가지기 때문에 고용량, 고에너지

밀도 및 장수명의 구현이 가능한 전지이다. 또한, 양극 활물질의 주재료인 황은 낮은 원자당 무게를 가지며, 자원이 풍부하여 수급이 용이하며 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 환경친화적 물질이라는 이점 때문에 리튬-황 전지는 휴대용 전자기기뿐만 아니라 전기 자동차와 같은 중대형 장치의 에너지원으로 주목을 받고 있다.

[0006] 리튬-황 전지에서 양극 활물질로 사용되는 황은 전기 전도도가 5×10^{-30} S/cm로 전기 전도성이 없는 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어려운 문제가 있다. 이에 전기화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 탄소와 같은 도전재와 함께 복합화되어 사용되고 있다.

[0007] 한편, 황이 리튬-황 전지에서 충분한 성능을 발휘하기 위해서는 전기 전도성과 함께 리튬 이온 전도성이 요구된다. 그러나, 기존의 리튬-황 전지의 양극 활물질로 이용되는 황-탄소 복합체의 경우 리튬 이온 전도성이 여전히 낮으며, 이에 다양한 기술이 제안되었다.

[0008] 일례로, 대한민국 공개특허 제2016-0046775호는 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 일부 표면에 양친매성 고분자로 이루어진 양극 코팅층을 구비하여 폴리실라이드의 용출 억제와 함께 리튬 이온의 이동을 용이하게 하여 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 개시하고 있다.

[0009] 또한, 대한민국 공개특허 제2002-0066783호는 리튬전지용 유향 양극에 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)와 무기 리튬염을 포함함으로써 이온 전도성을 증가시킬 수 있음을 개시하고 있다.

[0010] 이들 특허들은 첨가제나 코팅층을 통해 리튬 이온 전도성을 어느 정도 개선하였으나 그 효과가 충분치 않다. 따라서, 우수한 리튬 이온 전도성을 가지는 리튬-황 전지용 양극의 개발이 더욱 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2016-0046775호(2016.04.29), 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2002-0066783호(2002.08.21), 리튬전지용 유향 양전극 및 그의 제조방법

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 리튬-황 전지용 양극에 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염을 첨가제로 포함하는 경우 리튬 이온의 전도도가 개선되어 전지의 성능, 안정성 및 수명이 향상됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 성능과 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지용 양극을 제공하는데 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 활물질, 도전재, 바인더 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염인 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[0016] 상기 유기산 리튬염은 옥살레이트기 또는 말로네이트기를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 유기산 리튬염은 디리튬 옥살레이트, 리튬 수소 옥살레이트, 리튬 비스옥살레이트보레이트, 디리튬 말로네이트, 리튬 수소 말로네이트 및 리튬 비스말로네이트보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 유기산 리튬염은 리튬-황 전지용 양극 전체 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 이상 5중량% 미만으로 포함될 수 있다.

[0019] 아울러, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극은 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염을 첨가제로 포함함을 통해 리튬 이온의 이동 특성이 개선되어 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 전지의 충방전 특성을 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 비교예 1 및 비교예 3에서 제조된 전지의 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 전지의 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0024] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0026] 리튬-황 전지는 기존 리튬 이차 전지에 비해 월등히 높은 방전용량 및 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 매장량이 풍부하여 저가이고, 환경친화적이라는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.

[0027] 이러한 장점에도 불구하고 실제 구동에 있어서는 이론 용량 및 에너지 밀도 전부를 구현하지 못하고 있다. 이는 양극 활물질인 황의 낮은 리튬 이온 전도성으로 실제 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 비율이 매우 낮기 때문이다. 리튬-황 전지의 용량과 효율은 양극으로 전달되는 리튬 이온의 양에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 양극의 리튬 이온 전도도를 높이는 것이 리튬-황 전지의 고용량 및 고효율화에 중요하다.

[0028] 이에 더해, 리튬-황 전지는 충방전 반응시 양극에서 형성된 리튬 폴리설파이드가 양극 반응 영역 밖으로 유실되어 양극과 음극 사이를 이동하는 셔틀 현상이 발생한다. 이때 양극으로부터 용출된 리튬 폴리설파이드와 음극인 리튬 금속과의 부반응에 의해 리튬 금속 표면에 리튬 설파이드가 고착됨에 따라 반응 활성도가 낮아지며, 리튬 이온이 불필요하게 소모되어 전지의 효율과 수명의 저하가 가속화되는 문제가 발생한다.

[0029] 종래 기술에서는 리튬 이온 전도성을 향상시키기 위해 전해질의 리튬염 농도를 높이거나 전해질 또는 양극에 첨가제나 코팅층을 도입하는 등의 방법을 사용하였으나 리튬-황 전지의 성능, 수명이 효과적으로 개선되지 못하였다.

[0030] 이에 본 발명에서는 기존 리튬-황 전지용 양극의 낮은 리튬 이온 전도성을 보완하여, 전극의 반응성 저하 및 안정성 저하 문제 등이 개선되어 향상된 용량 및 수명 특성을 갖는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[0031] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극은 활물질, 도전재, 바인더 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염을 포함한다.

[0032] 종래 기술에서 리튬 이온 전도도 개선을 위해 전해질 내 리튬염의 농도를 높이거나 무기유기 리튬염을 첨가하였으며, 특히, 유기 리튬염은 보호막을 형성하거나 전지의 성능을 유지시키기 위한 목적으로 전해질에 대한 첨가물로서 주로 사용되었으나, 본 발명에서는 상기 유기산 리튬염을 전해질이 아닌 양극 조성에 포함되도록 함에 특징이 있다.

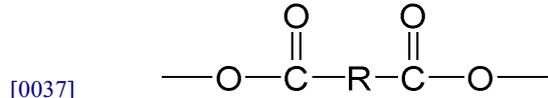
[0033] 본 발명에 따르면 상기 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염이 양극에 도입됨으로써 양극 내 일정 수준의 리튬 이온 농도를 확보함을 통해 상술한 양극의 낮은 리튬 이온 전도도를 개선할 수 있으며, 이로부터 전극, 특히 양극의 반응성 저하 문제가 해결된다.

[0034] 또한, 종래와 같이 전해질에 다량의 리튬염을 포함하거나 무기유기 리튬염을 전해질의 첨가제로 도입하는 경우 전해액의 점도가 증가하고 전해질 내 리튬 이온의 전달 또는 리튬 폴리설파이드 용해 등의 반응성에 변화를 야기하여 전지의 용량 및 출력 특성이 열화된다. 또한, 상기와 같이 전해질의 조성 또는 함량 변화는 전지 사이클이 진행됨에 따라 불순물로 작용해 전지 내 저항을 증가시키고 전지의 용량 및 수명이 급격히 감소하는 문제가 있었다. 그러나 본 발명에서는 상기 유기산 리튬염을 양극에 포함함에 따라 전해질을 비롯한 다른 전지 구성 요소에는 영향을 미치지 않으면서도 양극 내 리튬 이온의 전도도를 효과적으로 높일 수 있으며, 이는 전지의 사이클 진행에 따른 충방전 반응, 전해질의 분해 또는 부반응 발생시 야기되는 리튬 이온의 소모를 보완할 수 있다

는 이점도 함께 얻을 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 유기산 리튬염은 하기 화학식 1로 표시되는 디카르복실기를 포함한다:

[0036] [화학식 1]



[0038] (상기 화학식 1에서,

[0039] R은 단일결합 또는 메탄디일기(methanediyl group)이다.).

[0040] 상기 화학식 1은 옥살레이트(oxalate, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 또는 말로네이트(malonate, $\text{CH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$)이며, 바람직하기로 옥살레이트일 수 있다.

[0041] 상기 화학식 1의 디카르복실기를 포함하는 본 발명의 유기산 리튬염은 예를 들어, 디리튬 옥살레이트(dilithium oxalate), 리튬 수소 옥살레이트(lithium hydrogen oxalate), 리튬 비스옥살레이토보레이트(lithium bis(oxalato)borate), 디리튬 말로네이트(dilithium malonate), 리튬 수소 말로네이트(lithium hydrogen malonate) 및 리튬 비스말로네이토보레이트(lithium bis(malonato)borate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 디리튬 옥살레이트, 리튬 수소 옥살레이트 및 디리튬 말로네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 디리튬 옥살레이트일 수 있다.

[0042] 본 발명의 유기산 리튬염은 상기 화학식 1의 디카르복실기를 포함하는 화합물의 수산기의 수소를 리튬으로 치환한 것으로, 화합물 내 다량의 리튬 이온을 포함한다. 따라서, 상기 유기산 리튬염은 리튬-풍부한(Lithium-rich) 화합물로 상술한 바와 같이 양극 제조시 소량만 첨가하더라도 양극 내 리튬 이온 전도도를 크게 증가시킬 수 있으며, 이로부터 전극의 반응성 저하 문제를 개선한다. 또한, 상기 유기산 리튬염은 황이 과량으로 로딩(load)되는 경우에도 양극 내부에 일정한 리튬 이온 농도를 확보함으로써 종래 황의 고로딩(high-loading)시 발생하는 용량 또는 반응성 저하 문제를 개선한다. 이에 더해서 상기 유기산 리튬염은 분자량이 적어 전지 내 다른 구성 요소의 구동에 영향을 미치지 않아 종래 전해질의 변경에 비해 효과적이며, 전지의 사이클 진행에 따른 충방전 반응, 전해액 분해 또는 부반응에서 소모되는 리튬 이온을 보완함으로써 전지의 수명 저하를 방지한다.

[0043] 상기 유기산 리튬염은 상기 화학식 1의 디카르복실기를 갖는 산 화합물을 리튬염을 포함하는 염기 화합물로 중성화하여 제조할 수 있으며, 이때 중성화 방법으로는 통상의 방법을 이용할 수 있다. 상기 염기 화합물은 수산화리튬일 수 있다.

[0044] 상기 유기산 리튬염은 리튬-황 전지용 양극 전체 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 이상 5중량% 미만, 바람직하기로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 양극에 포함되는 유기산 리튬염이 상기 범위 미만일 경우에는 첨가 효과가 미미하여 양극의 리튬 이온 전도 특성의 개선 효과가 적고, 이와 반대로 상기 범위 초과일 경우에는 저항으로 작용하거나 전지 구동시 불필요한 반응을 일으켜 전지의 성능에 악영향을 주거나 양극 내 유기산 리튬염의 고른 분산이 이루어지지 않을 수 있으므로 상기 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다. 다만, 상기 유기산 리튬염의 구체적인 최적 함량은 제공하고자 하는 양극 및 이를 구비하는 전지의 기타 특성 및 사용 환경에 따라 다르게 설정될 수 있으며 이러한 활용이 상기 바람직한 범위에 의해 제한되는 의미는 아니다.

[0045] 한편, 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 활물질로 황 계열 화합물을 포함한다. 상기 황 계열 화합물은 무기 황(S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머[(C_2S_x) $_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$]로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S_8)을 사용할 수 있다.

[0046] 상기 황 계열 화합물은 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 도전제와 복합화하여 사용된다. 바람직하기로, 상기 활물질은 황-탄소 복합체 형태일 수 있으며, 본 발명의 유기산 리튬염의 첨가는 상기 황-탄소 복합체 구조 유지에 영향을 주지 않는다.

[0047] 본 발명의 활물질은 전술한 조성 이외에 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [0048] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Ti 등이 포함되며, 상기 IVA족 원소로는 Ge, Sn, Pb 등이 포함될 수 있다.
- [0049] 상기 활물질은 리튬-황 전지용 양극 전체 100 중량%를 기준으로 50 내지 95 중량%, 바람직하기로 70 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 만약 활물질이 상기 범위 미만으로 포함되면 전극의 반응을 충분하게 발휘하기 어렵고, 상기 범위 초과로 포함되어도 도전재, 바인더의 함량이 상대적으로 부족하여 충분한 전극 반응을 확보하기 어렵기 때문에 상기 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 리튬-황 전지용 양극을 구성하는 성분 중 도전재는 전해질과 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 집전체(current collector)로부터 전자가 활까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0051] 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있으며, 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등이 있고, 금속 메시 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료가 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(셰브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠 블랙(Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품) 등이 있다.
- [0052] 상기 도전재는 리튬-황 전지용 양극 전체 100 중량%를 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하기로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 양극에 포함되는 도전재의 함량이 상기 범위 미만이면 전극 내 활물질 중에 반응하지 못하는 부분이 증가하게 되고, 결국은 용량 감소를 일으키게 되며, 상기 범위 초과이면 고효율 방전 특성과 충방전 사이클 수명에 악영향을 미치게 되므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 리튬-황 전지용 양극을 구성하는 성분 중 바인더는 양극을 형성하는 슬러리 조성물을 집전체에 유지시키기 위하여 포함하는 물질로서, 용매에 잘 용해되고 전술한 활물질 및 도전재와의 도전 네트워크를 안정적으로 형성할 수 있는 물질을 사용한다. 특별한 제한이 없는 한 당해 업계에서 공지된 모든 바인더를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(pyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(pytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종, 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 바인더는 리튬-황 전지용 양극 전체 100 중량%를 기준으로 1 내지 10 중량%, 바람직하기로 5 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 바인더의 함량이 상기 범위 미만이면 양극의 물리적 성질이 저하되어 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 이와 반대로 상기 범위 초과이면 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있으므로 상술한 범위 내에서 적정 함량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [0055] 전술한 바의 유기산 리튬염, 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 상기 양극 슬러리 제조시 먼저 디카르복시산 화합물을 용매에 용해한 후 리튬을 포함하는 염기 화합물을 첨가해 적정한 후 건조하여 분말 상태의 유기산 리튬염을 제조한다. 이후 상기 유기산 리튬염과 활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 양극 형성을 위한 슬러리 조성물을 얻는다. 이후 상기 슬러리 조성물을 집전체 상에 코팅한 후 건조하여 양극을 완성한다. 이때 필요에 따라 전극 밀도 향상을 위하여 집전체를 압축 성형하여 제조할 수 있다.
- [0057] 이와 같이 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은, 양극 슬러리 조성물의 제조시 유기산 리튬염을 첨가함으로써 양극 내 유기산 리튬염을 고르게 분포시켜 리튬 이온 전도도 개선 효과가 우수하며 분산을 위한 별도의 추가 공정을 수행할 필요가 없어 편리하고 효율적인 제조가 가능하다.
- [0058] 상기 집전체로는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서

높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 구체적으로 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 탄소가 코팅된 알루미늄 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

- [0060] 또한, 본 발명은 전술한 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [0061] 상기 리튬-황 전지는 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 양극으로서 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극을 사용한다.
- [0062] 상기 양극은 본 발명에 의한 것으로 앞서 언급한 바를 따른다.
- [0063] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질을 포함할 수 있다. 또는 상기 음극은 리튬 금속판일 수 있다.
- [0064] 상기 음극 집전체는 음극 활물질의 지지를 위한 것으로, 우수한 도전성을 가지고 리튬 이차전지의 전압영역에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 음극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 음극 활물질은 리튬 (Li^+)을 가역적으로 흡장(Intercalation) 또는 방출(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온(Li^+)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬(Li)과 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다. 바람직하게 상기 음극 활물질은 리튬 금속일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 분말의 형태일 수 있다.
- [0067] 상기 음극 활물질의 형성방법은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 층 또는 막의 형성방법을 이용할 수 있다. 예컨대 압착, 코팅, 증착 등의 방법을 이용할 수 있다. 또한, 집전체에 리튬 박막이 없는 상태로 전지를 조립한 후 초기 충전에 의해 금속판 상에 금속 리튬 박막이 형성되는 경우도 본 발명의 음극에 포함된다.
- [0068] 상기 분리막은 본 발명의 리튬-황 전지에 있어서 양 전극을 물리적으로 분리하기 위한 것으로, 통상 리튬-황 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0069] 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있는데 상기 다공성 기재는 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [0071] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylenenaphthalate) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 상

기 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

- [0072] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 내지 100 μm , 바람직하게는 5 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0073] 상기 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 내지 50 μm 및 10 내지 95 %일 수 있다.
- [0074] 상기 전해질은 양극과 음극 사이에 위치하며 리튬염 및 전해질 용매를 포함한다.
- [0075] 상기 리튬염의 농도는 전해질 용매 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 내지 2 M, 구체적으로 0.4 내지 2 M, 더욱 구체적으로 0.4 내지 1.7 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.2 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M 을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [0076] 상기 리튬염은 리튬-황 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiSO₃CF₃, LiCl, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiFSI, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬 등으로 이루어진 군으로부터 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [0077] 상기 전해질 용매는 비수계 유기 용매로, 단일 용매를 사용할 수도 있고 둘 이상의 혼합 유기 용매를 사용할 수도 있다. 둘 이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호 용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 메탈 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬 금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface)를 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.
- [0079] 상기 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임 또는 테트라글라임 등이 있다.
- [0080] 상기 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), γ -부티로락톤, 아세트니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등이 있다.
- [0081] 상기 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸이속사졸, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산 또는 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- [0082] 상기 전해질은 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 액체 상태의 전해질일 수 있다.
- [0083] 상기 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 리튬-황 전지는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [0085] 상기 리튬-황 전지의 형상은 특별히 제한되지 않으며 원통형, 적층형, 코인형 등 다양한 형상으로 할 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [0088] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차

(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0093] **실시예 및 비교예**

[0094] [실시예 1]

[0095] 반응기에 황 4.2 g, 탄소나노튜브 1.8 g를 고르게 혼합한 후, 155 °C에서 30 분동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0096] 한편, 옥살산 수용액에 수산화리튬 수용액을 첨가해 pH 8이 되도록 적정한 후 건조하여 디리튬 옥살레이트를 제조하였다.

[0097] 이후, 활물질로 상기 제조된 황-탄소 복합체(S:C=7:3) 86.3 중량%, 도전재로 카본 블랙을 4.9 중량%, 바인더로 폴리아크릴산(Poly acrylic acid; PAA) 6.8 중량%, 앞서 제조한 디리튬 옥살레이트 2.0 중량%를 혼합하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0098] 이어서, 상기 제조된 슬러리 조성물을 알루미늄 집전체 상에 도포하고 50 °C에서 12시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

[0099] 이후 상술한 바에 따라 제조된 양극, 분리막, 음극, 전해질을 포함하는 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0100] 구체적으로, 상기 양극은 14 phi 원형 전극으로 타발하여 사용하였으며, 폴리에틸렌(PE) 분리막은 19 phi, 150 μm 리튬 금속은 음극으로서 16 phi로 타발하여 사용하였다. 또한, TEGDME/DOL(dioxolane)/DME(Dimethyl ether)(1:1:1), LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI) 1M, LiNO₃ 0.1M로 구성된 전해질을 사용하였다.

[0102] [실시예 2]

[0103] 양극 슬러리 조성물 제조시 디리튬 옥살레이트 대신 디리튬 말로네이트를 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0105] [실시예 3]

[0106] 양극 슬러리 조성물 제조시 황-탄소 복합체 83.2 중량%, 도전재 4.9 중량%, 바인더 6.9 중량%, 디리튬 옥살레이트 5.0 중량%를 혼합하여 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0108] [실시예 4]

[0109] 양극 슬러리 조성물 제조시 디리튬 옥살레이트 대신 리튬 석시네이트를 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0110] 이때 상기 리튬 석시네이트는 숙신산 수용액에 수산화리튬 수용액을 첨가해 pH 8이 되도록 적정한 후 건조하여 제조하였다.

[0112] [비교예 1]

[0113] 양극 슬러리 조성물 제조시 디리튬 옥살레이트를 사용하지 않고, 황-탄소 복합체:도전재:바인더를 88:5:7의 중량비로 혼합하여 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0115] [비교예 2]

[0116] 디리튬 옥살레이트를 사용하지 않고, 황-탄소 복합체:도전재:바인더를 88:5:7의 중량비로 혼합하여 양극을 제조하였으며, 전해질 제조시 디리튬 옥살레이트를 0.5 중량%로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

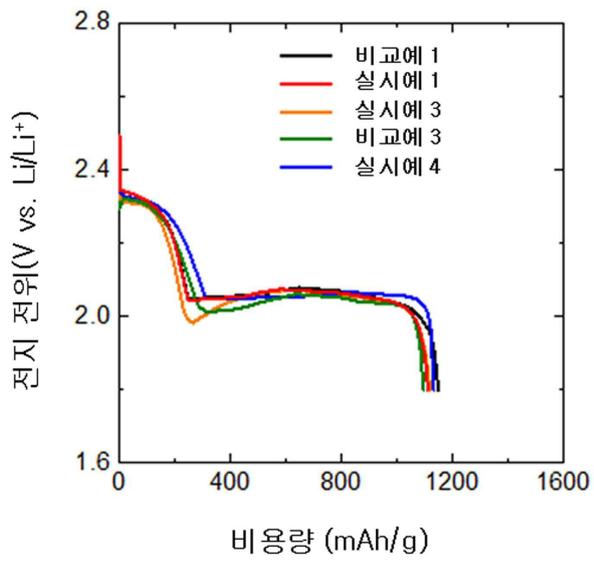
- [0118] [비교예 3]
- [0119] 양극 슬러리 조성물 제조시 디리튬 옥살레이트 대신 리튬 시트레이트를 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0120] 이때 상기 리튬 시트레이트는 시트르산 수용액에 수산화리튬 수용액을 첨가해 pH 8이 되도록 적정한 후 건조하여 제조하였다.
- [0122] **실험예 1. 충방전 특성 평가**
- [0123] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전지를 충방전 측정 장치를 이용하여 1.8 내지 2.8 V 전압 범위에서의 용량을 측정했다. 구체적으로, 초기 0.1C rate 로 방전/충전을 2.5회 반복하고, 0.2C rate로 충방전 3회 반복한 후, 0.3C rate 로 충전하고 0.5C rate로 방전하는 사이클을 반복하여 충방전 효율을 측정했다. 이때 얻어진 결과는 하기 도 1에 나타내었다.
- [0125] **실험예 2. 수명 특성 평가**
- [0126] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전지를 초기 0.1C rate 로 방전/충전을 2.5회 반복, 0.2 C rate로 충방전 3회 반복 후 0.3C rate 로 충전하고 0.5C rate로 방전하는 사이클을 반복 진행하면서 비방전 용량 및 쿨롱 효율을 측정하여 수명 특성을 확인하였다. 이때 얻어진 결과를 도 2 및 3에 나타내었다.
- [0128] 상기 도 1 내지 3을 참조하면, 본 발명에 따른 양극을 포함하는 전지의 수명 특성이 비교예에 비해 우수함을 확인할 수 있다.
- [0129] 구체적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이 실시예와 비교예에 따른 전지의 충방전 특성은 첨가제 사용 여부에 상관없이 비슷함을 확인할 수 있다. 다만, 첨가제의 함량을 달리한 실시예 3 및 리튬 시트레이트를 사용한 비교예 3의 경우 저항 증가로 인해 초기 방전 곡선에서 과전압이 발생함을 확인할 수 있다.
- [0130] 한편, 수명 특성에 있어서, 도 2 및 3을 보면, 실시예의 양극을 포함하는 전지의 수명 특성이 비교예에 비해 우수함을 확인할 수 있다.
- [0131] 구체적으로, 양극 조성과 관련하여 도 2에 나타낸 바와 같이 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1은 100 사이클부터, 시트레이트를 포함하는 비교예 3의 경우 50 사이클부터 용량이 급격히 떨어지는 것과 비교하여 실시예 1의 양극을 포함하는 경우 비방전 용량이 100 사이클 이후에도 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다. 또한, 도 3을 통해 첨가제를 전해질을 사용한 비교예 2의 경우 실시예 1과 비교하여 비방전 용량이 꾸준히 감소하며, 수명 특성이 저하됨을 확인할 수 있다.

산업상 이용가능성

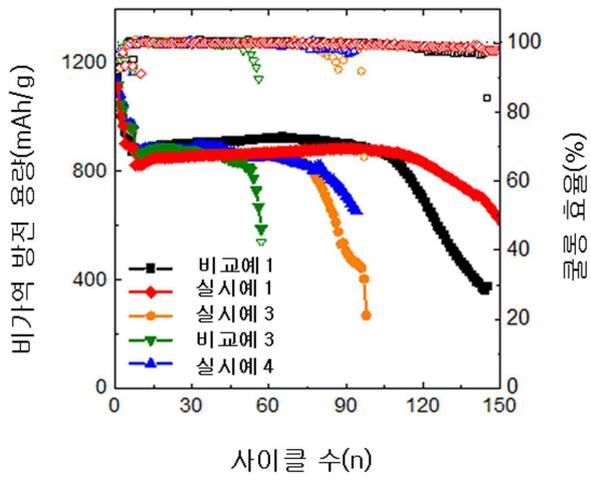
- [0132] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 양극은 디카르복실기를 포함하는 유기산 리튬염을 첨가제로 포함함으로써 리튬이온 전도 특성이 개선되어 리튬-황 전지의 고용량화, 고안정화 및 장수명화를 가능하게 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

