



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월28일
 (11) 등록번호 10-1962698
 (24) 등록일자 2019년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 4/362 (2013.01)
 H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0139977
 (22) 출원일자 2017년10월26일
 심사청구일자 2017년10월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140090109 A*
 KR1020150014793 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한밭대학교 산학협력단
 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
 (72) 발명자
 유명현
 박진규
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항

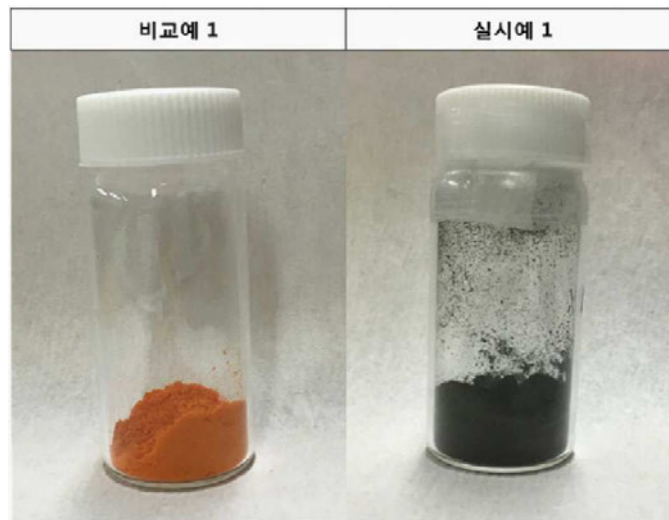
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 **리튬황전지용 양극활물질의 제조방법 및 리튬황전지용 양극의 제조방법**

(57) 요약

a) 제 1전도성 물질 및 황을 혼합하여 용융하는 단계 및 b) 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 황복합화물을 제조하는 단계를 포함하는 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법 및 리튬황전지용 양극의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

윤별희

조혜린

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345255817

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 패턴전극기술을 기반으로 한 차세대 리튬-황 전지 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 제 1전도성물질 0.1 내지 4중량% 및 황 96 내지 99.9중량%로 혼합하여 용융하는 단계 및
- b) 상기 용융물에 복합화제인 1,3-디이소프로페닐벤젠을 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 황복합화물을 제조하는 단계를 포함하는 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1전도성 물질은 탄소계 물질인 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 a)단계에서 용융온도는 140 내지 200℃인 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

- A) 제 1전도성물질 0.1 내지 4중량% 및 황 96 내지 99.9중량% 포함하는 혼합물을 용융하는 단계,
- B) 상기 용융물에 복합화제인 1,3-디이소프로페닐벤젠을 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 양극활물질을 제조하는 단계,
- C) 상기 양극활물질에 제 2전도성 물질 및 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계 및
- D) 상기 슬러리를 집전체에 코팅하는 단계를 포함하는 리튬황전지용 양극의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 탄소계 물질인 리튬황전지용 양극의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 서로 동일하거나 상이한 물질인 리튬황전지용 양극의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 바인더는 불소 수지계, 고무계, 셀룰로오스계, 폴리알코올계, 폴리올레핀계, 폴리이미드계 및 폴리에스테

르게에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 리튬황전지용 양극의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 D)단계에서 슬러리 함량은 양극활물질 65 내지 75중량%, 제 2전도성물질 15 내지 25중량% 및 바인더 5 내지 15중량%인 리튬황전지용 양극의 제조방법.

청구항 12

제 6항에 있어서,

상기 D)단계에서 코팅두께는 10 내지 50 μ m인 리튬황전지용 양극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지안정성 및 전지활성화 용량이 우수한 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법 및 리튬황전지용 양극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 이차전지는 자동차, 전력저장시스템 등의 대형 기기에서부터 휴대폰, 캠코더, 노트북 등의 소형기기까지 널리 사용되고 있다.

[0003] 이차전지로서 리튬 이차전지는 니켈-망간 전지나 니켈-카드뮴 전지에 비하여 단위면적당 용량이 크다는 장점을 가진다. 그러나 리튬 이차전지는 과열되기 쉽고, 에너지 밀도가 약 360 Wh/kg에 불과하여, 자동차에 적용할 수 있는 차세대 배터리로는 적합하지 않다.

[0004] 이에 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬황 전지에 대한 관심이 높아졌다. 리튬황 전지는 황을 양극 활물질로 사용하고 리튬 금속을 음극으로 사용하는 전지로, 이론 에너지 밀도가 2600 Wh/kg에 이르기 때문에, 고에너지 밀도를 요구하는 전기자동차용 전지로 사용하기 적합하다.

[0005] 리튬황전지의 양극은 이온과 전자를 잘 전달하는 활성탄소와 황을 분산시킨 복합체 형태로 만들기도 한다. 이를 위해 활성탄소와 황분말을 볼밀(ball mill) 등을 사용하여 교반하여 복합체를 제조하고 있다. 그러나, 활성탄소의 입도가 0.2 μ m 이하의 작은 입자로 이루어지는 반면에, 황분말은 일반적으로 25 μ m 입도를 가지고 있어, 아무리 기계적으로 분쇄하더라도 7 μ m 이하로는 잘 부서지지 않고, 균일도가 낮기 때문에 전지 특성 저하의 원인이 되고 있다. 또한, 황이 묻쳐있는 부분에서는 전자전도가 낮아 전지 반응이 잘 이루어지지 않고, 활성탄소가 묻쳐있는 부분에서는 활물질이 부족하므로 전지 반응이 원활하지 않으므로 전지 특성이 저하된다. 또한, 리튬황전지는 1650mAh/g의 높은 이론 용량을 가지고 있으나 충·방전 과정 시에 폴리설파이드(Li₂S₈&Li₂S_n, 1≤n≤8)의 용출로 비가역적 용량이 증가하고 이에 따라 전지의 용량이 감소하며 수명특성의 저하가 문제되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 충방전 시 폴리설파이드 용출을 억제하고, 전지 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬황 전지용 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 충방전 용량 감소를 억제시킴으로써 전지 수명을 높이고, 동시에, 손쉽게 제조가 가능한 리튬황 전지용 양극활물질의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법은 a) 제 1전도성 물질 및 황을 혼합하여 용융하는 단계 및

[0009] b) 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 황복합화물을 제조하는 단계를 포함할

수 있다.

- [0010] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질은 탄소계 물질일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 복합화제는 1,3-디이소프로페닐벤젠일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a)단계에서 혼합물의 함량은 제 1전도성물질 0.01 내지 5중량% 및 황 95 내지 99.99중량%일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a)단계에서 용융온도는 140 내지 200℃일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬황전지용 양극의 제조방법은 a) 제 1전도성 물질 및 황을 포함하는 혼합물을 용융하는 단계,
- [0015] b) 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 양극활물질을 제조하는 단계,
- [0016] c) 상기 양극활물질에 제 2전도성 물질 및 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계 및
- [0017] d) 상기 슬러리를 집전체에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 탄소계 물질일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 서로 동일하거나 상이한 물질일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 복합화제는 1,3-디이소프로페닐벤젠일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 바인더는 불소 수지계, 고무계, 셀룰로오스계, 폴리알코올계, 폴리올레핀계, 폴리이미드계 및 폴리에스테르계에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 d)단계에서 슬러리 함량은 양극활물질 65 내지 75중량%, 제 2전도성물질 15 내지 25중량% 및 바인더 5 내지 15중량%일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 d)단계에서 코팅두께는 10 내지 50 μ m일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극활물질은 충방전 시 폴리설파이드 용출을 억제하고, 전지 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극활물질은 충방전 횟수 증가에 따른 충방전 용량 감소를 더욱 효과적으로 줄여 전지 수명을 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 일 비교실시예에 따른 양극활물질의 육안사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예 및 일 비교실시예에 따른 리튬황전지의 수명특성 평가 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예 2의 양극활물질의 육안사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법 및 리튬황전지용 양극의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0028] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0029] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0030] 일반적인 리튬황전지는 양극활물질로 황을 사용하여 S-S 결합의 형성 및 분해에 의해 충전과 방전이 이루어지게

되고, 특히 방전시 S-S 결합이 끊어지면서 형성되는 폴리설퍼이드는 전해질로 용해되기 쉬울 뿐만 아니라, 음극에 대항하는 양극활물질층의 주면 뿐 아니라 양극활물질층의 측면을 통해서도 전해질로 용출되기 때문에 비가역 용량 증가와 전지 수명저하를 발생시키는 문제점이 있었다.

- [0031] 또한, 황분말을 그대로 양극활물질로 사용하여 양극을 제조 시 황이 묻쳐있는 부분에서는 전자전도가 낮아 전지 반응이 잘 이루어지지 않고, 전지 반응이 원활하지 않으므로 전지 특성이 저하될 수 있다.
- [0032] 이를 해결하기 위하여 거듭 연구한 끝에 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0033] 본 발명을 구체적으로 설명하면, 다음과 같다.
- [0034] 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법은 a) 제 1전도성 물질 및 황을 혼합하여 용융하는 단계 및
- [0035] b) 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 황복합화물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법을 통하여 양극활물질을 제공하면, 폴리설퍼이드의 용출 현상에 따른 비가역 용량 증가와 전지 수명저하를 방지할 수 있고, 이를 포함하는 리튬황전지의 안정성 및 전지 활성화 용량이 향상될 수 있다. 또한, 충방전 횟수 증가에 따른 전지용량 감소를 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a)단계는 제 1전도성 물질과 황을 혼합하여 용융시킬 수 있다. 상기와 같이 제 1전도성 물질과 황을 용융시킴에 따라 황이 중합되면서 제 1전도성 물질이 균일하게 황 중합체와 복합화될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질은 탄소계 물질일 수 있다.
- [0039] 상기 탄소계 물질은 구체적인 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼-피(Super-P) 블랙, 활성탄소, 탄소섬유 및 그래핀 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0040] 본 발명과 같이 제 1전도성 물질과 황을 혼합하여 용융시키지 않고 상기 복합화제와 혼합하여 반응 중에 제 1전도성 물질을 투입할 경우 균일하게 복합화가 되지 않을 뿐만 아니라 전도성 물질간의 응집이 발생하여 리튬황전지의 양극활물질로 합성될 수 없다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a)단계에서 혼합물의 함량은 제 1전도성물질 0.01 내지 5중량% 및 황 95 내지 99.99중량%일 수 있다. 바람직하게는 제 1전도성물질 0.1 내지 4중량%와 황 96 내지 99.9중량%일 수 있다. 상기와 같은 함량으로 혼합되면, 제 1전도성물질과 황이 균일하게 용융되어 서로 혼화롭게 혼합됨으로써 균일한 물성을 발현할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a)단계에서 용융온도는 140 내지 200℃일 수 있다. 바람직하게는 160 내지 200℃일 수 있다. 상기와 같은 온도에서 용융되면, 제 1전도성물질과 황이 균일하게 용융되면서 중합될 수 있어 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 b)단계는 a)단계에서의 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 황복합화물을 제조하는 것일 수 있다. 상기와 같이 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 황복합화물로 제조된 양극활물질을 리튬황전지에 적용하면, 충방전 시 폴리설퍼이드 용출을 억제하고, 충방전 횟수 증가에 따른 전지용량 감소를 방지하여 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다. 본 발명의 일 양태에 따른 상기 황복합화물은 XRD를 통하여 복합화된 것을 확인하였다.
- [0044] 또한, 일 양태에 따라 상기 황복합화물은 유리상태와 같이 유리화된 것일 수 있다. 상기와 같이 유리화시킴으로써 리튬황전지의 양극으로 적용되었을 때, 충방전 시 폴리설퍼이드 용출을 억제시킬 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 복합화제는 구체적인 예를 들어, 1,3-디이소프로페닐벤젠일 수 있다. 상기와 같은 복합화제를 사용할 경우 상기 제 1전도성물질과 황의 용융물과 반응하여 폴리설퍼이드의 용출이 억제되는 황복합화물이 제공됨에 따라 리튬황전지 내의 전해질을 통하여 폴리설퍼이드가 유출되면서 비가역 용량 증가와 전지 수명저하를 발생시키는 문제점을 방지할 수 있어 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 일 양태는 리튬황전지용 양극의 제조방법에 관한 것이다. 이에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬황전지용 양극의 제조방법은 a) 제 1전도성 물질 및 황을 포함하는 혼합물을 용

용하는 단계,

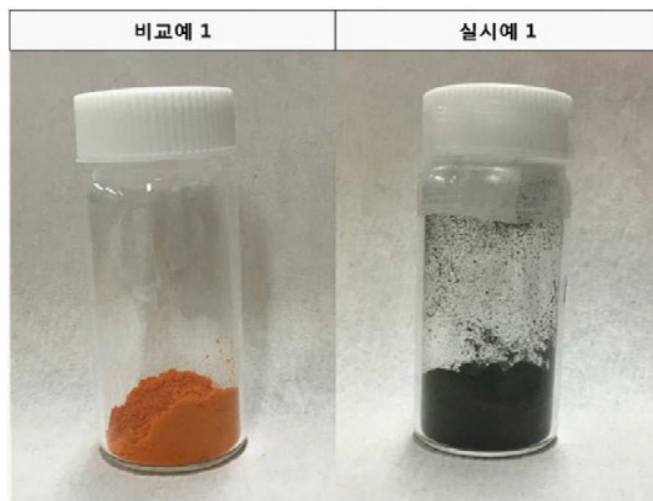
- [0048] b) 상기 용융물에 복합화제를 첨가하여 상기 복합화제와 황을 반응시켜 양극활물질을 제조하는 단계,
- [0049] c) 상기 양극활물질에 제 2전도성 물질 및 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계 및
- [0050] d) 상기 슬러리를 집전체에 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 리튬황전지용 양극의 제조방법을 통하여 양극을 제공하면, 양극 내의 폴리설파이드 용출 현상에 따른 비가역 용량 증가와 전지 수명저하를 방지할 수 있고, 이를 포함하는 리튬황전지의 안정성 및 전지 활성용량이 향상될 수 있다. 또한, 충방전 횟수 증가에 따른 전지용량 감소를 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 탄소계 물질일 수 있다. 상기 탄소계 물질은 구체적인 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼-피(Super-P) 블랙, 활성탄소, 탄소섬유 및 그래핀 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제 1전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 서로 동일하거나 상이한 물질일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 복합화제는 구체적인 예를 들어, 1,3-다이소프로페닐벤젠일 수 있다. 상기와 같은 복합화제를 사용할 경우 상기 제 1전도성물질과 황의 용융물과 반응하여 폴리설파이드의 용출이 억제되는 황 복합화물이 제공됨에 따라 리튬황전지 내의 전해질을 통하여 폴리설파이드가 유출되면서 비가역 용량 증가와 전지 수명저하를 발생시키는 문제점을 방지할 수 있어 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 바인더는 불소 수지계, 고무계, 셀룰로오스계, 폴리알코올계, 폴리올레핀계, 폴리이미드계 및 폴리에스테르계에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 구체적인 예를 들어, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무, 불소 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 이들을 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0056] 상기와 같은 바인더를 사용하면, 양극활물질 간 또는 양극활물질과 집전체 간의 결합력을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 d)단계에서 슬러리 함량은 양극활물질 65 내지 75중량%, 제 2전도성물질 15 내지 25중량% 및 바인더 5 내지 15중량%일 수 있다. 더 바람직하게는 양극활물질 68 내지 73중량%, 제 2전도성물질 18 내지 21중량% 및 바인더 7 내지 13중량%일 수 있다. 상기 함량으로 제조 시, 집전체에 도포하여 코팅 시 방전 용량과 수명 특성이 향상될 수 있어 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 d)단계에서 코팅두께는 10 내지 50 μm 일 수 있다. 상기와 같은 코팅두께로 양극 활물질을 도포하면, 리튬이온 전달 시 저항이 감소하여 전지 성능이 더욱 향상되어 바람직하다.
- [0059] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 리튬황전지용 양극의 제조방법에 있어, 상기 코팅 후, 40 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 양극을 제조할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 상술한 제조방법으로 제조된 리튬황전지용 양극활물질 또는 리튬황전지용 양극을 포함하는 리튬황전지를 제공할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 리튬황전지는 양극과 음극을 포함할 수 있고, 상기 양극은 상술한 제조방법으로 제조된 양극을 제공하고, 음극은 통상적으로 제공되는 것일 수 있고, 예를 들어, 리튬 금속을 포함하는 것일 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 리튬황전지는 일 양태에 따라 분리막을 더 포함할 수 있고, 상기 분리막은 양극과 음극간의 물리적인 분리기능을 갖는 것으로, 통상 리튬황전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는 전해질 이온 이동에 대하여 저항이 낮고, 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0063] 또한, 상기 리튬황전지는 일 양태에 따라 분리막에 침지되는 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전해질은 비수성 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

- [0064] 상기 전해질의 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiNO_3 , LiBETI , LiTFSI 및 Ehsms 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이들은 0.1 M 내지 2.0 M의 농도로 포함될 수 있다.
- [0065] 상기 전해질의 비수성 용매는 구체적인 예를 들어, 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디글라임(diglyme), 트리글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane), 디에틸 에테르(diethyl ether), N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드 또는 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 1,2-다이옥솔레인(1,3-dioxolane), 1,2-다이메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane) 및 에틸렌 글리콜 설파이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 비수성 용매와 상기 리튬염을 100:1 내지 1:1의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 와 같이 제공될 경우 이온전도도가 우수하여 전지 특성이 향상되어 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 제조방법으로 제공되는 리튬황전지용 양극활물질과 양극을 리튬황전지에 제공함으로써 폴리설파이드의 용출 현상을 방지하여 비가역 용량 증가와 전지 수명을 향상시킬 수 있고, 이를 포함하는 리튬황전지의 안정성 및 전지 활성화 용량이 향상될 수 있다. 또한, 충방전 횟수 증가에 따른 전지용량 감소를 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0068] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0070] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0071] [실시예 1]
- [0072] 황 (Sigma Aldrich 99%) 4.5g과 전도성 물질(Super-p Li®, Imerys) 0.0714g을 혼합하여 185℃에서 용융시켰다. 상기 용융된 혼합물이 전부 용융 되었을 때 1,3-디이소프로페닐벤젠(1,3-Diisopropenylbenzene, DIB)를 첨가하여 10분간 교반시켜 양극활물질을 제조하였다.
- [0073] [비교예 1]
- [0074] 황 (Sigma Aldrich 99%) 4.5g 을 185℃에서 용융시켰다. 이때 황이 전부 용융 되었을 때 1,3-디이소프로페닐벤젠(1,3-Diisopropenylbenzene, DIB)를 첨가 하여 10분간 교반시켜 양극활물질을 제조하였다.
- [0075] [비교예 2]
- [0076] 황 (Sigma Aldrich 99%) 4.5g을 185℃에서 용융시킨 후, 전도성 물질(Super-p Li®, Imerys) 0.0714g을 혼합하였다. 상기 혼합물에 1,3-디이소프로페닐벤젠(1,3-Diisopropenylbenzene, DIB)를 첨가하여 교반시켜 양극활물질을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 양극활물질은 도 3에 도시된 바와 같이 전도성 물질의 응집이 발생하여 양극활물질로 활용이 어려웠다.
- [0077] [실시예 2]
- [0078] 상기 실시예 1로 제조된 양극활물질을 71g , 제 2전도성 물질(Super-p Li®, Imerys)19g, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF, KF-1300, Kureha) 10g을 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μm인 알루미늄 집전체에 Doctor blade를 이용하여 코팅하고, 슬러리가 코팅된 집전체를 12시간 50℃ 오븐에서 건조하여 양극판을 제조하였다.
- [0079] [비교예 3]
- [0080] 상기 비교예 1로 제조된 양극활물질을 70g, 제 2전도성 물질(Super-p Li®, Imerys) 20g, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF, KF-1300, Kureha) 10g을 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μm인 알루미늄 집전체에 Doctor blade를 이용하여 코팅하고, 슬러리가 코팅된 집전체를 12시간 50℃ 오븐에서 건조하여 양극판을 제조하였다.

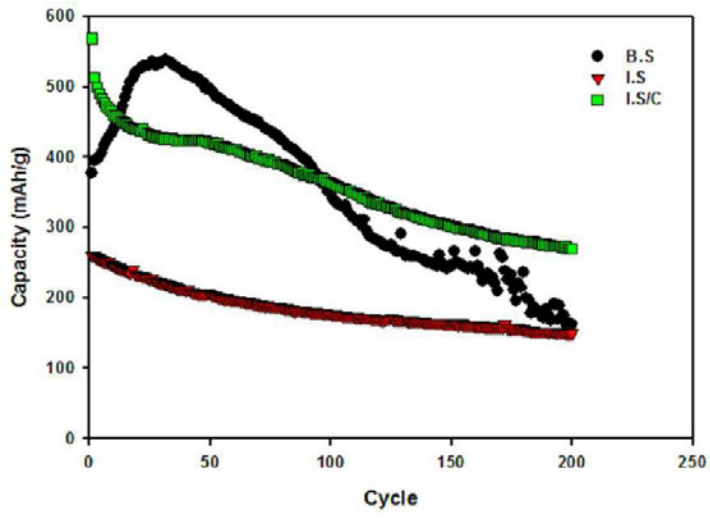
- [0081] [비교예 4]
- [0082] 황 (Sigma Aldrich 99%) 70g, 제 2전도성 물질(Super-p Li®, Imerys) 20g, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF, KF-1300, Kureha) 10g를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μm인 알루미늄 집전체에 Doctor blade를 이용하여 코팅하고, 슬러리가 코팅된 집전체를 12시간 50℃ 오븐에서 건조하여 양극판을 제조하였다.
- [0083] [제조예 1-3]
- [0084] 상기 실시예 2, 비교예 3 또는 비교예 4로 제조된 양극판을 사용하고, 리튬황전지를 제조하기 위하여 음극을 지름 14 mm의 원형 디스크 형태로 자른 다음 기준전극으로 Li 금속(Honjo)을, 전해질로 1M LiTFSI과 0.2M LiNO₃/1,2-디옥솔레인과 1,2 디메톡시에테인(1:1 부피비)의 혼합물을 사용하였고, 폴리프로필렌 ((Polypropylene, Celgard 2400) 멤브레인을 사용하여 2032 타입의 코인셀을 제조하였다.
- [0086] 도 2에 도시된 바와 같이 상기 제조예 1 내지 3으로 제조된 리튬황전지의 수명특성을 확인하였다.
- [0087] 상기 제조예 3(B.S-Bare sulfur)으로 제조된 리튬황전지의 경우 용량이 급격히 감소될 뿐만 아니라 용량 감소율이 일정하지 않고, 충방전 횟수가 100 사이클 이상이 되었을 때는 용량이 일정하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 폴리설파이드가 용출됨에 따라 비가역적 용량 증가와 전지의 안정성이 저감되기 때문이다.
- [0088] 이에 반해, 제조예 1과 제조예 2로 제조된 리튬황전지의 경우 폴리설파이드의 용출을 억제해줌으로써 일정하고 낮은 용량감소폭을 보여주는 것을 확인하였다. 그러나, 제조예 2(I.S-Inverse vulcanization)의 경우 양극활물질과 도전재가 균일하게 분산되지 않음에 따라 전지 용량이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해, 제조예1 (I.S/C -Inverse vulcanization composite conductive carbon)의 경우 전도성 물질과 황의 균일한 분산에 의하여 우수한 전지 활성화 용량을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0089] 이와 같이 본 발명의 제조방법으로 제조된 리튬황전지용 양극활물질 또는 양극판을 포함하는 리튬황전지는 전지 안정성 및 전지 활성화 용량이 우수함에 따라 고용량을 필요로 하는 전기자동차, 에너지 저장 시스템 등의 중대형 전지를 필요로 하는 제품에 적용이 가능하다.
- [0090] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 리튬황전지용 양극활물질의 제조방법 및 리튬황전지용 양극의 제조방법이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0091] 따라서 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

