(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월03일
(11) 등록번호 10-2050837
(24) 등록일자 2019년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0008309
(22) 출원일자 2017년01월17일
심사청구일자 2017년11월16일
(65) 공개번호 10-2017-0092455
(43) 공개일자 2017년08월11일
(30) 우선권주장
1020160013248 2016년02월03일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR101167334 B1*
KR1020070027512 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박인태
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
홍성원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김은진

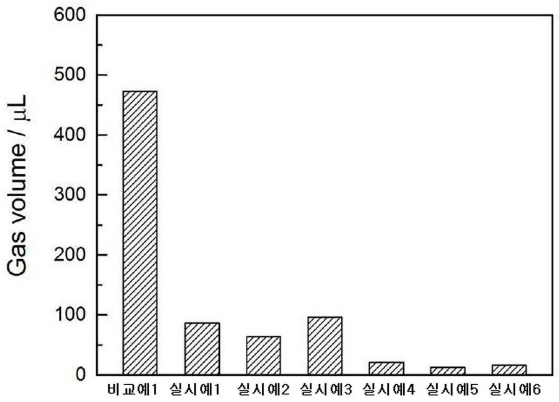
(54) 발명의 명칭 **리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 우수한 안정성을 나타내며, 리튬-설퍼 전지의 구동 중 가스 발생을 억제시켜 스웰링 현상을 개선할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
송찰스기석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
옥유화
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
양두경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이창훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬염 및 비수계 용매를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액에 있어서,

상기 비수계 용매는

고리 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르 용매; 및

하기 화학식 1로 표시되는 선형 에테르 용매의 혼합용매이고,

상기 비수계 용매의 고리형 에테르 용매는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

[화학식 1]

$R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

(상기 화학식 1에서,

R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 또는 부틸이고,

x는 1이다)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 혼합용매에서 고리형 에테르 용매 및 선형 에테르 용매의 부피비는 5:95 내지 95:5 인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합용매에서 고리형 에테르 용매 및 선형 에테르 용매의 부피비는 30:70 내지 70:30 인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, LiC_4BO_8, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $(SO_2F)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_3CLi$, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1 내지 4.0 M 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 첨가물은 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 첨가물은 전해액 100 중량% 에 대하여 0.01 내지 10 중량% 로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액.

청구항 12

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지에 있어서,

상기 전해액은 제1항 및 제5항 내지 제11항 중 어느 한 항의 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-설퍼 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬-설퍼 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대용 전자기기, 전기자동차 및 대용량 전력저장 시스템 등이 발전함에 따라 대용량 전지의 필요성이 대두되고 있다. 리튬-설퍼 전지는 S-S 결합(Sulfur - sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지로, 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.

[0003] 또한 리튬-설퍼 전지의 이론 방전용량은 1672mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO_2 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 고에너지 밀도 특성을 갖는 전지로서 주목 받고 있다.

[0004] 그러나 리튬-설퍼 전지는 황 이용률이 낮아 이론 용량만큼 충분한 용량이 확보되지 않는 점, 리튬 금속 전극의 덴드라이트 형성에 의한 전지 단락 문제 등으로 인하여 아직까지 상용화 되지 못하고 있다. 이에, 상기 문제점을 극복하기 위하여 황 함침량을 높인 양극 재료, 황 이용률을 높일 수 있는 전해액의 개발 등이 이루어지고 있다.

[0005] 현재 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매로는 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)의 혼합용매가 가장 많이 사용되고 있다. 상기 용매를 사용한 전해액은 황 이용률 측면에서 우수한 특성을 나타낸다. 그러나 본 발명자들

의 실험 결과 상기 전해액을 적용한 전지의 구동 중 내부에서 가스가 발생하여 전지가 부풀어 오르는 스웰링 현상이 관찰되었다. 이러한 스웰링 현상은 전해액을 고갈시키고 전지의 변형을 일으킬 뿐만 아니라, 전극으로부터 활물질의 탈리를 일으켜 전지 성능을 저하시키는 문제를 수반한다.

[0006] 상기와 같은 전지 내 기체 발생에 의한 스웰링 현상은 그 원인과 발생 메커니즘이 아직까지 밝혀지지 않았으며, 따라서 대응책 또한 전무한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미합중국 등록특허 제6218054호, Dioxolane and dimethoxyethane electrolyte solvent system

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매 조성에 관하여 연구하였고, 그 결과 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 전지 구동 중 가스 발생량을 현저히 감소시키는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[0012] 리튬염 및 비수계 용매를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액에 있어서,

[0013] 상기 비수계 용매는

[0014] 분자구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르; 및

[0015] 하기 화학식 1로 표시되는 선형 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다:

[0016] [화학식 1]

[0017] $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

[0018] (상기 화학식 1에서, R 및 x는 명세서 내에서 설명한 바와 같다.)

[0019] 이때, 상기 고리형 에테르 용매는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 5 내지 7원 고리형 에테르일 수 있고, 바람직하기로 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란일 수있다.

[0020] 이때, 상기 화학식 1에서 R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 또는 부틸일 수 있다.

[0021] 이때, 상기 고리형 에테르 용매 및 선형 에테르 용매의 부피비는 5:95 내지 95:5일 수 있고, 바람직하기로 30:70 내지 70:30일 수 있다.

[0022] 이때, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, LiC_4BO_8, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $(SO_2F)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_3CLi$, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.

[0023] 본 발명의 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함할 수 있다.

[0024] 이때, 상기 첨가물은 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레

이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0025] 이때, 상기 첨가물은 전해액 100 중량% 에 대하여 0.01 내지 10 중량% 로 포함될 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 전해액을 포함하는 리튬-설퍼 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 안정성이 우수하여 전지 구동 중 가스 발생량이 현저히 적다. 이에, 전지의 스웰링 현상을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 실험예 1의 가스 발생량 그래프이다.

도 2는 실험예 2의 전지 수명 특성 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0031] **리튬-설퍼 전지용 전해액**

[0032] 본 발명에서는 리튬-설퍼 전지의 구동 시 발생하는 수소 등 가스로 인한 스웰링(swelling)현상을 개선하기 위하여, 전해액 용매로서 분자구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르 및 하기 화학식 1로 표시되는 선형 에테르를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 전해액을 제공한다.

[0033] [화학식 1]

[0034] $R-O-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_3$

[0035] (상기 화학식 1에서,

[0036] R은 C1 내지 C6의 알킬기, 또는 C6 내지 C12의 아릴기이고,

[0037] x는 1 또는 2이다)

[0038] 현재 리튬-설퍼 전지의 전해액 용매로 가장 널리 사용되고 있는 것은 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)의 혼합용매이다. DOL 및 DME의 혼합 용매를 사용할 경우 황 이용률이 향상되어 전지 용량 측면에서 우수한 결과를 나타낸다.

[0039] 상기 혼합 용매를 사용하는 전해액은 소형 전지에 적용 시 전지 용량 저하 억제, 전지 수명, 전지 효율 면에서 대체로 우수한 성능을 보이지만, 대면적 파우치 셀 등 대형 전지에 적용될 경우, 전지 구동 중 전지 내에 수소, 메탄, 에텐 등의 가스가 상당량 발생하여 전지가 부푸는 스웰링(swelling)현상이 관찰된다.

[0040] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 전해액은 상기 고리형 에테르 및 선형 에테르 용매를 특정 함량비로 포함하여 개선된 안정성을 나타내며, 리튬-설퍼 전지에 적용할 경우 전지 구동 시 수소 등 가스 발생량이 현저히 저감된다. 하기 실험예에 나타난 바와 같이, 본 발명의 전해액은 리튬-설퍼 전지에 적용되었을 때, 전지 구동 후 측정된 전지 내부의 가스 발생량이 300 μL 이하, 바람직하기로 100 μL 이하의 수치를 갖는다. 이때 상기 수치가 적을수록 가스 발생량이 낮음을 의미하며, 이러한 가스 발생량의 저감은 전지가 부푸는 스웰링 현상이 거의 발생하지 않거나 발생하더라도 전지 안정성에 크게 영향을 미치지 않는 수치이다. 즉, 종래 다른 전해액을 사용할 경우(비교예 1 참조)의 약 500 μL 수준의 가스 발생량과 비교하여 본 발명에서 제시하는 전해액을 사용할 경우 가스 발생량이 현저히 낮으며, 이에 따라 전지 안정성을 높일 수 있고, 스웰링 현상에 의한 전지 성능 저하 및 전지 변형에 따른 품질 저하 문제를 극복할 수 있다.

[0041] 본 명세서에서 언급하는 C1 내지 C6의 알킬기는 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기

또는 이들의 이성질체이다. 여기서 이성질체라 함은 같은 탄소수를 가지되 탄소의 결합관계가 다른 구조 이성질체 및 결합의 기하학적 위치에 차이가 있는 입체 이성질체를 모두 포함하는 것이다.

[0042] 또한, 본 명세서에서 언급하는 C6 내지 C12의 아릴기는 예를 들어 C1 내지 C6의 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 나프틸기일 수 있다.

[0043] 상기 분자구조 내 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르는 알킬기로 치환 또는 비치환된 5원 이상의 고리형 에테르로서, 바람직하게는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 5 내지 7원 고리형 에테르이며, 더욱 바람직하게는 C1 내지 C4의 알킬기 또는 알콕시기로 치환 또는 비치환된 테트라히드로퓨란 또는 테트라히드로피란이다. 비제한적인 예로서, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 3-메틸테트라히드로퓨란, 2,3-디메틸테트라히드로퓨란, 2,4-디메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란, 2-메톡시테트라히드로퓨란, 3-메톡시테트라히드로퓨란, 2-에톡시테트라히드로퓨란, 3-에톡시테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로피란, 3-메틸테트라히드로피란, 4-메틸테트라히드로피란 등을 들 수 있다. 상기 고리형 에테르는 점도가 낮아 이온 이동성이 좋으며, 높은 산화-환원 안정성을 가지므로 전지의 장기 구동에도 높은 안정성을 보인다.

[0044] 또한, 상기 선형 에테르는 에틸렌 글리콜계 유도체로서, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜을 기본 골격으로 하고 일측 말단에 에틸기가 에테르 결합으로 연결된 구조를 갖는다. 바람직하기로 상기 R은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 또는 부틸이다. 상기 선형 에테르는 적어도 하나의 에톡시기를 가짐으로써 전지 구동 중 전해액 안정성에 기여하는 것으로 보인다.

[0045] 상기 고리형 에테르 및 선형 에테르의 부피비는 5:95 내지 95:5 이며, 바람직하게는 30:70 내지 70:30 이다. 상기 범위를 벗어나는 경우, 전지 구동 중 가스 발생 억제 효과가 미미하여 원하는 효과를 얻을 수 없으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0046] 본 발명의 전해질은 이온 전도성을 증가시키기 위해 전해질에 첨가되는 리튬염을 포함한다. 상기 리튬염은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 $LiCl$, $LiBr$, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, LiC_4BO_8, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(C_2F_5SO_2)_2NLi$, $(SO_2F)_2NLi$, $(CF_3SO_2)_3CLi$, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 바람직하기로 $(CF_3SO_2)_2NLi$이다.

[0047] 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 4.0 M, 또는 0.5 내지 2.0 M 이다. 만약 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 전지의 구동에 적합한 이온 전도도의 확보가 어려우며, 상기 범위를 초과하면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 떨어질 수 있고 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0048] 본 발명의 리튬-설퍼 전지용 비수계 전해액은 분자 내 N-O 결합을 갖는 첨가물을 더 포함할 수 있다. 상기 첨가물은 리튬 전극에 안정적인 피막을 형성하고 충·방전 효율을 크게 향상시키는 효과가 있다. 이러한 첨가물은 질산 또는 아질산계 화합물, 니트로 화합물 등일 수 있다. 일례로 질산리튬, 질산칼륨, 질산세슘, 질산바륨, 질산암모늄, 아질산리튬, 아질산칼륨, 아질산세슘, 아질산암모늄, 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리디닐옥실로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 질산리튬($LiNO_3$)을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 첨가물은 전체 전해액 조성 100 중량% 내에서 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 사용한다. 만약 그 함량이 상기 범위 미만이면 상기한 효과를 확보할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하게 되면 피막에 의해 오히려 저항이 증가할 우려가 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0050] 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 전해액은 전해액 안정성을 확보하기 위하여 용매로 고리형 에테르 및 선형 에테르의 혼합 용매를 이용하며, 이에 따라 전지 성능의 저하 없이 충·방전 중 전지 내 기체 발생을 억제하고, 스웰링 현상을 개선할 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 상기 전해액의 제조방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 당업계에 공지된 통상적인 방

법에 의해 제조될 수 있다.

[0053] **리튬-설퍼 전지**

[0054] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지는 양극 및 음극과 이들 사이에 개재되는 분리막 및 전해액을 포함하고, 전해액으로서 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 비수계 전해액을 사용한다.

[0055] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지는 구동 시 수소 기체 등 가스 발생량이 현저히 줄어들어, 전극으로부터 활물질이 탈리되어 발생하는 전지 성능 저하 및 전지의 변형에 따른 품질 저하 문제를 개선할 수 있다.

[0056] 상기 리튬-설퍼 전지의 양극, 음극 및 분리막의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.

[0057] **양극**

[0058] 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 포함한다.

[0059] 상기 양극 집전체로는 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하고, 구체적으로 우수한 도전성을 갖는 발포 알루미늄, 발포 니켈 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0060] 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2S_n(n≥1),유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$:x=2.5~50,n≥2)등일 수 있다. 이들은 도전재와 복합하여 적용될 수 있다.

[0061] 상기 도전재는 다공성일 수 있다. 따라서, 상기 도전재로는 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그라파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 또한, 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0062] 상기 양극은 양극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비니리덴-펜타프루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라 플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합제 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0063] 상기와 같은 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포 및 건조하고, 선택적으로 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다. 이때 상기 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알코올 등을 들 수 있다.

[0064] **음극**

[0065] 본 발명에 따른 음극은 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 포함한다.

[0066] 상기 음극 집전체는 구체적으로 구리, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금이 사용될 수 있다. 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등이 사용될 수도 있다.

[0067] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온(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 합

금을 사용할 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.

[0068] 상기 음극은 음극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 바인더는 앞서 양극의 바인더에서 설명한 바와 동일하다.

[0069] 또한 상기 음극은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있다. 비제한적인 예로, 음극은 리튬 금속의 박막일 수도 있으며, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과의 합금일 수 있다.

[0070] **분리막**

[0071] 양극과 음극 사이는 통상적인 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[0072] 또한 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수 있다.

[0073] 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 리튬-설퍼 전지에 포함되는 상기 양극, 음극 및 분리막은 각각 통상적인 성분과 제조 방법에 따라 준비될 수 있으며, 또한 리튬-설퍼 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(Pouch)형 또는 코인(Coin)형 등이 될 수 있다.

[0076] 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 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0078] [실시예]

[0079] **실시예 1 내지 6 및 비교예 1**

[0080] (1) 전해액의 제조

[0081] 하기 표 1의 조성으로 실시예 1 내지 6 및 비교예 1의 비수계 전해액을 제조하였다. 사용된 용매는 다음과 같다 (v/v는 부피비를 의미함).

[0082] THF: 테트라히드로퓨란 (Tetrahydrofuran)

[0083] THP: 테트라히드로피란 (Tetrahydropyran)

[0084] EGEME: 에틸렌글리콜 에틸메틸에테르 (Ethyleneglycol ethyl methyl ether)

[0085] EGDEE: 에틸렌글리콜 디에틸에테르 (Ethyleneglycol diethyl ether)

[0086] DOL: 1,3-디옥솔란 (1,3-Dioxolane)

[0087] DME: 1,2-디메톡시에탄 (1,2-Dimethoxyethane)

표 1

[0088]

	용매	리튬염	첨가물
실시예 1	THF:EGEME (1:1, v/v)	LiTFSI (1.0 M),	$LiNO_3$ (1 중량%)
실시예 2	THF:EGEME (7:3, v/v)		
실시예 3	THF:EGEME (3:7, v/v)		
실시예 4	THF:EGDEE (1:1, v/v)		
실시예 5	THP:EGDEE (1:1, v/v)		
실시예 6	THP:EGDEE (1:1, v/v)	$LiPF_6$(1.0M),	
비교예 1	DOL:DME (1:1, v/v)	LiTFSI (1.0 M),	

[0090] (2) 리튬-설퍼 전지의 제조

[0091] 황 65 중량%, 카본 블랙 25 중량%, 및 폴리에틸렌 옥사이드 10 중량%를 아세토니트릴과 혼합하여 양극 활물질을 준비하였다. 상기 양극 활물질을 알루미늄 집전체 상에 코팅하고 이를 건조하여 30 × 50 ㎟ 크기를 가진, 로딩량 5 mAh/cm^2의 양극을 제조하였다. 또, 두께 150㎛의 리튬 금속을 음극으로 하였다.

[0092] 상기 제조한 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재한 후, 상기 (1)의 각 전해액을 주입하였다.

[0094] **실험예 1: 리튬-설퍼 전지 제조 및 충·방전 후 가스 발생량 분석**

[0095] 상기 실시예 및 비교예의 리튬-설퍼 전지를 25 ℃에서 율속 0.1C로 5회 충·방전 후 전지 내 가스 발생량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[0096] 하기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 경우 가스 발생량이 12.7 ~ 86.5 μL 로, 비교예 1의 473 μL 과 비교하여 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0097]

	용매	리튬염	첨가물	가스 발생량 (μL)
실시예 1	THF:EGEME (1:1, v/v)	LiTFSI (1.0 M),	$LiNO_3$ (1 중량%)	86.5
실시예 2	THF:EGEME (7:3, v/v)			63.6
실시예 3	THF:EGEME (3:7, v/v)			96.4
실시예 4	THF:EGDEE (1:1, v/v)			21.1
실시예 5	THP:EGDEE (1:1, v/v)			12.7
실시예 6	THP:EGDEE (1:1, v/v)	$LiPF_6$(1.0M),		15.9
비교예 1	DOL:DME (1:1, v/v)	LiTFSI (1.0 M),		473

[0099] **실험예 2: 전지 수명 특성 평가**

[0100] 상기 실시예 1, 4, 5 및 비교예 1의 전지에 대하여 하기 조건으로 충전 및 방전하면서 전지의 용량유지율을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

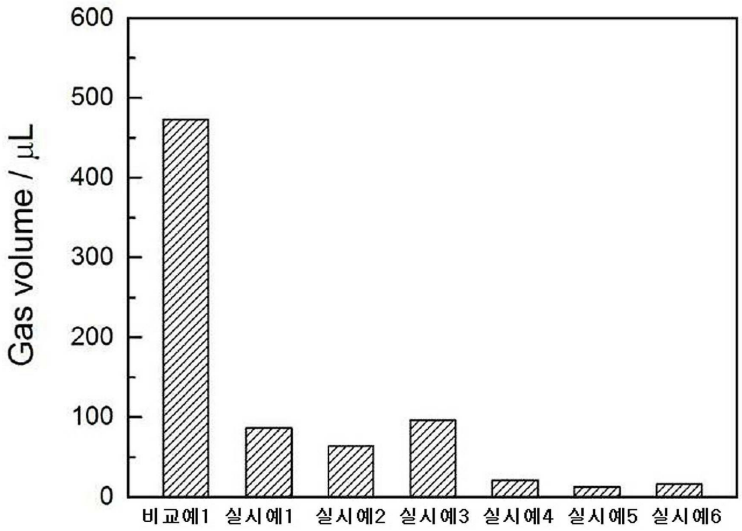
[0101] 충전: 율속 0.1C, 전압 2.8V, CC/CV (5% current cut at 0.1C)

[0102] 방전: 율속 0.1C, 전압 1.5V, CC

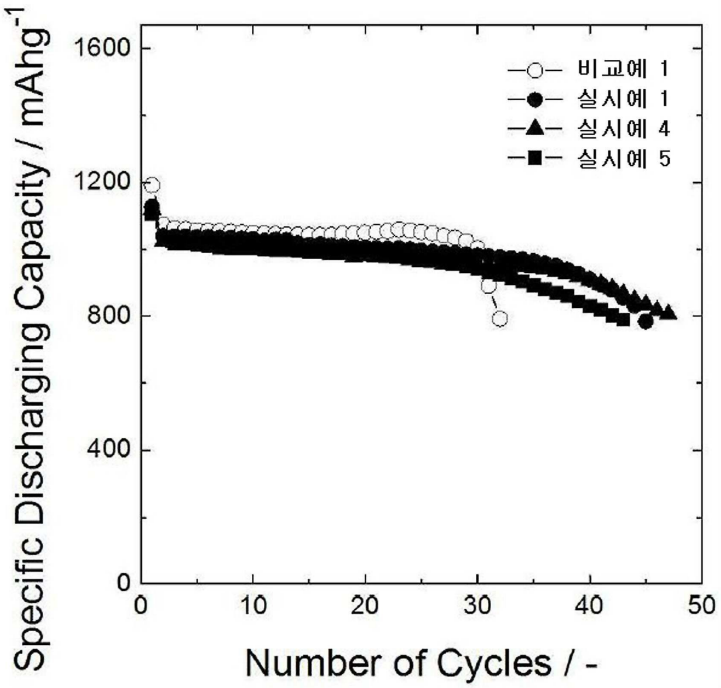
[0103] 도 2에 나타난 바와 같이 실시예 1, 4, 및 5의 경우 비교예 1에 비하여 현저히 개선된 용량유지율을 나타내었다. 상기 실험 결과들로부터, 본 발명의 전해액은 가스 발생량이 현저히 저감되어 전지의 스웰링 현상을 방지할 수 있으며, 리튬-설퍼 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

도면1


Gas volume / μL
600
500
400
300
200
100
0
비교예1
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
실시예6

도면2


Specific Discharging Capacity / mAhg-1
1600
1200
800
400
0
0
10
20
30
40
50
Number of Cycles / -
비교예 1
실시예 1
실시예 4
실시예 5