



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년01월24일
H01M 4/02 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0673619
H01M 4/04 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월17일

(21) 출원번호	10-2005-0070203	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년08월01일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년08월01일	

(73) 특허권자 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 흥한 골든빌 106동 901호

 조규봉
 경남 진주시 인사동 180-12번지

 김성현
 경남 마산시 석전동 264-38번지

 정상식
 경남 진주시 수정동 6-11

 최영진
 경남 창원시 사과동 116번지 10-4

 정영동
 경남 진주시 망경동 43-99

 박상철
 경남 산청군 생비량면 도전리 1049

 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

하중근
경남 거제시 신현읍 고현리 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

심사관 : 박진

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극

(57) 요약

본 발명은 통상의 황화철(FeS)전극의 활물질인 황화철 표면에 특정한 방법을 이용하여 금속을 도금함으로써 황화철 전극의 표면에 형성되는 방전생성물인 리튬설퍼라이드(lithium sulfide, Li_2S)의 뭉침으로 인한 부도체 영역의 증가와 이에 따른 전극 저항의 증가에 의해 전지의 수명이 저하되는 문제점을 해결한 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극에 관한 것으로, 본 발명의 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극은 통상의 황화철분말에 무전해 도금법(electroless plating, 無電解鍍金)으로 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속을 도금하여 제조됨을 특징으로 하는 황화철분말을 사용하여 황화철 전극이 제조된다.

상기와 같이 구성되는 본 발명의 니켈 무전해 도금한 황화철분말을 이용하여 제조된 리튬/황화철이차전지용 황화철전극은 양극 활물질인 준안정상의 황화철에 금속이 도금됨으로써 구조적 안정성을 형성할 뿐 아니라 방전 시 생성되는 부도체 영역을 형성하는 리튬설퍼라이드에 전도성을 제공하여 리튬/황화철이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 뿐 아니라 또한 본 발명에 따른 황화철전극은 종래의 리튬/황화철이차전지의 사이클 특성을 현저히 개선시킴으로 인해 상용화에 기여할 수 있는 유용한 발명이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

리튬/황화철이차전지용 황화철전극에 있어서, 상기 황화철전극은 통상의 황화철분말에 무전해 도금법(electroless plating, 無電解鍍金)으로 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속을 도금하여 제조됨을 특징으로 하는 황화철분말을 사용한 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 도금금속은 Li임을 특징으로 하는 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극.

청구항 3.

리튬/황화철이차전지용 황화철전극의 제조에 있어서, 상기 황화철전극은 통상의 황화철분말에 무전해 도금법(electroless plating, 無電解鍍金)으로 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속을 도금하여 제조된 황화철분말을 초음파 분산을 하고 자기 교반법을 행한 다음 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 하여 제조됨을 특징으로 하는 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극의 제조방법.

청구항 4.

리튬/황화철이차전지용 황화철전극의 제조에 있어서, 상기 황화철전극은 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속원소가 포함된 수용성 화합물을 증류수로 녹인 후, 통상의 황화철분말을 첨가하여 교반하여 반응시킨 후 상온까지 공냉시킨 후, 여과하여 증류수로 세척하여 건조함으로 황화철전극용 활물질인 황화철 분말을 얻고, 여기에 결합제인 PVdF, 도전제인 아세틸렌 블랙 그리고 용매인 아세톤을 넣고 초음파 분산을 하고, 혼합액은 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 실시하여 슬러리를 얻고 이를 유리판 위에 캐스팅하여 상온에서 용매를 제거하여 제조됨을 특징으로 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극의 제조방법.

청구항 5.

청구항 1 내지 2의 어느 하나에 따른 황화철전극을 사용한 리튬/황화철이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극에 관한 것으로, 보다 자세하게는 통상의 황화철(FeS)전극의 활물질인 황화철 표면에 특정한 방법을 이용하여 금속을 도금함으로써 황화철 전극의

표면에 형성되는 방전생성물인 리튬설파이드(lithium sulfide, Li_2S)의 뭉침으로 인한 부도체 영역의 증가와 이에 따른 전극 저항의 증가에 의해 전지의 수명이 저하되는 문제점을 해결한 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극에 관한 것이다.

현재 대중화되어있는 리튬이차전지(Lithium secondary battery)는 노트북, 캠코더, 핸드폰 등 휴대용 전자기기의 필수적인 에너지원이며, IT 산업의 발달에 따라 고밀도, 고용량을 위해 리튬이차전지의 성능개선 및 변혁이 진행되고 있다. 리튬이차전지 중 대표적인 리튬이온(Lithium ion battery), 리튬 폴리머 배터리(Lithium polymer battery)는 우수한 사이클 특성과 높은 전압을 가지고 있으나, 양극으로 쓰이는 리튬코발트산화물(LiCoO_2)의 높은 가격 및 배터리의 안전성 등의 문제가 제기됨에 따라 고용량이며 안전한 새로운 전지시스템이 요구되고 있다. 이에 기대되는 전지시스템으로써 음극에 금속리튬, 양극에 이황화티탄(TiS_2)을 사용한 고체 전해질 리튬/이황화티탄전지(Li/TiS_2 battery), 용융염을 이용한 고온형 리튬/황화철전지(Li/FeS_2 or Li/FeS battery), 고온 및 상온형 리튬/유황전지(Li/S battery)등 많은 연구가 시도되고 있다.

그 중에서도 양극 활물질로 황화 제일철(FeS)을 사용하는 리튬/황화철전지(Li/FeS battery)는 활물질인 황화철(FeS , 황화제일철)이 준안정상이며 황과 철의 결합이 1:1이 아니라 유황이 잔류하고 있는 베르톨리드 화합물로 존재한다. 화학식량 87.9g/mol, 녹는점 1193℃, 비중 4.5~5.0이고 육방정계에 속한다고 널리 알려져 있다. 이러한 황화철은 가격이 저렴하고 자원의 양이 풍부하며, 이론 용량이 610mAh/g-active material로 상용화 되어있는 리튬이온전지 시스템에 비하여 약 5배 정도 높으며 안전성 또한 우수하다. 이전의 적용사례에서 일차전지로 군사용 배터리에 이용되었던 리튬/황화철전지는 활물질인 황화철이 산화가 잘되고 준안정상이므로 재료를 다룰 때 주의가 요구되며, 매우 낮은 사이클 수명이 문제가 되어서 이차전지로 적용하기가 어려운 문제점이 있었다.

이에 본 발명자 등은 상기 종래의 리튬/황화철전지의 활물질로 사용되는 황화철의 문제점을 개선하기 위해 예의 연구한 결과, 리튬/황화철전지를 이차전지로 사용하기 위하여 양극 활물질인 황화철에 무전해 도금방법을 이용하여 금속을 도금함으로써 활물질의 구조적 안정성의 형성 및 전도성을 증가할 수 있고, 이에 의해 리튬/황화철이차전지의 사이클 수명을 크게 개선할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 종래의 리튬/황화철이차전지의 매우 낮은 전지의 수명을 개선한 리튬/황화철이차전지를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 리튬/황화철이차전지의 활물질인 황화철의 구조적 안정성을 형성하고, 전극반응 시 방전생성물인 리튬설파이드의 뭉침에 따른 전극 저항의 증가에 의해 사이클 수명이 나빠지는 문제점을 해결하여 사이클 수명이 크게 향상된 리튬/황화철이차전지의 황화철 전극을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성

상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위한 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극은;

통상의 황화철분말에 무전해 도금법(electroless plating, 無電解鍍金)으로 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속을 도금하여 제조됨을 특징으로 하는 황화철분말을 사용하여 황화철 전극이 제조된다.

본 발명의 다른 구성에 따르면, 상기 황화철분말에 사용되는 금속은 니켈(Nickel, Ni)임을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 구성에 따르면, 상기 황화철전극은 통상의 황화철분말에 무전해 도금법(electroless plating, 無電解鍍金)으로 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속을 도금하여 제조된 황화철분말을 초음파 분산을 하고 자기 교반법을 행한 다음, 아트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 하여 제조됨을 특징으로 한다.

보다 자세하게는, 본 발명의 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극은 Li, Na, Mn, Fe, Ni, Cu에서 선택된 금속원소가 포함된 수용성 화합물을 증류수로 녹인 후, 통상의 황화철분말을 첨가하여 교반하여 반응시킨 후 상온까지 공냉시킨 후, 여과하여 증류수로 세척하여 건조함으로써 황화철전극용 활물질인 황화철 분말

을 얻고, 여기에 결합재인 PVdF, 도전재인 아세틸렌 블랙(Acetylene black) 그리고 용매인 아세톤을 넣고 초음파 분산을 하고, 혼합액은 아트트리션 볼 밀링(attrition ball milling)을 실시하여 슬러리를 얻고 이를 유리판 위에 캐스팅하여 상온에서 용매를 제거하여 제조됨을 특징으로 한다.

상기와 같이 구성되는 본 발명의 무전해 도금법으로 제조된 황화철분말이 첨가된 리튬/황화철이차전지용 황화철 전극은 본 발명에 따른 무전해 도금법을 이용함으로 준안정상인 황화철의 구조적 안정성을 형성하고, 황화철 표면에 금속, 특히 니켈을 도금함으로써 부도체 영역에 도전성을 부여하고, 리튬설퍼이드의 뭉침을 지연함으로써, 일반적으로 전극반응 시 방전생성물인 리튬설퍼이드의 뭉침에 따른 전극 저항의 증가에 의해 사이클 수명이 나빠지는 종래의 문제점을 해결함으로써, 리튬/황화철이차전지의 충·방전 용량이 증가되고 전지의 사이클 수명이 크게 향상된 리튬/황화철이차전지의 황화철 전극을 제공한다.

이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 참고로 보다 자세히 설명하지만 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1.

니켈 무전해 도금법을 이용한 황화철분말 제조

우선 니켈클로라이드($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 증류수가 담긴 비이커에 넣고 완전히 녹인다. 이때 니켈클로라이드가 잘 용해되도록 교반기를 사용하여 교반하면서 동시에 열을 가한다. 비이커의 온도를 75°C 로 유지하고 pH값을 조절한 후 황화철분말을 첨가하고 400rpm의 속도로 30분간 교반기를 이용하여 교반한다. 교반이 끝난 혼합액을 상온까지 공냉시킨다. 냉각된 혼합액을 거름종이에 붓고 용액을 걸러낸 후 분말을 얻으며, 이때 얻어진 분말은 증류수를 이용하여 3회에 걸쳐 세척 한다. 세척이 끝난 분말을 60°C 의 건조기에서 3시간동안 건조하여 최종적인 황화철전극용 활물질인 황화철 분말을 얻었다.

실시예 2.

상기 실시예 1의 방법으로 제조된 황화철 분말을 이용하여 리튬/황화철전지용 황화철전극을 다음과 같이 제조하였다.

즉, 삼각플라스크에 니켈 무전해 도금을 한 황화철분말, 결합재인 PVdF, 도전재인 아세틸렌 블랙 그리고 용매인 아세톤을 넣고 1시간동안 초음파 분산을 한다. 이때 상기 니켈 무전해 도금한 황화철분말, 결합재인 PVdF, 도전재인 아세틸렌 블랙의 비는 무게중량비로 50:30:20로 하였다. 분산이 끝난 혼합액은 2시간 동안 아트트리터형 볼밀링을 실시하여 최종적인 슬러리를 얻었다. 이때 볼과 시료의 비는 무게중량비로 30:1로 하였다. 제조된 일정량의 슬러리를 유리판 위에 캐스팅하여 상온에서 용매를 제거한 후 60°C 에서 24시간 동안 진공 건조하여 니켈 무전해 도금된 황화철분말을 이용한 황화철전극을 제조하였다.

비교예 1.

종래의 방법에 의해 통상의 황화철 분말을 특별한 처리 없이 황화철전극 제조를 위한 황화철 분말로 사용되었다.

비교예 2.

종래의 황화철전극 제조

양극 활물질인 황화철분말에 니켈 무전해 도금을 하지 않는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하여 종래의 황화철전극을 제조하였다.

실험예 1.

상기 각 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 황화철전극을 사용하여 다음과 같이 리튬/황화철이차전지의 사이클 실험을 하였다.

즉, 전해질은 1M의 LiTFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 리튬염을 TEGDME(Tetra(ethylene glycol)dimethyl ether) 전해액에 녹인 액체전해질을 사용하고, 음극으로 사용된 리튬은 별다른 가공 없이 사용하였다.

상기 각 실시예 2 및 비교예 2의 황화철전극, 액체 전해질, 리튬 포일을 아르곤 분위기의 글로브 박스(glove box)에서 황화철전극, 액체 전해질, 분리막, 리튬 호일 순으로 적층하여 리튬/황화철이차전지를 제조하였다. 제조된 황화철전극을 리튬/황화철이차전지에 적용하여 25℃의 온도에서 충/방전 실험을 하였다. 충/방전 시 전류 밀도는 1/10C-rate인 61mA/g-FeS로 하였으며, 충전 중지 전압은 2.6V로 방전 중지 전압은 1.0V로 하였다.

상기와 같이 각 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 황화철전극을 사용한 리튬/황화철이차전지의 사이클 실험의 결과는 도 1에 나타내었다.

도 1에 나타난 바와 같이 각 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 리튬/황화철이차전지의 사이클 실험에서 종래의 황화철분말을 이용하여 제조된 황화철전극의 경우 초기에 리튬/황화철전지의 이론방전용량의 약 98%인 597mAh/g-FeS의 매우 높은 방전용량을 나타내었으나, 이후 사이클이 진행되는 동안 급격한 용량 감소를 보이며 40사이클에서 125mAh/g-FeS의 용량을 나타내었다. 그러나 니켈 무전해 도금법을 이용하여 양극 활물질인 황화철분말을 도금하여 황화철전극을 제조하고 리튬/황화철이차전지의 사이클 실험을 한 경우에는 초기에 이론방전용량보다 높은 715mAh/g-FeS의 방전용량을 나타내었으며, 10사이클까지 용량이 384mAh/g-FeS로 다소 급격하게 감소하나, 그 이후 사이클에서는 적은 용량감소를 보이며 80사이클이 진행된 후 278mAh/g-FeS의 높은 방전용량을 나타냄으로써 본 발명에 따라 니켈을 무전해 도금한 황화철분말을 이용하여 제조된 황화철전극을 적용한 리튬/황화철이차전지가 종래의 리튬/황화철전지 보다 매우 높은 방전용량을 나타낼 뿐 아니라 사이클 특성 또한 향상됨을 알 수 있다.

실험예 2

상기 각 실시예 및 비교예에 따라 제조된 황화철분말 및 이를 사용하여 제조된 전극의 구조적 특징 및 그 성능을 알아보기 위해, 각각에 대해 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)과 에너지 분산형 스펙트로스코피(energy dispersive spectroscopy; EDS)를 이용하여 그 구조적 특성을 알아보았으며, 각각에 따라 제조된 황화철전극의 성능을 리튬/황화철이차전지의 단면도로 알아보았으며, 그 결과를 도 2 내지 5에 나타냈다.

도 2는 종래의 방법인 비교예 1에 따라 제조된 황화철분말과 본 발명의 니켈 무전해 도금을 이용한 실시예 1에 따라 제조된 황화철분말을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰한 표면형상의 사진이고, 도 3은 종래의 방법인 비교예 2에 따라 제조된 황화철전극과 본 발명의 니켈 무전해 도금을 이용한 실시예 2에 따라 제조된 황화철전극의 표면형상 사진과 각각의 전극에 대해 정성 분석을 위한 목적으로 에너지 분산형 스펙트로스코피(energy dispersive spectroscopy; EDS)를 이용한 맵핑(mapping) 사진이고, 도 4는 종래의 방법인 비교예 2에 따라 제조된 황화철전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/황화철이차전지의 단면도이고, 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 황화철전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/황화철이차전지의 단면도이다.

상기 각 도면으로 알 수 있는 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 무전해 도금한 황화철분말 및 이를 이용하여 제조된 리튬/황화철이차전지용 황화철전극은 종래의 방법에 따라 제조된 황화철분말 및 이를 이용하여 제조된 리튬/황화철이차전지용 황화철전극과는 그 구조적 특징 및 그 성능이 현저하게 다를 수 있다.

발명의 효과

상기와 같이 구성되는 본 발명의 니켈 무전해 도금한 황화철분말을 이용하여 제조된 리튬/황화철이차전지용 황화철전극은 양극 활물질인 준안정상의 황화철에 금속이 도금됨으로써 구조적 안정성을 형성할 뿐 아니라 방전 시 생성되는 부도체 영역을 형성하는 리튬설파이드에 전도성을 제공하여 리튬/황화철이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 뿐 아니라 또한 본 발명에 따른 황화철전극은 종래의 리튬/황화철이차전지의 사이클 특성을 현저히 개선시킴으로 인해 상용화에 기여할 수 있는 유용한 발명이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 2에 따라 각각 제조된 황화철 전극을 사용한 리튬/황화철이차전지의 충·방전 실험 결과를 나타내는 그래프이고,

도 2는 종래의 방법인 비교예 1에 따라 제조된 황화철분말과 본 발명의 니켈 무전해 도금을 이용한 실시예 1에 따라 제조된 황화철분말을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰한 표면형상의 사진이고,

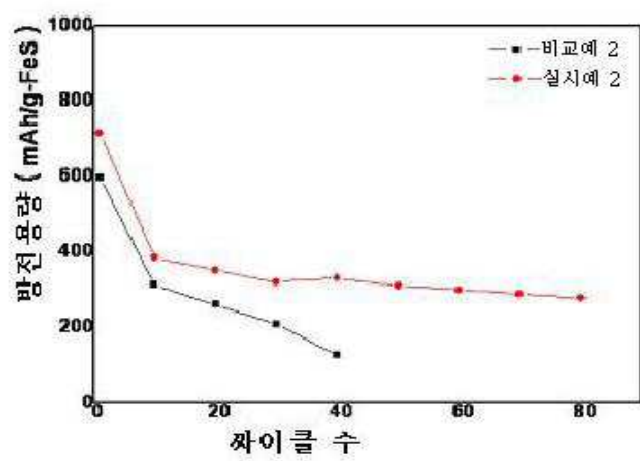
도 3은 종래의 방법인 비교예 2에 따라 제조된 황화철전극과 본 발명의 니켈 무전해 도금을 이용한 실시예 2에 따라 제조된 황화철전극의 표면형상 사진과 각각의 전극에 대해 정성 분석을 위한 목적으로 에너지 디스퍼시브 스펙트로스코피 (energy dispersive spectroscopy; EDS)를 이용한 맵핑(mapping) 사진이고,

도 4는 종래의 방법인 비교예 2에 따라 제조된 황화철전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/황화철이차전지의 단면도로; 여기서 a는 음극의 집전체, b는 음극으로 리튬 포일(Li foil), c는 분리막, d는 액체 전해질, e는 양극 활물질로써 도금을 하지 않은 황화철분말로 제조된 황화철전극, f는 양극 집전체를 각각 나타내며,

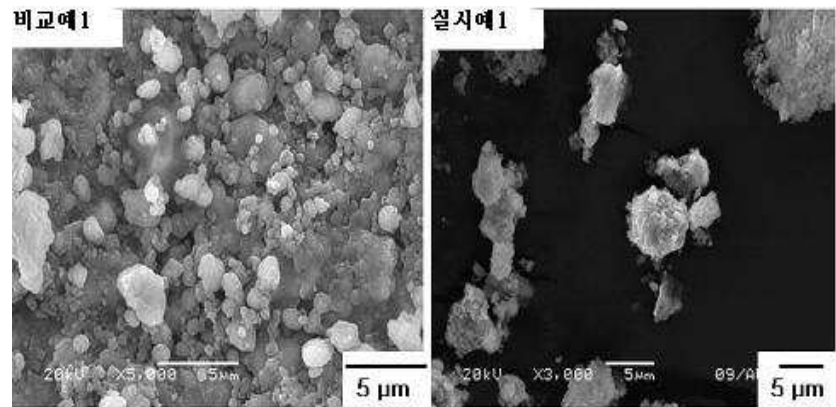
도 5는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 황화철전극의 성능을 알아보기 위해 구성된 리튬/황화철이차전지의 단면도로; 여기서 a는 음극의 집전체, b는 음극으로 리튬 포일(Li foil), c는 분리막, d는 액체 전해질, e는 양극 활물질로써 니켈 무전해 도금으로 얻은 황화철분말을 이용하여 제조된 황화철전극, f는 양극 집전체를 각각 나타낸다.

도면

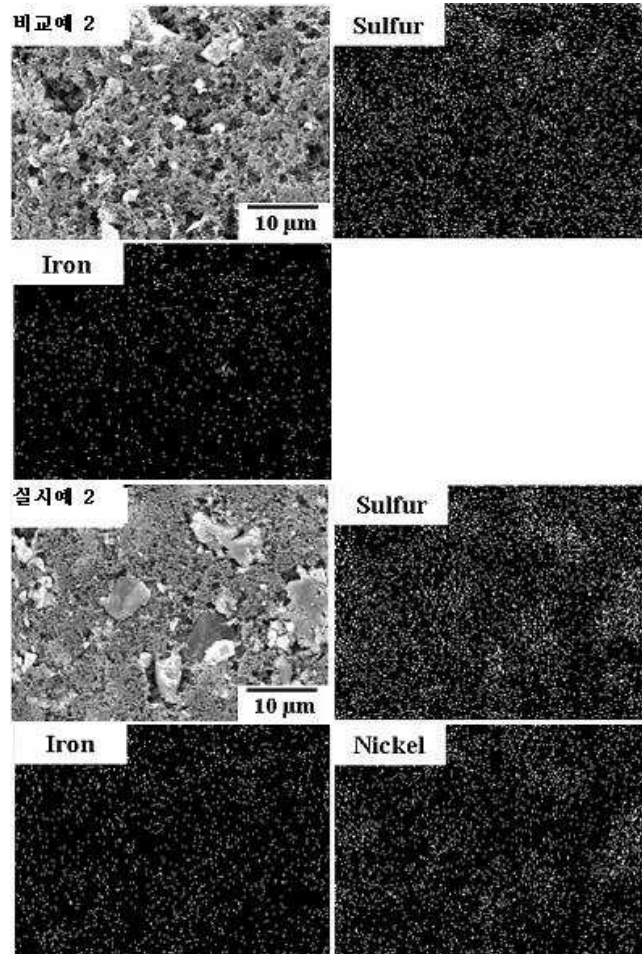
도면1



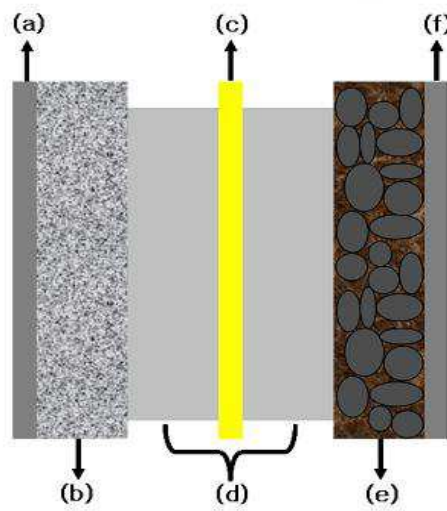
도면2



도면3



도면4



도면5

