



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0072643
(43) 공개일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0070969(분할)
(22) 출원일자 2018년06월20일
심사청구일자 2018년06월20일
(62) 원출원 특허 10-2016-0098176
원출원일자 2016년08월01일
심사청구일자 2016년08월01일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 401호 (반포동, 서초그린빌라)
염지호
경기도 고양시 일산동구 위시티4로 46, 216동 1904호 (식사동, 위시티일산자이)
조성만
경기도 과천시 관문로 128, 104동 401호 (중앙동, 주공아파트)
(74) 대리인
김종선, 이형석

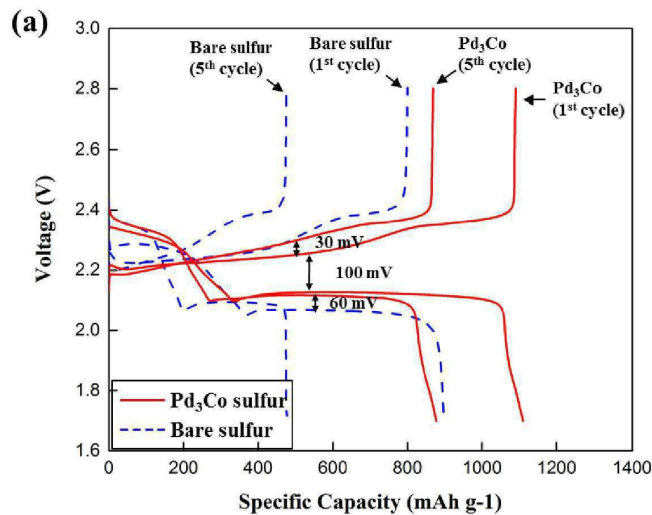
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 촉매를 포함하는 리튬이차전지용 양극용 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

리튬이차전지용 양극용 슬러리 및 이를 포함하여 제조된 리튬이차전지를 제공한다. 본 발명의 리튬이차전지용 양극용 슬러리는 황, 바인더, 및 팔라듐코발트 합금을 포함한다. 본 발명에 따르면, 황을 활물질로 양극에 사용하는 리튬이차전지에 있어서, 전극에 촉매가 존재함으로써 전해질로 용해되는 활물질의 손실을 줄여서 전지의 안정성을 높이고, 나아가 전지의 용량 감소를 줄일 수 있는 리튬이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도3a



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/621 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711041309

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발

연구과제명 수지상 성장 억제 및 형상 제어가 가능한 리튬 금속 이차전지용 금속 음극 원천소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711039957

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원사업

연구과제명 금속 음극소재 연구를 통한 고용량 리튬 이차전지 연구

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

황, 바인더, 및 촉매인 Pd_3Co 가 균일하게 섞여 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극용 슬러리.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 황과 Pd_3Co 의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극용 슬러리.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 황은 상기 슬러리 전체 질량에 대해서 10wt% 내지 75wt%의 범위 내로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극용 슬러리.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 슬러리는 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극용 슬러리.

청구항 5

양극전극;

전해질; 및

리튬 금속을 포함하는 음극전극;을 포함하고,

상기 양극전극은 황, 바인더, 및 촉매인 Pd_3Co 가 균일하게 섞여 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 황과 Pd_3Co 의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 황은 상기 양극전극 전체 질량에 대해서 10wt% 내지 75wt%의 범위 내로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 8

제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 전극은 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극용 슬러리와 이 슬러리로 제조한 양극을 포함하는 리튬이차전지에 대한 것으로, 더욱 상세하기로는 양극활물질로 황을 사용하는 이차전지에서, 팔라듐코발트를 포함함으로써 전지의 안정성과 성능을 향상시키는 리튬이차전지용 양극용 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬이온전지는 두 전극 사이에서 리튬이온을 가역적으로 주고 받는 구조로 구성된다.
- [0004] 현재 상용화된 리튬이온전지를 구성하는 재료로, 양극재료로는 LiCoO_2 가 흔히 사용되고, 음극재료로는 흑연 등 탄소 재료가 많이 사용된다.
- [0005] 이러한 전극 재료에서 리튬이온의 이동을 설명하면, LiCoO_2 의 내부에 위치하는 리튬이 빠져나와서, 전해질을 따라 이동해서 층상구조를 갖는 탄소 내부로 들어가거나, 그 역반응도 일어나게 된다. 양극 재료에서 음극 재료 쪽으로 리튬이온이 이동하는 반응은 충전에 해당하며, 그 역방향으로의 이동은 방전에 해당된다.
- [0006] 이렇게 리튬이온전지는 이온화 경향의 차이가 큰 두 전극 사이에 전해질을 이용한 가역적 산화환원반응에 따른 전자의 이동현상 원리에 의해서 작동된다.
- [0007] 현재, 상용화되고 있는 탄소재료는 리튬의 산화 환원반응시에 우수한 가역 특성을 나타내며, 가격이 상대적으로 저렴하다는 장점을 가지고 있어서, 리튬이온전지의 음극재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 음극재료로 사용되는 탄소 재료로는 그래파이트, 코크, 파이버, 피치, 및 메조 탄소 등이 있다.
- [0008] 하지만, 탄소재료는 단위질량당 충전 용량이 372mAhg^{-1} 정도로 매우 적은 문제가 있다. 이러한 문제로 현재는 리튬이온전지에서 더 나아가서, 리튬메탈을 음극으로 사용하고, 황이나 공기를 양극으로 활용하는 리튬전지에 대한 연구가 주목받고 있다.
- [0009] 황을 활물질로 사용하는 황전극은 리튬전지에서 양극소재로 사용된다. 리튬 황전지는 기존에 사용되던 리튬전지에 비해서 5배 이상 높은 이론적 단위질량당 충전 용량(대략 1675mAhg^{-1})을 가지고 있어서, 매력적인 소재로 알려져 있다.
- [0010] 황을 양극 소재로 사용하면 기존의 음극 소재로 사용되는 탄소계열의 층상구조 사이에서 리튬이온의 삽입 탈리 반응과 다른 반응이 일어난다. 리튬 황 전지에서는 리튬 이온이 황과 반응하여 새로운 화합물을 만들어 내는 얼로잉(alloying) 반응이 발생하고, 역 방향으로서는 디얼로잉(dealloying) 반응이 발생한다. 하지만 황은 반응과정에서 리튬이온과 결합하여 폴리설파이드(polysulfide)를 생성하고 이렇게 생성된 폴리설파이드가 전해질에 용해되는 문제가 발생한다. 따라서, 황을 양극재료의 활물질로 사용할 때는 이런 문제점으로 인하여 많은 제약이 따르게 된다.
- [0011] 더 구체적으로는, 황이 전해질 내에 용해되면서 활물질의 손실이 야기되고, 또한, 전해질 내에 존재하는 폴리설파이드로 인해서 부반응이 발생하며, 이로 인해서 리튬전지의 안정성이 떨어지게 되고, 용량이 저하되는 문제를 야기한다.

[0012]

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2014-0142009

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 황 전극에서 전해질로의 폴리설파이드의 용해를 억제시킬 수 있는 리튬이차전지용 양극용 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은, 황 전극에서 전해질로의 폴리설파이드의 용해를 억제시킬 수 있는 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬이차전지용 양극용 슬러리는, 황, 바인더, 및 팔라듐코발트 합금을 포함한다.

[0018] 여기에서, 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것이 바람직하다.

[0019] 여기에서, 황은 상기 슬러리 전체 질량에 대해서 10wt% 내지 75wt%의 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[0020] 여기에서, 상기 슬러리는 도전재를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기와 같은 두 번째 목적을 달성하기 위한 본 발명의 리튬이차전지는,

[0022] 양극전극; 전해질; 및 리튬 금속을 포함하는 음극전극;을 포함하고,

[0023] 상기 양극전극은 황, 바인더, 팔라듐코발트 합금을 포함한다.

[0024] 여기서, 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것이 바람직하다.

[0025] 여기서, 황은 상기 양극전극 전체 질량에 대해서 10wt% 내지 75wt%의 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[0026] 여기서, 상기 양극 전극은 도전재를 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0028] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 황을 활물질로 양극에 사용하는 리튬이차전지에 있어서, 전극에 촉매가 존재함으로써 전해질로 용해되는 활물질의 손실을 줄여서 전지의 안정성을 높이고, 나아가 전지의 용량 감소를 줄일 수 있는 리튬이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0029]

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 팔라듐코발트 합금 나노입자의 (a) HR TEM 사진과 (b)FFT 패턴, (c)HAADF-STEM 사진과 EDX 맵을 나타낸 것이다.

도 2는 도 1의 팔라듐코발트 합금 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 0.1C 레이트에서 200사이클에 대한 (a) 충/방전 프로파일, (b) 전기화학적 재순환성을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 100 mVs⁻¹에서의 (a) 1차 사이클 후, (b) 5차 사이클 후의 순환전압전류법을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 (a) 다양한 C 레이트에서의 전지의 레이트 용량을, (b) 다양한 C 레이트에서의 과전압의 비교를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 (a, c) 5차 방전 사이클 후의, (b, d) 5차 충전 사이클 후의 각 전지의 XPS 분석을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 (a) 사이클 전, (b) 5회의 사이클 후, 의 각 전지의 EIS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 방전 프로세스를 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 참고하여, 본 발명을 더욱 상술한다.
- [0033] 본 발명은 황을 양극활물질로 사용하는 리튬이차전지에서, 방전 과정 중에 발생하는 리튬폴리설파이드의 전해질 내 용출을 억제하여 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 향상시키는 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0035] 황을 양극 활물질로 사용하는 리튬이차전지, 즉, 리튬황전지는 양극소재로 앞서 설명한 황을 사용하고 음극 소재로는 리튬금속을 사용한다. 리튬황전지의 방전 반응 중 음극에서는 리튬의 산화반응이 발생하고 양극에서는 황의 환원반응이 발생한다. 이런 반응 중 황은 고리 구조의 S_8 (Li 에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬폴리설파이드 $2S_2$, Li_2S_4 , Li_2S_6 , Li_2S_8) (Li 로 변환되고 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 리튬 설파이드 $2S$)가 생성된다. 각 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬황전지의 방전 거동은 리튬이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.
- [0036] 리튬황전지의 상용화를 위해서 가장 우선적으로 해결해야 할 문제점이 바로 리튬폴리설파이드에 의한 전지의 낮은 수명특성이다. 리튬황전지는 전기화학 반응 중에 생성되는 중간 생성물인 리튬폴리설파이드가 유기전해액에 대한 용해도가 높아 방전 반응중에 지속적으로 녹아나면서 양극 소재의 양이 감소하고 이에 수명이 떨어진다는 문제를 가지고 있다.
- [0038] 또한 황 자체로는 전기전도도가 매우 낮기 때문에 양극 재료로 황만을 사용할 수가 없기 때문에 전도성 카본 및 고분자 등과 복합체 코팅, 등의 기술이 필수적으로 요구된다. 이에, 양극 활물질로 사용되는 황 대신 다른 전도성 소재가 포함되기 때문에 셀 전체 에너지 밀도를 떨어뜨릴 수 있으므로 전지 내의 황의 함량을 최대화하고 전도성 소재의 함량을 최소화시켜야 한다는 문제점도 지니고 있다.
- [0040] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬이차전지용 양극을 제조하기 위한 슬러리는, 황, 바인더, 및 팔라듐코발트 합금을 포함한다.
- [0042] 본 발명에 사용할 수 있는 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 바인더의 함량은 상기 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 바인더의 함량이 0.5 중량% 미만이면, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 내 활물질이 탈락하는 문제점이 있고, 30 중량%를 초과하면 양극에서 활물질의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0046] 상기 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것이 바람직하다. 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비가 3:1보다 황의 비율이 더 적어지게 되면, 팔라듐코발트의 함량이 상대적으로 커지게 되고, 이는 양극에서 활물질의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소하게 되어 바람직하지 않다.
- [0047] 또한, 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비가 5:1보다 황의 비율이 더 많아지게 되면, 폴리설파이드의 전해질로의 용해를 억제하기 위한 팔라듐코발트의 함량이 상대적으로 적어지게 되어 폴리설파이드의 용해를 모두 억제하지 못하게 되므로 폴리설파이드와 리튬 음극과의 부반응이 발생하게 되므로 전지의 수명이 줄어들게 되어 바람직하

지 않다.

[0048] 따라서, 황과 팔라듐코발트 합금의 질량비는 3:1 내지 5:1의 범위 이내인 것이 바람직하다.

[0050] 상기 황은 상기 슬러리 전체 질량에 대해서 10wt% 내지 75wt%의 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다. 황의 함량이 10wt%보다 적어지게 되면, 양극에서 활물질의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소하게 되어 바람직하지 않다.

[0051] 또한, 황의 함량이 75wt%보다 커지게 되면, 상대적으로 팔라듐코발트의 함량이 적어지게 되고, 폴리설파이드의 생성량도 많아지게 되어 전해질로 용출되는 양도 많아지므로 전지 용량이 감소하게 되어 바람직하지 않다.

[0053] 본 발명의 리튬이차전지용 양극용 슬러리는 도전재를 포함하지 않고도 전지의 기능을 충분히 발현하지만, 도전성을 향상시키기 위해서 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0055] 상기 도전재로는 특별히 한정하지 않으나, KS6와 같은 흑연계 물질, Super-P, 덴카 블랙, 카본 블랙과 같은 카본계 물질 등의 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0057] 본 출원의 일 실시예로, 양극을 제조하는 방법을 구체적으로 살펴보면, 먼저, 슬러리를 제조하기 위한 용매에 상기 바인더를 용해시킨 다음, 선택적으로 도전재를 분산시킨다. 슬러리를 제조하기 위한 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 대표적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다. 다음으로 양극 활물질과 팔라듐코발트 합금과 함께, 상기 용매에 다시 균일하게 분산시켜 양극 슬러리를 제조할 수 있다. 슬러리에 포함되는 용매, 양극 활물질, 또는 선택적으로 첨가제의 양은 본 출원에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 슬러리의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다.

[0059] 본 발명의 리튬이차전지는, 양극전극; 전해질; 및 리튬 금속을 포함하는 음극전극;을 포함하고,

[0060] 상기 양극전극은 황, 바인더, 팔라듐코발트 합금을 포함할 수 있다.

[0062] 양극전극은 상기와 같은 양극전극용 슬러리로 제조될 수 있다.

[0063] 슬러리를 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅하면 충분하고, 상기 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다.

[0064] 탄소 코팅된 Al 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다.

[0066] 본 발명의 리튬이차전지는 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 세퍼레이터는 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다.

[0068] 상기 세퍼레이터를 이루는 물질은 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지 및 세라믹 물질이 포함되나, 이에 한정되지 않고, 그 두께는 약 5 내지 약 50 μ m, 상세하게는 약 5 내지 약 25 μ m

일 수 있다

- [0070] 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 함침되어 있는 전해질은 리튬염 및 유기 용매를 포함한다.
- [0072] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 용매 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 약 0.2 내지 2.0M일 수 있다. 본 출원에 사용하기 위한 리튬염의 예로는, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.
- [0074] 상기 유기 용매는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 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.
- [0076] 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.
- [0078] 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- [0080] 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), γ-부티로락톤, 아세토니트릴, 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.
- [0082] 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- [0084] 이하에서는 본 발명의 일 실시예 및 비교예를 참조하여 더욱 상술하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [0086] {실시예}
- [0087] 실시예
- [0088] 팔라듐코발트 합금의 제조
- [0089] 팔라듐코발트 합금은 개량된 폴리올 방법으로 제조하였다.
- [0090] 코발트 클로라이드 수용액(CoCl₂ · 6H₂O, 시그마 알드리히사제)과 팔라듐 클로라이드 수용액(PdCl₂, 알드리히사제)을 25:75의 비율로 혼합하고, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 수산화나트륨(시그마 알드

리히사제) 1g을 첨가하고 30분동안 교반하면서 혼합물의 pH를 10이 되도록 조절하였다.

[0091] 한편, 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드(CTAB, 시그마 알드리히사제) 0.4g을 에틸렌글리콜(EG, 시그마 알드리히사제) 100ml에 용해시켰다.

[0092] 상기에서 제조한 코발트와 팔라듐 전구체 용액을 CTAB 용액에 첨가하였고, 이 혼합물을 1시간 동안 초음파 처리하면서 교반하였다. 그 다음, 교반하면서 6시간 동안 160℃로 열처리하였다.

[0093] 그런 다음, 실온으로 냉각시킨 후, 이 혼합물을 탈이온수로 3번 세정하고 여과했으며, 원심분리법으로 에탄올로 3번 세정하고 여과했다. 그런 다음, 진공 오븐에서 교반한 용액을 60℃의 온도에서 24시간 건조시켰다.

[0094] 그런 다음 건조된 분말을 500℃에서 2시간 동안 질소(90%)와 수소(10%) 가스 분위기 하에서 열처리하였다.

[0095] 이렇게 해서 팔라듐코발트 합금의 나노입자를 제조하였다.

[0096] 도 1을 참조하면, 상기에서 제조된 팔라듐코발트 나노입자를 JEM-2100F(일본 JEOL 사제)로 HR TEM으로 나타내어, 그 형태 및 마이크로구조를 확인할 수 있다(도 1a). 또한, 상기에서 제조된 팔라듐코발트 나노입자의 FFT(fast Fourier transform) 패턴을 확인할 수 있는데, 그 패턴이 격자구조임을 알 수 있다(도 1b). 또한, XRD와 EDS 매핑을 사용해서 팔라듐코발트 나노입자를 확인할 수 있는데, 붉은색의 팔라듐과 푸른색의 코발트를 확인할 수 있다(도 1c).

[0097] 도 2를 참조하면, 팔라듐코발트 나노입자의 X선 회절(XRD)을 확인할 수 있는데, 40.2°, 46.8°, 68.3°에서의 3개의 피크는 각각 팔라듐(111), 팔라듐(200), 팔라듐(220)의 팔라듐 평면의 특성이다.

[0099] 양극전극의 제조

[0100] 황(시그마 알드리히사제) 60wt%, 상기 제조한 팔라듐코발트 합금 15wt%, Super P 카본 15wt%, 폴리비닐리덴플라이드(PVDF) 10wt%를 혼합하여 양극 전극용 슬러리를 제조하였다.

[0101] 상기에서 제조한 슬러리를 알루미늄 포일 상에 코팅하고, 이를 진공 오븐에서 100℃의 온도로 24시간 건조시켜서 양극 전극을 제조하였다.

[0102] 이렇게 제조된 양극 전극은 50 μm의 균일한 두께를 가졌다.

[0104] 리튬이차전지의 제조

[0105] 1M 리튬비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드(LiTFSI)와 0.2M LiNO₃를 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(Triethylene glycol dimethyl ether, TEGDME, 시그마 알드리히사제)와 디옥솔란(Dioxolane, DOX, 시그마 알드리히사제)을 1:1 비율로 혼합한 혼합물 중에 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0106] 분리막으로는 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0107] 상기에서 제조한 양극전극과 상기 제조된 전해질 용매, 및 리튬비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide, LiTFSI)를 음극전극으로 하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0109] 비교예

[0110] 상기 실시예에서, 양극 전극에서 팔라듐코발트 합금 없이, 황 60wt%, Super P 카본 30wt%, PVDF를 10wt%로 준비하여 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0112] {테스트}

[0114] 충/방전 프로파일 및 쿨롱 효율

[0115] 도 3a는 실시예 및 비교예에 따라 제조된 이차전지를 이용해서, 1.7 내지 2.8V의 전압범위에서, 0.1 C레이트에

서 1차 및 5차 사이클에서의 전압 프로파일을 나타낸다.

[0116] 실시예에 따른 이차전지(Pd₃Co로 나타냄)는 1차 사이클에서, 2.32V 및 2.11V의 두 방전 안정기를, 2.21V 및 2.35V의 두 충전 안정기로, 100%의 쿨롱 효율을 갖는 향상된 전기화학적 성능을 나타낸다. 실시예에 따른 이차전지의 충/방전 과전압은 1차 사이클 후의 비교예에 따른 이차전지의 것보다 더 낮은 전압 프로파일을 보임을 알 수 있다. 도 3a를 참조하면, 실시예에 따른 이차전지는 비교예에 따른 것에 비해서 과전압에서 방전의 경우 60mV, 충전의 경우 30mV 낮다. 또한 실시예에 따른 이차전지는 1차 사이클에서 충 방전 용량이 각각 1110mAhg⁻¹ 및 1090mAhg⁻¹이고, 이는 각각 23.6% 및 36.3% 향상된 것이다. 5차 사이클 후, 실시예에 따른 이차전지의 과전압은 비교예에 따른 이차전지와 비교해서, 방전에서 약 24mV 및 충전에서 25mV 감소한다.

[0117] 이 결과는 팔라듐코발트 나노입자의 첨가로 인해 리튬 황 이차전지에서 리튬폴리설파이드의 용출이 줄어들었음을 나타낸다.

[0118] 또한, 실시예에 따른 이차전지의 우수한 쿨롱 효율은 1차 사이클 동안 가역적 폴리설파이드 전환을 나타낸다. 도 3b를 참조하면, 전지 내의 황 질량을 기초로 0.1C 레이트에서 정전류충전을 수행하였다. 200사이클 후의 비교예에 따른 전지의 낮은 충/방전 용량에 비해(106mAhg⁻¹ 및 117mAhg⁻¹), 실시예에 따른 전지는 훨씬 높은 용량 값(636mAhg⁻¹ 및 641mAhg⁻¹)을 가진다. 실시예에 따른 전지의 대응 용량 보유능력(57.3%) 또한, 비교예의 그것(11.8%)보다 높았다. 즉, 실시예에 따른 전지는 우수한 쿨롱 효율(99.1%)을 가지면서 우수한 안정성을 나타내었다.

[0119] 실시예에 따른 전지에서, 팔라듐코발트 나노입자는 각 충전 사이클 동안에 짧은 체인인 폴리설파이드를 긴 체인 폴리설파이드로 전환할 수 있게 하며, 이는 전기화학적 반응의 가역성을 향상시킨다. 또한, 팔라듐코발트 나노입자는 고차 리튬폴리설파이드의 용출을 방지하는데 있어서 중요한 역할을 한다. 따라서, 실시예에 따른 전지의 용량 보유능력이 비교예의 것보다 더 높은 것이다.

[0121] 순환전압전류법

[0122] 도 4는 실시예에 따른 이차전지와 비교예에 따른 이차전지의 전기화학적 메커니즘을 100mV⁻¹의 스캔 속도에서 측정된 순환전압전류법의 분석으로 설명하고 있다.

[0123] 환원반응동안에, 2.28V 및 1.99V에서 실시예에 따른 전지의 두 환원 피크는 고차 리튬폴리설파이드와 그 후속하는 저차 리튬폴리설파이드의 S₈ 전환을 도 4a에 나타내었다(도 4a). 산화반응동안, 두 산화 피크는 2.43V 및 2.33V에서 관찰되었으며 이는 각각 Li₂S의 Li₂S₂로의 전환 및 Li₂S의 Li₂S₈로의 전환에 대응된다. 실시예에 따른 전지의 분리된 산화 피크는 우수한 반응의 가역성을 나타낸다.

[0124] 5 사이클 후에, 실시예에 따른 전지는 동등한 전기화학적 행동을 나타내고(도 4b), 실시예와 비교예에 따른 각 전지의 피크 차이가 없음은 팔라듐코발트 나노입자가 충/방전 과정 동안 화학적으로 안정하다는 것을 나타낸다.

[0125] 따라서, 팔라듐코발트나노입자는 리튬폴리설파이드 산화환원반응의 향상된 키네틱덕에 우수한 충/방전을 수행하게 할 수 있다.

[0127] 사이클 성능

[0128] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지와 비교예에 따라 제조된 이차전지의 테스트 결과 중 (a) 다양한 C 레이트에서의 전지의 레이트 용량을, (b) 다양한 C 레이트에서의 과전압의 비교를 나타낸 것이다.

[0129] 도 5a를 참조하면, 상기 실시예에 따라 제조된 전지의 우수한 사이클 성능을 확인할 수 있는데, 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 및 2.0 C레이트에서의 비용량이 1110, 790, 596, 467 mAhg⁻¹임을 나타낸다. 또한, 안정한 비용량 493mAhg⁻¹는 C 레이트가 1.0C에서 리셋될 때 회복된다.

[0130] 반대로, 비교예에 따른 전지는 각 C 레이트에서 형편없는 비용량과 낮은 쿨롱 효율을 보인다.

[0131] 도 5b를 참조하면, 실시예와 비교예의 전지의 다양한 C 레이트에서의 과전압을 확인할 수 있다. 실시예에 따른

과전압은 비교예에 따른 것보다 낮다.

[0132] 이와 같이, 실시예에 따른 전지의 경우, 높은 비용량, 낮은 과전압, 안정한 쿨롱 효율이 우수한 전기전도도 및 안정한 리튬폴리설파이드의 전환 반응 키네틱에 기여할 수 있는 것이다.

[0134] XPS분석

[0135] 도 6을 참조하면, 상기 실시예의 이차전지와 비교예의 이차전지의 테스트 결과 중 (a, c) 5차 방전 사이클 후의, (b, d) 5차 충전 사이클 후의 각 전지의 XPS 분석을 나타낸 것으로, 황 2p(S2p) 오비탈의 화학적 상태를 확인하기 위해서 수행한 것이다.

[0136] 도 6a 및 도 6c는 S2p 오비탈 피크가 약 162-163eV 이며, 이는 저차 리튬폴리설파이드의 형성에 대응한다는 것을 나타낸다. 5차 충전 과정 후의 비교예의 전지의 피크는 바뀌지 않았으나, 실시예의 전지의 피크는 1.80%(162.4eV) 및 0.90%(163.5eV)로 현저히 감소하였는데, 이는 저차 리튬폴리설파이드가 고차 리튬폴리설파이드로 가역적으로 변환한 것임을 나타낸다.

[0138] EIS 스펙트럼

[0139] 도 7을 참조하면, 실시예의 이차전지와 비교예의 이차전지의 테스트 결과 중 (a) 사이클 전, (b) 5회의 사이클 후, 의 각 전지의 EIS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0140] 전기화학적 임피던트 스펙트럼(EIS)는 전하 전달 저항(R_{ct})에서 팔라듐코발트 나노입자의 영향을 평가하기 위해서 측정되었다.

[0141] 도 7은 사이클 전과, 0.1 C레이트에서 5차 사이클 후 실시예와 비교예의 극좌표선도(Nyquist plot)를 나타내는데, 극좌표선도는 제안된 등가 회로를 사용하여 분석된다.

[0142] 전기화학적 테스트 전, 실시예에 따른 전지의 임피던스는 그의 우수한 전기 전도도 때문에 비교예에 따른 것보다 더 적다. 비교예의 전지의 R_{ct} (19.98 Ω)은 실시예의 전지의 것(10.38 Ω)보다 거의 두배이다. 5차 충/방전 과정 후, 비교예의 EIS는 높은 R_{ct} (590.0 Ω)을 나타내는데, 이는 황전극 표면 상의 리튬폴리설파이드가 절연을 형성했기 때문임을 알 수 있다. 반대로, 실시예의 전극의 경우에는 훨씬 작은 R_{ct} (145.5 Ω)가 측정되었으며, 이는 팔라듐코발트 나노입자에 의해 고유저항이 감소된 것을 나타낸다.

[0143] 또한, 실시예의 전지는 비교예의 전지보다 더 적은 고체 전해질 인터페이스(SEI) 저항을 갖는데, 이는 실시예의 전지에서 셔틀효과가 억제되기 때문이다.

[0144] 실시예의 전지는 리튬 음극상으로 절연성의 저차 리튬 폴리설파이드의 증착을 방지하며, 따라서, 리튬 음극의 표면 저항이 감소된다.

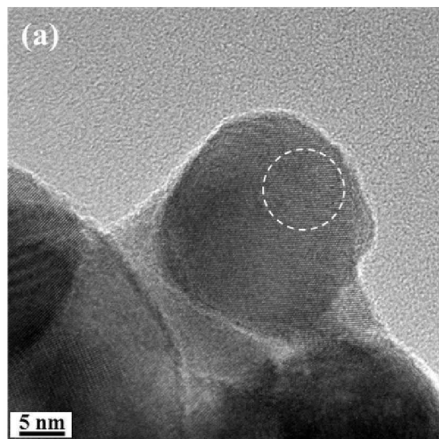
[0146] 도 8을 참조하면 실시예의 이차전지와 비교예의 이차전지의 방전 프로세스를 이해할 수 있다.

[0147] 팔라듐코발트 나노입자는 리튬 폴리설파이드가 전해질로 용출되어 황이 손실되는 것을 방지하고, 충방전 동안 과전압을 감소시킨다. 따라서, 본 발명에 따른 전지는 비용량과 쿨롱 효율이 비교예에 따른 것보다 더 높았다.

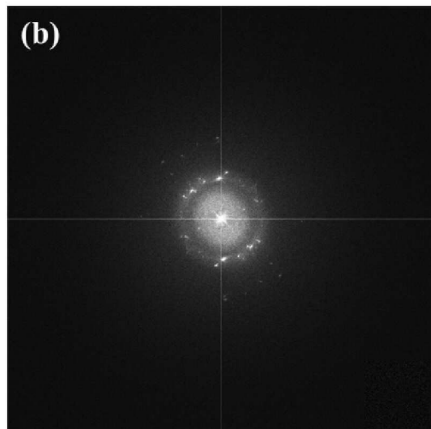
[0148] 본 출원이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

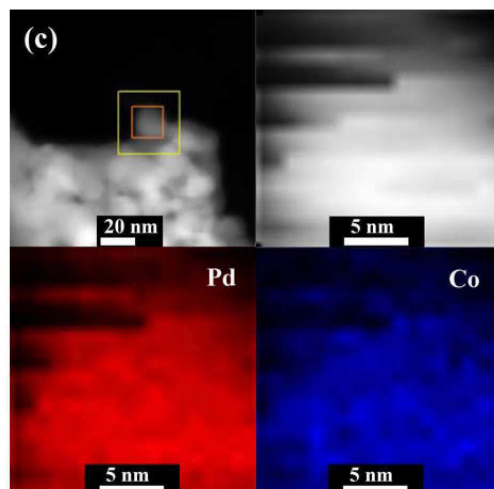
도면1a



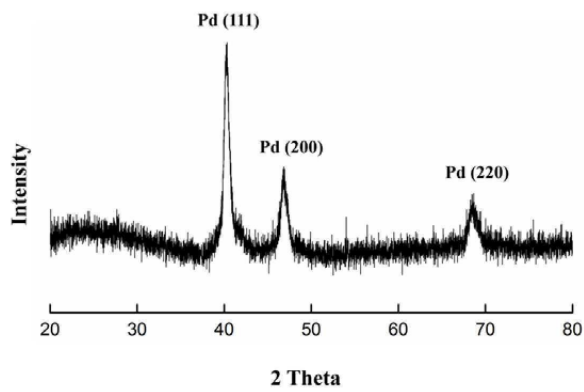
도면1b



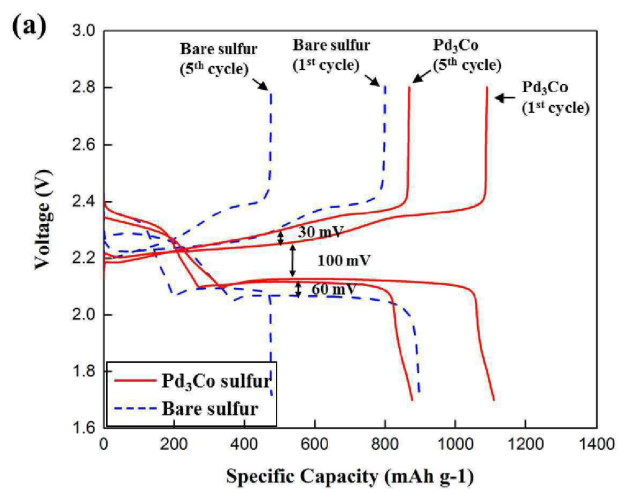
도면1c



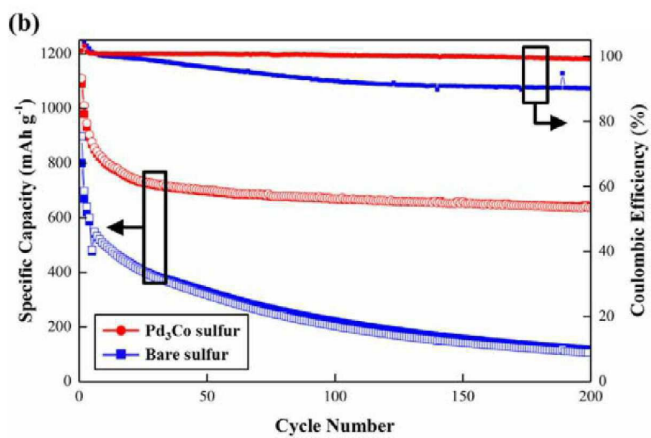
도면2



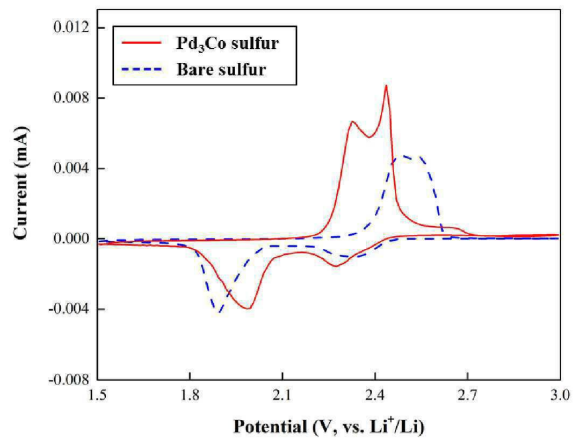
도면3a



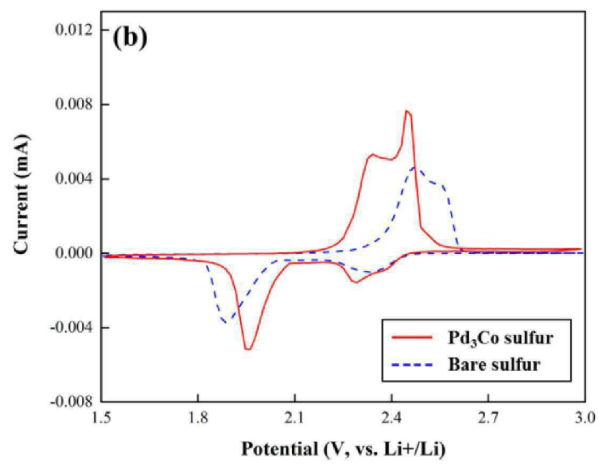
도면3b



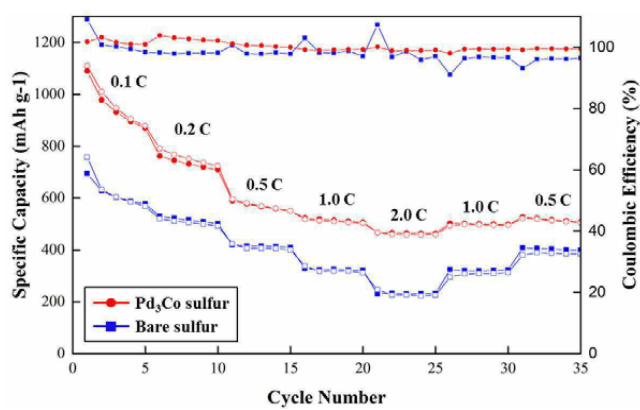
도면4a



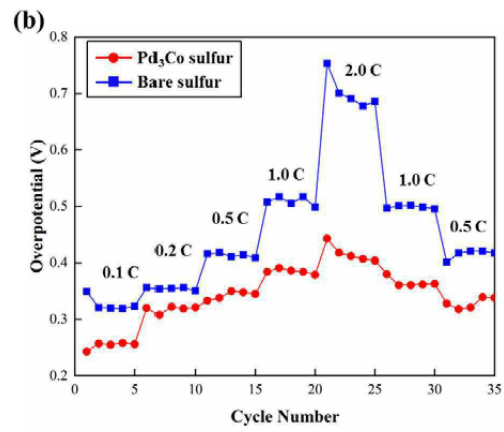
도면4b



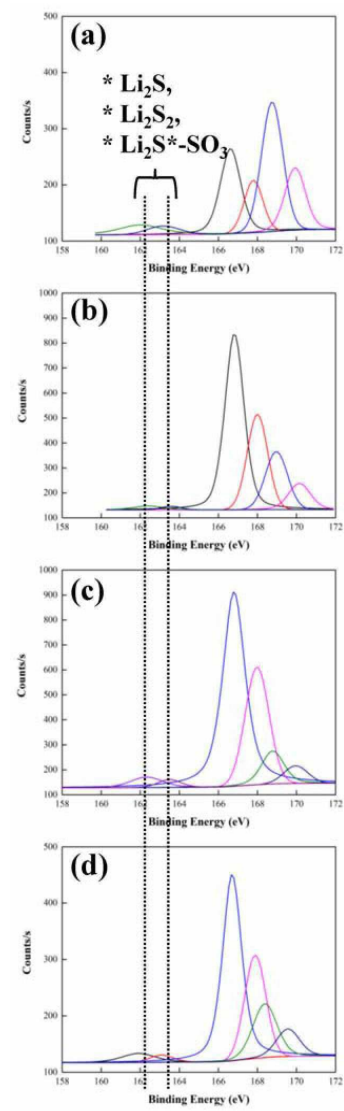
도면5a



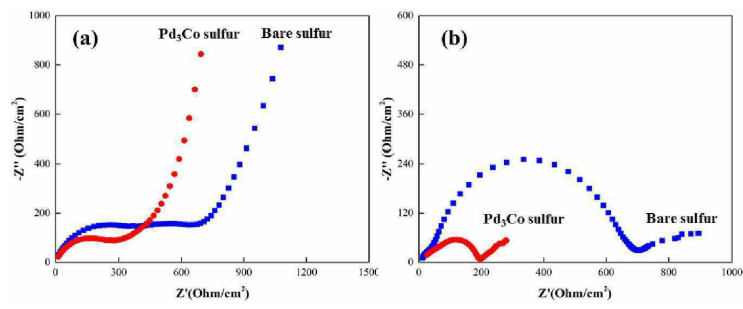
도면5b



도면6



도면7



도면8

