

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123160

(43) 공개일자 2019년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)

C07F 15/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0046961

(22) 출원일자 2018년04월23일

심사청구일자 2018년04월23일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 29 송도풍림아
이원3단지 304동 904호

채범진

경기도 시흥시 은행로 93-1, 414동 1401호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 금속-유기 구조체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로, 구체적으로 양극 활물질; 탄소(carbon)계 도전재; 바인더 및 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하고, 상기 금속-유기 구조체는 양극 표면에 잔류하는 불안정한 전이 금속을 선택적으로 포획하여 전이 금속이 전해질에 용해되는 것을 억제하여, 전극의 표면 안정성을 높여 이차 전지의 성능을 향상시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

정유일

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61

이창연

인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55 (송도동, 송도 더샵 마스터뷰 21BL)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업

연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1C1B1009452

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구지원사업

연구과제명 리튬이차전지 고용량 양극 소재용 잔류 리튬 저감 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 인천대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질; 탄소(carbon)계 도전재;
; 바인더 및 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극;
[화학식1]
 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)는 Co-MOF-74인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 Co-MOF-74는 미세 기공이 분포되어 있으며, 기공 크기 분포는 0.4 ~ 0.9nm 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 Co-MOF-74는 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 DMF, 에탄올 및 물로 이루어진 혼합용매에서 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 DMF, 에탄올 및 물의 비율은 1:1:1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,
금속-유기 구조체는 양극 조성물 총 중량에 대하여 5 중량% 함유되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,

금속-유기 구조체는 양극으로부터 니켈 이온의 누설을 억제하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 구조체는 양극 표면에 잔류하는 불안정한 전이 금속을 선택적으로 포획하여 전이 금속이 전해질에 용해되는 것을 억제하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이 금속은 Ni, Mn 및 Co인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소계 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 활성탄, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 슈퍼-P(Super-P), 덴카 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 불화탄소, 그래핀, 플러렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 12

제1항에 있어서,

바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔 고무 및 카르복실 메틸 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 양극;

전해질; 및

음극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

100 사이클 후에 82.2%의 용량 보유율을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

충방전 후 전해질에 용해된 Ni, Mn 및 Co의 양은 금속-유기 구조체를 포함하지 않는 이차전지의 충방전 후 전해질에 용해된 Ni, Mn 및 Co의 양보다 적을 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 16

2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 DMF, 에탄올 및 물로 이루어진 혼합용매에서 반응시켜 Co-MOF-74를 합성하는 단계;

양극 활물질, 도전재, 바인더를 용매에 혼합하는 단계;

상기 합성된 Co-MOF-74를 양극 조성물 총 중량에 대하여 5 중량% 첨가하는 단계; 및

상기 혼합 슬러리 용액을 호일 위에 코팅하고 진공 오븐에서 건조시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로, 구체적으로 양극 활물질; 탄소(carbon)계 도전재; 바인더 및 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하고, 상기 금속-유기 구조체는 양극 표면에 잔류하는 불안정한 전이 금속을 선택적으로 포획하여 전이 금속이 전해질에 용해되는 것을 억제하여, 전극의 표면 안정성을 높여 이차 전지의 성능을 향상시키는 이차 전지용 양극에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

전기 자동차 및 에너지 저장 시스템과 같은 대규모 전자 애플리케이션에 대한 수요가 증가함에 따라 리튬이온 배터리(LIB)의 높은 에너지 밀도를 달성하는 것은 에너지 사회가 직면하고 있는 가장 어려운 문제이다. 전지(cell)의 에너지 밀도는 전극 재료의 작업 전위(working potential) 및 비용량(specific capacity)에 크게 영향을 받기 때문에, 이러한 새로운 응용 분야의 요구 사항을 충족시키기 위해 첨단 전극 재료를 조사하려는 많은 시도가 있었다. 이와 관련하여 니켈이 풍부한 층상 산화물($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, Ni-rich NCM)은 비용량($> 180 \text{ mA h g}^{-1}$)이 리튬 코발트 산화물의 비용량(150 mA h g^{-1})보다 높기 때문에, 대체 양극(cathode) 재료로 많은 주목을 받아왔다.

[0004]

Ni-rich NCM 양극은 1) 전하 운반체로서의 리튬 이온(Li^+), 2) Ni, Co 및 Mn과 같은 전이 금속(TM) 성분, 및 3) Ni-rich NCM 양극의 구조적 안정성을 안정화시키기 위한 산소로 구성된다. 이러한 구성 요소 중 전이금속(TM)은 주로 특정 용량 또는 사이클 성능과 같은 Ni-rich NCM 양극의 전기 화학적 거동을 제어한다. 일반적으로, Ni-rich NCM 양극의 구조에서 Ni 함량을 증가시키는 것은 비용량을 많이 증가시킬 수 있다. Co^{3+} 사이트를 부분적으로 차지하는 Ni^{2+} 는 Co^{3+} 보다 낮은 전기 화학 포텐셜을 가지므로 전지의 충전이 끝날 때 훨씬 더 높은 비용량을 제공한다.

[0005]

그러나 Ni-rich NCM 양극은 Ni-rich NCM 양극의 표면에 많은 불안정한 Ni^{4+} 전하를 띠기 때문에 장기간 사이클

링 성능을 나타내지는 않는다. 전기 화학 공정 동안에, 전해질은 불안정한 Ni^{4+} 종에 의해 가속화된 전지에서 분해되어 친핵성 불화물(F^-) 종을 생성할 수 있다. 문제는 불안정하고 친전자성을 띄는 TM 성분이 Ni-rich NCM 양극 표면의 화학 반응을 통해 친핵성 F^- 종에 의해 쉽게 공격 되고, 전해질에 많은 양의 TM 성분이 용해된다는 것이다.

[0006] 이 반응은 비가역적이고 Ni-rich NCM 양극 구조의 가역적인 산화 환원 반응 부위를 영구적으로 변형시킨다. 또한 TM 성분이 일단 용해되면 음극(anode)으로 확산되어 전기 화학적 환원에 의해 음극 표면에서 즉시 침전된다. 이 반응은 음극의 안정된 사이클링을 담당하는 고체 전해질 계면(SEI, solid electrolyte interphase) 막의 형성을 심각하게 방해한다.

[0007] 이것은 TM 용해가 양극의 구조적 변형을 촉진할 뿐만 아니라 음극의 안정된 사이클을 방해한다는 것을 의미한다. 따라서, Ni-rich NCM 양극을 사용하는 고성능 전지를 얻기 위하여, 양극 구조물로부터 TM 성분의 손실을 최소화하는 것은 중요한 요소이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 10870-10871.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이차전지에서 TM 성분의 용해를 억제하기 위해, 본 명세서에서는 전극 첨가제(electrode additive)로서 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 제안한다 (도 1). 최근 금속 또는 금속 클러스터 SBU(secondary building units)와 유기 빌딩 블록 사이의 배위 결합을 통해 구성되는 금속-유기 구조체(MOF)가 새로운 다공성 물질로 부상하고 있다. MOF의 규칙성, 거대한 표면적, 미세 조정성(tunability) 및 제한된 기공 크기 때문에 가스 저장, 촉매 작용, 센싱, 분리, 약물 전달 및 전기 촉매 작용을 포함한 다양한 응용 분야에서 MOF가 입증되었다.

[0011] 또한, MOF는 수용액으로부터 금속 이온의 격리를 위해 흡착제 물질에 사용된다. 다양한 무게 및 전이 금속은 다양한 MOF에 의해 효과적으로 포획되었다. MOF의 제한된 기공 크기의 강한 흡착 사이트 또는 이온 교환 사이트는 용액으로부터 특정 금속 이온을 선택적으로 격리시키는 데 중추적인 역할을 한다.

[0012] 따라서, MOF를 사용하는 것은 TM 성분이 전기 화학적 공정 중에 양극으로부터 용해되어 확산되는 것을 방지하여 음극 및 양극 모두의 표면 특성을 안정화시키는 대안적이고 효과적인 방법일 수 있다. 구체적으로 우리는 선택적으로 Ni 이온을 그 크기와 유기 리간드의 결합 친화성에 기초하여 선택적으로 포획하는 작업-특이적인 MOF 구조를 설계하였다.

[0013] 그리고 LIB의 계면 안정성에 대한 MOF의 효과를 입증하기 위해 전기 화학적 성능과 체계적 분석을 수행하였다. 이는 Ni-rich 양극 물질의 계면 안정성을 향상시키기 위하여 전극 첨가제로 MOF 물질을 사용하는 첫 번째 시도이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면에서는 하기 [화학식 1]로 표시되는 양극 활물질; 탄소(carbon)계 도전재; 바인더 및 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다;

[0016] [화학식1]

- [0017] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).
- [0018] 상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)는 Co-MOF-74인 것을 특징으로 하며, 상기 Co-MOF-74는 미세 기공이 분포되어 있고, 기공 크기 분포는 0.4 ~ 0.9nm 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 Co-MOF-74는 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 DMF, 에탄올 및 물로 이루어진 혼합용매에서 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하여, DMF, 에탄올 및 물의 비율은 1:1:1인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 금속-유기 구조체는 양극 조성물 총 중량에 대하여 5 중량% 함유되는 것이 바람직하며, 5중량% MOF를 포함하는 전지는 100 사이클 후에 82.2%의 개선된 용량 보유율을 나타냈다. 그러나 2 중량% MOF를 포함하는 전지는 그 용량을 비교적 잘 유지하지 못했다; 50 사이클 후에는 비수용성 물질의 77.8%가 남아 있었고, 이는 MOF 없이 사이클 된 전지(83.0%)보다 훨씬 낮았다. 이러한 결과는 MOF 양이 NCM811 양극의 전기 화학적 성능을 결정하는 중요한 요소이며, 5 중량% MOF가 특정 용량을 유지하기 위한 최적의 양인 것을 알 수 있었다.
- [0022] 상기 금속-유기 구조체는 양극 표면에 잔류하는 불안정한 전이 금속을 선택적으로 포획하여 전이 금속이 전해질에 용해되는 것을 억제하며, 상기 전이 금속은 Ni, Mn 및 Co인 것을 특징으로 한다. 이러한 효과는 MOF를 사용하면 전기 화학 공정에서 MOF가 TM 성분을 효과적으로 제거하기 때문에 이차 전지의 양극의 표면 특성을 효과적으로 안정화시킨다.
- [0023] 탄소계 도전재는 양극 활물질에 전도성을 부여하기 위하여 필수적으로 포함되는 성분으로서, 전자가 전극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 한다. 탄소계 도전재로는 통상의 리튬 이차전지용 양극 도전재로서 사용될 수 있는 것이라면 특정 종류에 제한 없이 어느 것이든 사용 가능하다. 이를테면, 상기 탄소계 도전재는 흑연계 물질, 카본블랙계 물질, 탄소 유도체, 도전성 탄소 섬유, 금속 분말 형태의 불화 카본으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 보다 바람직하기로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 활성탄, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 슈퍼-P(Super-P), 덴카 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 불화탄소, 그래핀, 풀러렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용할 수 있다.
- [0024] 바인더는 활물질 및 도전재 등의 구성 요소들과 전극 집전체에 대하여 결합력을 제공하는 것으로서, 선분산액의 용매에 잘 용해되고, 활물질과 탄소계 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해 줄 수 있는 물질을 사용한다. 바람직하기로, 수계 용매를 사용하는 경우 수계 바인더를 사용할 수 있는데, 이러한 수계 바인더로는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이나 공중합체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0025] 본 발명의 다른 측면에서는 상기 양극; 전해질; 및 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 100 사이클 후에 82.2%의 용량 보유율을 갖는 것을 특징으로 하며, 충방전 후 전해질에 용해된 Ni, Mn 및 Co의 양은 금속-유기 구조체를 포함하지 않는 이차전지의 충방전 후 전해질에 용해된 Ni, Mn 및 Co의 양보다 적을 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면에서는, 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 DMF, 에탄올 및 물로 이루어진 혼합용매에서 반응시켜 Co-MOF-74를 합성하는 단계; 양극 활물질, 도전재, 바인더를 용매에 혼합하는 단계; 상기 합성된 Co-MOF-74를 양극 조성물 총 중량에 대하여 5 중량% 첨가하는 단계; 및 상기 혼합 슬러리 용액을 호일 위에 코팅하고 진공 오븐에서 건조시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 금속-유기 구조체(MOF, metal-organic framework)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극은, 상기 MOF가 이차전지의 양극에서 불안정한 TM 성분을 효과적으로 제거하여 전극의 표면 안정성을 높여 이차 전지의 성능을 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 MOF가 전이금속을 포획하는 모식도를 나타낸 도면이다.

도 2는 (a) 합성된 및 모사된(simulate) Co-MOF-74의 Powder XRD 패턴; (b) 77K에서 Co-MOF-74에 대한 N₂ 흡착-탈착 등온선; (c) Co-MOF-74의 H-K 포어(pore) 크기 분포를 나타낸 도면이다.

도 3은 (a) 25℃ 및 (c) 60℃에서 첫 사이클(실선) 및 100회 사이클(점)의 충/방전 곡선; (b) 25℃ 및 (d) 60℃에서 NCM811(검정), 2%(빨간색), 5%(파란색) 및 10%(주황색)의 전지에 대한 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

도 4는 NCM811(검은색) 및 5% MOF-NCM811(파란색)에 대한 충전 및 방전 전(실선) 및 후(점선)의 TGA 곡선을 나타내는 도면이다.

도 5는 사이클 된 (a) NCM811 및 (b) 5% MOF-NCM811의 TEM 이미지 사진이다.

도 6은 2주 동안 60℃에서 보관된 전해질에 용해된 전이 금속의 양을 나타내는 그래프이다.

도 7은 (a) NCM811/흑연(흑색) 및 5% MOF-NCM811/흑연(청색)의 사이클 성능; (b) 100회 충/방전 후 흑연 음극 표면에서 관찰되는 용해된 전이 금속의 양; (c) MOF가 없는 사이클링된 흑연 및 (d) MOF가 있는 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0034] 실시예

[0035] (1) MOF 합성

[0036] 2,5-다이하이드록시 테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid) 및 Co(NO₃)₂·6H₂O를 DMF/에탄올/물(1:1:1)로 이루어진 혼합용매에 용해 시킨 후, 100℃에서 24시간 반응시켜 코발트가 결합된 다공성 금속-유기 골격체인 Co-MOF-74를 합성하였다.

[0038] (2) N₂ 흡착/탈착 등온선 및 비표면적 측정

[0039] N₂ 흡착/탈착 등온선(adsorption/desorption isotherms)을 77K에서 $7.0 \times 10^{-6} \leq P/P_0 \leq 1.00$ 범위로 마이크로 포어 옵션을 가지는 Autosorb-IQ(Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Florida USA)로 Autosorb-iQ Win 소프트웨어 패키지를 사용하여 측정하였다. 메탄올(매번 2 X 10mL, 12시간)로 합성 물질을 용매 교환 후, 샘플을 250℃에서 5시간 동안 Autosorb-iQ의 아웃가스포트를 사용하여 활성화하였다(즉, 탈기하였다). 질소 비표면적(specific surface areas)을 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 모델을 이용하여 선형 범위에서 일치 기준(consistency criteria)을 사용하여 측정하였다.

[0041] (3) 전기화학적 성능 평가 및 사이클링 된 전극 분석

[0042] 전극은 다음과 같이 제조하였다.

- [0043] 먼저, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich)에 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (Ecopro, NCM811), 카본 블랙(Super P) 및 PVdF(KF1100, Kureha)를 90:5:5의 비율로 혼합하고, 2, 5 및 10 중량% MOF를 슬러리 용액에 추가로 첨가하였다. 각각의 생성 슬러리를 별도로 얇은 알루미늄 호일 위에 코팅하고 진공 오븐에서 150℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 양극 전극의 로딩 밀도는 약 8.00 mg cm^{-2} 가 되도록 조절하였다.
- [0044] NCM811 전극을 양극으로 사용하고 음극으로 리튬 금속, 분리막으로 폴리에틸렌(Celgard) 및 전해질(EC:EMC=1:2 in 1M LiPF_6 , PanaxEtec.)을 사용하여 2032 코인 타입 전지를 제조하였다. 전지를 0.1C에서 2 사이클 동안 4.3V (vs. Li/Li^+)로 충전하고 3.0V (vs. Li/Li^+)로 방전시켰다(형성 단계). 이후 25℃ 또는 60℃에서 100 사이클 동안 1.0C에서 처리하였다(Wonatech, WBCS3000). 평가가 완료된 후 사이클링 된 전지를 글러브 박스에서 분해하였다. 회수된 NCM811 전극과 음극을 디메틸 카보네이트(DMC)로 세척하였다. 사이클 NCM811 전극의 열적 거동은 열중량 분석(TGA, TGA N-1000)에 의해 조사되었고, 표면 형태는 투과전자현미경(TEM, JEOL) 및 전계 방출 주사 전자현미경(FESEM, JEOL)으로 관찰하였다. 전기 화학 사이클 동안 TM 성분의 손실을 정량화하기 위해 비커(beaker) 전지를 NCM811 양극 및 리튬 금속 음극으로 조립하고 4.3V (Li/Li^+ 대비)로 충전하였다. 그런 다음 60℃의 오븐에 2주간 보관하고 유도된 상등액을 유도 결합 플라즈마-질량 분광기(ICP-MS, Bruker)를 이용하여 분석하였다.
- [0046] **실험예**
- [0047] **(1) Co-MOF-74의 구조적 특성**
- [0048] 합성된 MOF의 PXRD 패턴은 모사(simulated) 패턴과 잘 일치하였으며, 순수-상(phase-pure) 및 원하는 MOF를 수득하였다(도 2a). 질소(N_2) 흡착-탈착 등온선(adsorption-desorption isotherms)은 Type I 등온선을 보여줌으로써 Co-MOF-74의 미세 다공성을 입증하였다.
- [0049] 탈기된 Co-MOF-74의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적은 $1122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 보고된 값과 매우 일치하였다(도 2b). 흥미롭게도 HK 방법으로 얻은 Co-MOF-74의 기공 크기 분포는 0.4 ~ 0.9nm 범위에 하나의 피크를 나타내었고 최대값은 0.51nm이었다(도 2c). 이러한 작은 기공 크기의 Co-MOF-74는 양극으로부터 니켈 이온의 누설을 억제하는 데 적합한 장벽(barrier)이 될 수 있다.
- [0051] **(2) MOF를 함유한 양극의 전기화학적 성능**
- [0052] 실온에서 양극의 전기 화학적 성능에 대한 MOF 첨가제의 영향을 평가하여, 도 3a 및 3b에 나타내었다. 92.5%의 쿨롱 효율과 함께, 전지의 초기 비용량은 $185.0 \text{ mA h g}^{-1}$ 부근에서 거의 동일하였다.
- [0053] 비용량은 50회 사이클 후에도 잘 유지되었다; 모든 전지는 용량의 95.0% 이상을 유지했으며 이는 MOF 첨가제를 사용하면 실온에서 Ni-rich NCM 양극의 사이클링 성능을 저해하지 않음을 나타낸다.
- [0054] 고온(60℃)에서는 도 3c와 도 3d에서와같이 다른 전기 화학적 거동이 관찰되었다. 초기 사이클 동안, 비용량은 MOF 첨가에 관계없이 거의 동일했지만, 전지의 사이클링 거동은 MOF 첨가제의 양에 의존하였다.
- [0055] MOF를 포함하지 않은 전지의 사이클링 성능은 사이클이 증가할수록 감소하였으며, 100회 사이클 후에 65.5%의 비용량을 나타내었다.
- [0056] 한편, 5중량% MOF를 포함하는 전지는 100 사이클 후에 82.2%의 개선된 용량 보유율을 나타냈다. 따라서 MOF 첨가제는 NCM811 양극의 전기 화학 성능을 효과적으로 향상시킨다는 것을 알 수 있다.
- [0057] 흥미롭게도, 2 중량% MOF를 포함하는 전지는 그 용량을 비교적 잘 유지하지 못했다; 50 사이클 후에는 비수용성 물질의 77.8%가 남아 있었고, 이는 MOF 없이 순환된 전지(83.0%)보다 훨씬 낮았다.
- [0058] 이러한 결과는 MOF 양이 NCM811 양극의 전기 화학적 성능을 결정하는 중요한 요소이며, 5 중량% MOF가 특정 용량을 유지하기 위한 최적의 양인 것을 알 수 있었다.

[0060] (3) TGA 분석 및 TEM 분석 결과

[0061] MOF 첨가제의 효과를 입증하기 위해 사이클 전극을 TGA로 분석하였다(도 4).

[0062] 모든 전극의 TGA 곡선은 두 개의 뚜렷한 기울기를 보였다. 첫 번째 것은 폴리머 바인더(PVDF)의 열분해에 해당하고 두 번째는 전극에 남아있는 도전재(탄소)의 열분해와 관련이 있다.

[0063] 즉, TGA 실험 이후, NCM811의 무기 활성 종만이 존재하였다. NCM811 첨가제의 질량은 사이클 전 MOF가 없는 순수한 전극에서 90.0%이었다. 이 질량은 사이클링 후 83.9%로 감소하였으며 이는 TM 성분의 6.1%가 전기 화학 사이클로 인하여 손실되었음을 나타낸다. 5 wt% MOF(사이클링 전)의 초기 전극에서 NCM811 첨가제의 질량은 85.7%이었지만, 사이클링이 완료된 후 83.6%로 감소했다. TM 성분의 손실 정도는 표준 전극보다 낮은 2.1%이다.

[0064] 반응계외(ex situ) TEM 분석은 이러한 결과를 뒷받침했다(도 5). MOF가 없는 순환된 NCM811 전극의 TEM 이미지에서 NCM811은 상대적으로 거친 표면을 나타내었으며 NCM811 양극 재료의 심각한 변형의 증거로 간주된다.

[0065] 한편, 5 중량% MOF를 포함하는 순환된 NCM811은 정렬된 NCM811 양극 구조를 나타냈다. 일단 TM 성분이 전해질에 용해되면, 이 반응은 매우 비가역적이기 때문에 표면 거칠기는 초기 상태에 비해 크게 증가할 수 있다. 이것은 MOF를 전극 첨가제로 사용하면 MOF가 NCM811 표면에 잔류하는 불안정한 TM 성분을 선택적으로 포획하기 때문에 NCM811 구조를 안정화시키는데 효과적이라는 것을 의미한다.

[0067] (4) 용해된 전이금속(TM) 정량 결과

[0068] MOF를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 용해된 TM 성분의 양을 정량하기 위해 ICP-MS를 사용하여 사이클링 된 전해질 분석을 수행하였다(도 6).

[0069] MOF의 효과를 확인하기 위하여, 전지를 4.3V(vs. Li/Li^+)로 충전하고 TM 성분의 용해를 촉진시켜 60°C에서 2주 동안 보관했다.

[0070] 60°C에서 보관된 전지의 용해된 Co 및 Mn의 양은 무시할 만하다: 0.92ppm의 Mn 및 0.03ppm의 Co가 MOF가 포함되지 않은 전지의 전해질에서 검출되는 반면, 0.54ppm의 Mn 및 0.01ppm의 Co가 MOF를 포함하는 전해질에서 관찰되었다.

[0071] 또한, 용해된 Ni의 양은 MOF를 사용하지 않고 제조된 전지에서는 상당량의 Ni이 전해질에 용해되었다(258.2ppm). 한편, MOF가 5중량% 포함하고 있는 전지는 18.0ppm의 용존 Ni만을 나타내었으며, 이는 MOF가 없는 전지보다 약 15배 적었다.

[0072] 이러한 결과는 분명히 MOF가 전지에서 불안정한 TM 성분을 효과적으로 제거하여 NCM811 전극의 장기간 사이클링 성능을 담당하는 NCM811 전극의 표면 안정성을 향상 시킨다는 것을 나타낸다.

[0074] (5) 풀 셀(full cell)에서 전기화학적 성능

[0075] MOF가 전지에서 TM 용해를 방지하는 효과를 입증하기 위해 NCM811/흑연 전극으로 구성된 풀 셀(full cell)을 추가로 조립하고 전기 화학 성능을 평가하였다(도 7a).

[0076] 풀 셀 평가는 TM 용해가 흑연 표면의 SEI 층 형성을 심각하게 방해하여 흑연의 표면 안정성에 크게 영향을 줄 수 있기 때문에, 셀에서 MOF의 효과를 평가하는데 필요한 정보를 제공한다. 실험 결과 MOF 첨가제를 사용하면 효과적으로 셀의 사이클링 성능이 향상되었다.

[0077] MOF 첨가제를 포함하여 사이클링 된 전지는 100 사이클 후에 78.2%의 용량을 유지하는 반면, MOF첨가 없이 사이클링 된 셀은 58.4%의 용량만 유지했다. 순환 흑연의 ICP-MS 분석은 또한 이러한 결과를 뒷받침한다(도 7b).

[0078] 100 사이클 후에, MOF를 첨가하여 사이클링 된 흑연은 비교적 적은 양의 Ni 성분(174.8ppm)을 나타내지만, MOF 없이 사이클링 된 흑연은 많은 양의 Ni 성분(1138.8ppm)을 나타내었다.

[0079] 사이클링 된 흑연의 표면 형태는 MOF를 사용하면 흑연의 표면 특성을 효과적으로 안정화 시킨다는 것을 알 수 있다(도 7c 및 도 7d).

[0080] MOF를 첨가하여 사이클링 된 흑연은 100 사이클 후에 비교적 깨끗하고 균일한 표면을 나타내지만, MOF 없이 사이클링 된 흑연에서는 불규칙한 표면 형태가 관찰되었다. 또한, MOF로 사이클링 된 흑연의 표면 상태는 100 사이클 후에도 잘 유지되는 것으로 관찰되었으나, MOF 없이 사이클링 된 흑연의 표면은 전해질 분해로 인한 부가물로 심하게 덮여 있었다.

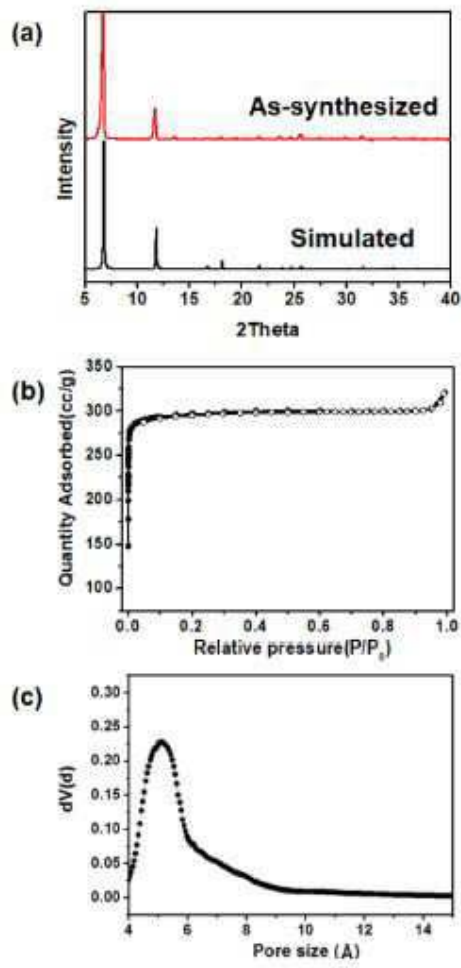
[0081] 이러한 결과는 MOF를 사용하면 전기 화학 공정에서 MOF가 TM 성분을 효과적으로 제거하기 때문에 NCM811 양극뿐만 아니라 흑연 양극의 표면 특성을 효과적으로 안정화시킨다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 MOF를 전극 첨가제로 사용하는 것이 용해된 TM 성분의 농도를 감소시켜 LIB의 성능을 향상시키는 효과적인 방법이라는 것을 뒷받침한다.

도면

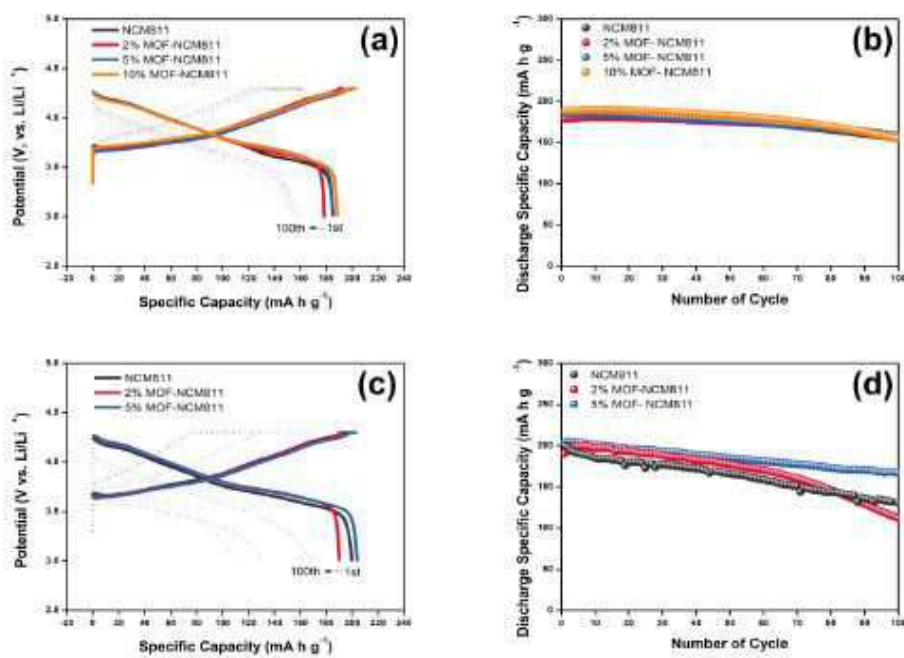
도면1



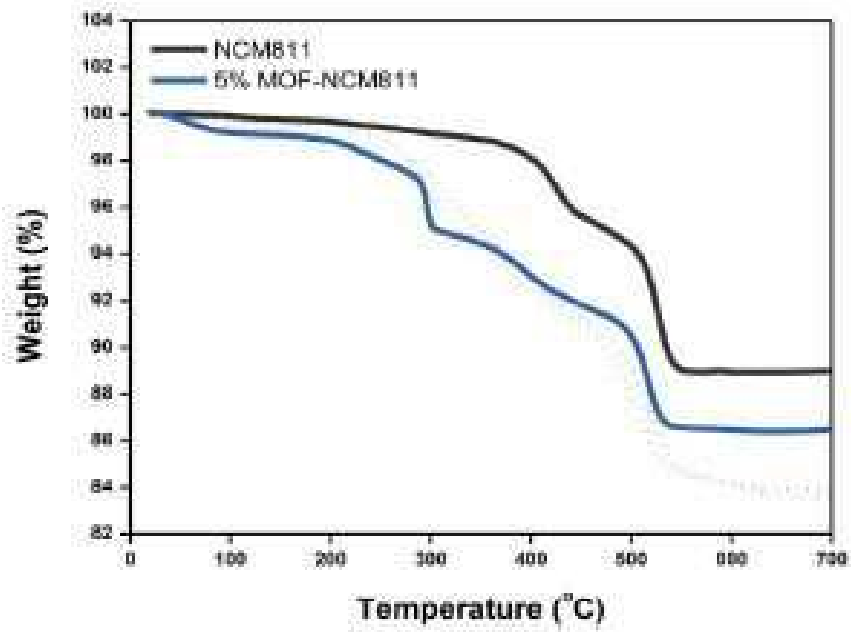
도면2



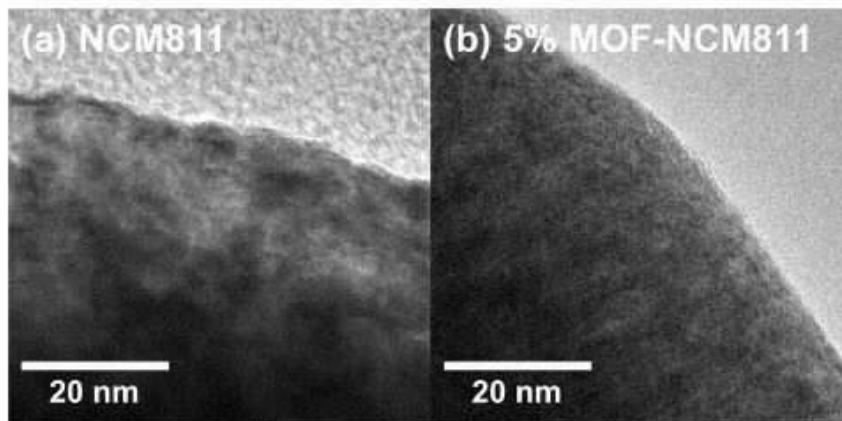
도면3



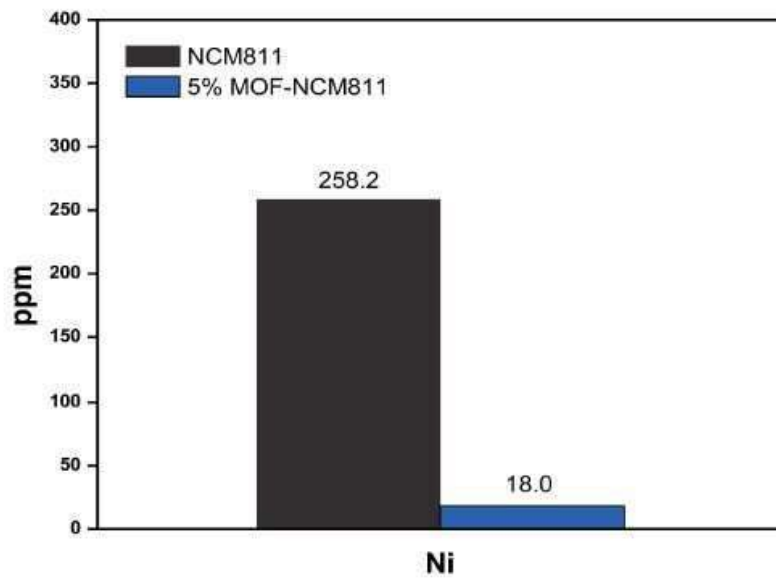
도면4



도면5



도면6



도면7

