



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009994
(43) 공개일자 2017년01월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7036363
- (22) 출원일자(국제) 2015년05월13일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년12월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/030579
- (87) 국제공개번호 WO 2015/183557
 국제공개일자 2015년12월03일
- (30) 우선권주장
 62/004,603 2014년05월29일 미국(US)
 14/710,859 2015년05월13일 미국(US)
- (71) 출원인
 보드 오브 리전츠 더 유니버시티 오브 텍사스 시스템
 미국 78701 텍사스주 오스틴 웨스트 7번 스트리트 201
- (72) 발명자
 만디람, 아루무감
 미국 78759 텍사스 오스틴 실버라로우 씨클 8814 주, 첸시
 미국 78703 텍사스 아스틴 레이크 아스틴 블러바드 2501 아파트먼트 이109
- (74) 대리인
 특허법인 남앤드남

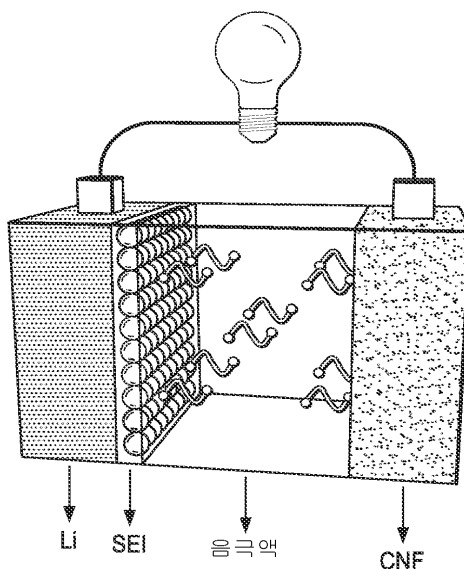
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 배터리용 전해질 첨가제

(57) 요약

본 개시 내용은 리튬 금속 애노드; 황-함유 캐소드 및 화학식 M-X(M은 전이 금속이고, X은 음이온임)의 첨가제를 함유하는 리튬-황 재충전가능한 배터리로서, 첨가제가 리튬 금속 애노드 상에 패시베이션 층을 형성시키는 것을 돕는 리튬-황 재충전가능한 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

H01M 2300/0028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속 리튬을 포함하는 애노드(anode);

전기활성 황을 포함하는 캐소드(cathode) 또는 전기활성 황을 포함하는 음극액(catholyte) 중 하나 이상; 및 화학식 $M-X$ (M 은 전이 금속이고, X 는 음이온임)를 지니는 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는, 리튬-황 배터리.

청구항 2

제 1항에 있어서, 배터리가 첨가제로부터 형성된 애노드 상에 패시베이션 층(passivation layer)을 추가로 포함하는 배터리.

청구항 3

제 1항에 있어서, 패시베이션 층이 3차원 매트릭스 구조를 지니는 배터리.

청구항 4

제 3항에 있어서, 패시베이션 층이 Li_2S , Li_2S_2 , 및 화학식 MS 를 지니는 물질을 포함하고, 상기 화학식에서 M 이 전해질로부터의 전이 금속인 배터리.

청구항 5

제 3항에 있어서, 패시베이션 층이 전해질 분해 생성물을 추가로 포함하는 배터리.

청구항 6

제 1항에 있어서, M 이 Cu 인 배터리.

청구항 7

제 3항에 있어서, 패시베이션 층이 Li_2S , Li_2S_2 , CuS 및 Cu_2S 를 포함하는 배터리.

청구항 8

제 7항에 있어서, 패시베이션 층이 전해질 분해 생성물을 추가로 포함하는 배터리.

청구항 9

제 1항에 있어서, 캐소드가 원소 황을 포함하는 배터리.

청구항 10

제 9항에 있어서, 원소 황이 결정질 황, 비정질 황, 침강성 황, 및 용융-고화된 황, 설파이드, 폴리설파이드, 황 산화물, 황을 포함하는 유기 물질, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 배터리.

청구항 11

제 9항에 있어서, 캐소드가 원소 황 상에 전도성 코팅을 포함하는 배터리.

청구항 12

제 11항에 있어서, 전도성 코팅이 전도성 탄소 및 하나 이상의 폴리머를 포함하는 배터리.

청구항 13

제 1항에 있어서, 캐소드 및 전해질이 폴리실라이드 음극액을 포함하는 배터리.

청구항 14

제 13항에 있어서, 음극액이 화학식 Li_2S_n (여기서, $4 \leq n \leq 8$)를 지니는 화합물을 포함하는 배터리.

청구항 15

제 13항에 있어서, 캐소드가 전도성 전극을 추가로 포함하는 배터리.

청구항 16

제 15항에 있어서, 전도성 전극이 탄소 전극을 포함하는 배터리.

청구항 17

제 1항에 있어서, 전해질이 비수성 전해질을 포함하는 배터리.

청구항 18

제 17항에 있어서, 전해질이 비이온성 액체, 유기 액체, 또는 이들의 조합물을 포함하는 배터리.

청구항 19

제 17항에 있어서, 전해질이 아크릴 에테르, 설펜, 또는 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 포함하는 배터리.

청구항 20

제 17항에 있어서, 전해질이 리튬 전해질 염을 포함하는 배터리.

청구항 21

제 20항에 있어서, 리튬 전해질 염이 $LiSCN$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiSO_3CH_3$, $LiBF_4$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$, 및 이들의 임의의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

우선권

[0002]

본 출원은 2014년 5월 29일자 출원된 미국 가특허 출원 제62/004,603호의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 내용은 이의 전체가 본원에 참조로 포함된다.

[0003]

정부 이익의 진술

[0004]

본 발명은 에너지부에 의해 수여되는 승인 번호(Grant no.) DE-SC0005397하에 정부 자금으로부터 제조되었다. 정부는 본 발명에 특정 권리를 갖는다.

[0005]

기술 분야

[0006]

본 개시 내용은 전기화학 전지(electrochemical cell)용 전해질 첨가제에 관한 것이다.

배경 기술

[0007]

배터리 및 전기화학 전지의 기본 원리

[0008]

배터리는 두 개의 주요 타입, 즉, 1차 배터리 및 2차 배터리로 나뉘질 수 있다. 1차 배터리는 한번 사용될 수 있고 이후에 폐기된다. 2차 배터리는 또한 흔히 사용 후에 이러한 배터리가 전기 공급원, 예를 들어 벽 소켓에

연결되고 재충전되고 다시 사용될 수 있기 때문에 재충전 가능한 배터리라 불리워진다. 2차 배터리에서, 각 충전/방전 과정은 사이클(cycle)이라 불리워진다. 2차 배터리는 결국 이들의 사용가능한 수명의 마지막에 도달하지만, 통상적으로 단지 많은 충전/방전 사이클 후에 도달한다.

- [0009] 2차 배터리는 전기화학 전지, 및 임의적으로 다른 물질들, 예를 들어 전지를 보호하기 위한 케이싱(casing) 및 배터리를 외부 세계와 접속시킬 수 있는 배선 또는 다른 연결기로 구성된다. 전기화학 전지는 두 개의 전극, 즉, 양극 또는 캐소드(cathode) 및 음극 또는 애노드(anode), 전극들을 분리시켜 배터리가 단선되지 않게 하는 절연체, 및 전극들을 화학적으로 연결시키는 전해질을 포함한다.
- [0010] 작동 시에, 2차 배터리는 화학 에너지와 전기 에너지를 교환한다. 배터리의 방전 동안에, 음전하를 갖는 전자는 애노드를 떠나고, 외측 전기 전도체, 예를 들어 휴대폰 또는 컴퓨터에서 배선을 통해 캐소드로 이동한다. 이러한 외측 전기 전도체를 통해 이동하는 과정에서, 전자는 전류를 발생시키는데, 이는 전기 에너지를 제공한다.
- [0011] 동시에, 애노드 및 캐소드의 전기 전하를 중성으로 유지시키기 위하여, 양전하를 갖는 이온은 애노드를 떠나고, 전해질로 진입한 후, 양이온은 전해질을 떠나고 캐소드로 진입한다. 이러한 이온 움직임을 작동시키기 위하여, 통상적으로 동일한 타입의 이온은 애노드를 떠나고 캐소드로 들어간다. 추가적으로, 전해질은 통상적으로 또한 이러한 동일한 타입의 이온을 함유한다. 배터리를 재충전하기 위하여, 동일한 과정은 반대로 일어난다. 전지에 에너지를 공급함으로써, 전자들은 캐소드를 떠나고 애노드로 들어가도록 유도된다. 동시에, 양이온, 예를 들어, Li^+ 는 캐소드를 떠나고 전해질로 들어가며, Li^+ 는 전해질을 떠나고 애노드로 들어가서 전체 전극 전하를 중성으로 유지시킨다.
- [0012] 전자들과 이온들을 교환하는 활성 물질을 함유하는 것 이외에, 애노드 및 캐소드는 종종 다른 물질들, 예를 들어 금속 백킹(metal backing)을 함유하는데, 여기에 슬러리가 적용되고 건조된다. 슬러리는 종종 활성 물질뿐만 아니라 백킹 및 전도성 물질, 예를 들어, 탄소 입자들이 이를 접촉시키는데 도움을 주기 위한 결합제를 함유한다. 슬러리가 건조되면, 이는 금속 백킹 상에 코팅을 형성한다.
- [0013] 추가 물질들이 명시되지 않는 한, 본원에 기술된 배터리는 단지 전기화학 전지인 시스템 뿐만 아니라 더욱 복잡한 시스템을 포함한다.
- [0014] 재충전 가능한 배터리에 대한 몇 가지 중요한 기준은 에너지 밀도, 전력 밀도, 방전 용량(rate capability), 사이클 수명, 비용 및 안전성을 포함한다. 삽입 화합물 캐소드 및 애노드를 기반으로 한 현재의 리튬-이온 배터리 기술은 에너지 밀도에 있어 제한적이다. 이러한 기술은 또한, 과충전의 조건 하에서 옥사이드 캐소드의 화학적 불안정성에서 비롯된 안전성 우려를 겪고 있고 종종 고가의 전이 금속의 사용을 필요로 한다. 이에 따라, 리튬-이온 배터리를 위한 대체 캐소드 물질을 개발하는 것에 막대한 관심이 있다. 황은 한 가지 이러한 대안적인 캐소드 물질로서 여겨진다.
- [0015] *리튬-황 배터리*
- [0016] 리튬-황(Li-S) 배터리는 특정 타입의 재충전 가능한 배터리이다. 이온이 실제로 결정 격자로 그리고 결정 격자의 밖으로 이동하는 현재 리튬-이온 배터리와는 달리, 리튬-황 배터리에서의 이온은 캐소드에서 황과 반응하여 상이한 결정 구조를 지니는 방전 생성물을 생성시킨다. 대부분의 Li-S 배터리에서, 애노드는 리튬 금속(Li 또는 Li^0)이다. 작동 시에, 리튬은 리튬 이온(Li^+)으로서 금속에서 나오고, 배터리가 방전될 때 전해질로 도입된다. 배터리가 재충전될 때, 리튬 이온(Li^+)은 캐소드에서 나오고 리튬 금속 애노드 상에 리튬 금속(Li)으로서 석출된다. 캐소드에서, 방전 동안에, 원소 황(S)의 입자들은 리튬 이온(Li^+)과 반응하여 Li_2S 를 형성한다. 배터리가 재충전될 때, 리튬 이온(Li^+)은 캐소드에서 나와, 원소 황(S)으로 되돌아갈 수 있다.
- [0017] 황은 현재 사용되는 캐소드($< 200 \text{ mAh g}^{-1}$)에 비해 십배 더 높은 이론적 커패시티(1675 mAh g^{-1})를 제공하고 보다 안전한 전압 범위(1.5 내지 2.5V)에서 작동하기 때문에, 통상적인 리튬-이온 배터리 캐소드와 비교하여 유망한 캐소드 후보물질이다. 이러한 높은 이론적 커패시티는 원자 당 두 개의 전자(e^-)들을 허용하는 황의 능력 때문이다. 또한, 황은 저렴하고 환경친화적이다.
- [0018] 그러나, Li-S 배터리의 실제 적용성은 현재 이들의 불량한 사이클 안정성에 의해 제한된다. 황 캐소드의 방전은 중간체 폴리설파이드 이온의 형성을 수반하는데, 이는 충전-방전 과정 동안에 전해질에 용이하게 용해되고,

사이클링 동안에 활성 물질의 비가역적 손실을 야기시킨다. 방전 과정의 초기 스테이지 동안에 생성된 고급 폴리설파이드(Li₂S_n, 4 ≤ n ≤ 8)는 전해질에서 가용성이고, 리튬 금속 애노드 쪽으로 이동하며, 여기서 이러한 것들은 더 저급의 폴리설파이드로 환원된다. 더욱이, 액체 전해질에서 이러한 고급 폴리설파이드의 용해도 및 불용성의 저급 설파이드(즉, Li₂S₂ 및 Li₂S)의 핵 형성은 불량한 용량 보존(capacity retention) 및 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)을 야기시킨다. 또한, 충전 동안 캐소드와 애노드 사이에서의 이러한 고급 폴리설파이드의 셔틀링(shuttling)은 리튬 애노드와의 기생 반응(parasitic reaction) 및 캐소드에서의 재산화될 수만 하는데, 이는 다른 과제이다. 이러한 공정은 비가역적 커패시티 손실을 야기시키고, 긴 사이클링 동안에 전극 상에 두꺼운 비가역적 Li₂S 배리어의 형성을 야기시키는데, 이는 전기화학적으로 접근하기 어렵다.

[0019] 캐소드내에서 황을 캡슐화하고 폴리설파이드 셔틀링을 억제하기 위한 전도성 다공질 물질의 구현과 같은 최근 캐소드 설계의 개선에 의해서 높은 성능을 지니는 Li-S 배터리가 생산되었다. 그러나, 그러한 개선은 제한된 황 함량(및 그에 따라서 캐소드 커패시티 및 에너지 밀도) 및 사이클 시간과 결부된다. 증가된 황 함량 또는 연장된 사이클 시간으로, 폴리설파이드 용해 및 셔틀링은 불가피하고, 리튬 금속 애노드의 안정성을 직접적으로 손상시키는데, 그 이유는 용해된 폴리 설파이드와 리튬 금속 애노드 사이의 기생 반응이 리튬 덴드라이트(lithium dendrite) 형성 및 전해질 감손을 초래하기 때문이다. 리튬-금속 애노드 저하의 문제를 해결하지 않으면서 실현가능하고 재충전가능한 Li-S 배터리를 생산하는 것은 불가능하다.

[0020] 리튬 금속 에너지의 안정성은 주로 리튬 표면 상에 형성되는 표면 전극 계면(surface electrode interface: SEI) 또는 패시베이션 층(passivation layer)의 안정성에 좌우된다. 패시베이션 필름의 조성 및 미세구조는 크게 전해질에 의해 영향을 받는다. Li-S 배터리용 리튬 니트레이트(Li(NO₃)) 전해질 첨가제는 폴리설파이드 셔틀링을 감소시켜 더 높은 가역적 커패시티를 야기하는 것으로 입증되었다. LiNO₃는 리튬-금속 표면 상에서 분해되지만, 안정하거나 강성인 패시베이션 층을 형성시킬 수 없으며, 사이클링 동안 연속적으로 소비된다. 그에 따라서, LiNO₃는 폴리설파이드-풍부 환경에서 장기간의 사이클링 동안 리튬 애노드를 안정화시키는 이의 능력이 제한된다.

[0021] 이에 따라서, 연장된 사이클링에 걸쳐 그리고 고농도의 폴리설파이드의 존재하에 리튬 애노드를 안정화시키는 Li-S 배터리 전해질 첨가제에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0022] 한 가지 양태에서, 본 개시 내용은 화학식 M-X(M은 전이 금속이고, X는 음이온임)의 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는 Li-S 재충전가능한 배터리에 관한 것이다.

[0023] 한 가지 양태에서, 본 개시 내용은 애노드의 표면 상에 강성 패시베이션 층을 형성시키기 위해 동일 반응계(in situ)에서 애노드와 반응하는 전기화학 전지용 전해질 첨가제를 제공한다. 패시베이션 층은 기생 반응으로부터 애노드를 보호하고/거나 사이클링 동안 애노드의 물리적 저하를 방지하기 위해 애노드 상의 화학종의 증착을 제어하는 기능을 할 수 있다. 특정 구체예에서, 애노드는 리튬 금속 애노드 표면을 포함한다. 본원에 개시된 전해질 첨가제는 리튬 금속 애노드 표면 상에 강성 패시베이션 층을 형성시킬 수 있다. 패시베이션 층은 리튬 금속 애노드 표면 상에 리튬 증착의 부위를 제어함으로써 리튬 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다. 패시베이션 층은 추가로 또는 대안적으로 기생 반응으로부터 리튬 금속 애노드를 보호할 수 있다.

[0024] 하기 약어들이 명세서 전체에 걸쳐 일반적으로 사용된다:

[0025] Li⁺ - 리튬 이온

[0026] Li 또는 Li⁰ - 원소 또는 금속 리튬 또는 리튬 금속

[0027] S - 황

[0028] Li-S - 리튬-황

[0029] Li₂S - 리튬 설파이드

[0030] LiCF₃SO₃ - 리튬 트리플루오로메탄설포네이트

- [0031] CNF - 탄소 나노섬유
- [0032] OCV - 개방 회로 전압(open circuit voltage)
- [0033] DME - 디메톡시에탄
- [0034] DOL - 1,3-디옥솔란
- [0035] SEM - 주사 전자 현미경(scanning electron microscope)
- [0036] XRD - X-선 회절(X-ray diffraction)
- [0037] XPS - X-선 광자 분광기(X-ray photon spectroscopy)

도면의 간단한 설명

[0038] 본 발명의 구체예들 및 이들의 장점들의 보다 완전한 이해는 본 개시 내용의 구체예들과 관련된 첨부된 도면과 함께 얻어진 하기 설명을 언급함으로써 획득될 수 있다. 본 명세서는 칼라 도면을 함유한다. 이러한 도면들의 사본은 USPTO로부터 입수할 수 있다.

도 1a는 본 개시 내용의 특정 구체예에 따른 CNF 페이퍼 전극 및 용해된 폴리설파이드 음극액을 지니는 Li-S 배터리의 개략도를 제공한 것이다.

도 1b는 M-X 첨가제가 없는 도 1a에 개략적으로 도시된 바와 같이 구성되고, C/5 ($1\text{ C} = 1,672\text{ mA g}^{-1}$)의 속도로 사이클링된 Li-S 배터리("대조 전지")의 1회 및 2회 방전/충전 사이클에 대한 방전/충전 전압 프로파일의 플롯을 제공한 것이다.

도 1c는, M-X 첨가제(구리 아세테이트)가 있는, 도 1a에 개략적으로 도시된 바와 같이 구성되고, C/5의 속도로 사이클링된 Li-S 배터리("첨가제 전지")의 1회, 25회, 및 100회 방전/충전 사이클의 방전/충전 전압 프로파일의 플롯을 제공한 것이다.

도 1d는 C/5의 속도로 최대 300회 사이클에 걸친 대조 전지("대조 전지") 및 첨가제 전지("실험 전지")의 사이클링 성능(방전 커패시티 및 쿨롱 효율)의 플롯을 제공한 것이다.

도 2a는 C/5의 사이클링 속도에서의 대조 전지의 사이클링 전, 1회 충전 후, 및 100회 충전 후의 전기적 임피던스(electrical impedance)의 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 제공하고, 등가 회로의 개략적 삽도를 제공한 것이다.

도 2b는 C/5의 사이클링 속도에서의 첨가제 전지의 사이클링 전, 1회 충전 후, 및 100회 충전 후의 나이퀴스트 플롯을 제공하고, 등가 회로의 개략적 삽도를 제공한 것이다.

도 3은 샌드위치-구조화된(sandwich-structured) 캐소드를 지니고 구리 아세테이트를 함유하는 Li-S 배터리의 1-13회 사이클에 걸친 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다. 캐소드 구조는 삽도에 개략적으로 도시되어 있는데, 여기서 CNF 2는 본래의 CNF 페이퍼 집전체를 나타낸 것이고, CNF 1은 탄소 및 폴리머 코팅으로 개질된 CNF 페이퍼 집전체를 나타낸 것이다.

도 4는 C/2 및 1 C의 사이클 속도에서의 대조 Li-S 배터리(샌드위치-구조화된 캐소드를 지니는) 및 구리 아세테이트를 함유하는 전지(샌드위치-구조화된 캐소드를 지닌)의 1-10회 사이클에 대한 충전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.

도 5는, C/5의 사이클 속도에서, 샌드위치-구조화된 캐소드를 지니고 0.03 M 구리 아세테이트, 0.015 M 구리 아세테이트, 또는 0.0015 M 구리 아세테이트를 함유하는 Li-S 배터리의 1-10회 사이클에 대한 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.

도 6은, C/2의 사이클 속도에서, M-X 첨가제 (구리 아세테이트)가 있는 및 없는 알루미늄 호일 집전체 상에 증착된 황 캐소드로 구조화된 Li-S 배터리에 대한 최대 20회 사이클에 걸친 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.

도 7a-7d는 C/5의 속도로 사이클링된 후의 대조 전지 및 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드 표면의 SEM 현미경 사진을 제공한 것이고, 여기서 축척 막대는 100 μm 의 길이를 나타낸다.

- 도 7a는 1회 충전 후의 대조 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 7b는 1회 충전 후의 첨가제 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 7c는 100회 충전 후의 대조 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 7d는 100회 충전 후의 첨가제 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 8a-8d는, 황이 적색으로 나타나 있고, 구리가 청색으로 나타나 있는, 도 7a-7d의 현미경 사진 상의 EDS 원소 맵핑 오버레이(elemental mapping overlay)를 제공한 것이다.
- 도 8a는 1회 충전 후의 대조 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 8b는 1회 충전 후의 첨가제 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 8c는 100회 충전 후의 대조 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 8d는 100회 충전 후의 첨가제 전지 애노드 표면을 보여주는 것이다.
- 도 9a-9b는 C/5의 속도에서 1회 방전 후의 대조 전지 및 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드 표면으로부터의 리튬 추출을 보여주는 SEM 현미경 사진을 제공한 것이고, 여기서 축척 막대는 100 μ m의 길이를 나타낸다.
- 도 9a는 대조 전지 애노드를 보여주는 것이다.
- 도 9b는 첨가제 전지 애노드를 보여주는 것이다.
- 도 10a는 C/5의 속도로 사이클링된 100회 사이클 후의 대조 전지의 리튬 금속 애노드의 단면에 따른 황 신호의 세기를 보여주는 단면 EDS 선 주사(EDS line scan)를 제공한 것이다. 주사의 방향은 삽도에 제공되어 있다.
- 도 10b는 C/5의 속도로 사이클링된 100회 사이클 후의 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 단면에 따른 황 신호의 세기를 보여주는 단면 EDS 선 주사를 제공한 것이다. 주사의 방향은 삽도에 제공되어 있다.
- 도 11a 및 11b는 도 10a 및 도 10b의 단면 선 주사에 상응하는 대조 전지 및 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 SEM 현미경 사진을 제공한 것이다.
- 도 11a는 대조 전지 애노드의 단면을 보여주는 것이다.
- 도 11b는 첨가제 전지 애노드의 단면을 보여주는 것이다.
- 도 12a는, 황 신호가 적색으로 나타나 있고, 구리 신호가 청색으로 나타나 있는, 1회 충전 후의 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 패시베이션 층의 표면에서 100 μ m² 필드의 TOF-SIMS 화학적 맵핑 이미지를 제공한 것이다.
- 도 12b는, 황 신호가 적색으로 나타나 있고, 리튬 신호가 청색으로 나타나 있는, 1회 충전 후의 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 패시베이션 층의 표면에서 100 μ m² 필드의 TOF-SIMS 화학적 맵핑 이미지를 제공한 것이다.
- 도 12c는 1회 방전 후의 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 XRD 패턴을 제공한 것이다.
- 도 12d는 1회 충전 후의 첨가제 전지의 리튬 금속 애노드의 XRD 패턴을 제공한 것이다.
- 도 12e는 M-X 첨가제 (예, 구리 아세테이트)를 함유하는 Li-S 배터리에서 리튬 금속 애노드 상의 리튬 증착의 개략적 모델을 제공한 것이다.
- 도 13a는 1회 충전 후의 대조("대조") 및 첨가제("실험") 전지의 리튬 애노드의 표면의 고해상도 S 2p XPS 스펙트럼을 제공한 것이다. 전지는 C/5의 속도로 사이클링되었다.
- 도 13b는 100회 충전 후의 대조("대조") 및 첨가제("실험") 전지의 리튬 애노드의 표면의 고해상도 S 2p XPS 스펙트럼을 제공한 것이다. 전지는 C/5의 속도로 사이클링되었다.
- 도 13c는 100회 충전 후의 캐소드 분석물의 UV-가시광 흡수 스펙트럼을 제공한 것이다. 전지는 C/5의 속도로 사이클링되었다.
- 도 14는 C/2 사이클 속도에서 M-X 첨가제가 없는 Li-S 배터리의 1-45회의 사이클에 걸친 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.
- 도 15는 1C의 높은 사이클 속도에서 M-X 첨가제 (질산구리)가 있는 Li-S 배터리의 1-200회 사이클에 걸친 방전

커패시티 및 쿨롱 효율의 플롯을 제공한 것이다.

도 16은, 나타나 있는 바와 같이, 0.05 M, 0.1 M, 또는 0.5 M의 농도의 M-X 첨가제 (질산구리) 및 60중량% 또는 70중량%의 캐소드 황 함량을 함유하는 Li-S 배터리의 전기적 임피던스의 나이퀴스트 플롯을 제공한 것이다.

도 17은 C/2의 사이클 속도에서 M-X 첨가제 (플루오르화구리)를 함유하는 Li-S 배터리의 1-10회의 사이클의 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.

도 18은 C/2의 사이클 속도에서 M-X 첨가제 (나타나 있는 바와 같이, 구리 아세테이트, 니켈 아세테이트(II), 철 아세테이트(II))를 함유하는 Li-S 배터리의 1-50회 사이클에 걸친 방전 커패시티의 플롯을 제공한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 개시 내용의 한 가지 양태는 애노드, 캐소드, 전해질, 및 화학식 M-X(M은 전이 금속이고, X는 음이온임)의 하나 이상의 전해질 첨가제를 포함하는 전기화학적 전지를 제공한다. 본 개시 내용에 따르면, 애노드는 전기화학적 전지에서 분해되기 쉬운 어떠한 적합한 애노드 물질로 구성될 수 있다. 특정의 구체예에서, 애노드는 금속 애노드이다. 예로서 그리고 제한 없이, 금속 애노드는 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘, 아연, 알루미늄, 이트륨, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 금속으로 구성될 수 있다. 특정의 구체예에서, 전기화학적 전지는 재충전가능한 Li-S 배터리이다.
- [0040] *Li-S 배터리*
- [0041] 특정의 비-제한적 구체예에서, 본 개시 내용은 애노드, 즉, 리튬을 포함하는 애노드; 전기활성 황을 포함하는 물질을 포함하는 캐소드 및/또는 음극액; 및 전해질, 즉, 화학식 M-X(M은 전이 금속이고, X는 음이온임)의 하나 이상의 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학적 전지를 제공한다. 전기화학적 전지는 추가로 애노드와 캐소드 사이에 세퍼레이터(separator)를 포함할 수 있다.
- [0042] *a) 리튬을 포함하는 애노드*
- [0043] 특정의 구체예에서, 배터리는 리튬을 포함하는 애노드를 함유한다. 애노드는 리튬 이온(Li⁺)이 삽입되거나 증착될 수 있는 어떠한 물질로 제조될 수 있다. 적합한 애노드는, 제한 없이, 리튬 금속(Li 또는 Li⁰ 애노드), 예컨대, 리튬 호일 및 기판 상에 증착된 리튬, 규소-리튬 합금, 주석-리튬 합금, 알루미늄-리튬 합금, 및 마그네슘-리튬 합금을 포함하는 리튬 합금, 및 리튬화된 탄소, 리튬화된 주석, 및 리튬화된 규소를 포함하는 리튬 삽입 물질을 포함한다.
- [0044] 애노드는 주어진 전기화학적 전지에서 사용하기에 적합한 어떠한 구조를 지닐 수 있다. 애노드는 단층 형태 또는 다층 형태로 배열될 수 있다. 적합한 애노드 형태는, 예를 들어, 전체가 본원에 참조로 포함되는 Skotheim 등의 미국 특허 제8,105,717호에 개시된 다층 형태를 포함한다.
- [0045] *b) 캐소드, 음극액, 및 세퍼레이터*
- [0046] 특정의 구체예에서, 캐소드는 전기활성 황을 함유하는 물질을 포함한다. 예로서 그리고 제한 없이, 캐소드는, 제한 없이, 결정질 황, 비정질 황, 침강성 황, 및 용융-고화된 황을 포함하는 원소 황, 설파이드, 폴리설파이드, 황 산화물, 황을 포함하는 유기 물질, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 캐소드가 원소 황을 포함하는 경우, 원소 황은 전도성 탄소와 같은 전도성 물질로 코팅될 수 있다.
- [0047] 캐소드는 주어진 전기화학적 전지에서 사용하기에 적합한 어떠한 형태를 지닐 수 있다. 예를 들어, 캐소드는 집전체 상에 증착된 원소 황과 같은 단층 형태, 또는 다층 형태일 수 있다.
- [0048] 추가로 또는 대안적으로, 본 개시 내용에 따른 특정의 구체예는 전도성 캐소드 및 폴리설파이드 음극액을 함유할 수 있다. 본원에서 사용되는 "음극액"은 전해질로서도 작용하고 캐소드에 기여도 하는 배터리 성분을 지칭한다. 그러한 구체예에서, 캐소드는 탄소 나노섬유 전극과 같은 전도성 전극을 포함할 수 있다. 예로서 그리고 제한 없이, 적합한 음극액 및 캐소드는 Visco 등의 미국 특허 제2013/0141050호 및 2013년 3월 11자 출원된 Manthiram 등의 미국 특허 출원 제13/793,418호에 개시되어 있고, 상기 특허 둘 모두는 이의 전체가 본원에 참조로 포함된다.
- [0049] 폴리설파이드 음극액은 Li₂S₆의 공칭 분자식을 지니는 폴리설파이드를 함유할 수 있다. 폴리설파이드는, 일부 구체예에서, 화학식 Li₂S_n(4≤n≤8)을 지니는 성분을 함유할 수 있다. 보다 구체적인 구체예에서, 폴리설파이드

는 1-8 M, 더 구체적으로, 1-5 M, 더욱 더 구체적으로 1-2 M의 황 농도를 지니는 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 이는 1M의 양, 1.5 M의 양, 또는 2 M의 양으로 존재할 수 있다. 음극액은 또한 폴리설퍼이드가 용해되는 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 이하에서 논의되는 바와 같이, 음극액은 또한 LiCF_3SO_3 , LiTFSI , LiNO_3 , 디메톡시 에탄 (DME), 1,3-디옥솔란 (DOL), 테트라글라임, 다른 리튬 염, 다른 에테르-기반 용매, 및 이들의 임의의 조합물을 함유할 수 있다.

[0050] 배터리는 추가로 캐소드와 애노드 사이에 전기 절연용 세퍼레이터를 함유할 수 있다. 음극액을 함유하는 구체예에서, 세퍼레이터는 음극액에 투과성일 수 있다. 대안적으로, 고체 전해질 시스템에서, 세퍼레이터는 또한 리튬 이온을 전도하는 전해질일 수 있다. 캐소드와 애노드가 배터리 기능을 허용하기에 충분히 전기적으로 차단된 채로 존재하는 한, 다른 세퍼레이터가 또한 사용될 수 있다. 세퍼레이터는 일반적으로 폴리머, 젤, 또는 세라믹일 수 있다.

[0051] c) 전해질

[0052] 전해질은 전기화학적 전지에서 사용하기에 적합하고 본원에 개시된 전해질 첨가제로 사용하기에 적합한 어떠한 전해질일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 전해질은 비수성 전해질이고, 리튬을 포함하는 애노드와 직접적으로 접촉한다. 비수성 전해질은 액체 전해질, 예컨대, 비이온성 액체 또는 유기 액체일 수 있다.

[0053] 특정의 구체예에서, 액체 전해질은 하나 이상의 유기 용매를 포함한다. 적합한 유기 용매는, 제한 없이, 아크릴 에테르, 예컨대, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디메톡시메탄, 트리메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 1,2-디메톡시프로판, 및 1,3-디메톡시프로판, 사이클릭 에테르, 예컨대, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 및 트리옥산, 폴리에테르, 예컨대, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (디글라임), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (트리글라임), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (테트라글라임), 고급 글라임, 에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 및 부틸렌 글리콜 에테르, 및 셀폰, 예컨대, 설편란, 3-메틸 설편란, 및 3-설편렌을 포함한다. 특정의 구체예에서, 액체 전해질은 유기 용매들의 혼합물을 포함한다. 적합한 유기 용매 혼합물은, 제한 없이, 전체가 본원에 참조로 포함되는 Nimon 등의 미국 특허 제6,225,002호에 개시된 것들을 포함한다.

[0054] 특정의 구체예에서, 전해질은 하나 이상의 이온성 전해질 염을 포함한다. 바람직하게는, 하나 이상의 이온성 전해질 염은 하나 이상의 이온성 리튬 전해질 염을 포함한다. 적합한 이온성 리튬 전해질 염은, 제한 없이, LiSCN , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiSO_3CH_3 , LiBF_4 , LiB(Ph)_4 , LiPF_6 , $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$, 및 $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 을 포함한다.

[0055] d) 전해질 첨가제

[0056] Li-S 배터리에서 리튬 애노드는, 전해질 염 및 캐소드로부터 발생된 설퍼이드 및 폴리설퍼이드를 포함하는 전지의 성분들과의 화학적 반응으로 인해 패시베이션 층으로도 본원에서 지칭되는, 표면 필름 또는 고체 전해질 계면(SEI)을 발달시킨다. SEI는 유리하게는 캐소드 화학종에 의해 리튬 소비를 제한하면서 사이클링 동안 리튬 이온을 방출시킬 수 있다. 그러나, 리튬 애노드 상의 폴리설퍼이드 증착은 전기화학적으로 비가역적이고, 부식시키고, 애노드를 절연시켜 방전 전압 및 전지 커패시터를 감소시킨다.

[0057] 본 개시 내용에 따르면, 화학식 M-X의 하나 이상의 전해질 첨가제가 제공되고, 여기서 M은 어떠한 전이 금속이고, X는 어떠한 음이온이다. 하나 이상의 전해질 첨가제는 어떠한 전이 금속 염일 수 있다. 예로서 그리고 제한 없이, 첨가제의 전이 금속은 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크로뮴, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 하프늄, 탄탈럼, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 플래티늄, 금, 수은, 러더퍼듐, 두브늄, 시보늄, 보륨, 하슘, 마이트너륨, 우늄, 및 이들의 조합물일 수 있다. 전이 금속은 어떠한 이의 산화 상태일 수 있다. 추가로 예로서, 적합한 음이온은, 제한 없이, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{CH}_3(\text{COO})^-$, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0058] 전이 금속 염 첨가제는 전지에서 전해질 중에 해리된다. 전지의 초기 사이클링 전 및 그 동안에, 첨가제의 전이 금속 이온은 SEI에 안정하게 도입되어 애노드의 표면 상에 안정한 패시베이션 층을 형성시킨다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 전이 금속 이온이 SEI로 도입되어 안정한 패시베이션 층을 형성시키는 것이 애노드에서 리튬 이온의 제어된 증착을 야기함으로써 리튬 덴드라이트의 형성을 방지하는 것이 실험 관찰에 의해 나타났다. 안정한 패시베이션 층은 추가로 부식성 폴리설퍼이드 화학종의 증착 및 침투, 및 애노드와 폴리설퍼이드

화학종 사이의 관련된 기생 반응을 방지한다. 이에 따라서, 특정의 구체예에서, 본 개시 내용의 전해질 첨가제는 종래 기술의 Li-S 배터리에 비해 개선된 사이클 안정성 및 더 높은 쿨롱 효율 중 적어도 하나를 야기한다.

[0059] 전이 금속 염 첨가제는 시험 전지에서 성능을 기초로 하여 또는 주어진 전지에서 이들의 예상되는 성능을 기초로 하여 선택될 수 있다. 전이 금속 염 첨가제를 함유하는 전지의 성능은 리튬 애노드와 전이 금속 사이의 계면의 예상되는 저항성 및 예측되는 안정성을 포함하여, 전이 금속 이온의 화학적 안정성과 연관될 수 있다. 황 화학종과 전이 금속의 화학적 반응성은 추가로 전이 금속 염 첨가제를 함유하는 전지의 성능에 영향을 미칠 수 있는데, 그 이유는 전해질에서 전이 금속 양이온과 황 화학종 사이의 상호작용이 또한 패시베이션 층의 형성 및 강성에 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 전이 금속의 상대적 비용 및 이의 환경적 영향은 또한 중요한 고려 사항이다. 우리는 본원에 개시된 첨가제로의 사용을 위한 한 가지 대표적인 본원에서 바람직한 전이 금속이다.

[0060] 전이 금속 염의 음이온은 패시베이션 층의 형성 및 강성에 영향을 미치기 위해 선택된 염의 해리 속도를 기초로 하여 용액에서 전이 금속 양이온의 방출을 제어할 수 있다. 음이온의 선택은, 다른 것들 중에서, 염의 해리 속도, 전해질의 조성, 및 전지의 요망되는 전기화학적 조성을 기초로 할 수 있다. 상대적으로 높은 부식성 음이온(즉, 강한 루이스 산(Lewis acid))은 패시베이션 층의 형성을 손상시킬 수 있고, 패시베이션 층의 안정성을 줄일 수 있다. 안정한 순환성(cyclability)이 매우 중요한 경우, 아세테이트와 같은 덜 극성인 음이온이 바람직할 수 있다.

[0061] 본 개시 내용의 전해질 첨가제는 어떠한 적합한 농도로 제공될 수 있다. 예를 들어, 첨가제는 약 0.001 M 내지 약 1 M, 또는 약 0.01 M 내지 0.5 M, 또는 약 0.1 M 내지 약 0.2 M의 농도로 제공될 수 있다. 적합한 농도의 결정은, 다른 요인들 중에서, 패시베이션되는 리튬 금속 애노드의 표면적에 좌우될 것이다. 하나 이상의 M-X 첨가제는 전기화학적 전지의 전해질로 직접적으로 도입될 수 있거나, 전지의 어떠한 성분 중으로 또는 그 위의 도입에 의해 전지에 첨가될 수 있다.

[0062] 한 가지 특정의 구체예에서, 금속 염은 3차원 매트릭스 구조를 지니는 패시베이션 층의 형성을 야기한다. 한 가지 예에서, 매트릭스는 Li₂S, Li₂S₂, 및 MS 생성물, 예컨대, CuS 및 Cu₂S, 및, 임의로, 전해질 분해 생성물을 포함할 수 있다.

[0063] 본 개시 내용의 특정의 구체예에서, 전해질은 화학식 M-X의 하나 이상의 첨가제에 더하여, 전지의 사이클 안정성을 개선시키기 위한 추가의 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는, 예로서 그리고 제한 없이, Michaylek의 미국 특허 제7,553,590호에 개시된 바와 같은 리튬 니트레이트 및 관련된 첨가제를 포함한다.

[0064] 전기화학적 성능

[0065] 본 개시 내용에 따른 배터리는 C/2의 속도에서 적어도 1100 mAh/g(황 원자의 질량 기준)의 방전 커패시티를 지닐 수 있다. 이들은 C/5의 속도에서 적어도 1300 mAh/g(황의 질량 기준)의 방전 커패시티를 지닐 수 있다. 이들은 C/10의 속도에서 적어도 1400 mAh/g(황의 질량 기준)의 방전 커패시티를 지닐 수 있다.

[0066] 본 개시 내용에 따른 배터리는 C/2 내지 C/10에서 황 원자에 대하여 적어도 1.0 e⁻의 커패시티를 지닐 수 있다. 더 구체적으로, 커패시티는 C/10에서 황 원자 에 대하여 적어도 2.0 e⁻, 또는 C/2에서 황 원자에 대하여 적어도 1.5 e⁻일 수 있다.

[0067] 본 개시 내용에 따른 배터리는 1.8 V 내지 3.0 V에서 사이클링되는 경우에 50회 사이클에 걸쳐 또는 심지어 100회 사이클에 걸쳐 이들의 방전 커패시티의 적어도 85%를 보유할 수 있다. 더 구체적인 구체예에서, 이들은 1.8 V 내지 3.0 V에서 사이클링되는 경우에 50회 사이클에 걸쳐 또는 심지어 100회 사이클에 걸쳐 이들의 방전 커패시티의 적어도 88%, 또는 심지어 93%를 보유할 수 있다. 배터리는 좁은 전압 범위, 예컨대, 1.8 V 내지 2.2 V에서 사이클링 되는 경우 심지어 200회 사이클에 걸쳐 이들의 방전 커패시티의 적어도 85%, 적어도 88%, 또는 적어도 93%를 보유할 수 있다.

[0068] 본 개시 내용에 따른 배터리는 적어도 95%의 쿨롱 효율을 지닐 수 있다.

[0069] 본 개시 내용의 배터리는 접지(contact), 케이싱(casing) 또는 배선(wiring)을 함유할 수 있다. 더욱 정교한 배터리의 경우에, 이는 더욱 복합적인 부품, 예컨대, 배터리가 과열되거나, 과열되거나, 단락되는 경우의 위험성을 방지하기 위한 안전 장치들을 함유할 수 있다. 특히 복합적인 배터리들은 또한 전자기기, 저장 매체, 프로세서, 컴퓨터 판독 가능한 매체 상에 인코딩(encoding)되는 소프트웨어, 및 다른 복합적인 조절 부품들을 함유할 수 있다.

- [0070] 배터리는 전통적인 형태, 예컨대, 코인형 전지(coin cell) 또는 젤리 롤(jelly roll), 또는 프리즘형 전지(prismatic cell)와 같은 더욱 복잡한 형태일 수 있다. 배터리는 하나 초과와 전기화학적 전지를 함유할 수 있고, 이러한 다중 전기화학적 전지들을 연결시키거나 조절하기 위한 부품들을 함유할 수 있다.
- [0071] 본 개시 내용의 배터리는 다양한 적용들에서 사용될 수 있다. 이들은 다양한 장치들에서 소비자에 의해 상호 교환 가능하게 사용할 수 있는 표준 배터리 크기 포맷의 형태일 수 있다. 이들은 예를 들어 툴(tool) 및 기기(appliance)들을 위한 파워팩(power pack)일 수 있다. 이러한 것들은 카메라, 휴대폰, 게임기(gaming device), 또는 랩톱 컴퓨터(laptop computer)를 포함하는 소비자 전자기기에서 사용 가능할 수 있다. 이들은 또한, 전기 자동차, 모터사이클, 버스, 배달용 트럭(delivery truck), 기차 또는 보트와 같은 훨씬 더 큰 장치들에서 사용 가능할 수 있다. 또한, 본 개시 내용에 따른 배터리는 예를 들어 스마트 그리드(smart grid), 또는 공장 또는 건강관리 설비들을 위한 에너지 저장소, 예를 들어, 발전기를 대신하여 에너지 생산과 관련한 에너지 저장소와 같은 산업적 용도를 지닐 수 있다.
- [0072] 이러한 공정들의 세부 사항 및 형성될 수 있는 배터리 부품이 상기 또는 하기 실시예에서 기술된다.
- [0073] 실시예
- [0074] 하기 실시예는 본 개시 내용의 특정 구체예들을 추가로 예시하기 위해 제공된 것이다. 이러한 실시예는 본 개시 내용의 각 양태 및 모든 양태를 완전히 상세하게 개시하거나 기재하기 위해 의도된 것은 아니고 그러한 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0075] 실시예 1
- [0076] 도 1a에 개략적으로 도시된 바와 같이 리튬/용해된 폴리설파이드 재충전가능한 Li-S 배터리 (CR2032 코인형 전지)를 Ar-충전된 글로브 박스에서 어셈블링하였다. CNF 페이퍼 전극을 셀로 삽입하였다. 이어서, 40 μ L의 폴리설파이드 음극액을 CNF 페이퍼 전극에 첨가하였다. 이 후, Celgard 2400 세퍼레이터를 CNF 전극의 상부에 놓았다. 20 μ L의 시험 전해질을 세퍼레이터 상에 첨가하였다. 마지막으로, 리튬 금속 애노드를 세퍼레이터 상에 놓았다.
- [0077] 금속 리튬 애노드에 대한 구리 아세테이트의 표면 안정화 영향을 평가하기 위해 CNF 페이퍼 캐소드 및 용해된 폴리설파이드 음극액으로 전지를 제조하였다. CNF 페이퍼의 마이크로-크기 공극으로 리튬 금속 애노드와 부식성 폴리설파이드의 직접적인 접촉을 가능하게 하였다. 애노드 부식을 촉진시키는 조건하에서 M-X 첨가제의 영향을 평가하기 위하여 50중량%의 비교적 높은 캐소드 황 농도를 선택하였다. 구리 아세테이트 첨가제에 의한 안정한 패시베이션 층의 형성 전에 폴리설파이드 서틀링을 억제하기 위해 LiNO_3 를 애노드 전해질에 첨가하였다.
- [0078] 분산-여과 공정에 의해 CNF 페이퍼 집전체를 제조하였다. 90 mg의 CNF를 탈이온수(700 mL)와 이소프로필 알콜(50 mL)의 혼합용액에 분산시키고, 15분 동안 초음파처리하였다. 생성물을 진공 여과에 의해 수거하고, 탈이온수, 에탄올, 및 아세톤으로 수회 세척하였다.
- [0079] DME 및 DOL (1:1 v/v) 혼합물 용액에 LiCF_3SO_3 를 용해시킴으로써 "블랭크(blank)" 전해질 용액을 제조하였다. LiCF_3SO_3 의 최종 농도는 1 M이었다. 0.3 M의 농도로의 LiNO_3 의 첨가에 의해 시험 전해질을 얻었다.
- [0080] 실험 전지의 경우, 구리 아세테이트 일수화물을 시험 전해질에 첨가하였다. 전지 중의 구리 아세테이트 일수화물의 농도는 0.3 M이었다. 전해질에 첨가하기 전에 어떠한 흡수된 수분을 제거하기 위해 구리 아세테이트 일수화물을 공기-오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0081] 폴리설파이드 음극액은 Li_2S_6 의 공칭 분자식을 지니는 1-2 M의 황을 함유하였다. 공기-충전된 글로브 박스에 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 동안 상업적으로 입수된 5:1 물비의 승화황 및 Li_2S 의 화학적 반응에 의해 중간 점도를 지니는 갈색을 띠는 적색 용액을 생성시킴으로써 음극액을 제조하였다.
- [0082] 실온에서 2.6 - 1.8 V (vs. Li^+/Li)으로 Arbin 배터리 순환기에 의해 정전류식 사이클링을 실시하였다. 전지에서 황의 질량을 기초로 하여 특정 방전 커패시터를 계산하였다. 개방-회로 전압(open-circuit voltage: OCV)에서의 5mV의 AC 전압 진폭으로 1 MHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위에서 Solartron 1260A 임피던스 분석기에 의해 전기화학적 임피던스 분광기 측정을 수행하였다.
- [0083] 상기 단층 캐소드 전지에 더하여, 복합 황 캐소드 및 보호된 리튬-금속 애노드를 지니는 Li-S 배터리의 성능을

평가하기 위해서 도 3에 개략적으로 도시된 샌드위치-구조화된 캐소드 전지를 또한 CR2032 코인형 전지에서 어셈블링하였다. 먼저, 40 μL 의 폴리설펜이드 음극액을 CNF 페이퍼 집전체에 첨가하였다. 그 후에, 탄소- 및 폴리머-코팅된 CNF 페이퍼 집전체를 삽입하고, 이어서 Celgard 2400 세퍼레이터를 삽입하였다. 20 μL 의 시험 전해질을 이후 첨가하고, 리튬 금속 애노드를 삽입하였다. 본래의 및 탄소-코팅된 CNF 페이퍼 집전체의 중량을 황 농도(50중량%) 및 투입량(약 2 mg/cm^2)이 상기 논의된 단층 전지의 황 농도 및 투입량과 동일함을 보장하도록 조절하였다.

[0084] 탄소-코팅된 CNF 페이퍼 집전체를 슬러리 캐스팅(slurry casting)에 의해 제조하였다. 120 mg의 CNF, 40 mg의 ketjenblack 탄소 나노파워, 10 mg의 소듐 알기네이트, 및 10 mg의 폴리비닐 알콜을 물 (100 mL)과 이소프로필 알콜 (100 mL)의 혼합 용액에 분산시키고, 초음파처리하에서 30분 동안 교반하여 필름-형성 슬러리를 생성시켰다. 슬러리를 나일론 필터 페이퍼 상에 현탁시키고, 탈이온수와 에탄올로 세척하고, 24시간 동안 건조시켰다. 대안적으로, 슬러리를 평평한 유리판 상에서 현탁시키고, 실온에서 자연적으로 건조시켰다. 그 후에, 생성된 탄소-코팅된 CNF 페이퍼를 1.2 cm 직경의 원형 디스크에서 펀칭(punching)하였다. 샌드위치-구조화된 캐소드 전지를 위한 추가의 물질을 상기 논의된 바와 같이 제조하였다.

[0085] 단순한 형태로 비교적 저가의 물질을 지니는 "통상적인" 전지에서 M-X 첨가제의 영향을 평가하기 위해서, 황 전극 디스크 캐소드 및 알루미늄 호일 캐소드 집전체를 지니는 "CR2032" 코인형 전지를 어셈블링하고, 시험하였다. 캐소드 디스크는 황, 상업적인 탄소 첨가제, 및 바인더(binder)로 각각 50%, 40%, 및 10%의 중량 비율로 구성되었다. 황 투입량은 약 1.2 mg/cm^2 였다. 전해질 및 애노드를 상술된 바와 같이 제조하였다.

[0086] 리튬 금속 호일 (99.9%)을 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)로부터 구매하였다. 승화황 분말 (99.5%), Li_2S (99.9%), LiCF_3SO_3 (98%), DME (99+%) DOL (99.5%) 및 LiNO_3 (99+%)를 Acros Organics (New Jersey)로부터 구매하였다. 이러한 실시예의 배터리에 사용된 Celgard® 2400 폴리프로필렌 세퍼레이터를 Celgard (Charlotte, NC)로부터 구매하였다.

[0087] i) 전기화학적 분석

[0088] C/5 (1 C = 1,672 mA/g)의 속도에서 사이클링을 수행하였다. 대조 전지에서의 1회 및 2회 사이클에 대한 방전/충전 전압 프로파일은 도 1b에 나타나 있다. 구리 아세테이트-함유 전지에서 1회, 25회, 및 100회 사이클에 대한 방전/충전 전압 프로파일은 도 1c에 나타나 있다.

[0089] 도 1b에 나타나 있는 구리 아세테이트가 없는 대조 전지의 방전/충전 전압 프로파일의 하단의 전압 정체기(plateau)와 대조적으로, 구리 아세테이트 처리된 전지의 더 낮은-전압 플랫폼(도 1c)은 경사 영역으로 나타나 있다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 이러한 경사 영역은 구리 아세테이트, 폴리설펜이드, 및 리튬 금속 사이의 추가의 산화환원 반응을 나타내는 것이다. 이러한 컨디션닝 반응은, 구리 아세테이트 처리된 전지의 방전/충전 전압 프로파일의 상단의 정체기의 회복에 의해 지시되는 바와 같이, 약 25회 사이클 후에 완료된다. 100회 사이클 후, Li-S 배터리의 전형적인 방전 거동을 관찰하였는데, 여기서 약 2.25 V에서 상단 정체기 및 인접한 경사 영역은 $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_8$ 의 Li_2S_4 로의 환원에 상응하고, 약 2.0 V에서의 하단 전압 정체기는 Li_2S_4 의 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 로의 환원에 상응하였다. 약 2.35 V 및 2.5 V에서의 상응하는 산화 정체기가 충전 사이클에서 관찰되었다.

[0090] 도 1d는 대조 전지 및 구리 아세테이트를 함유하는 첨가제 전지("실험 전지")의 사이클링 성능을 도시한 것이다. 나타나 있는 바와 같이, 첨가제 전지의 방전 커패시티는 첫 번째 수회 사이클에 걸쳐 대조 전지보다 낮았다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 이는 가능하게는 실험 전지에서 리튬 금속의 표면 상에 패시베이션 층의 형성으로 인한 것이다. 대조 전지는 100회 사이클에 근접하여 커패시티 및 쿨롱 효율의 갑작스런 감소를 나타냈다. 그러한 감소는 리튬 애노드 상의 덴드라이트 형성으로 인한 것일 수 있거나 기생 반응에 의한 전해질의 고갈로 인한 것일 수 있다. 대조적으로, 실험 전지는 300회 사이클 후에 75%의 커패시티 보유 및 대부분의 사이클에 대하여 100%의 쿨롱 효율로 안정한 방전 커패시티 및 쿨롱 효율을 나타냈다.

[0091] 유사한 결과는 전기화학적 임피던스 분광기("EIS")에 의해 관찰되었다. 도 2a는 사이클링 전, 1회 충전 후, 및 100회 충전 후의 대조 전지에 대한 나이퀴스트 플롯을 나타냈지만, 도 2b는 사이클링 전, 1회 충전 후, 및 100회 충전 후의 첨가제 전지에 대한 나이퀴스트 플롯을 나타냈다. 도 2a 및 도 2b에서 나타나 있는 플롯은 주파수("f")가 x-축에 따라 감소되는 주어진 주파수에서 관찰된 전지("Z")의 임피던스를 도시한 것이다. 상응하는 회로는 또한 다음과 같이 도시되어 있다: R_c 는 전해질 저항을 나타낸 것이고; R_g 는 리튬 애노드의 표면 상의 패

시베이션 층으로부터의 저항을 나타낸 것이고; R_{ct} 는 전하 이동 저항을 나타낸 것이고; W_0 는 와버그 임피던스 (Warburg impedance)를 나타낸 것이고; CPE1 및 CPE2는 위상 상수(phase constant)이다.

- [0092] EIS 결과에 의해 나타난 바와 같이, 대조 전지는 100회 사이클 후에 낮은-주파수 영역에서 선형 플롯 세그먼트의 발전 및 전해질 저항의 증가로 입증되었지만(도 2a), 첨가제 전지는 대조 전지에 비해 낮은 저항을 지니는 일정한 임피던스 스펙트럼을 유지하였다(도 2b).
- [0093] 도 3은 C/5의 방전 속도에서 구리 아세테이트를 지니는 샌드위치-구조화된 캐소드 전지의 사이클링 성능을 도시한 것이다. 샌드위치-구조화된 캐소드 전지의 황 투입량은 상기 논의된 단층 집전체 전지와 동일하지만, 가역적인 방전 커패시티는 약 1,300 mA*h/g로 증가되었다.
- [0094] 도 4는 C/2 및 1C의 방전 속도에서 구리 아세테이트가 있는 전지 및 구리 아세테이트가 없는 전지의 성능을 도시한 것이다. 대조 전지와 첨가제 전지 둘 모두는 논의된 바와 같은 샌드위치-구조화된 캐소드로 구성되었다. 황 농도 및 투입량은 대조 및 첨가제 전지에 대하여 유지되었다.
- [0095] 구리 아세테이트를 함유하는 첨가제 전지의 초기 방전 커패시티는 시험된 더 높은 방전 속도(C/2 및 1C)에서 대조 전지의 방전 커패시티보다 낮고, 이와 일관되게 EIS 결과로 첨가제 전지가 사이클링 전에 더 높은 저항을 지니는 것으로 입증되었는데, 아마도 그 이유는 패시베이션 필름이 이러한 폴리설파이드 전해질 환경에서 상대적으로 두껍기 때문이다. 그러나, 첨가제 전지의 커패시티 보유는 대조 전지에 비해 향상되었고, 첨가제 전지는 몇 회의 사이클 후에 대조 전지보다 높은 방전 커패시티를 나타냈다. 대조 전지는 높은 방전 속도에서 단지 몇 회의 사이클 후에 커패시티의 유의한 감소를 나타냈다.
- [0096] 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 대조 전지에 비해 첨가제 전지의 개선된 높은 방전 성능은, 상기 논의된 EIS 결과에 의해 입증된 바와 같이, 사이클링으로의 첨가제 전지의 더 낮은 저항에서 기인될 수 있다. 첨가제 전지는 대조 전지에 비해 더 낮은 저항을 나타내는 것으로 여겨지는데, 그 이유는 실험 전지의 애노드 표면 상의 큰 절연성 Li_2S 입자 또는 폴리설파이드의 유의한 패시베이션이 없어서 실험 전지에서 형성된 패시베이션 층의 이온 전도도가 더 커지기 때문이다. 추가로, 리튬은 실험 전지의 애노드 상에 균일하게 증착되어 지속적인 전기 전도도를 야기하는 것으로 여겨진다.
- [0097] Li-S 배터리의 전기화학적 성능에 대한 구리 아세테이트 농도의 영향을 샌드위치-구조화된 캐소드를 지니는 전지에서 평가하였다. 0.03, 0.015, 및 0.0015 M의 전해질 구리 아세테이트 농도를 평가하였다. 도 5에 나타나 있는 바와 같이, 0.03 M의 구리 아세테이트 전지는 0.015 M 및 0.0015 M의 구리 아세테이트를 함유하는 전지보다 낮은 초기 방전 커패시티 및 높은 커패시티 보유를 나타냈다. 수회의 사이클 후에, 0.03 M의 구리 아세테이트를 함유하는 전지는 구리 아세테이트의 더 낮은 전해질 농도를 지니는 전지보다 큰 방전 커패시티를 나타냈다.
- [0098] 집전체로서 알루미늄 호일을 지니는 황 디스크 전극 및 M-X 첨가제 (구리 아세테이트)가 있는 또는 없는 전해질을 함유하는 "통상적인" 전지의 전기화학적 성능을 또한 정전류식 사이클링에 의해 평가하였다. 도 6에 나타나 있는 바와 같이, 구리 아세테이트를 함유하는 전해질을 지니는 전지는 대조 전지보다 낮은 초기 방전 커패시티 및 높은 커패시티 보유를 나타냈다. 수회의 사이클 후에, 첨가제-함유 전지는 대조 전지보다 큰 방전 커패시티를 나타냈다.
- [0099] 애노드 화학적 및 형태학적 분석
- [0100] 리튬 금속 애노드에 대한 구리 아세테이트 첨가제의 화학적 및 구조적 영향을 단층 CNF 페이퍼 캐소드로 제조되고 기술된 바와 같이 사이클링된 전지에 대하여 평가하였다.
- [0101] 리튬 애노드의 표면의 형태를 전지의 1회 및 100회 충전 후에 주사 전자 현미경/에너지-분산형 X-선 분광기 (SEM/EDS, FEI Quanta 650)에 의해 검사하였다.
- [0102] 관심의 대상인 화학종(리튬, 황, 및 구리)를 리튬 금속 애노드의 표면 상의 패시베이션 층의 표면에서 비행 시간형 이차 이온 질량 분광기(time-of-flight secondary ion mass spectrometry: TOF-SIMS)에 의해 맵핑(mapping)하였다. ION-TOF GmbH로부터의 TOF/SIMS5 기계를 사용하여, $100 \mu m^2$ 의 면적을 0.04 pA 측정된 샘플 전류로 30 kV Bi_1^+ 일차 이온 빔에 의해 높은 공간 해상도(<200 nm) 및 높은 질량 해상도(>5000, m/δm)로 Burst Alignment 모드에서 256 x 256 픽셀로 래스터 주사(raster scan)하였다. 관심의 대상인 종의 이차 이온 신호를 향상시키고, 전해질 잔여물에 의해 패시베이션 층의 화학적 조성의 가능한 간섭을 감소시키기 위해서,

분석된 면적을 이차 이온 빔(2 kV 에너지 및 약 85 nA 측정된 샘플 전류로 Cs⁺)에 의해 60초 동안 미리 스퍼터링(sputtering)된 250 μm²의 면적 내에서 중앙에 위치시켰다. 모든 검출된 이차 이온은 음의 극성을 가졌다. 맵핑을 < 10⁻⁹ mbar의 기저 압력으로 UHV에서 수행하였다.

- [0103] 리튬 금속 애노드 표면의 결정질 구조의 특성화를 Rigaku X-선 회절기를 사용하는 X-선 회절에 의해 수행하였다. 초당 0.02°의 주사 속도에서 10° 내지 80°의 CuKα 방사선으로 특성화를 실시하였다. Kapton 필름을 특성화 동안 사이클링된 리튬 금속을 보호하기 위해 사용하였다.
- [0104] 리튬 금속 애노드의 표면 화학물질 조성을 실온에서 Kratos 분석 분광기 및 단색 Al Kα (1486.6 eV) X-선 공급원으로 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 분석에 의해 검사하였다. 스펙트럼을 Shirley-형 백그라운드를 감산한 후에 Voigt 함수로 CasaXPS 소프트웨어에서 피팅시켰다. 황 성분 피크에 대한 제한을 (i) S 2p3/2와 S 2p1/2 피크 사이의 1.18 eV의 에너지 차이; (ii) S 2p3/2와 S 2p1/2 피크 사이의 2:1의 피크 면적 비율; 및 (iii) 동일한 반값 전폭(full-widths at half-maximum)을 기초로 하여 적용하였다.
- [0105] 100회 충전 후에 폴리설퍼이드 종을 확인하기 위하여 UV-가시광 흡수 분광기 분석을 수행하였다. 사이클링된 CNF 페이퍼 전극을 5분 동안 10 mL DOL/DME (1:1 비율, 부피) 중에 담갔다. 캐소드 분석물을 Varian 기준선 보정으로 Cary 5000 분광광도기를 사용하여 특성화하였다.
- [0106] 리튬 금속 애노드 표면의 주사 전자 현미경(SEM)의 현미경 사진은 도 7a-7d에 제공되어 있다. 도 7a 및 7c는 각각 1회 및 100회 충전 후의 대조 전지로부터의 리튬 애노드의 표면을 도시한 것이고; 도 7b 및 7d는 각각 1회 및 100회 충전 후의 실험 전지로부터의 리튬 애노드의 표면을 도시한 것이다. 전지를 C/5의 속도에서 사이클링 하였다.
- [0107] 상응하는 에너지-분산형 X-선 분광기(EDS) 결과는 도 8a-8d에 제공되어 있다. 도 8a 및 8c는 각각 1회 및 100회 충전 후의 대조 전지로부터의 리튬 애노드의 표면을 도시한 것이고; 도 8b 및 8d는 각각 1회 및 100회 충전 후의 실험 전지로부터의 리튬 애노드의 표면을 도시한 것이다. 황 증착은 적색으로 표시되어 있고, 구리 증착은 청색으로 표시되어 있다. 도 7a-7d 및 8a-8d에 대한 축척 막대는 100μm의 길이를 나타낸다.
- [0108] 도 7a 및 8a에 나타난 바와 같이, 1회 충전 후, 대조 전지의 애노드 표면은 Li₂S/Li₂S₂의 다량 침전물 및 비-균일 이끼 리튬 증착물에 의해 특성화되었는데, 이는 LiNO₃ 전해질 첨가제가 폴리설퍼이드-풍부 전지에서 리튬 형태를 보존하지 않았음을 나타내는 것이다. 대조적으로, 도 7b 및 8b에 나타나 있는 바와 같이, 1회 충전 후, 실험 전지에서 애노드의 표면은 비교적 매끄럽고, 황- 및 구리-함유 패시베이션 층에 의해 커버링되었다. 100회 충전 후, 도 7c 및 8c에 나타나 있는 바와 같이, 대조 전지 애노드 표면은 덴드라이트 형태 및 황 함유 생성물의 형성을 나타낸 반면, 도 7d 및 8d에 나타나 있는 바와 같이, 실험 전지 애노드 표면은 균일한 리튬 증착을 나타냈다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 표면 피트에서 가득찬 황- 및 구리-함유 증착물이 리튬 추출에 의해 초래되고, 다량의 Li₂S/Li₂S₂ 증착으로부터 리튬 표면을 보호했기 때문에, 실험 전지에서의 다중 사이클 후의 균일한 리튬 증착은 1회 사이클 후에 관찰된 감소된 애노드 표면 거칠기의 결과인 것으로 여겨진다. 대조 전지 및 실험 전지의 1회 방전 후 애노드의 표면으로부터의 리튬 추출은 각각 도 9a 및 9b에 나타나 있다.
- [0109] 도 10a 및 10b는 100회 충전 후 각각 대조 전지 및 실험 전지의 리튬 금속 애노드의 단면의 황에 대한 EDS 선 주사이다. 도 10a 및 도 10b에서의 축척은 리튬 금속 애노드의 단면에서의 위치를 나타낸다. 나타나 있는 바와 같이, 대조 전지 애노드에서 황은 상당한 깊이로 증착된 반면, 실험 전지 애노드에서 황은 리튬의 표면을 코팅하는 층에 농축되어 있다. 이러한 결과는 실험 전지에서 패시베이션 층이 이동하는 폴리설퍼이드의 침투 및 리튬 전극의 관련된 오염을 효과적으로 방지한다는 것을 나타낸다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 폴리설퍼이드 침투의 방지는 전극의 내부로부터 덴드라이트 구조의 형성을 억제할 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0110] 도 11a 및 11b는 100회 충전 후 각각 대조 전지 및 실험 전지의 리튬 금속 애노드의 단면의 상응하는 SEM 이미지이다.
- [0111] 1회 충전 후 실험 전지에서 황- 및 구리-함유 패시베이션 층을 통한 리튬 증착을 알아보기 위해 TOF-SIMS 분석을 실시하였다. 도 12a는 황(적색으로 나타남) 및 구리(청색으로 나타남)의 관찰된 TOF-SIMS 화학적 맵핑 이미지 오버레이를 도시한 것이고; 도 12b는 황(적색으로 나타남) 및 리튬(청색으로 나타남)의 관찰된 TOF-SIMS 화학적 맵핑 이미지를 도시한 것이다. 리튬은 황과의 광범위한 오버레이를 나타내고, 황-함유 클러스터의 틈에서 밀집하여 증착되었다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 리튬의 표면 상의 구리의 존재는 구리와 황 중 사

이의 상호작용으로 인한 다량의 Li_2S 입자의 형성을 억제함으로써 결정질 Li_2S 의 형성을 방해할 수 있다.

[0112] 1회 방전 및 1회 충전 후 실험 전지의 리튬 애노드 표면의 XRD 분석은 각각 도 12c 및 도 12d에 나타나 있다. 2개의 피크가 $2\theta = 36.0^\circ$ 및 $2\theta = 51.2^\circ$ 에서 도 12c와 도 12d 둘 모두에서 관찰되었다. 이러한 피크는 결정질 리튬의 (011) 및 (002) 피크와 연관성이 있었다. 피크의 상대적인 세기는 충전과 방전 사이에서 변화되었는데, 이는 우선 배향으로 다량 리튬 금속 증착보다는 오히려 리튬 증착을 나타내는 것이다. 이러한 우선 배향은 패시베이션 층의 존재로 인한 것으로 여겨지며, 이는 대조 전지로 관찰되는 바와 같이 리튬의 덴드라이트 증착보다는 오히려 미립자를 생성시킬 수 있다(비교: 도 7a 및 7c). 실험 전지에서 리튬 애노드의 표면 상의 결정질 Li_2S 의 부재를 XRD 분석에 의해 확인하였는데, 이는 Li_2S 신호를 나타내지 않았다.

[0113] TOF-SIMS 및 XRD 분석으로부터, 리튬 증착은 구리 아세테이트와 관련된 패시베이션 층에 의해 영향을 받은 것으로 입증되었다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 리튬 이온은 구리 종 및 리튬 애노드 바로 근처에서 고르게 분포된 황-함유 클러스터의 틈에서 증착되는 것으로 여겨진다. 이에 의해서, 표면 거칠기가 대조 전지 애노드에 비해 감소되고, 덴드라이트 형성이 방지된다. 전해질에 대한 구리 아세테이트의 첨가와 관련된 리튬 증착의 개략적인 모델은 도 12e에 제공되어 있는데, 여기서 황 클러스터는 큰 청색 점으로 나타나 있고, 리튬 이온은 작은 적색 점으로 나타나 있다. 도시된 바와 같이, 더 큰 폴리설파이트 분해 생성물이 배제되었다.

[0114] 리튬 애노드의 표면 화학에 대한 구리 아세테이트의 영향을 조사하기 위해서 XPS 분석을 실시하였다. 도 13a는 1회 충전 후 대조 및 실험 전지의 리튬 표면의 S 2p XPS 스펙트럼을 도시한 것이고; 도 13b는 100회 충전 후 대조 및 실험 전지의 리튬 표면의 S 2p XPS 스펙트럼을 도시한 것이다. 1회 충전 후 및 100회 충전 후에 관찰된 상응하는 화학적 조성은 이하에서 각각 표 1 및 표 2에 제공되어 있다.

[0115] 표 1: 1회 충전 후 리튬 애노드 표면의 XPS 스펙트럼 분석

| | Li 염 | Li_xSO_y | 폴리- 설파이드 | $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$ | Li_2S |
|-----------|--------|--------------------------|-------------|--|-----------------------|
| B.E. (eV) | 169.1 | 166.8 ~ 167.1 | 164.1 | 162.0 ~ 162.2 | 159.8 |
| 대조 전지 | 21.1 % | 4.1 % (166.8 eV) | 30.7 % | 33.9 % (162.2 eV) | 10.2 % |
| 실험 전지 | 23.1 % | 13 % (167.1 eV) | 0 | 38.6 % (162.0 eV) | 25.3 % |

[0116]

[0117] 표 2: 100회 충전 후 리튬 애노드 표면의 XPS 스펙트럼 분석

| | Li 염 | Li_xSO_y | 폴리- 설파이드 | $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$ | Li_2S |
|-----------|-------------------|--------------------------|-------------|--|-----------------------|
| B.E. (eV) | 169.1 ~ 169.3 | 167.2 | 163.7 | 161.7 ~ 161.9 | 160.1 |
| 대조 전지 | 31.0 % (169.1 eV) | 29.5 % | 25.7 % | 7.6 % (161.7 eV) | 6.2 % |
| 실험 전지 | 47.0 % (169.3 eV) | 10.4 % | 25.3 % | 13.3 % (161.9 eV) | 4.0 % |

[0118]

[0119] 도 13a에 나타나 있는 바와 같이, 실험 전지의 리튬 표면은, 164.1 eV에서 S 2p_{3/2} 피크의 소실에 의해 지시되는 바와 같이, 대조 전지에 대하여 관찰된 폴리 설파이드 집착에 비해 1회 충전 후에 훨씬 더 낮은 폴리설파이드 집착을 나타냈다. 실험 전지에서 리튬 표면 상의 패시베이션 층은 주로 Li_2S , $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$ 종, 리튬 염, 및 전해질 분해 생성물로 구성되며, 이들은 각각 159.8, 162.1, 169.1, 및 167.0 eV에서 확인된다.

[0120] 도 13b에 나타나 있는 바와 같이, 100회 사이클 후, 전해질 분해 생성물(예, 설파이트 또는 설펜 종)의 농도는 대조 전지 애노드의 경우에 증가하였지만, 실험 전지 애노드의 경우에는 증가하지 않았는데, 이는 실험 전지에서 리튬 표면 상에 더 적은 기생 반응이 일어나는 것을 나타내는 것이며, 대조 전지에서의 리튬 표면의 안정성

보다 실험 전지에서 패시베이션 층의 안정성이 더 크다는 것을 나타내는 것이다.

[0121] 사이클링된 전극에서 관찰된 층들의 화학적 조성을 입증하기 위해 100회 충전 후 캐소드 분석물에 대하여 UV-가시광 흡수 분광기 분석을 수행하였다. 대조 전지 및 실험 전지에 대한 스펙트럼은 도 13c에 나타나 있다. 도시된 바와 같이, 실험 전지 분석물은, 대조 전지 분석물에 비해, S_6 종인 것으로 보여지는 ~ 310 nm에서 강한 흡수 피크를 나타냈다. 실험 전지 분석물은 추가로 대조 전지의 분석물보다 큰 세기로 각각 S_6^{2-} , S_8 , 및 S_4^{2-} 종에 상응하는 ~260 nm, ~280 nm, 및 ~420 nm에서 피크를 나타냈다. 대조 전지에 비해 실험 전지의 분석물에서 이러한 층들의 상대적인 풍부는 추가로, 활성 전극과 음극액 물질의 관련된 보존으로, 실험 전지에서 폴리설파이드와 리튬 물질 사이에서 더 약한 기생 반응이 일어났음을 나타내는 것이다.

[0122] 실시예 2

[0123] 높은 리튬 금속 애노드-부식 조건하에서 전기화학적 성능에 대한 MX 전해질 첨가제의 영향을 알아보기 위해서 높은 황 함량을 지니는 전기화학적 전지를 구성하였다.

[0124] CR2032 코인형 전지를 황, 상업적인 탄소 첨가제, 및 폴리비닐 디플루오라이드 바인더가 각각 60%, 30%, 및 10%의 중량 비율로 구성된 통상적인 황 캐소드 디스크로 구성하였다. 알루미늄 호일은 집전체로서 사용하였다. 황 투입량은 약 1.5 mg/cm^2 였다. LiCF_3SO_3 (1 M) 및 다양한 농도의 LiNO_3 를 DME와 DOL (1:1 v/v) 혼합물 용매에 용해시킴으로써 전해질을 제조하였다. 실험 전지에서, MX 전해질 첨가제를 전해질에 첨가하였다. 전지의 전기화학적 성능을 실온에서 2.6 - 1.8 V (vs. Li^+/Li)로 Arbin 배터리 순환기에 의해 실시되는 정전류식 사이클링을 통해 다양한 방전 속도로 평가하였다. 특정 방전 용량을 전지에서 황의 질량을 기초로 하여 계산하였다.

[0125] MX 전해질 첨가제가 없는 Li-S 배터리의 사이클 안정성

[0126] C/2의 방전 속도 및 0.1 M LiNO_3 에서의 대조 전지의 사이클링 성능은 도 14에 플롯팅되어 있다. 나타나 있는 바와 같이, 대조 전지 Li-S 배터리는 단지 몇 회의 사이클 후에 회피해지는 용량을 나타냈다.

[0127] 사이클 안정성 및 Li-S 배터리의 저항에 대한 질산구리 전해질 첨가제의 영향

[0128] 1 C의 높은 방전 속도에서 0.05 M LiNO_3 및 질산구리 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 전해질 첨가제를 함유하는 실험 전지의 사이클링 성능 및 쿨롱 효율은 도 15에 플롯팅되어 있다. 도시된 바와 같이, 안정한 사이클링이 전해질 첨가제로서 질산구리의 첨가에 의해 달성되었다.

[0129] 개방-회로 전압(open-circuit voltage: OCV)에서 5 mV의 AC 전압 진폭으로 1 MHz 내지 0.1 Hz의 주파수에서 Solartron 1260A 임피던스 분석기에 의해 다양한 농도의 질산구리를 함유하는 실험 전지에 대하여 EIS 측정을 수행하였다. 전지는 0.05 M, 0.1 M, 또는 0.5 M의 농도의 질산구리를 함유하였다. 0.1 M 질산구리와 기재된 바와 같이 구성된 캐소드 둘 모두를 함유하지만 70중량%의 황을 함유하는 추가의 전지를 또한 제조하였다.

[0130] 관찰된 EIS 측정의 나이퀴스트 플롯은 도 16에 플롯팅되어 있다. 나타나 있는 바와 같이, 전지 저항은 질산구리의 첨가로 감소되었다. 0.05 M에서 0.1 M로 질산구리의 농도를 증가시키는 것은 전지 저항을 유의하게 감소시켰지만, 농도를 0.1 M에서 0.5 M로 증가시키면 유사한 증가가 관찰되지 않았다. 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 전지 저항의 감소는 리튬 금속 애노드 상의 안정한 패시베이션 층 및 0.1 M의 질산구리로의 완전한 패시베이션으로 인한 정체기에서 기인된 것으로 여겨진다. 전지 저항은 캐소드의 황 농도를 60중량%에서 70중량%로 증가시킴으로써 변화되지 않았다.

[0131] Li-S 배터리의 사이클 안정성에 대한 플루오르화구리 전해질 첨가제의 영향

[0132] C/2의 방전 속도에서 0.1 M의 LiNO_3 및 플루오르화구리 (CuF_2) 전해질 첨가제를 함유하는 실험 전지의 사이클링 성능은 도 17에 플롯팅되어 있다. 도시된 바와 같이, 전해질 첨가제로서 플루오르화구리의 첨가에 의해 비교적 안정한 사이클링이 달성되었다.

[0133] Li-S 배터리의 사이클 안정성에 대한 구리 아세테이트, 니켈 아세테이트(II), 및 철 아세테이트(II)의 영향

[0134] C/2의 방전 속도에서 1 M의 LiNO_3 및 구리 아세테이트, 니켈 아세테이트(II)($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 또는 철 아세테이트(II)($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 전해질 첨가제를 함유하는 실험 전지의 사이클링 성능은 도 18에 플롯팅되어 있다. 전해질

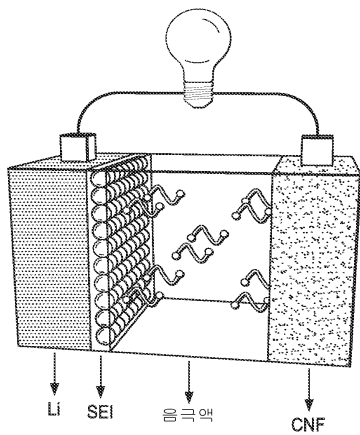
첨가제는 나타나 있는 바와 같이 변화되는 초기 커패시티 및 사이클 안정성과 연관이 있었다. Ni^{2+} 는 1회 사이클에서 가장 높은 황 사용을 야기하였지만, Cu^{2+} 및 Fe^{2+} 보다 낮은 커패시티 보유를 나타냈다. Fe^{2+} 를 함유하는 실험 전지에서의 초기 커패시티는 Ni^{2+} 및 Cu^{2+} 에 대하여 관찰된 초기 커패시티보다 낮은 것으로 관찰되었다.

[0135]

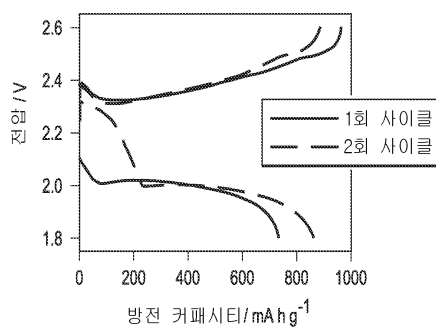
본 개시 내용의 단지 예시적인 구체예들이 상세하게 상술되어 있지만, 본 개시 내용의 사상 및 의도된 범위를 벗어나지 않으면서 이러한 실시예의 변형 및 변화가 가능한 것으로 인지될 것이다. 예를 들어, 본원에 표시된 수치들은 최소 편차 및 이에 따라 달리 문맥에서 수가 정확한 양인 것을 분명하게 하는 실험 데이터로서 보고된 것과 같은 구체예 "약" 또는 "대략적으로" 표시된 수치를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 추가로, 당업자는 본원에 기재된 바와 같은 MWCNT 및 음극액 또는 마이크로입자를 함유하는 캐소드 또는 캐소드/음극액 조합물이 애노드로부터 독립적으로 본 개시 내용에 따라 제조될 수 있음을 인지할 것이다. 그러한 캐소드 또는 캐소드/음극액 조합물은 명백하게는 본 개시 내용의 배터리에서의 용도로 의도될 것이다.

도면

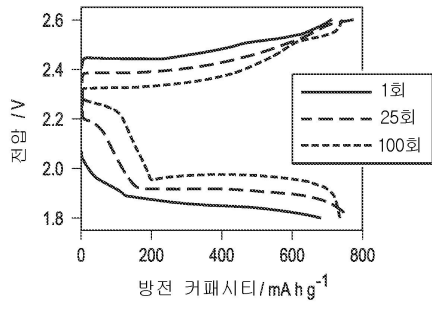
도면1a



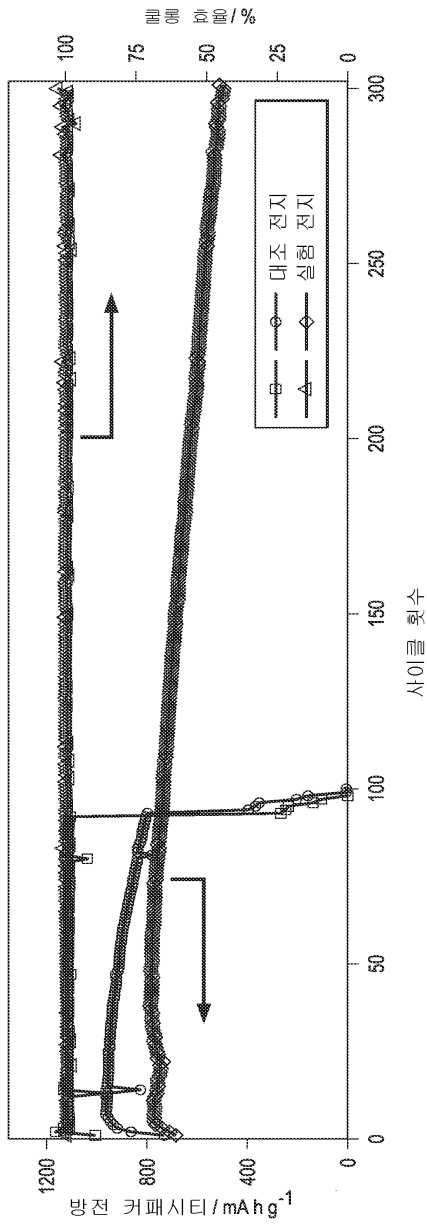
도면1b



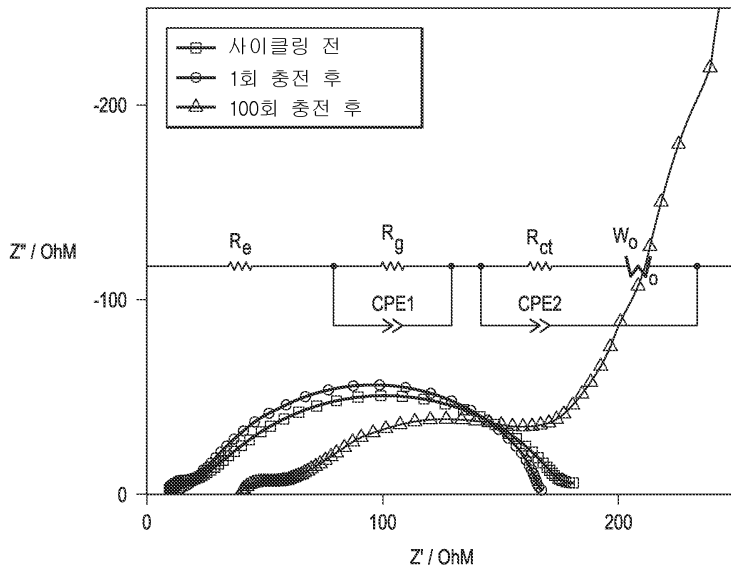
도면1c



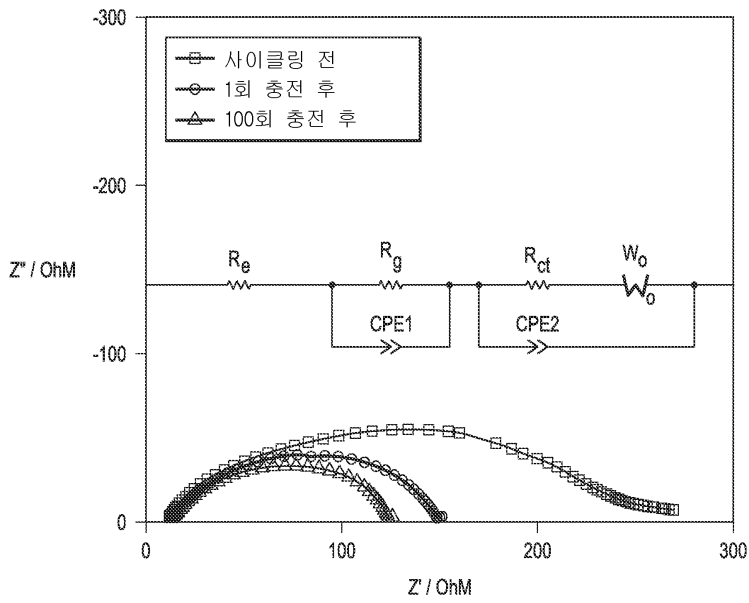
도면1d



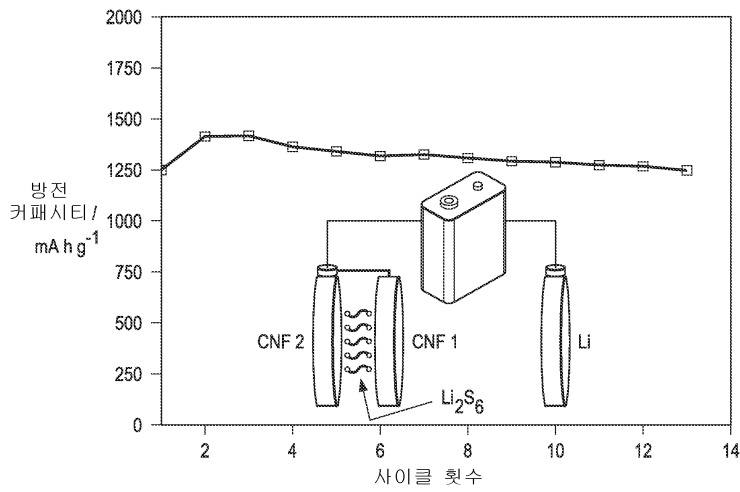
도면2a



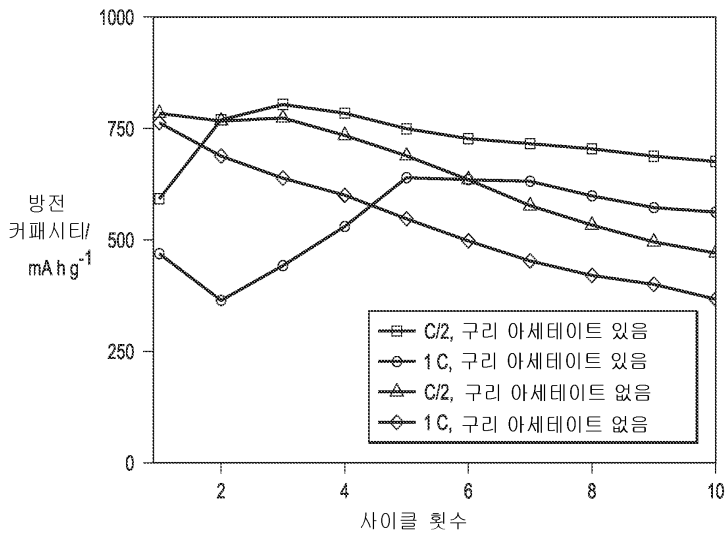
도면2b



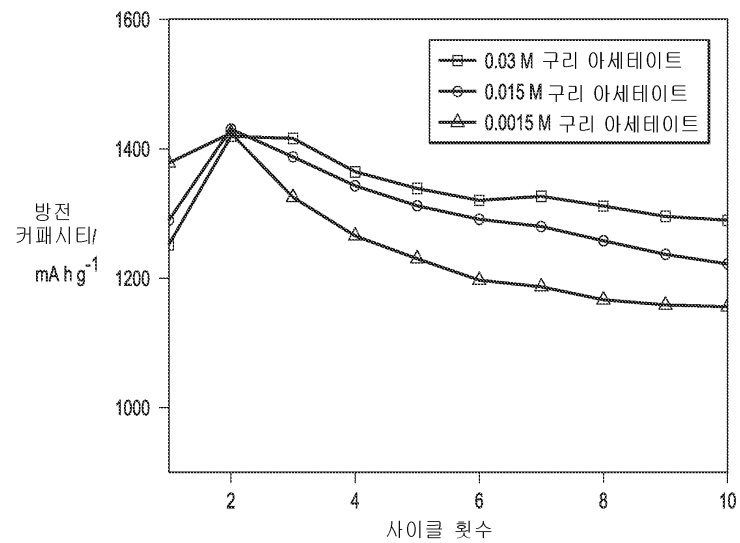
도면3



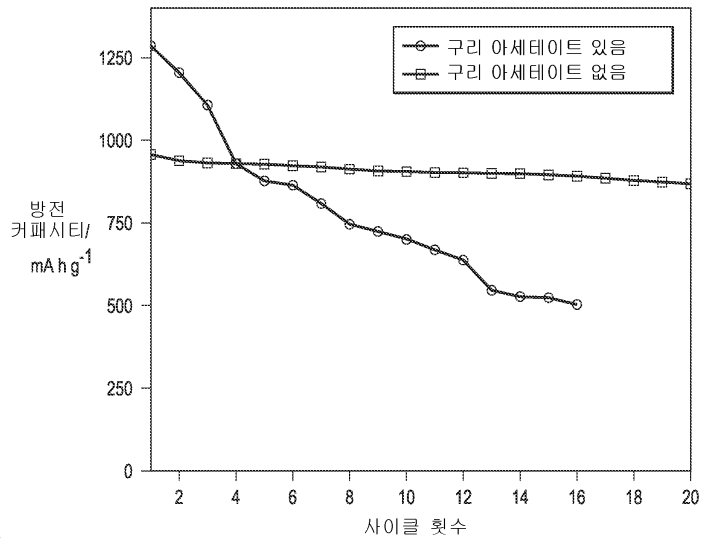
도면4



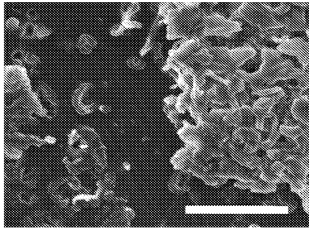
도면5



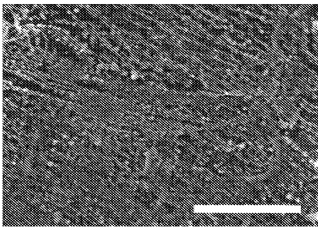
도면6



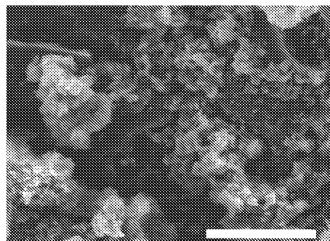
도면7a



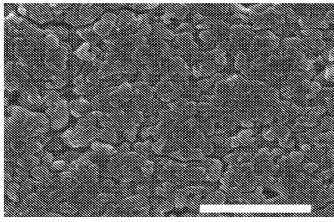
도면7b



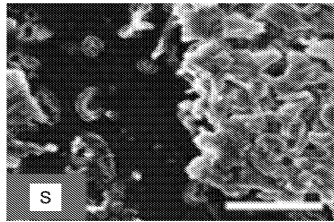
도면7c



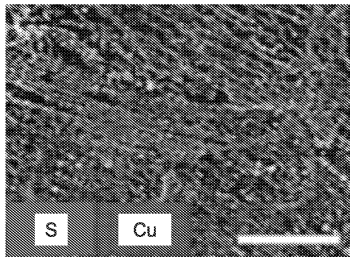
도면7d



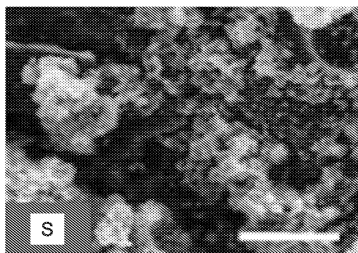
도면8a



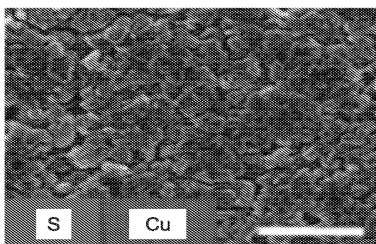
도면8b



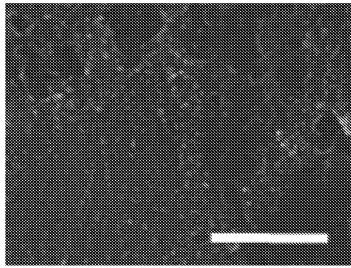
도면8c



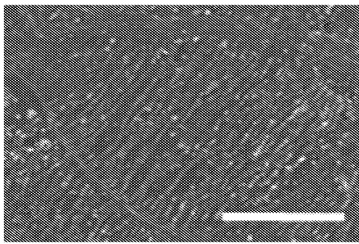
도면8d



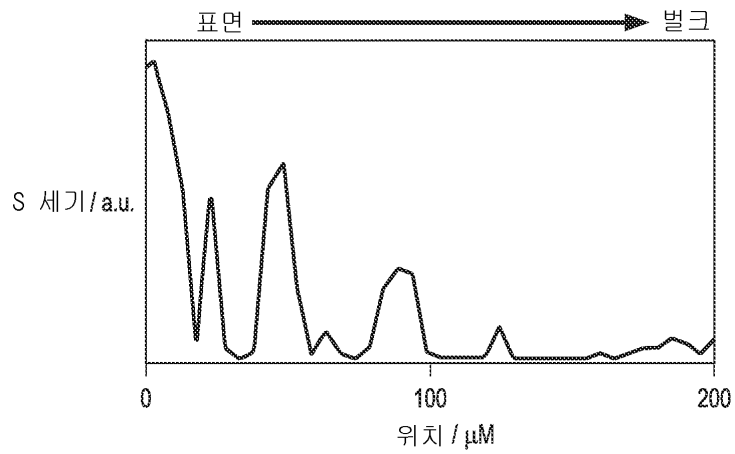
도면9a



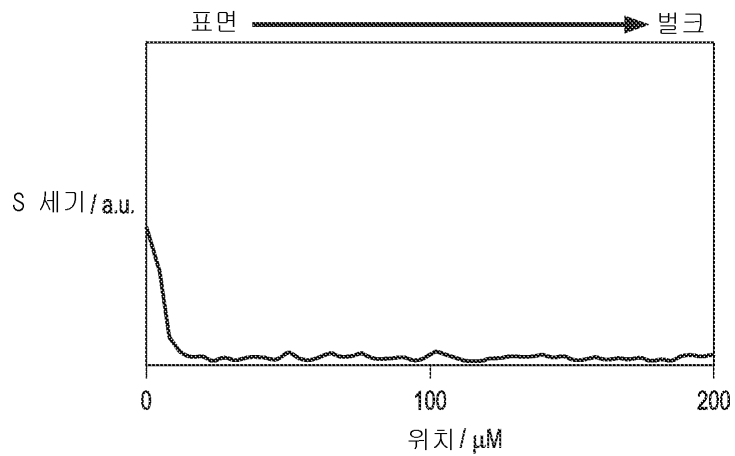
도면9b



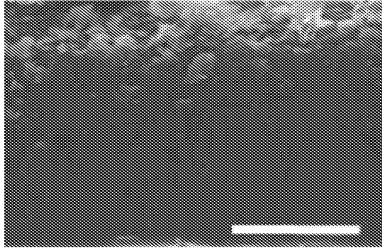
도면10a



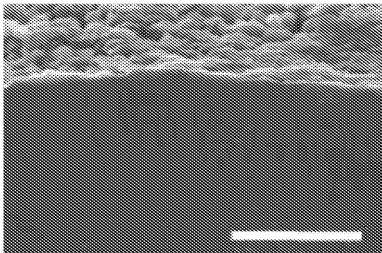
도면10b



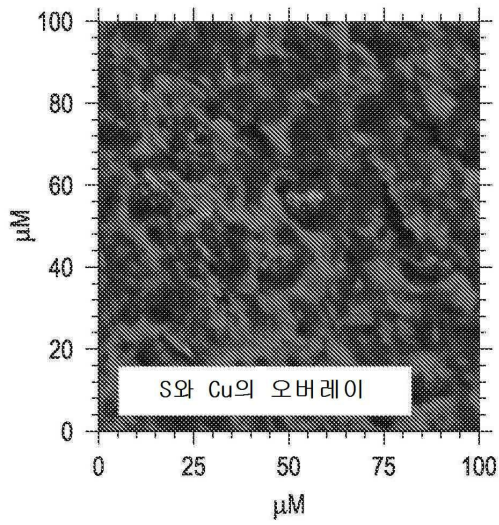
도면11a



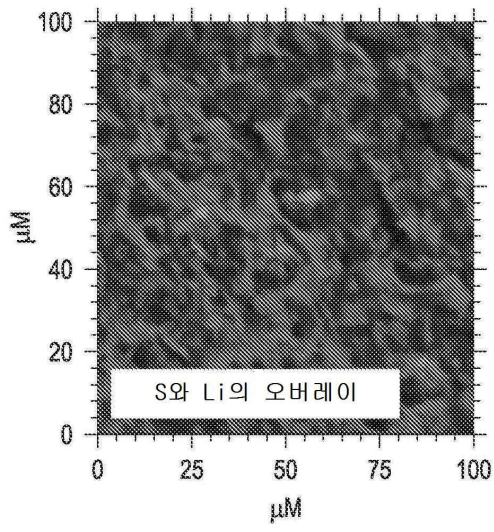
도면11b



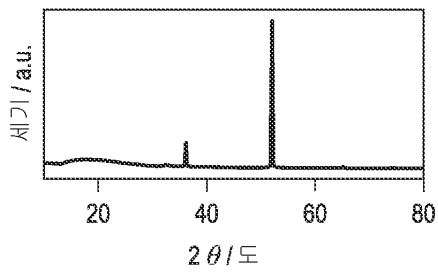
도면12a



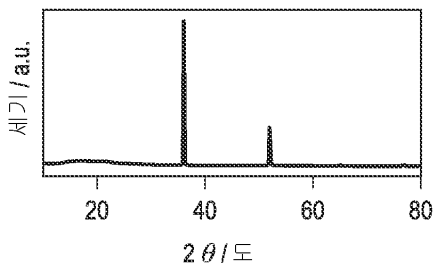
도면12b



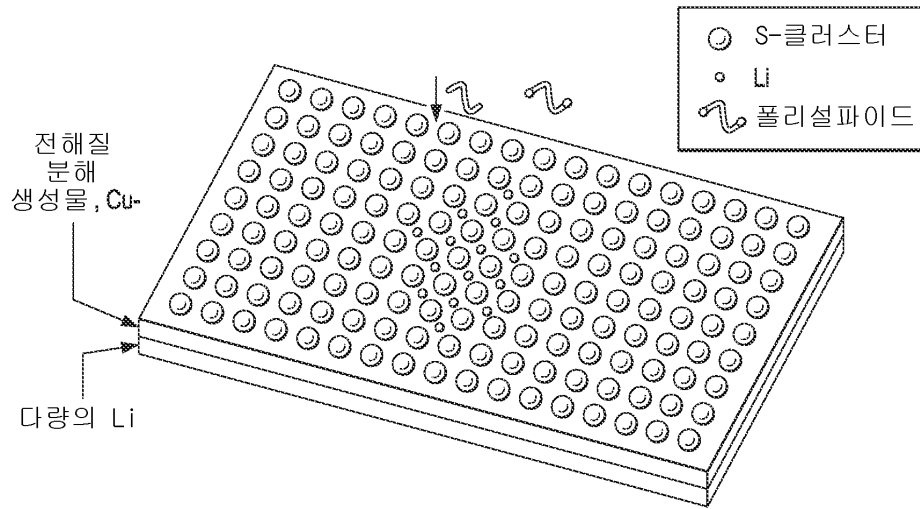
도면12c



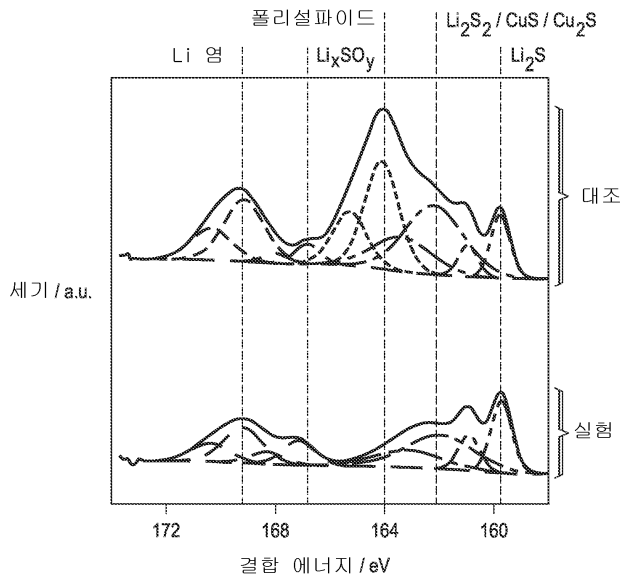
도면12d



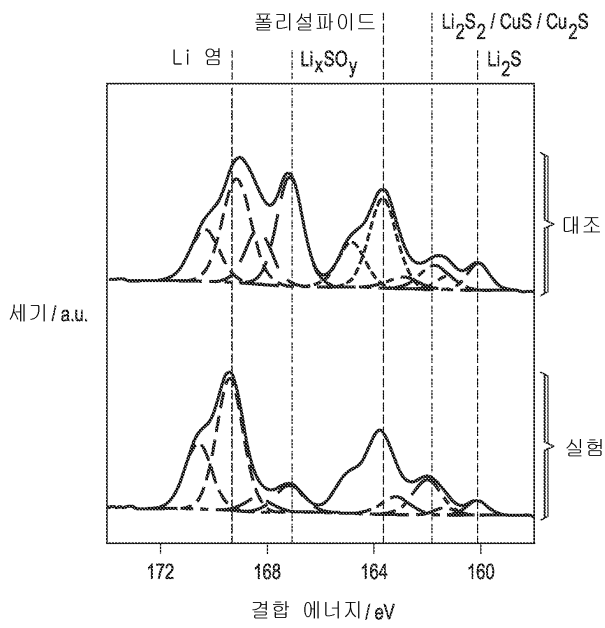
도면12e



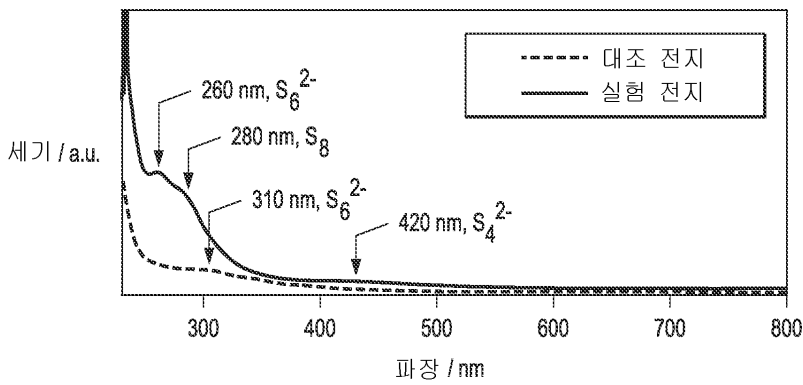
도면13a



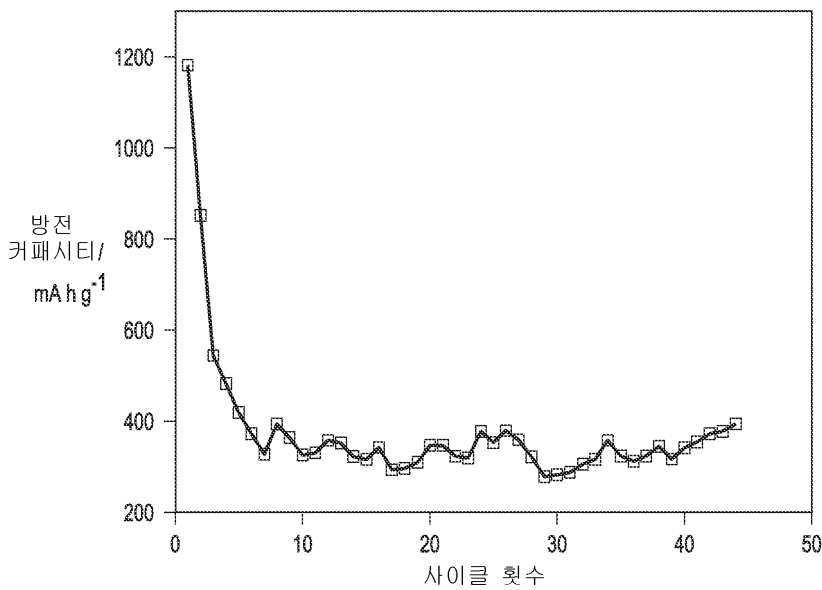
도면13b



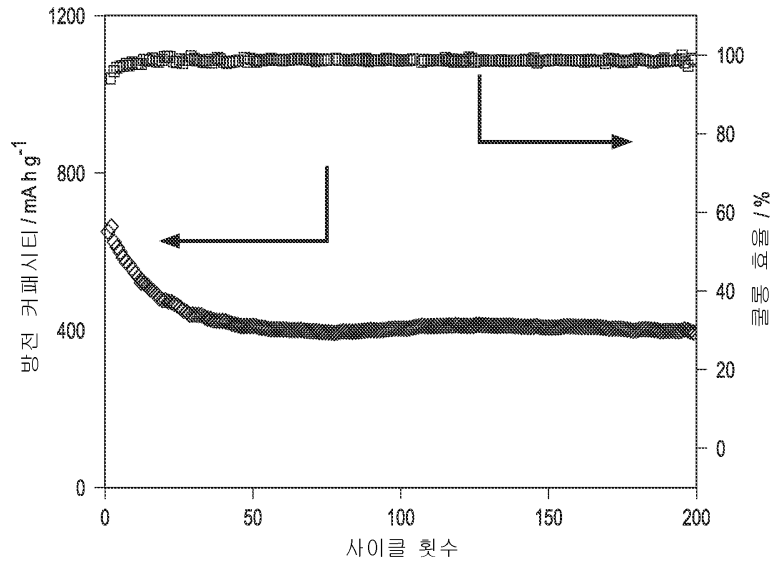
도면13c



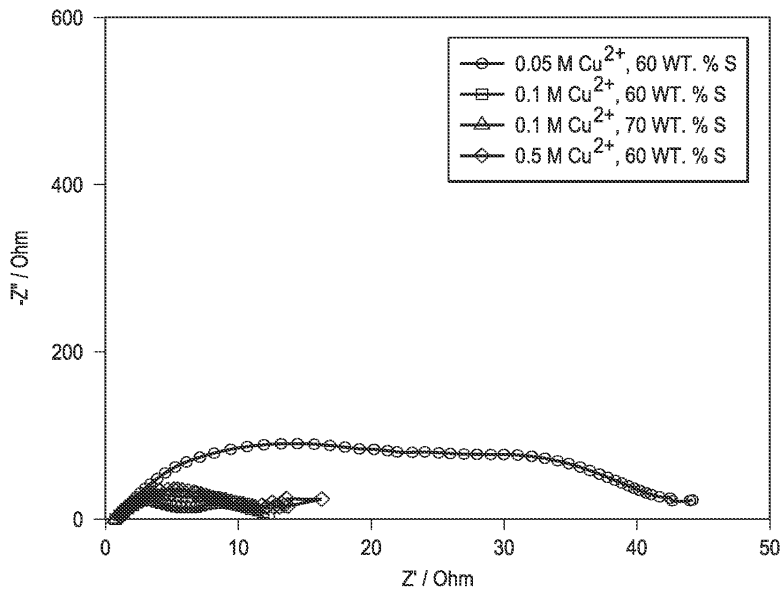
도면14



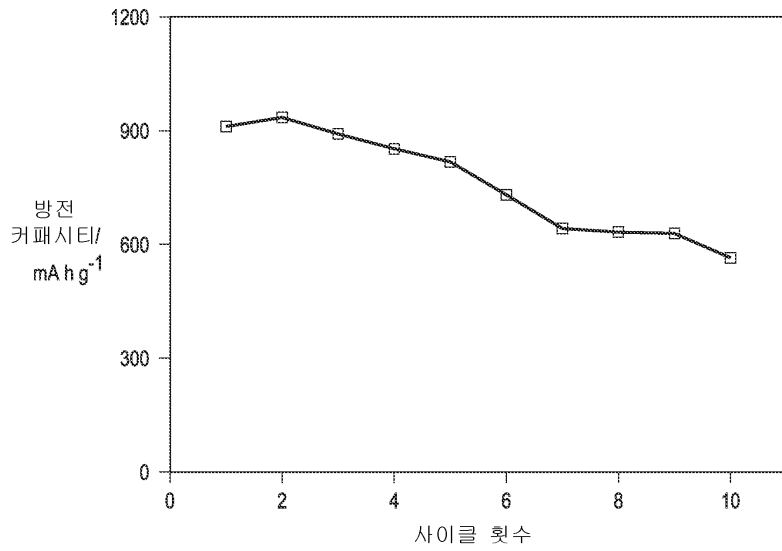
도면15



도면16



도면17



도면18

