(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0141392
(43) 공개일자 2019년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *C01B 21/06* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1646 (2013.01)
C01B 21/0605 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0068089
(22) 출원일자 2018년06월14일
심사청구일자 2018년06월14일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
조원일
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
도반중
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지**

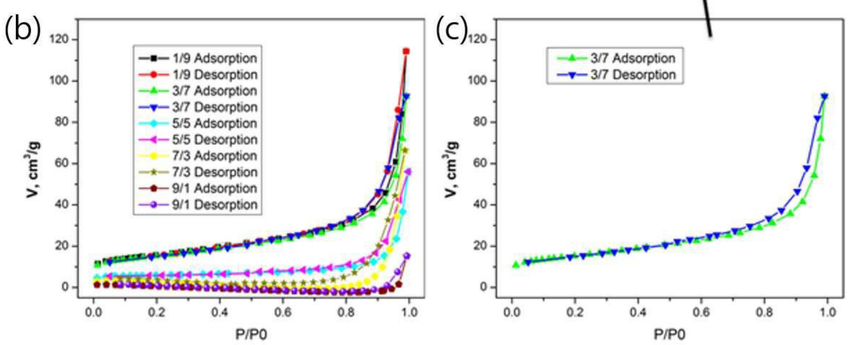
(57) 요 약

본 발명은 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도1

(a)

Samples	Melamine/Urea ratio				
	9 / 1	7 / 3	5 / 5	3 / 7	1 / 9
BET S.A. (m^2/g)	9	15	19	52	53



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 2/166 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)
(72) 발명자
김문석
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김민섭
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
나인욱
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016937324
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 거대과학연구개발사업
연구과제명 리튬음극기반 260 wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩개발
기 여 율 1/1
주관기관 항공우주연구원
연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

흑연질 탄소질화물(Graphitic Carbon Nitride, gCN)을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흑연질 탄소질화물은 인 도핑된, 인 도핑 흑연질 탄소질화물(P-doped Graphitic Carbon Nitride, PgCN)인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 인의 함량은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 at%인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 복수 개의 1차 입자가 응집된 형태의 2차 입자로 형성되고,

상기 1차 입자의 입경은 1 내지 120 nm이며,

상기 2차 입자의 입경은 200 내지 600 nm인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차전지 분리막 코팅용 조성물은 탄소 도전재 또는, 탄소 도전재 및 결합제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탄소 도전재는 Super-P, rGO(환원된 산화 그래핀) 및 VGCF(기상성장탄소섬유)의 혼합물이고,

상기 Super-P, rGO 및 VGCF의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.1 내지 0.5인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물, 탄소 도전재 및 결합제 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 80 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 인의 함량은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 at%이고,

상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 1 내지 120 nm 입경의 1차 입자 및 200 내지 600 nm의 입경의 2차 입자로 형

성된 것이며,

상기 이차전지 분리막 코팅용 조성물은 탄소 도전재 및 결합제를 더욱 포함하며,

상기 탄소 도전재는 Super-P, rGO 및 VGCF의 혼합물이며,

상기 Super-P, rGO 및 VGCF의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.1 내지 0.5이며,

상기 결합제는 PVDF이며,

상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물, 탄소 도전재 및 결합제 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 80 중량부 포함하며,

상기 분리막은 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물의 코팅층이 상기 분리막의 표면에 형성되어 있는 이차전지 분리막.

청구항 10

제9항에 따른 이차전지 분리막을 포함하는 리튬-황 이차전지로서,

상기 코팅층은 상기 이차전지의 양극을 향하는 상기 분리막 일면의 표면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 12

멜라민 및 요소의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

청구항 13

멜라민, 요소 및 인 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 멜라민 대 요소의 중량비는 1 : 9 내지 3 : 7인 것을 특징으로 하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 인 전구체는 제2 인산암모늄이고,

상기 제2 인산암모늄은 상기 멜라민 및 요소의 혼합물 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부 혼합되는 것을 특징으로 하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 열처리는 1 내지 10 ℃/min의 승온속도로 400 내지 700 ℃로 승온시킨 후 1 내지 10 시간 동안 유지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 멜라민 대 요소의 중량비는 1 : 9 내지 3 : 7이고,

상기 인 전구체는 제2 인산암모늄이며,

상기 제2 인산암모늄은 상기 멜라민 및 요소의 혼합물 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부 혼합되며,

상기 열처리는 1 내지 10 ℃/min의 승온속도로 400 내지 700 ℃로 승온시킨 후 1 내지 10 시간 동안 유지하여 수행되는 것을 특징으로 하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온 이차전지는 1991년 일본의 소니 (Sony)사에 의해 상용화가 이루어지고, 1990년대 이후 휴대용 전자기기의 필수불가결한 부품으로 자리잡게 되었다. 특히, 2000년대 후반부터 스마트폰, 디지털 카메라, 노트북 등과 같은 휴대용 전자기기의 사용량이 폭발적으로 증가하면서, 리튬이온 이차전지의 시장 및 중요성은 더더욱 성장하였다. 하지만 여기서 멈추지 않고, 근래에는 전기자동차 (Electric Vehicle, EV) 및 대용량 에너지저장시스템 (Energy Storage System) 분야까지 이차전지의 응용 분야가 확장하면서, 그 중요성은 다시 한 번 커지고 있다.

[0003] 하지만 지금까지 상용화된 리튬이온 이차전지 시스템에는, 현재 소형 전지 시스템에서의 커져가는 소비자의 요구와 가까운 미래에 다가올 전기자동차 시장 및 대용량 에너지저장시스템의 요구를 충족시키는 데에 태생적인 한계점이 존재한다. 그 태생적인 한계점은 바로 낮은 용량 (Capacity)이다. 기존의 리튬이온 이차전지는 ~ 270 mAh/g의 용량을 갖는 전이금속산화물 양극과 ~ 372 mAh/g의 용량을 갖는 흑연 음극으로 이루어져있다. 이러한 리튬이온의 단순한 삽입/탈리 (Intercalation/de-intercalation) 반응으로 나타나는 낮은 용량의 이차전지가 전기자동차에 적용될 경우, 한 번 충전으로 운행할 수 있는 거리가 매우 짧아 기존의 자동차 시장을 뛰어넘을 수 없게 된다.

[0004] 리튬-황 이차전지는 이러한 기존의 리튬이온 이차전지의 낮은 용량 한계점을 뛰어넘는 차세대 이차전지의 대표주자이다. 리튬-황 이차전지는 황을 전기화학 반응의 활물질로 사용하고, ~1,675 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 시스템이다. ~3,860 mAh/g의 이론 용량을 갖는 리튬금속을 음극으로 사용하여, 약 2,600 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내며, 이는 기존 리튬이온 이차전지 ($LiCoO_2$/graphite) 시스템의 에너지 밀도 (~ 400 Wh/kg)보다 약 ~ 7, 8배 이상 큰 수치이다. 이러한 리튬-황 이차전지의 가능성은 1960년대에 이미 발표되었지만, 많은 어려움 탓에 최근까지 연구가 활발히 이루어지지 않았다. 그러나 2009년, 캐나다의 Linda F. Nazar 그룹에서 메조포러스 카본 (Mesoporous carbon)과 황의 복합체를 제조하여 리튬-황 이차전지의 특성을 향상시킨 연구 결과가 발표되면서 리튬-황 이차전지에 대한 연구가 전세계에서 폭발적으로 이뤄지고 있다.

[0005] 이러한 큰 장점에도 불구하고, 리튬-황 이차전지의 상용화를 위해선 해결해야 할 문제점이 존재한다. 리튬-황 이차전지의 첫 번째 문제점은 활물질로 사용하는 황의 매우 낮은 전기전도도이다. 황의 전기전도도는 5 x 10^{-30} S/cm으로 거의 부도체와 가깝고, 최종 방전물질인 Li_2S 또한 전기적 부도체이다. 따라서 전자의 통로를 효과적으로 제공할 수 있는 도전재가 필수적이다. 두 번째 문제점은 충·방전 과정 사이에 발생하는 황의 부피 팽창이다. 활물질 황(S_8)과 최종 방전물질인 Li_2S는 각각 밀도가 2.07 g/cm^3, 1.66 g/cm^3으로, 약 80%의 부피 차이가 나타난다. 이러한 부피 팽창으로 인한 전극의 안정성 문제점을 해결하기 위해, 리튬-황 이차전지에 사용되는 도

전재는 전자 통로 역할뿐만 아니라 동시에 부피 팽창 또한 완화시켜줄 수 있어야 한다. 세 번째 문제점은 소위 "셔틀 반응 (Shuttle reaction)"으로 알려진 현상이다. 방전 과정 중에 생성되는 반응 중간물질인 폴리설파이드 물질들 (Polysulfide species) 중, 긴 사슬(long chain) 폴리설파이드 형태인 Li_2S_n (4 ≤ n ≤ 8) 물질은 에테르 (Ether) 계열의 전해질에 잘 용해되는 성질이 있다. 이렇게 용해되어 나온 폴리설파이드 물질은 양극으로부터 분리막을 통과하여 리튬금속 음극까지 확산되어 이동하게 되고, 리튬금속 음극과 화학적인 부반응 또한 일으키게 된다. 따라서 양극 내의 활물질 손실 및 리튬금속 음극 표면 상태 악화와 같은 심각한 문제점을 야기하여 결과적으로 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 악화시킨다. 최근까지 셔틀 반응으로 인한 문제점을 억제하기 위하여, 양극의 탄소 구조체 개발과 분리막 표면 코팅, 전해질 개발 등을 통해 폴리설파이드의 확산을 막을 수 있도록 다양하게 노력하였다. 하지만 대부분 낮은 에너지 밀도의 양극을 바탕으로 가능성을 보여준 실험 결과들이 주를 이루었다. 앞으로 리튬-황 이차전지의 가장 큰 장점을 구현하기 위한, 실제 고에너지 밀도의 양극 조건에서는 셔틀 반응을 비롯한 문제점들이 더욱 심각하게 나타나게 된다.

[0006] 따라서, 본 발명자는 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Hu, Shaozheng, et al. Applied Surface Science 311 (2014): 164-171.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2. Zhang, Yuanjian, et al. Journal of the American Chemical Society 132.18 (2010): 6294-6295.

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3. Zhu, Yun-Pei, Tie-Zhen Ren, and Zhong-Yong Yuan. ACS applied materials & interfaces 7.30 (2015): 16850-16856.

(비특허문헌 0004) 비특허문헌 4. Ran, Jingrun, et al. Energy & Environmental Science 8.12 (2015): 3708-3717.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 흑연질 탄소질화물(Graphitic Carbon Nitride, gCN)을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물의 코팅층이 상기 분리막의 표면에 형성되어 있는 이차전지 분리막에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막을 포함하는 리튬-황 이차전지로서, 상기 코팅층은 상기 이차전지의 양극을 향하는 상기 분리막 일면의 표면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면은 멜라민 및 요소의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 흑연질 탄소질화물의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 측면은 멜라민, 요소 및 인 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1로부터 흑연질 탄소질화물(C_3N_4, CN) 합성 시 사용되는 두 가지 전구체인 멜라민과 요소의 중량비에 따른 BET 비표면적을 나타낸 (a) 표, (b) 그래프 및 (c) 특히, 3/7 중량비 조건의 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2로부터 인 도핑 흑연질 탄소질화물(PgC_3N_4, PgCN) 합성 시 제2 인산암모늄의 함량에 따른 인 도핑 농도를 나타낸 표이다.

도 3은 (a) PgCN 합성의 반응 과정을 나타내는 모식도, (b) 합성된 gCN의 분말 이미지 및 (c) 합성된 PgCN의 분말 이미지이다.

도 4는 흑연질 탄소질화물 합성 시 사용되는 두 가지 전구체인 멜라민과 요소의 혼합이 최종 생성물 합성의 수득률에 미치는 효과를 보여주는 (a) 표와 (b) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 (a) gCN과 (b) PgCN의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 (a) gCN과 PgCN의 열중량 분석 결과와 (b) PgCN의 EDX 분석 결과이다.

도 7은 1 M LiTFSI-DME/DOL(1:1, 부피비) 전해질 용액에, 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 gCN과 PgCN 분말을 넣어, 시간 경과에 따른 폴리설파이드 흡착 효과를 시각적으로 확인하는 이미지이다.

도 8은 PgCN/C가 코팅된 분리막을 사용하여 실제 리튬-황 이차전지 시스템에 적용하여 1 C-rate에서의 전기화학적 수명 특성을 평가한 결과이다[(a) 사이클에 따른 방전용량, (b) 사이클에 따른 쿨롱 효율, (c) 용량-전압 변화].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 종래 낮은 에너지 밀도를 갖는 얇은 전극을 사용한 리튬-황 이차전지의 성능은 다양한 양극 물질 개발이나 분리막 개질 등을 통해 좋은 전지 특성을 갖게 되었다. 하지만 현재 상용화된 리튬이온 이차전지를 뛰어넘기 위해서는 리튬-황 이차전지가 고에너지 밀도의 양극을 사용해야 한다. 고에너지 밀도의 양극을 개발하기 위해 양극 성분 중 황 활물질의 조성이 증가하거나 양극이 두꺼워지면서 양극 내 황의 로딩양이 크게 증가하고, 결국 태생적인 리튬-황 이차전지의 문제점이 재발하여 제어하기 어려워지게 된다. 특히 셔틀 반응을 일으키는 폴리설파이드의 절대적인 용출량이 매우 증가하기 때문에 이를 적절히 제어하지 못할 경우, 양극 내 활물질의 손실과 리튬 음극의 부식으로 인한 전지의 쿨롱 효율 및 수명 저하가 급격하게 일어나게 된다. 본 발명에 따르면 강한 극성 물질과 탄소 물질의 조합으로 표면이 코팅된 분리막 개질 방법을 통하여 위의 쿨롱 효율 및 수명 저하 현상을 해결할 수 있다.

[0018] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 측면은 흑연질 탄소질화물(Graphitic Carbon Nitride, gCN)을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물에 관한 것이다.

[0020] 상기 흑연질 탄소질화물을 포함하는 분리막 코팅용 조성물이 적용된 리튬-황 이차전지의 경우, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지에 효과적이며, 이를 통하여 리튬 음극의 안정성 또한 향상시킬 수 있기 때문에, 전체적인 리튬-황 이차전지의 장수명 특성을 확보할 수 있다.

[0021] 특이하게도, 본 발명에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 이차전지의 분리막 상에 코팅할 경우에는 황의 용융온도 이상의 고온(60 내지 80 ℃ 이상)에서도 황이 전지의 전극 외부로 전혀 누설되지 않는 것을 확인하였다. 반면, 분리막이 아닌 음극 또는 양극 상에 코팅하거나, 상기 코팅용 조성물의 코팅층이 상기 분리막과 상기 음극 또는 양극 사이에 존재하거나, 또는 상기 코팅용 조성물이 전해질 상에 함유되어 있는 경우에는 60 내지 80 ℃ 이상에서 황이 전극 외부로 누설됨을 확인하였다.

[0022] 일 구현예에 따르면, 상기 분리막은 폴리프로필렌, 폴리올레핀 및 부직포 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 폴리프로필렌일 수 있다.

[0023] 다른 구현예에 따르면, 상기 흑연질 탄소질화물은 인 도핑된, 인 도핑 흑연질 탄소질화물(P-doped Graphitic Carbon Nitride, PgCN)일 수 있다.

[0024] 특히, 상기 gCN과 달리 인이 도핑된 경우, 도핑된 인은 폴리설파이드 물질과 화학적 결합을 통해 화학적 흡착을 할 수 있다. 이는 반데르발스 힘과 같은 정전기력에 의한 단순 물리적 흡착에 비해 화학적 결합을 형성하여 화학적 흡착이 일어나기 때문에 폴리설파이드의 확산을 더욱 효과적으로 포집해둘 수 있다.

[0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 인의 함량은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 at%, 바람직하게는 10 내지 40 at%, 더욱 바람직하게는 20 내지 25 at%일 수 있다.

[0026] 상기 인의 도핑 함량이 상기 수치 범위(1 내지 50 at%)를 벗어나는 경우에는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 2차 입자가 서로 응집(agglomeration)되어 폴리설파이드의 포집 효과가 저하됨을 확인하였다.

[0027] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 복수 개의 1차 입자가 응집된 형태의 2차 입자로 형성되고, 상기 1차 입자의 입경은 1 내지 120 nm이며, 상기 2차 입자의 입경은 200 내지 600 nm인 것일 수 있다.

[0028] 특이하게도, 상기 인의 도핑 함량이 상기 수치 범위(1 내지 50 at%)임과 동시에, 상기 1차 입경 및 2차 입경이 상기 수치범위(1 내지 140 nm의 1차 입경 및 200 내지 600 nm의 2차 입경)일 경우에는 상온에서 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 2차 입자가 서로 응집되는 현상이 전혀 발생하지 않았다. 반면, 상기 수치 범위(1 내지 50 at%)를 벗어나거나, 상기 인의 도핑 함량이 상기 수치 범위(1 내지 50 at%)를 벗어남과 동시에 상기 1차 입경 및 2차 입경이 상기 수치범위(1 내지 140 nm의 1차 입경 및 200 내지 600 nm의 2차 입경)를 벗어나는 경우에는 상온에서도 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 2차 입자가 서로 응집되어 폴리설파이드의 포집 효과가 저하됨을 확인하였다.

[0029] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 이차전지 분리막 코팅용 조성물은 탄소 도전재 또는, 탄소 도전재 및 결합제를 더욱 포함할 수 있다.

[0030] 상기 탄소 도전재를 더욱 포함하는 경우, 상위 제2 집전체 기능을 통한 가역적인 활물질 재사용이 가능한 효과가 있다.

[0031] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소 도전재는 Super-P, rGO(환원된 산화 그래핀), VGCF(기상성장탄소섬유), 그래핀, AB(아세틸렌블랙), KB(케천블랙), CNT 및 MWCNT 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소 도전재는 Super-P, rGO 및 VGCF의 혼합물이고, 상기 Super-P, rGO 및 VGCF의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.1 내지 0.5일 수 있다.

[0033] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 결합제는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVDF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트),

폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 에틸렌프로필렌디엔모노머(EPDM) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 PVDF일 수 있다.

[0034] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물, 탄소 도전재 및 결합제 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 80 중량부, 바람직하게는 50 내지 70 중량부, 더욱 바람직하게는 55 내지 65 중량부 포함할 수 있다.

[0035] 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 함량이 상기 수치 범위의 하한값(40 중량부) 미만인 경우에는 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 상한 값(80 중량부)을 초과하는 경우에는 도전재 혼합물에 의한 제2 집전체 역할 효과가 감소하여 전극의 용량 구현이 줄어들 수 있어 바람직하지 않다.

[0036] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른, 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물에 있어서, 상기 인의 함량, 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 입자의 입경, 탄소 도전재와 결합제를 더욱 포함 시 탄소 도전재의 조성과 인 도핑 흑연질 탄소 질화물의 함량, 결합제의 종류 및 분리막의 종류가 변화된 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 각각 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여 500 시간 동안 고온(60 ℃)의 LiTFSI와 LiFSI 이중염을 사용한 리튬-황전지에서 작동한 후, 상기 리튬-황 이차전지의 분리막에 대하여 그 절단면 및 상기 코팅층의 유실 여부를 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 확인하였다.

[0037] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 분리막과 상기 코팅층 사이 계면에 빈 공간이 발생하지 않았고, 또한 상기 분리막에 코팅된, 인 도핑 흑연질 탄소질화물 코팅층의 유실이 전혀 관찰되지 않았다.

[0038] (ⅰ) 인의 함량은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 at%, (ⅱ) 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 1 내지 120 nm 입경의 1차 입자 및 200 내지 600 nm의 입경의 2차 입자로 형성, (ⅲ) 탄소 도전재 및 결합제를 더욱 포함, (ⅳ) 탄소 도전재는 Super-P, rGO 및 VGCF의 혼합물, (ⅴ) Super-P, rGO 및 VGCF의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.1 내지 0.5, (ⅵ) 결합제는 PVDF, (ⅶ) 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물, 탄소 도전재 및 결합제 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 80 중량부 포함, (ⅷ) 분리막은 폴리프로필렌.

[0039] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 분리막과 상기 코팅층 사이 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성될 뿐만 아니라, 상기 분리막에 코팅된, 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.

[0040] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물의 코팅층이 상기 분리막의 표면에 형성되어 있는 이차전지 분리막에 관한 것이다.

[0041] 일 구현예에 따르면, 상기 코팅된 분리막의 건조는 40 내지 60 ℃에서 수행된 것일 수 있으며, 특이하게도 상기 온도 범위 외에서 건조가 이루어지는 경우 건조 동안 분리막의 수축이 일어남을 확인하였다. 이 경우 리튬-황 이차전지용 분리막으로 사용될 수 없는 문제점이 발생한다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막을 포함하는 리튬-황 이차전지로서, 상기 코팅층은 상기 이차전지의 양극을 향하는 상기 분리막 일면의 표면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

[0043] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬-황 이차전지의 양극은 KB(케천블랙)과 황의 화합물, Super-P 도전재, 그리고 Polyvinyl pyrrolidone(PVP), Carboxymethyl cellulose(CMC), Poly(ethylene oxide)(PEO) 3 가지 조합 시스템의 수계 결합제로 구성될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 또 다른 측면은 멜라민 및 요소의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 흑연질 탄소질화물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0046] 상기 흑연질 탄소질화물을 합성하는데 사용되는 4 가지 전구체는 티오요소(Thiourea), 디시안디아미드

(Dicyandiamide), 멜라민(Melamine), 요소(Urea)이다. 각 전구체의 가격은 3906 $/t, 1538 $/t, 2025 $/t, 450 $/t으로, 요소의 가격이 매우 저렴하고, 반수치사량(LD50)은 125 mg/kg, 4000 mg/kg, 3248 mg/kg, 8500 mg/kg으로, 요소의 독성이 가장 안정하다. 이러한 요소를 단독 전구체로 사용하여 탄소질화물을 합성하면 가장 높은 비표면적을 갖게 되지만, 수율이 약 1% 정도로 매우 낮아 거의 사용되지 않는다. 하지만 본 발명에서는 가장 저렴하고 독성이 가장 적은 요소와 함께 멜라민을 전구체로 조합하여 요소 전구체에 비해 획기적으로 증가한 수득률을 기록하였다.

[0047] 본 발명의 또 다른 측면은 멜라민, 요소 및 인 전구체의 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법에 관한 것이다.

[0048] 일 구현예에 따르면, 상기 멜라민 대 요소의 중량비는 1 : 9 내지 3 : 7일 수 있다.

[0049] 상기 중량비 범위 내에서는 상기 중량비를 벗어날 경우에 비하여 인 도핑된 흑연질 탄소질화물의 비표면적의 크기가 현저히 향상되어, 폴리설파이드의 흡착 효과가 현저히 우수함을 확인하였다.

[0050] 다른 구현예에 따르면, 상기 인 전구체는 제2 인산암모늄이고, 상기 제2 인산암모늄은 상기 멜라민 및 요소의 혼합물 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부, 바람직하게는 20 내지 40 중량부, 더욱 바람직하게는 25 내지 35 중량부 혼합될 수 있다.

[0051] 상기 제2 인산암모늄의 함량이 상기 하한치(10 중량부) 미만인 경우에는 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 상기 상한치(50 중량부) 초과인 경우에는 흑연질 탄소질화물의 구조를 유지하지 못하게 되어, 바람직하지 않다.

[0052] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 열처리는 1 내지 10 ℃/min, 바람직하게는 3 내지 8 ℃/min, 더욱 바람직하게는 4 내지 6 ℃/min의 승온속도로 400 내지 700 ℃, 바람직하게는 450 내지 650 ℃, 더욱 바람직하게는 500 내지 600 ℃로 승온시킨 후 1 내지 10 시간, 바람직하게는 2 내지 8 시간, 더욱 바람직하게는 3 내지 5 시간 동안 유지하여 수행될 수 있다.

[0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 인 도핑 흑연질 탄소질화물의 제조방법에 있어서, 멜라민 대 요소의 중량비, 인 전구체의 종류, 혼합물 중 인 전구체의 함량, 및 열처리 조건을 달리하여 제조된 인 도핑 흑연질 탄소 질화물을, 탄소 도전재 및 결합제와 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 800 시간 동안 60 ℃의 LiTFSI와 LiFSI 이중염을 사용한 리튬-황전지에서 작동한 후, 상기 분리막의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 분석을 통해 확인하였다.

[0054] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 800 시간 동안 60 ℃의 고온에서 작동한 후에도 상기 분리막에 코팅된 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물 2차 입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였고,

[0055] (ⅰ) 멜라민 대 요소의 중량비는 1 : 9 내지 3 : 7, (ⅱ) 인 전구체는 제2 인산암모늄, (ⅲ) 제2 인산암모늄은 상기 멜라민 및 요소의 혼합물 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부 혼합, (ⅳ) 열처리는 1 내지 10 ℃/min의 승온속도로 400 내지 700 ℃로 승온시킨 후 1 내지 10 시간 동안 유지하여 수행, (ⅴ) 탄소 도전재는 Super-P, rGO 및 VGCF의 혼합물, (ⅵ) Super-P, rGO 및 VGCF의 중량비는 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.1 내지 0.5, (ⅶ) 결합제는 PVDF, (ⅷ) 인 도핑 흑연질 탄소질화물은 상기 인 도핑 흑연질 탄소질화물, 탄소 도전재 및 결합제 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 80 중량부 포함, (ⅸ) 분리막은 폴리프로필렌.

[0056] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 시간 동안 60 ℃의 고온에서 작동한 후에 상기 분리막 상에 코팅된 인 도핑 흑연질 탄소질화물 2차 입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.

[0057] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것도 당연하다.

[0058] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0059] 실시예 1: 흑연질 탄소질화물(gC_3N_4, gCN)의 합성

[0060] 6 g의 멜라민($C_3H_6N_6$) 분말을 1000 mL 증류수가 담긴 비커에 넣고, 100 ℃로 설정된 핫플레이트 위에서 멜라민이 완전히 녹을 때 까지 60분 동안 교반하였다. 그 다음 60% 농도의 질산 용액을 5 mL 넣고, 용매가 모두 증발하여 건조한 분말 형태로 얻어질 때까지 용액을 계속해서 가열하며 교반한다. 분말 형태로 얻어진 뒤, 14 g의 요소(Urea, $(NH_2)_2CO$)를 넣고 유발을 사용하여 섞어주었다. 이 혼합물을 세라믹 재질의 뚜껑이 닫힌 도가니 안에 넣고, 분당 5 ℃의 승온 속도로 550 ℃의 박스형 전기로에서 3 시간 동안 열분해를 하였다. 열분해 뒤 얻어지는 분말은 증류수로 3 번의 세척 후 에탄올로 한번 세척한 후, 80 ℃의 오븐에서 12 시간 동안 건조하였다.

[0061] 실시예 2: 인 도핑 흑연질 탄소질화물 (PgC_3N_4, PgCN)의 합성

[0062] 6 g의 멜라민($C_3H_6N_6$) 분말을 1000 mL 증류수가 담긴 비커에 넣고, 100 ℃로 설정된 핫플레이트 위에서 멜라민이 완전히 녹을 때 까지 60 분 동안 교반하였다. 그 다음 60% 농도의 질산 용액을 5 mL 넣고, 용매가 모두 증발하여 건조한 분말 형태로 얻어질 때까지 용액을 계속해서 가열하며 교반하였다. 분말 형태로 얻어진 뒤, 14 g의 요소(Urea, $(NH_2)_2CO$)와 6 g의 제2 인산암모늄($(NH_4)_2HPO_4$)을 추가로 넣고 유발을 사용하여 섞어주었다. 이 혼합물을 세라믹 재질의 뚜껑이 닫힌 도가니 안에 넣고, 분당 5 ℃의 승온 속도로 550 ℃의 박스형 전기로에서 3 시간 동안 열분해 하였다. 열분해 뒤 얻어지는 분말은 증류수로 3 번의 세척 후 에탄올로 한번 세척한 후, 80 ℃의 오븐에서 12 시간 동안 건조하였다. 인 도핑 농도는 제2 인산암모늄의 양을 통해 조절하여 PgCN 물질을 합성하였다.

[0063] 실시예 3 내지 4: PgCN/C 또는 gCN/C이 코팅된 분리막의 제조

[0064] (1) 먼저 슬러리 전체 중량을 기준으로 60 중량%의 PgCN(또는 gCN)과 30 중량%의 탄소 혼합물, 10 중량%의 PVDF 바인더 조성으로 이루어진 슬러리를 30 분의 볼 밀링을 통해 제조하였다. 여기서 30 중량%의 탄소 혼합물의 세부 조성은 제조된 전체 슬러리 100 중량부 기준으로 20 중량부의 Super-P, 5 중량부의 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber), 5 중량부의 rGO(Reduced Graphene Oxide)로 하였다.

[0065] (2) 이렇게 제조된 슬러리를 닥터 블레이드 방식으로 분리막(폴리프로필렌) 한쪽 표면 위에 캐스팅한 뒤, 40 ~ 50 ℃의 오븐에서 12 시간 동안 건조하여 PgCN/C 코팅된 분리막을 제작하였다. gCN/C 코팅된 분리막 제작 방법은 PgCN/C 대신 gCN/C 물질을 사용하고, 나머지 절차는 동일하다.

[0066] 실시예 5: 리튬-황 이차전지의 제작

[0067] KB/S 화합물(1:4 질량비)과 Super-P 도전재, PVP/CMC/PEO 조합의 수계 결합제로 제작된 양극과 리튬금속 호일 음극을 사용하고, 전해질은 1 M LiTFSI 리튬염과 0.25 M $LiNO_3$ 첨가제가 DME:DOL(1:1 부피비)에 녹아있는 용액을 사용하여 코인셀을 제작하였다. 양극과 음극 사이의 위치하는 분리막을 기존의 분리막(폴리프로필렌) 또는 PgCN 코팅된 분리막 또는 gCN 코팅된 분리막을 사용하고, 코팅된 분리막의 경우에는 코팅된 쪽이 양극을 바라보는 방향으로 놓고 코인셀을 제작하였다. 전지 타입은 2032 코인셀을 사용하였다. 충방전 장비는 마커 4000 시리즈를 사용하였고, 1.7 ~ 2.8 V (Li/Li^+) 전압 범위에서 1 C 전류밀도로 수명 특성을 측정하였다. 여기서 1 C = 1,675 mAh/g을 기준으로 하였다.

[0068] 도 1은 본 발명의 실시예 1로부터 흑연질 탄소질화물(C_3N_4, CN) 합성 시 사용되는 두 가지 전구체인 멜라민과 요소의 중량비에 따른 BET 비표면적을 나타낸 (a) 표, (b) 그래프 및 (c) 특히, 3/7 중량비 조건의 그래프이다.

[0069] 먼저 도 1a 의 표는 멜라민/요소의 9/1 질량비부터 1/9 질량비까지 변화하며 합성을 진행한 후, N_2-isotherm

BET 분석을 통하여 측정한 비표면적 결과를 보여준다.

[0070] 도 1b 및 1c의 그래프는 BET 분석에서 얻어지는 N_2-isotherm 그래프이다. 여기서 멜라민/요소의 3/7 질량비와 1/9 질량비 조건에서 가장 높은 52 m^2/g과 53 m^2/g의 비표면적 결과가 나타났고, 따라서 본 발명에서는 멜라민/요소의 질량비를 3/7로 고정하여 물질을 합성하였다.

[0071] 도 2는 본 발명의 실시예 2로부터 인 도핑 흑연질 탄소질화물(PgC_3N_4, PgCN) 합성 시 제2 인산암모늄의 함량에 따른 인 도핑 농도를 나타낸 표이다.

[0072] 멜라민/요소의 비율은 3/7 질량비인 6 g/14 g으로 고정한 후, 인 도핑 전구체 역할을 수행하는 제2 인산암모늄의 양을 2 g에서 9 g까지 늘려가며 실험을 진행하였다. 그 결과 인 도핑 농도가 최종 PgCN을 100 중량부로 봤을 때, 7.2 중량부에서 최대 36 중량부까지 제2 인산암모늄의 첨가 양에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0073] 도 3은 (a) PgCN 합성의 반응 과정을 나타내는 모식도, (b) 합성된 gCN의 분말 이미지 및 (c) 합성된 PgCN의 분말 이미지이다.

[0074] 멜라민/요소와 제2 인산암모늄을 첨가한 뒤 550 ℃ 열분해 과정을 통하여 간단하게 PgCN 물질을 합성할 수 있었다.

[0075] 도 4는 흑연질 탄소질화물 합성 시 사용되는 두 가지 전구체인 멜라민과 요소의 혼합이 최종 생성물 합성의 수득률에 미치는 효과를 보여주는 (a) 표와 (b) 이미지이다.

[0076] 요소만 사용하여 탄소질화물을 합성할 경우의 수득률은 0.2%이고, 멜라민만 사용하여 합성할 경우에는 수득률이 48.9%였다. 하지만 멜라민과 요소의 조합으로 탄소질화물을 합성할 경우, 수득률이 34.3%를 나타내었다. 또한 같은 조합으로 인 도핑 탄소질화물을 합성할 시 30.6%의 수득률을 기록하였다. 따라서 탄소질화물 합성의 전구체로 멜라민과 요소의 조합을 사용할 경우, 멜라민의 수득률에는 미치지 못하지만 요소의 수득률 보다는 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0077] 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 (a) gCN과 (b) PgCN의 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

[0078] 도 5를 참조하면, 두 시료 모두 1차 입자의 크기는 약 60 ~ 90 nm 정도의 크기를 갖고, 2차 입자의 크기는 약 400 nm 내외 인 것으로 확인되었다. gCN과 PgCN은 서로 유사한 입자 형상을 보여준다.

[0079] 도 6은 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 (a) gCN과 PgCN의 열중량 분석 결과와 (b) PgCN의 EDX 분석 결과이다.

[0080] 도 6을 참조하면, 두 시료 모두 400 ℃ 이상의 온도에서 열분해가 시작하여 약 700℃ 부근에서 질량 감소가 끝나는 것을 확인할 수 있다. 이 구간의 온도에서 나타나는 질량 감소는 탄소질화물 (C_3N_4, CN)의 분해로 인한 것이다. 따라서 PgCN의 경우 800 ℃ 이상에서 남아있는 약 50%의 질량은 P-N 결합 또는 인 산화물(Phosphorus oxide) 형태이다. 여기서 인 원소만의 도핑 농도를 조금 더 정확히 확인하기 위하여 추가로 SEM EDX 분석을 진행하였다. 그 결과 약 22%의 인 성분이 검출되어 인 도핑 농도를 결정할 수 있었다.

[0081] 도 7은 1 M LiTFSI-DME/DOL(1:1, 부피비) 전해질 용액에, 본 발명의 실시예 1 및 2로부터 합성된 gCN과 PgCN 분말을 넣어, 시간 경과에 따른 폴리설파이드 흡착 효과를 시각적으로 확인하는 이미지이다.

[0082] 먼저, $Li_2S + 5S \rightarrow Li_2S_6$ 반응식에 따라 0.92 g (0.01 mol)의 Li_2S와 3.2 g(0.05 mol)의 황 분말을 20 mL DME와 20 mL DOL가 섞여있는 용매에 넣고 80 내지 90 ℃로 설정된 핫플레이트 위에서 12 시간 내지 24 시간 교반하여 최종적으로 0.01 mol의 Li_2S_6를 제조하였다. 최종적으로 이렇게 제조된 폴리설파이드 용액의 농도는 0.25 M이

다.

[0083] 도 7을 참조하면, a)에서와 같이 준비된 각 전해질 용액(3 mL)에 0.25 M 농도의 Li_2S_6, 폴리설파이드(2 mL)를 넣고 가만히 두면, 시간이 지날수록 PgCN(100 mg)이 들어있는 시료의 용액의 색깔이 점차 투명하게 변하는 것을 확인할 수 있다. 이는 용액 속의 PgCN 분말이 용액 속에 녹아있던 폴리설파이드를 효과적으로 흡착하기 때문이다. 따라서 PgCN이 gCN(100 mg)보다 더욱 효과적으로 폴리설파이드를 흡착할 수 있다. 이는 도핑된 인이 폴리설파이드와 단순 물리적 흡착이 아닌 화학결합을 통한 화학적 흡착을 이루기 때문이다.

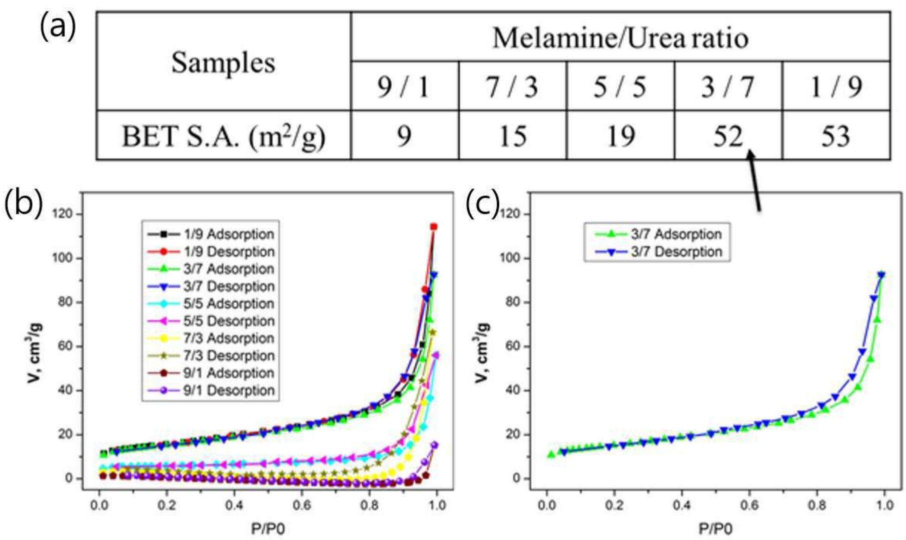
[0084] 도 8은 PgCN/C가 코팅된 분리막을 사용하여 실제 리튬-황 이차전지 시스템에 적용하여 1 C-rate에서의 전기화학적 수명 특성을 평가한 결과이다[(a) 사이클에 따른 방전용량, (b) 사이클에 따른 쿨롱 효율, (c) 용량-전압 변화].

[0085] 황의 로딩양이 2.5 mg/cm^{2}인 전극을 제작하여 양극으로, 1 M LiTFSI와 0.25 M $LiNO_3$가 녹아있는 전해질을 사용하였다. 먼저 방전 용량 측면에서 비교했을 때, PgCN/C가 코팅된 분리막을 사용하였을 때 가장 높은 방전 용량을 나타냈고, 충방전 곡선 또한 안정적으로 나타났다. 기존의 일반 분리막(Prisinte saparator)은 폴리설파이드를 전혀 가둬둘 수 없어, 용출된 폴리설파이드의 재사용이 불가능하기 때문에 가장 낮은 방전 용량을 보여주었다. PgCN/C가 코팅된 분리막(PgCN/C-separator)은 gCN/C가 코팅된 분리막(gCN/C-separator)보다 좋은 효과를 보여주었는데, 이는 PgCN의 폴리설파이드 흡착 능력이 gCN보다 더욱 강력하기 때문이다. 하지만 gCN/C 코팅의 경우 C 코팅(C-separator)보다 우수한 방정 용량을 기록하였다. 카본은 기본적으로 무극성 분자이기 때문에 폴리설파이드와 어떠한 상호작용이 없지만, 상용 카본의 낮은 결정도에서 야기되는 결함(defect)과 표면의 작용기, 또는 매우 큰 비표면적 효과로 인해 어느 정도의 폴리설파이드를 흡착할 수 있다. 하지만 그 정도가 gCN 또는 PgCN보다 떨어지기 때문에, 폴리설파이드의 재사용 정도가 적고, 그 결과 방전 용량 또한 작아지게 된다. 이러한 경향에 일치하는 결과를 쿨롱 효율 비교 그래프에서 다시 확인할 수 있다. 폴리설파이드의 흡착 능력이 클수록 쿨롱 효율이 PgCN/C > gCN/C > C > Pristine 분리막 순서로 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 그러므로 본 발명에 따르면, 인 도핑 흑연질 탄소질화물을 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 조성물을 리튬-황 이차전지의 분리막에 코팅하여, 양극에서 용출된 폴리설파이드의 확산 이동 방지 및 활물질로써의 가역적 재사용을 가능하게 함으로써, 고에너지 밀도의 양극 조건에서도 높은 쿨롱 효율과 방전 용량을 기록하며 장수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

도면

도면1

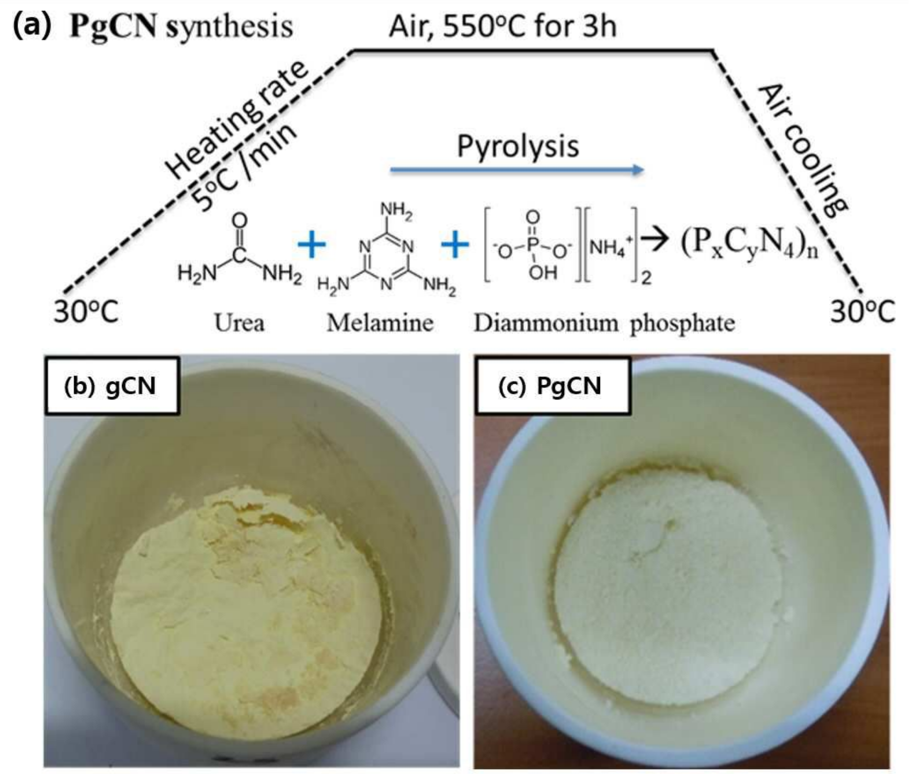

(a)

Samples	Melamine/Urea ratio				
	9 / 1	7 / 3	5 / 5	3 / 7	1 / 9
BET S.A. (m²/g)	9	15	19	52	53

도면2

Name	M/U (g)	Ammonium salt (g)	Atomic P percent
PgCN7	6/14	2	7.2
PgCN14	6/14	4.5	14
PgCN22	6/14	6	22.8
PgCN29	6/14	7.5	29
PgCN36	6/14	9	36

도면3

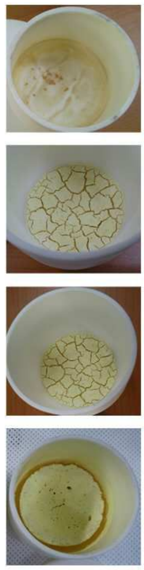


도면4

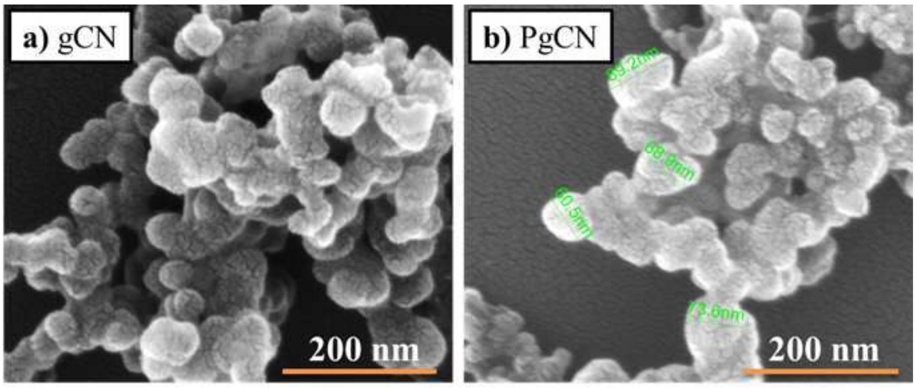
(a)

Method	Precursor Materials	Pyrolysis	Yield	(%)	Pic.
1-CN-U	Urea (5 g)	550℃, 3h	0.01 g	0.2	
2-CN-M	Melamine (5 g)	550℃, 3h	2.445 g	48.9	
3-CN-MU	Melamine (5 g) Urea (5 g)	550℃, 3h	3.43 g	34.3	
4-CN-P_ doping	Melamine (5 g) Urea (5 g) $(NH_4)_2HPO_4$ (1.5 g)	550℃, 3h	3.52 g	30.6	

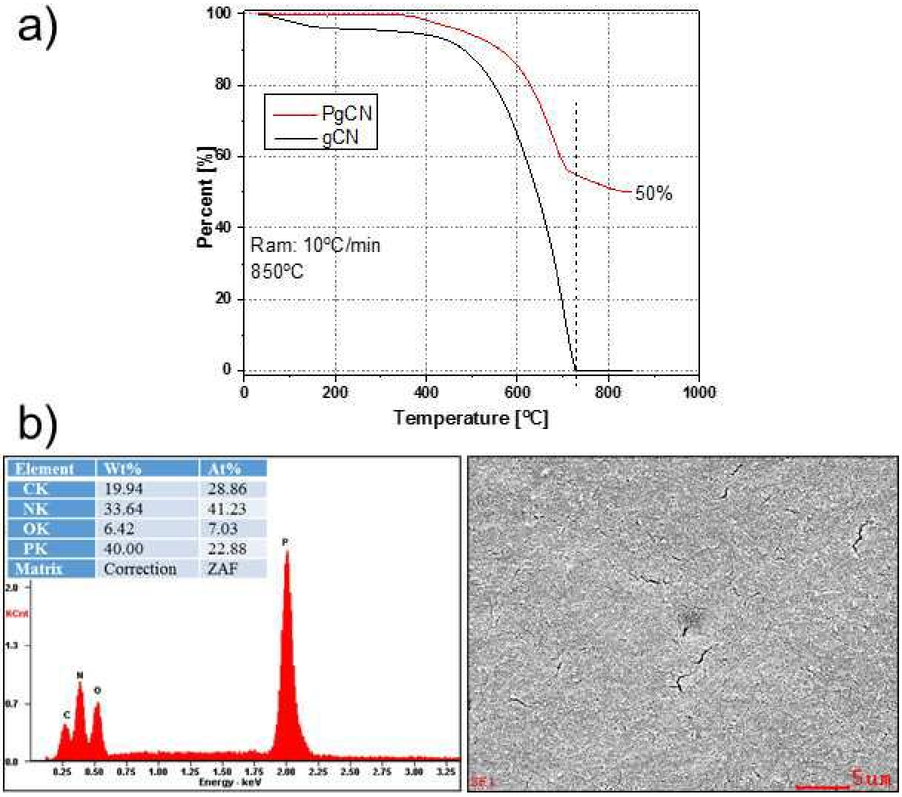
(b)



도면5

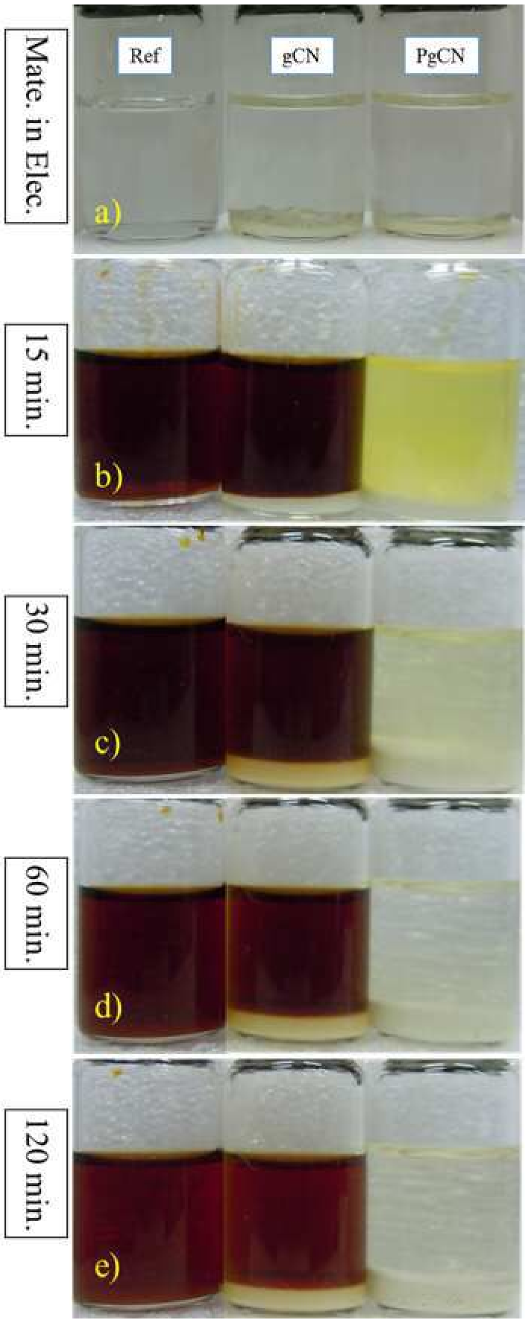


도면6

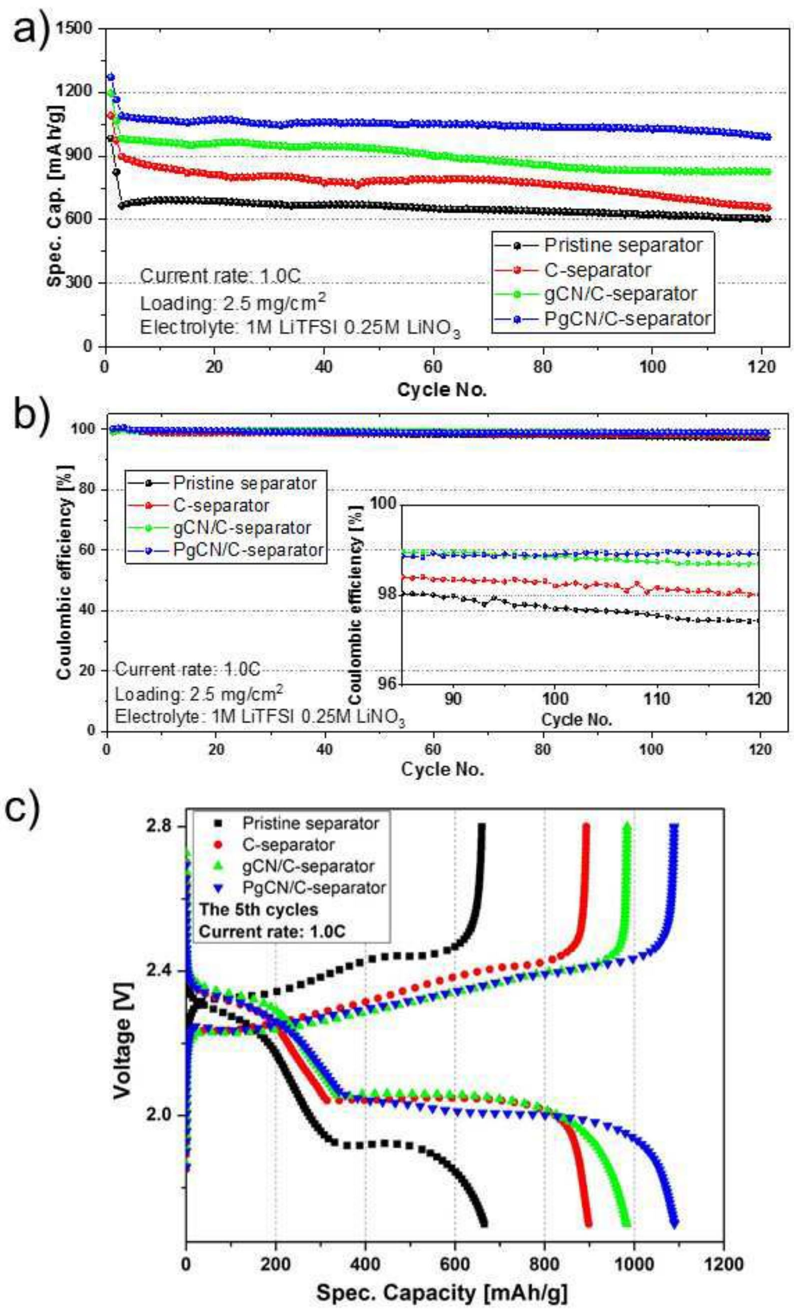


Element	Wt%	At%
CK	19.94	28.86
NK	33.64	41.23
OK	6.42	7.03
PK	40.00	22.88
Matrix	Correction	ZAF

도면7



도면8


a)
Spec. Cap. [mAh/g]
Cycle No.
Pristine separator
C-separator
gCN/C-separator
PgCN/C-separator
Current rate: 1.0C
Loading: 2.5 mg/cm2
Electrolyte: 1M LiTFSI 0.25M LiNO3
b)
Coulombic efficiency [%]
Cycle No.
Pristine separator
C-separator
gCN/C-separator
PgCN/C-separator
Current rate: 1.0C
Loading: 2.5 mg/cm2
Electrolyte: 1M LiTFSI 0.25M LiNO3
Coulombic efficiency [%]
Cycle No.
c)
Voltage [V]
Spec. Capacity [mAh/g]
Pristine separator
C-separator
gCN/C-separator
PgCN/C-separator
The 5th cycles
Current rate: 1.0C