



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월23일
(11) 등록번호 10-1738273
(24) 등록일자 2017년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/13 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 10/056 (2010.01) HO1M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/13 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0161525
(22) 출원일자 2015년11월18일
심사청구일자 2015년11월18일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009272179 A*
WO2012160822 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
박문정
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 8동 1001호 (지곡동, 교수아파트)
이정필
인천광역시 부평구 부평문화로 37 25동 1203호 (부평동, 동아아파트)
(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 손창호

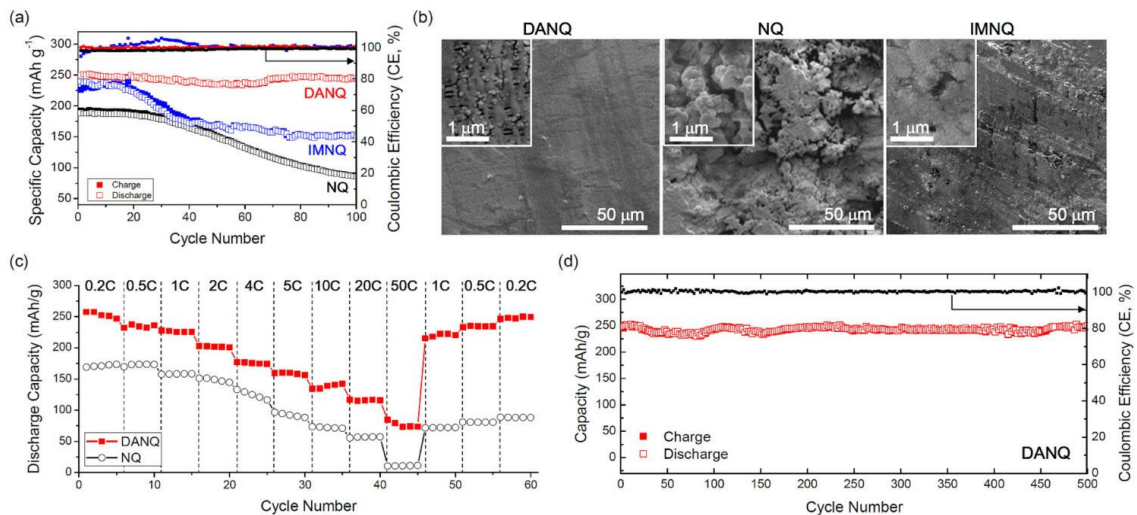
(54) 발명의 명칭 리튬 유기 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

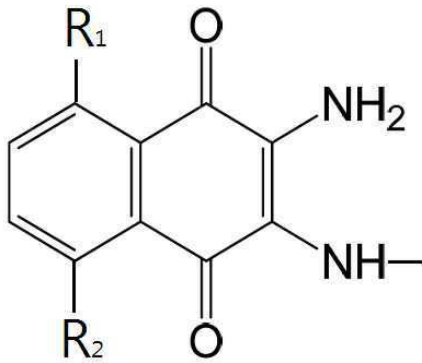
본 발명은 리튬 유기 전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 긴 수명과 초고속 충전이 가능한 새로운 리튬 유기 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬 유기 전지는 하기 화학식(1)로 표현되는 관능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지 (뒷면에 계속)

대표도



용 양극을 포함한다.



(1)

여기서, R₁, R₂는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬.

(52) CPC특허분류

H01M 10/056 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014044467

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 서울대학교 산학협력단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 이온 및 전하 이동 제어 소재

기 여 율 1/1

주관기관 포항공과대학교 산학협력단

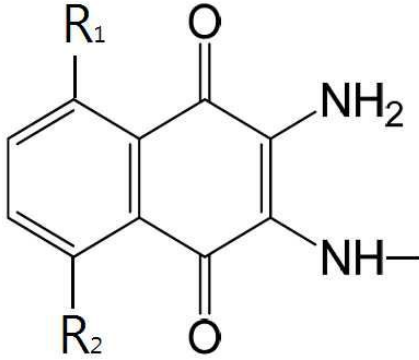
연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(1)로 표현되는 관능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.



(1)

여기서, R₁, R₂는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식에서 R₁ 및 R₂는 수소인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 관능기에 금속 이온이 결합하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 관능기에 리튬 이온이 결합하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 관능기는 다공성 기판에 고정된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다공성 기판은 GDL인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 관능기는 -CO-를 통해서 고정된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 이차 전지용 양극을 포함하는 이차 전지.

청구항 9

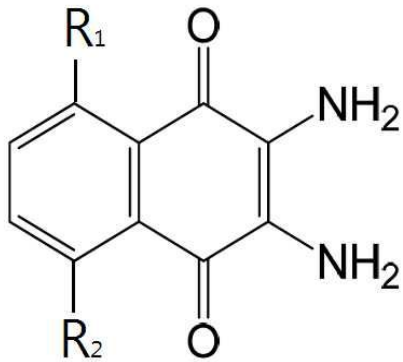
제8항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬계 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 이차전지는 액체 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 11

하기 화학식(3)으로 표현되는 화합물을 기판에 고정하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법.



(3)

여기서, 상기 R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1-10의 알킬

청구항 12

제11항에 있어서, R₁ 및 R₂는 수소인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 기판의 표면에 형성된 -COOH 기와의 펩티드 결합을 통해서 고정되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 기판은 다공성 기판인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 다공성 기판은 GDL인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 화합물은 밴드갭이 3.0 eV 이하인 쿼터 화합물인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 화합물은 밴드갭이 실질적으로 2.7 eV인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 화합물은 나프토퀴논 화합물인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극.

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 유기 전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 긴 수명과 초고속 충전이 가능한 새로운 리튬 유기 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지(LIBs)의 발달은 휴대전자기기와 자동차 기술의 발전에 있어 혁신적인 기여를 하였다. 최근에는,

거대 에너지 저장 시스템을 포함하여 다방면에서의 리튬 이온 전지의 사용이 늘어남에 따라, 높은 에너지를 가지며 경제적으로도 저렴한 리튬 이온 전지의 개발이 급속히 요구되고 있다. 그래핀 음극과 리튬 금속 산화물 양극을 기반으로 하고 있는 현재 상용화된 리튬 이온 전지의 경우 그들의 낮은 고유 에너지($100\text{-}265 \text{ Wh kg}^{-1}$)와 높은 가격이라는 한계에 부딪혀 있는 실정이다. 이러한 이유로 인해 주로 리튬 이온 전지의 연구에서는 가볍고 저렴하면서도 보다 높은 에너지 밀도를 가지는 새로운 물질에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO_2) 높은 전압을 장점으로 리튬 이온 전지의 양극 물질로 주로 사용되고 있다. LiCoO_2 의 지난 연구들에서 보면 이 물질은 이론적 용량인 274 mAh g^{-1} 와 비교하였을 때 170 mAh g^{-1} 미만의 낮은 용량을 보여주고 있는데 이는 이 물질의 본질적인 제한된 리튬 확산 속도와 구조적/화학적 불안정성에 기인한다.

[0004] 이러한 문제를 고려하여 수십 년에 걸쳐 다양한 새로운 양극물질에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중에서도 유기 화합물은 높은 이론적인 중량 용량(gravimetric capacities)과 낮은 온도에서의 합성공정(이는 상대적으로 가격 면에서 저렴하다), 그리고 유연성이라는 장점으로 인해 상용화된 무기물들과는 다른 특별한 성능을 보여준다.

[0005] 현재까지 리튬 이온 전지의 양극물질로 많은 유기 화합물들이 합성되고 연구되고 있다. 이러한 유기 화합물들에는 퀴논(quinone), 케톤(ketone), 방향족 이미드(aromatic imides), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 그리고 중합된 카보닐 화합물(polymerized carbonyl compound) 등이 있으며 이들 각각의 산화-환원 특성은 그들의 화학적 구조의 변화에 의한 매우 간단한 방법을 통하여 발생하게 된다. 특히 퀴논은 높은 용량과 훌륭한 전기화학적 안정성으로 인해 유기 양극 물질 중에서도 가장 촉망받는 물질로 여겨지고 있다.

[0006] 하지만, 수십 년에 걸쳐 리튬-유기 전극이 발전되어 왔음에도 불구하고, 퀴논은 액체 전해질에 대한 높은 용해성, 낮은 전기 전도도, 느린 산화-환원 속도 등의 심각한 단점을 보여주었다.

[0007] 이러한 이유로 대부분의 퀴논 기반 전극들은 상용화된 리튬 전이 금속 산화물과 같이 그들의 이론적인 용량에 비해 낮은 용량을 보이며, 수 사이클 안에 급격한 용량저하를 보여주었다. 또한 합리적인 율속특성(rate performance)를 보여주기 위한 많은 양의 전도성 물질 첨가(carbon, > 50 % in most cases)는 전극에서 실제 활성 물질의 로딩 양을 감소시키며 이는 실제 전지의 에너지 밀도를 감소시키게 된다.

[0008] 이러한 문제를 해결하기 위하여 유기 활물질을 중합하거나(polymerization of organic active materials), 양극 구조체에 유기 활물질을 물리/화학적 방법으로 고정시키는 방법, 또는 고체 전해질을 이용하여 전해질로의 용해를 막는 방법 등 다양한 방법을 통한 연구가 진행되고 있다.

[0009] 이뿐만 아니라 퀴논 고리구조의 여러 개질(modification)을 통하여 더 높은 전도도와 전해질에 대해 낮은 용해도를 가지는 퀴논 유도체의 분자 디자인 역시 연구되고 있다.

[0010] 이러한 많은 연구들로 인하여 더 뛰어난 성능의 리튬 유기 전지가 기대되고 있지만, 긴 수명과 뛰어난 충-방전 속도 성능에 대한 연구는 아직 도전과제로 남아있다. 실질적으로 지금까지, 상용화된 리튬 금속 산화물과 비교하여 더 뛰어난 전지 특성을 보이는 유기 전극은 그렇게 많지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

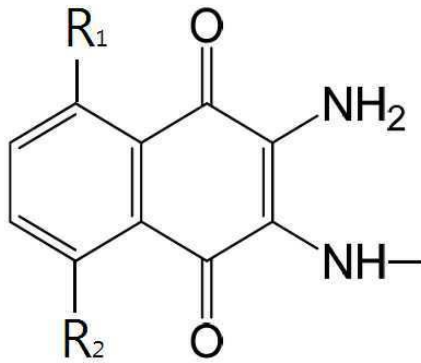
[0011] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 긴 수명과 초고속 충전이 가능한 새로운 리튬 유기 전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 긴 수명과 초고속 충전이 가능한 새로운 리튬 유기 전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 새로운 이차 전지용 양극 물질과 이를 이용한 양극을 제공하는 것이다.

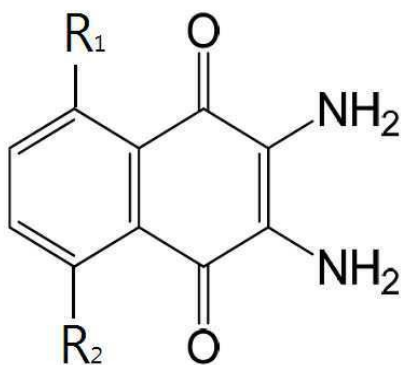
과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식(1)로 표현되는 퀴논계 관능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극을 제공한다.



(1)

- [0015]
- [0016] 여기서, R1, R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬이며, 바람직하게는 R1 및 R2는 수소이다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 퀴논계 관능기에는 산소 원자에 알칼리 금속이온들이 결합하게 된다. 바람직하게는 리튬이온이 결합한다.
- [0018] 이론적으로 한정된 것은 아니지만, 상기 퀴논계 관능기는 양극에 고정됨으로서, 액체 전해질에 용출되지 않아 반복되는 충방전에도 안정된 구조를 유지할 수 있으며, 또한 강력한 전자 주개 원자단에 의해서 밴드갭이 줄어들고, 높은 이온전도성을 가짐으로서 안정적이며 가역적인 고속 충방전이 가능하게 된다.
- [0019] 본 발명은 일 측면에서, 하기 화학식(1)로 표현되는 퀴논계 관능기를 포함하는 양극, 음극, 및 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 음극으로는 리튬 이온을 제공할 수 있는 리튬계 음극이 사용될 수 있으며, 일례로 리튬 금속 또는 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금을 음극으로 사용할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 전해질은 리튬이온을 전달할 수 있는 한 다양한 전극을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 다공성의 양극에 쉽게 침투할 수 있는 이온성 액체를 포함하는 액체 전해질을 사용한다.
- [0022] 본 발명은 일 측면에 있어서, 하기 화학식(3)으로 표현되는 화합물을 기판에 고정하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극의 제조 방법을 제공한다.



(3)

- [0023]
- [0024] 여기서, 상기 R1 및 R2는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1~10의 알킬이다.
- [0025] 본 발명은 다른 측면에서, 밴드갭이 3.0 eV 이하인 퀴논 화합물이 기판에 고정된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 양극을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 일반적인 NQ-유도체와 비교하였을 때, DANQ 는 250 mAh g⁻¹라는 높은 초기 방전 용량과 0.2 C 하에서 500 사이클 동안 99 % 의 높은 용량 보존율을 보이며, 심지어 20 C의 조건에서도 0.2 C 용량 대비 47 %의 방전 용량(117 mAh g⁻¹)을 보여준다.

[0027] 또한 50 C까지의 다양한 속도에서의 충/방전 과정 후 낮은 속도로 돌아와 사이클 측정을 할 경우 초기 용량 대비 100%의 보존율을 보인다. 이러한 결과는 20 C에서 엄청난 용량감소(55 mAh g⁻¹)를 보이며 비가역적인 산화-환원 특성(고속에서 저속으로 돌아왔을 때 용량의 유지가 되지 않는다.)을 보이는 NQ 양극과 분명한 차이를 나타낸다. 이와 같은 Li-DANQ 전지의 뛰어난 충/방전 속도 성능은 DANQ의 2.74 eV라는 이례적인 낮은 밴드갭과 NQ에 비해 수십 배 높은 리튬 이온 확산 계수에 의한 빠른 전자/이온 수송 능력에 기인한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 나프토크논 유도체의 대량합성 방법을 보여주며, (a) 2,3-diamino-1,4-naphthoquinone (DANQ) and (b) 1H-naphtho[2,3-d]imidazole-4,9-dione (IMNQ)이다.

도 2는 (a) DANQ 와 (b) IMNQ 구조의 분말 XRD 결과를 이용한 결정구조 분석이며, 결정면의 밀러지수(hkl)는 각각의 삽화에 표시하였다. 각 구조의 SEM 이미지 역시 결정의 구조와 유사함을 보인다.

도 3은 (a) DANQ 와 b) IMNQ 의 전기화학적 특성이며, 1.8-3.0 V의 전압 범위, 50 mA g⁻¹의 속도에서의 2-전자 리튬 치환 반응과 탈 리튬 반응(The two-electron electrochemical lithiation and delithiation). 삽도는 정전류 곡선의 수치미분으로 계산된 미분용량을 나타내었다. 모든 비용량은 활물질의 질량을 기반으로 계산되었다.

도 4는 나프토크논 유도체의 리튬/전자 전달. (a) 서로 다른 scan rate에서의 DANQ 양극의 전압 곡선 (b) Randles-Sevcik 식으로 계산한 DANQ, IMNQ, NQ 양극의 리튬 이온 확산 계수 (c), (d) DANQ와 IMNQ의 HOMO/LUMO 에너지 그림 과 다양한 NQ-유도체와의 band-gap 비교.

도 5는 유기 양극 제작을 보여주며, 가스확산층(gas diffusion layer, GDL)을 집전장치로 이용한 유기 양극 제작에 대한 도식. (1) 가스확산층 표면을 카르복실기로 개질한 뒤, (2) 다공성의 GDL 구조체 안으로 DANQ를 함침시킨다. 이때 열처리 과정을 통해 GDL 표면에 DANQ를 고정한다. 주사전자 현미경을 통하여 (a) 가스확산층의 카르복실기 개질 (b) 전극 제작 후의 모습을 확인하였다.

도 6는 고용량, 초고속, 긴 수명의 리튬-유기 전지. (a) 0.2 C 조건에서 100 사이클 동안의 Li-DANQ, Li-IMNQ, Li-NQ전지의 충/방전 용량과 쿨롱 효율. (b) 50 사이클 후 SEM을 통해 확인한 각 전지의 분리막 표면 구조. (c) Li-DANQ 전지와 Li-NQ 속도 특성 비교. (d) 0.2 C 조건에서 500 사이클까지 연장했을 때, Li-DANQ전지의 충/방전 용량과 쿨롱 효율이다.

도 7은 카르복실산과 펩티드 결합을 형성하기 전과 후의DANQ ATR/FT-IR 스펙트럼. 1750~1500 cm⁻¹의 파장범위에서 각 피크에 대한 정보를 그림에 표시하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 내용을 한정하기 위한 것이 아님을 유의하여야 한다.

[0030] **NQ 유도체 합성.**

[0031] NQ 유도체를 합성하고 새로운 유기양극 물질로 도입하였다.

[0032] 도 1a에서 보는 것처럼 2,3-diamino-1,4-naphthoquinone 를 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone 과 potassium phthalimide를 이용하여 Gabriel method를 통해 합성하였고 이는 수십 그램 수준의 대량 합성이 가능하다. 합성된 2,3-diamino-1,4-naphthoquinone는 DANQ로 명명하였다. 또한 도 1b에서처럼 한 번의 합성과정(one-pot procedure)을 통해 두 아미노 그룹을 고리형 이미다졸로 변환하여 방향족 복소 고리 화합물인 1H-naphtho[2,3-d]imidazole-4,9-dione (이제부터, IMNQ로 명명)을 합성하였다. 높은 수득량을 보이는 DANQ와 IMNQ가 성공적으로 합성되었음을 ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) 과 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 실험을 통해 확인하였다. 구체적인 DANQ, IMNQ의 합성과정은 다음과 같다.

[0033]

[0034] **DANQ, IMNQ의 합성.**

[0035] 2,3-diamino-1,4-naphthoquinone(DCNQ) (98 %, Alfa Aesar) 와 potassium phthalimide (98 %, Sigma-

Aldrich)를 acetonitrile (HPLC grade, J.T. Baker)용매 ?하에 섞어준다. 12시간 반응 후, 얻어진 노란색의 고체를 증류수에 넣고 hydrazine hydrate (90%, Alfa Aesar)를 가해 준 뒤, 12시간 동안 60 °C에서 반응시킨다. 반응 후 진한 푸른색의 DANQ 분말을 얻을 수 있으며 에탄올에 재결정 방법을 이용하여 정제하면 수득률 90 %로 DANQ를 얻을 수 있다. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) 5.46 (s, 4H), 7.57-7.61 (m, 2H), 7.74-7.78 (m, 2H).

[0036] DANQ와 formic acid (97 %, Alfa Aesar)를 증류수에 혼합하여 5시간 동안 리플릭스 해준다. 그 뒤 상온에서 용액의 pH를 30 % ammonium hydroxide (ACS reagent grade, Sigma-Aldrich) 를 가하여 9로 맞춰준다. 반응 후 진한 노란색의 IMNQ 분말을 83 %의 수득률로 얻을 수 있으며, 그 뒤 DMSO를 이용하여 재결정 방법으로 정제한다. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) 7.83-7.88 (m, 2H), 8.07-8.12 (m, 2H), 8.31 (s, 1H), 14.12 (s, 1H).

[0038] **분자 및 구조 분석.**

[0039] 합성된 DANQ와 IMNQ 의 분말을 분석하였다. X-ray 회절(powder XRD)패턴은 포항 방사광 가속기 2D 빔라인에서 측정하였다. DANQ와 IMNQ 의 구조와 전극 분리막의 표면 구조는 5 keV 의 가속 전압을 이용하여 주사 전자 현미경 (FE-SEM, XL30S FEG, Philips)을 이용하여 분석하였다.

[0040] DANQ 와 IMNQ 는 높은 결정성을 보이며 이는 도 2에 나타난 파우더 XRD (power X-ray diffraction in a 2θ scan range of 5° ~ 30°)에 잘 나타난다. IMNQ의 경우 monoclinic 구조에 P2 공간군(space group)을 가지는데 반해, DANQ 는 orthorhombic 구조에 P2₁2₁2 공간군을 가진다. DASH 프로그램으로부터 각 물질의 정렬된 단위격자 값을 구해보면 DANQ의 경우, a = 27.25 Å, b = 23.96 Å, c = 3.35 Å, IMNQ의 경우 a = 28.21 Å, b = 10.95 Å, c = 10.81 Å, α = 90.00°, β = 104.30°, γ = 90.00° 의 값을 얻을 수 있다. NQ의 경우 monoclinic 구조에 P2₁/c 공간군을 가지며 a = 8.27 Å, b = 7.76 Å, c = 11.71 Å, α = 90.00°, β = 99.30° 및 γ = 90.00° 의 단위 격자 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 이를 통해 알 수 있는 것처럼 NQ의 고리 구조를 변화시키는 것은 분자의 패킹 성질(packing properties)를 크게 변화시킬 수 있다. 도 2의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지 역시 DANQ 와 IMNQ 결정의 구조와 유사함을 보인다.

[0042] **전기화학적 특성 분석.**

[0043] 유기 양극은 Al-foil을 집전장치로 이용하여 doctor-blade 방법을 통해 제작하거나 다공성의 GDL-COOH를 집전장치로 이용하여 제작하였다. DANQ (또는 IMNQ) 와 GDL-COOH 표면을 결합시키기 위해 양극을 60°C에서 열처리하여 펩티드 결합을 유도하였다. NQ (97%, Sigma-Aldrich) 양극 역시 대조군 실험을 위해 같은 방법으로 제작하였다.

[0044] 각 전극은 진공건조 과정을 거친 뒤 disc cutter (MTI, 15mm diameter)를 이용하여 제단하였다. 제작된 양극에 적층된 양극물질의 질량은 1.8-2.5 mg cm⁻² 의 범위를 가진다. 그 뒤 리튬 금속을 음극으로, 다공성의 polypropylene separator (Celgard 2400), 양극 순으로 수분이나 산소의 오염을 피하기 위해 아르곤 환경하의 glove box에서 Coin type (CR2032, MTI) 전지의 형태로 전지를 제작하였다. 액체 전해질은 dimethoxy ethane (DME, 99.5 % Sigma-Aldrich)과 1,3-dioxolane (DIOX, 99.8 %, Sigma-Aldrich)을 부피비 1:2로 혼합한 용매에 1M 농도로 녹인 lithium bis(trifluoromethane) sulfonamide (LiTFSI, 98.0%, TCI) 를 사용하였다. 각 리튬-유기 전지의 정전류 충/방전 실험과 순환 전류법 실험은 전압 범위 1.8-3.0 V에서 battery cycler (WBCS3000, Wonatech)를 이용해 수행하였다.

[0045] DANQ 와 IMNQ의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 DANQ (또는 IMNQ), Super P carbon, polyvinylidene (PVdF) 바인더를 질량비 60:30:10로 구성하여 유기 전극을 제작하였으며 리튬 foil을 상대 전극으로 사용하였다. 도 3a 와 3b는 상온, 1.8-3.0 V(vs Li/Li⁺) 범위, 0.2C (50 mA g⁻¹) 속도 조건에서 리튬-유기 전지의 전형적인 정전류 충/방전 전압 곡선을 나타내었다. 전체적으로, DANQ 와 IMNQ는 두 개의 안정적인 구간이 존재하는 유사한 형태의 산화/환원 특성을 보이며, 이 구간은 퀴논의 카보닐 그룹이 두 단계를 통해 enolate 형태로 환원되고 (two-step reduction) 다시 enolate 그룹이 카보닐 형태로 재산화되는 화학반응을 나타낸다.

[0046] Li-DANQ 와 Li-IMNQ 전지는 각각 250 mAh g⁻¹ 와 229 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타내며 이는 이론적 용량의 89% (DANQ)와 85% (IMNQ)에 해당한다. DANQ 의 경우 강한 전자 주개(electron-donating group)의 존재로 인해 환원 전위 값이 낮아지지만, 고리화 반응을 수행할 경우(IMNQ) 방향족 복소 고리(hetero-aromatic ring)에 의한 전자 밀도의 비편재화로 인해 두드러진 환원 전위의 향상을 확인할 수 있다. DANQ와 IMNQ 양극의 산화-환원 전위는 미분용량 분석을 이용하여 확인하였다. (dQ/dV) (도 3a와 3b의 삽도) DANQ의 경우 2.33 와 2.17 V

(lithiation) / 2.41 와 2.27 V (delithiation) ; IMNQ의 경우 2.48와 2.40 V (lithiation) / 2.57와 2.38 V (delithiation)로 나타난다. 이는 나프토크논의 고리구조를 변화시키는 것은 매우 쉽지만 리튬-유기 전지의 전기화학적 특성을 조절하는데 매우 강력한 수단으로 사용될 수 있음을 의미한다.

[0047] 나프토크논 유도체 분자구조의 개질(modulation)은 더 나아가 유기 양극에서의 상이한 리튬이온 확산 특성을 유도한다. 순환 전압전류법을 이용한 실험에서 DANQ와 IMNQ 각 양극의 리튬이온 확산계수를(Li⁺-ion diffusion coefficients (D_{Li})) 아래에 설명한 Randles-Sevcik equation을 이용하여 계산할 수 있다.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} A D_{Li}^{0.5} v^{0.5} C_{Li} \quad (1)$$

[0049] 이때, I_p 는 피크 전류를, n 은 반응에 참여하는 전자의 수, A 는 전극의 면적, v 는 스캐닝 속도, C_{Li} 는 전해질 내의 리튬이온의 농도를 나타낸다. 도 4a에 DANQ 양극의 전압 곡선을 나타내었다. I_p 와 $v^{0.5}$ 의 선형 관계로부터 각 양극에서 두 개의 산화, 두 개의 환원에 해당하는 피크에서의 4가지 D_{Li} 값을 얻었다. NQ 양극 역시 대조군 실험으로 수행하였다.

[0050] 도 4b에 나타난 것처럼, NQ 의 경우 가장 작은 D_{Li} 값을 보이며, NQ 의 고리구조를 변화시킬 경우, 리튬이온 전달 속도가 매우 향상됨을 극명하게 보여준다. 특히, DANQ 양극의 경우 엄청나게 높은 D_{Li} 값을 보이며 (산화: $2.28 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $6.41 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 환원: $1.30 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $4.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) 이 값은 NQ 양극에 비해 22배나 큰 값이다. (산화: $1.00 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.43 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 환원: $2.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $3.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). IMNQ의 리튬이온 전달의 경우에도, 역시 NQ에 비해 향상되었으나 측정된 DANQ의 값에 비해 2- to 3- 배 낮은 D_{Li} 값을 보인다. (산화: $1.02 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 환원: $2.10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.94 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

[0051] DANQ, IMNQ, NQ의 근원적으로 상이한 리튬이온 확산 특성 메커니즘을 설명하기 위하여 다양한 NQ-유도체들의 전기적 구조를 조사하였다. 다양한 퀴논기반 화합물의 HOMO와 LUMO의 다이어그램은 B3PW91/6-31G** hybrid functional 을 이용하여 density functional theory exchange-correlation functional계산법으로 Gaussian 09 프로그램을 통해 각 구조를 최적화하여 측정하였다.

[0052] 도 4c는 B3PW91/6-31G** level 에서 density functional theory exchange-correlation function을 이용해 계산한 DANQ와 IMNQ 의 highest occupied molecular orbital (HOMO)와 the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 그림을 나타내고 이를 다양한 퀴논 기반 화합물들의 계산 값과 비교하였다. 명확하게도, 대부분의 퀴논 물질의 경우 4.0 eV 정도의 넓은 밴드갭을 가지는 것에 비해, DANQ 훨씬 작은 2.7 eV의 밴드갭을 보이며 이는 반도체에서 나타나는 밴드갭의 크기와 유사하다. 이는 NQ의 2-, 3- 위치에 강한 전자주개인 아미노 그룹이 결합하게 되면서 HOMO의 에너지가 급격하게 불안정해지고 이로 인해 HOMO-LUMO의 갭이 감소하게 되는데 기인한다. 이러한 낮은 밴드갭은 양극에서 전자/리튬의 전달을 용이하게 하며 이로 인해 DANQ 의 경우 높은 D_{Li} 값을 가지게 된다. 아미노 작용기를 고리화 반응하여 이미다졸기를 만든 IMNQ의 경우 HOMO의 에너지가 낮아져 대부분의 퀴논 기반 물질과 비슷한 HOMO-LUMO 밴드갭이 얻어진다.

[0053] DANQ와 IMNQ의 HOMO와 LUMO의 구조를 NQ와 비교하여 도 4d에 나타내었다. 이 때 DANQ의 π conjugated aromatic ring의 전자 밀도가 명확하게 증가 되었음을 알 수 있다.

[0055] GDL계 유기전지 및 장기특성

[0056] 이러한 물질적 연구를 토대로 지금부터 우리는 리튬-유기 전지의 장기적인 전지 특성을 측정하였다. 합성된 NQ-유도체의 강점을 극대화하기 위하여 다공성의 가스확산층(gas diffusion layer (GDL))을 이용해 고분자성 바인더를 사용하지 않은 채로 유기 양극을 제작하였다. 다공성의 GDL은 많은 양의 활 물질을 수용할 수 있으며, (현재 연구에서 $1.5\sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$ 범위의 수용범위를 가진다.) 넓은 표면적을 통해 쉽게 액체 전해질과 접촉하게 된다. 특히, 전지의 충/방전 과정 도중 액체전해질로 활물질이 용해되어 나오는 문제점을 해결하기 위하여 GDL의 표면을 카르복실산 그룹으로 화학적 개질하여 열처리를 통해 DANQ와 IMNQ의 아민 그룹과 펩티드 결합을 형성하도록 유도하였다. 결합의 형성은 도 7에 도시된 바와 같이 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인하였으며, N-H

deformation에 해당되는 피크의 세기가 크게 감소하였으며, 펩티드 결합 형성의 결과로 두개의 amide피크가 생성되었다. 도 5에 유기 양극 제작과정을 도식으로 나타내었다. 또 그림의 주사전자 현미경 사진을 통해 DANQ 물질이 GDL 내부에 성공적으로 탐침 되었음을 확인하였다.

[0057] 가스확산층(GDL) 표면의 카르복실화는 진공 건조된 GDL (TGP-H-120, Toray)을 질산과 황산을 부피비 1:3 비율로 혼합한 용액에 넣고 일정하게 저어주면서 2.5 시간 동안 70°C로 가열하고, 완성된 카르복실기로 개질된 GDL(GDL-COOH)을 물로 여러 차례 세척하여 중성 상태로 만든 뒤 60 °C에서 일주일간 진공 건조시켜 이루어졌다.

[0058] 도 6a는 전압 범위 1.8~3.0 V (vs Li/Li⁺), 0.2 C 속도조건에서 100 사이클 동안 각 리튬 유기전지들의 충/방전 용량을 보여준다. Li-DANQ전지의 경우 첫 사이클에서 250 mAh/g의 방전 용량을 보이며, 99 % 이상의 높은 쿨롱 효율과 함께 100 사이클 후에도 첫 사이클 대비 98 %의 보존 값인 244 mAh/g의 방전 용량을 보인다. 이러한 결과는 190 mAh g⁻¹ (이론적 용량 대비 57 %) 의 초기 방전 용량과 100 사이클 후에 낮은 용량 보존율(86 mAh/g, 초기 방전 용량 대비45 %)을 보이는 Li-NQ 전지와 극명한 대조를 이룬다.

[0059] 보는 것처럼 개질(unmodified)되지 않은 NQ 기반의 실제 전지 용량은 분명하게 그들의 이론적 용량에 비해 매우 낮은 값을 가지며 이는 NQ의 매우 낮은 전기전도성에 기인한다. IMNQ양극 역시 NQ 양극에 비해 훨씬 좋은 240 mAh/g 정도의 초기 방전용량을 보이며 15 사이클 후에도 234 mAh/g 의 안정된 용량을 보인다. 하지만 15 사이클 후에 낮은 쿨롱 효율과 함께 빠른 용량 저하가 관찰되며 그 결과 100 사이클 후에는 단지 64%의 용량 보존 값인 152 mAh/g 정도의 값을 보인다.

[0060] 도 6b에서 보는 것과 같이 Li-DANQ전지에서 분해한 분리막 표면의 경우 녹아 나오는 DANQ가 거의 없이 매우 매끈한 반면(습도로 넣은 고배율의 SEM image에서 분리막 특유의 정공(pore)를 확인할 수 있다.), Li-NQ 전지의 경우 분리막 위에 거대한 크기의 NQ 결정이 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 Li-NQ의 급격한 용량 저하가 전해질로부터 많은 양의 활물질이 손실되기 때문으로 생각할 수 있다. 또한 Li-IMNQ 전지의 경우, 사이클 과정 중에 많은 양의 IMNQ 결정이 분리막 표면에 생성되지는 않지만 반복되는 충/방전 과정에서 IMNQ가 이미다졸 음이온(imidazole anion)의 형태로 구조적인 변화가 일어남을 발견하였다.

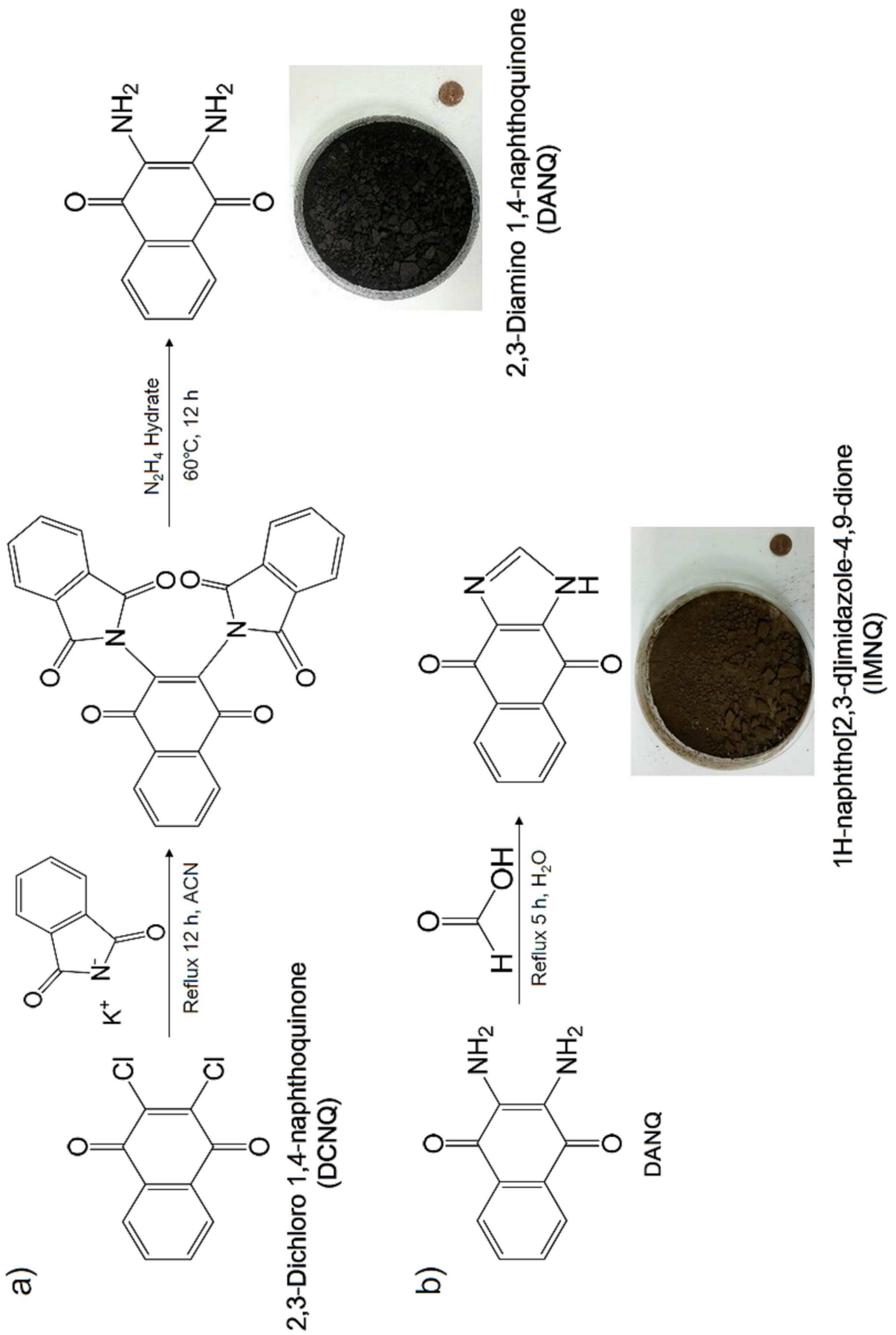
[0061] 이는 ¹H-NMR 스펙트럼을 통해 확인하였으며 현저히 낮아진 리튬 치환 구간을 보여준다. 이러한 현상은 이미다졸 음이온이 리튬이온과 IMNQ의 카보닐기 산소 사이의 상호작용을 지연시켜다는 것을 암시하며 이로 인해 용량의 저하가 발생하게 된다.

[0062] DANQ 양극의 향상된 전지 특성은 다양한 충/방전 속도에서 역시 나타난다. 도 6c에서 보는 것처럼 다양한 충/방전 속도에서 매우 가역적인 용량전달을 보이며, 심지어 20 C의 조건에서도 Li-DANQ 전지는 0.2C의 용량과 비교하였을 때 47 %의 방전 용량을 보인다. (250 mAh g⁻¹ (0.2 C), 235 mAh g⁻¹ (0.5 C), 223 mAh g⁻¹ (1 C), 204 mAh g⁻¹ (2 C), 178 mAh g⁻¹ (4 C), 159 mAh g⁻¹ (5 C), 142 mAh g⁻¹ (10 C), 117 mAh g⁻¹ (20 C)) 더 높은 50 C의 경우에는 84 mAh g⁻¹의 낮은 방전 용량을 보여주지만 다양한 속도 조건에서 사이클 테스트를 진행한 뒤 추후 낮은 속도로 사이클 테스트를 진행하였을 때 초기 용량 대비 100%의 보존율을 보이며 거의 비슷한 용량을 보여주었다. (222 mAh g⁻¹ at 1 C, 235 mAh g⁻¹ at 0.5 C, and 250 mAh g⁻¹ at 0.2 C) 이러한 Li-DANQ 전지의 충/방전 속도 특성은 지금까지 보고된 종합되지 않은 퀴논 기반 물질을 사용한 리튬-유기전지들에 비해 두드러지게 뛰어난 결과이다. 그림 6c에 보이는 것처럼 NQ양극을 이용하여 대조군 실험을 수행해본 결과 초기 0.2 C 에서 속도를 증가시킴에 따라 급격하게 용량의 감소가 보임을 확인할 수 있었다. (170 mAh g⁻¹ (0.2 C) 에서 55 mAh g⁻¹ (20 C), 10 mAh g⁻¹ (50 C)) 더욱 중요한 것은 Li-NQ 전지의 경우 유사한 대부분의 전지 양극과 마찬가지로 다시 낮은 충/방전 속도로 되돌렸을 때 비가역적인 성질(용량이 보존되지 않음)을 보여주었다.

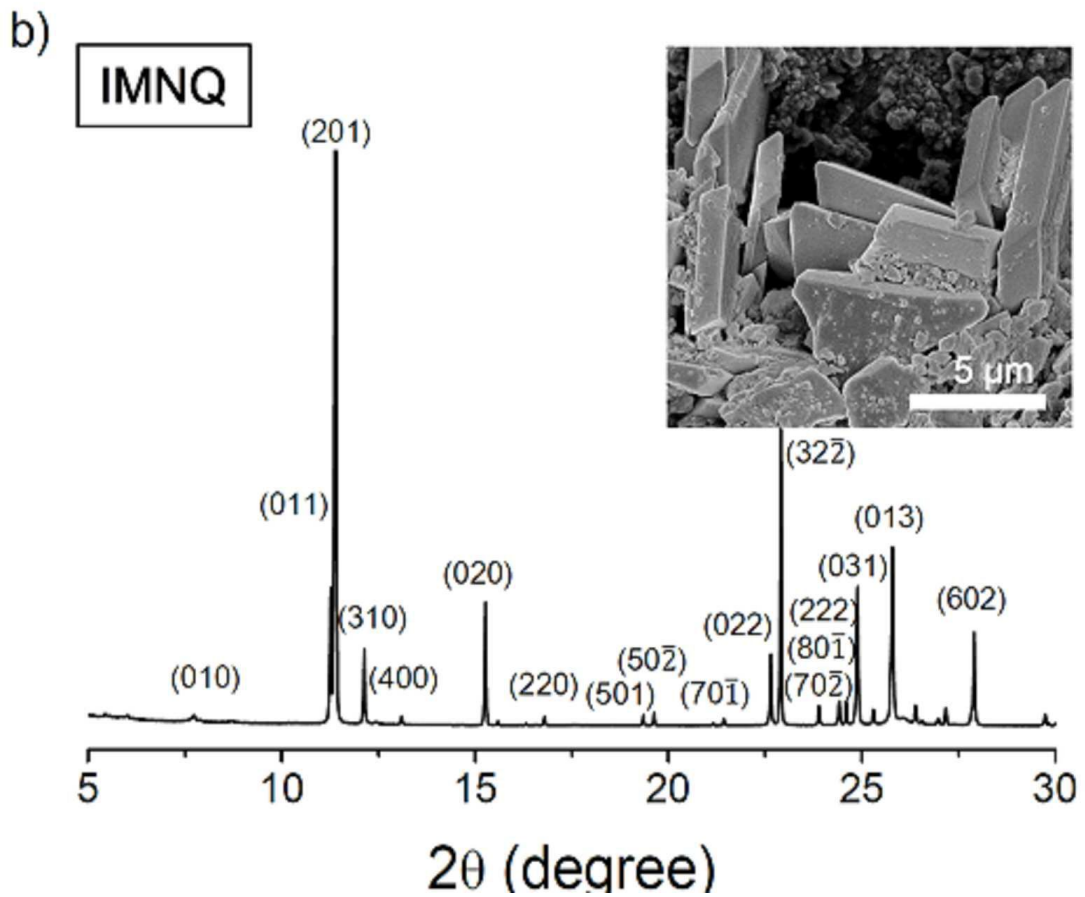
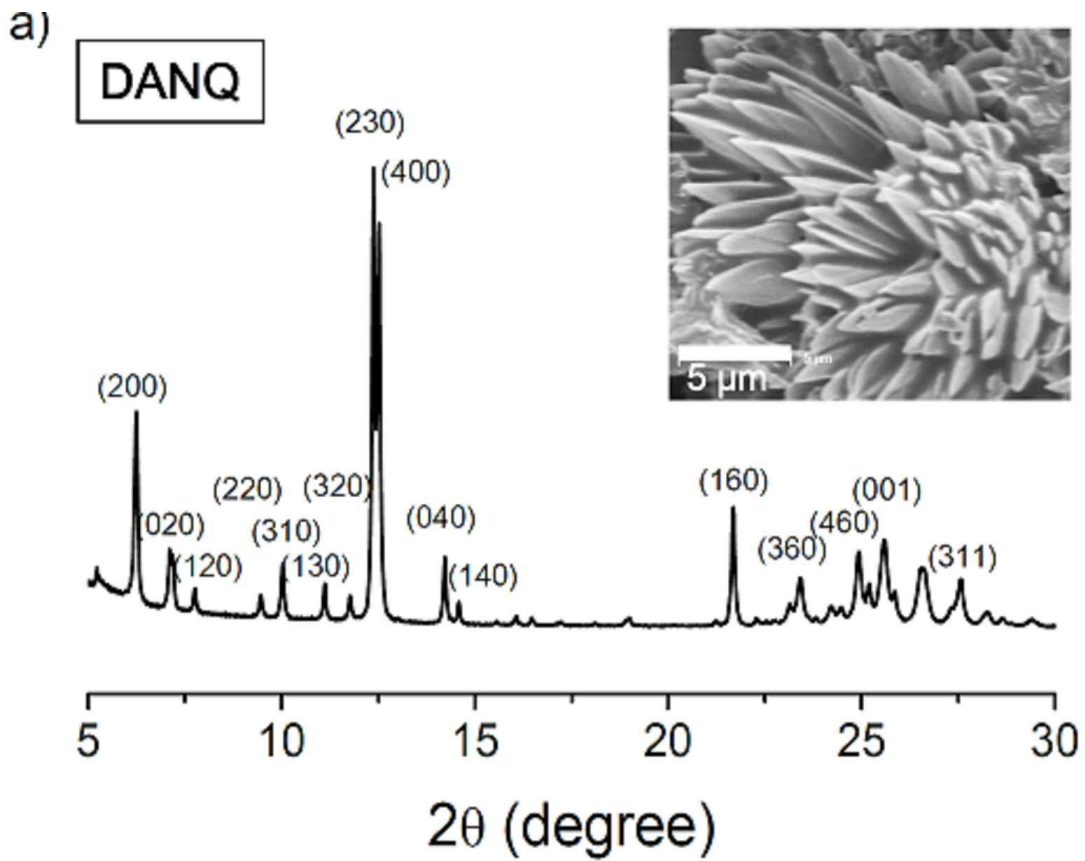
[0063] 높은 방전 용량과 충/방전 속도 특성뿐만 아니라, 새로운 Li-DANQ 전지의 경우 긴 수명에 대한 성능 역시 보여주었다. 현재, Li-DANQ 전지의 경우 500 사이클 동안 248mAh/g (용량 보존율 99 %)와 99 %에 달하는 높은 쿨롱 효율을 유지하며 그 성능을 유지함을 확인하였다. (도 6d) 우리가 아는 한, 이러한 우리의 결과는 지금까지 보고된 다른 유기 양극 연구들에 비해 긴 수명 동안 가장 높은 용량 보존율을 발표한 값이다. 이는 NQ-유도체의 이론적 분자설계가 매우 중요한 장점을 가지며, 이를 통해 빠른 전하/이온 수송능력과 공유결합을 통한 액체 전해질로의 용해를 막아 뛰어난 Li-유기 전지의 성능을 보일 수 있다는 것을 시사한다.

도면

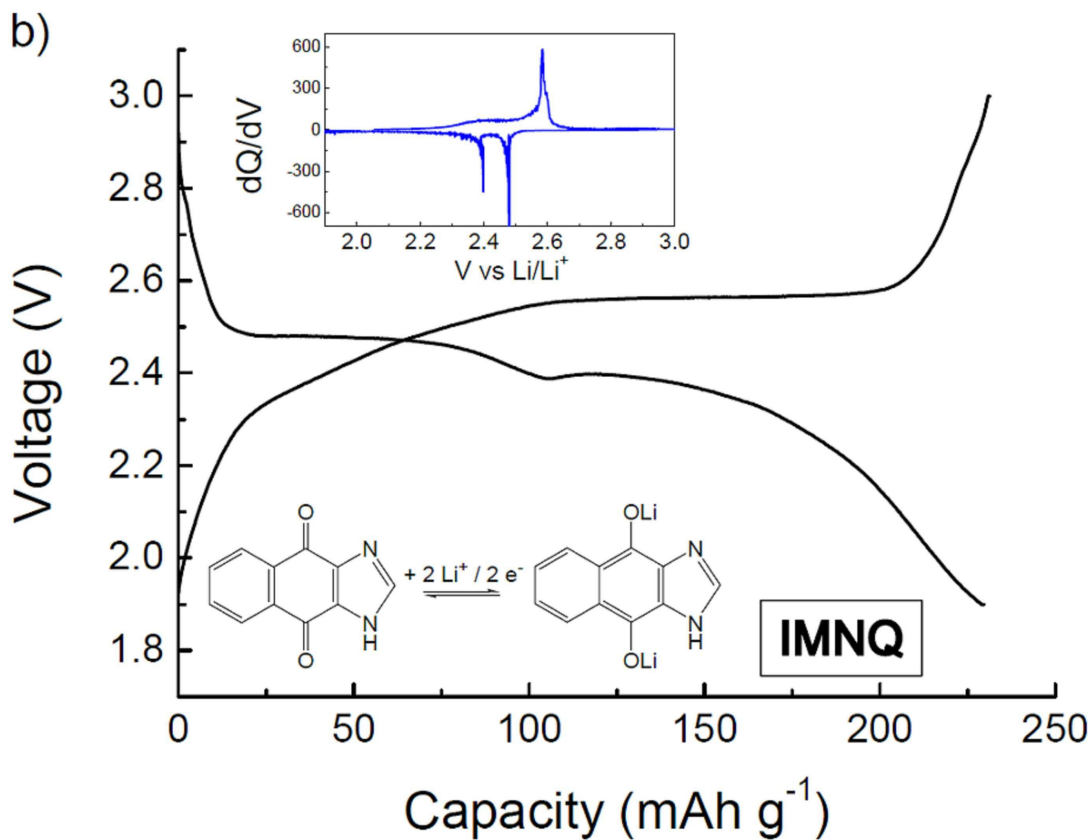
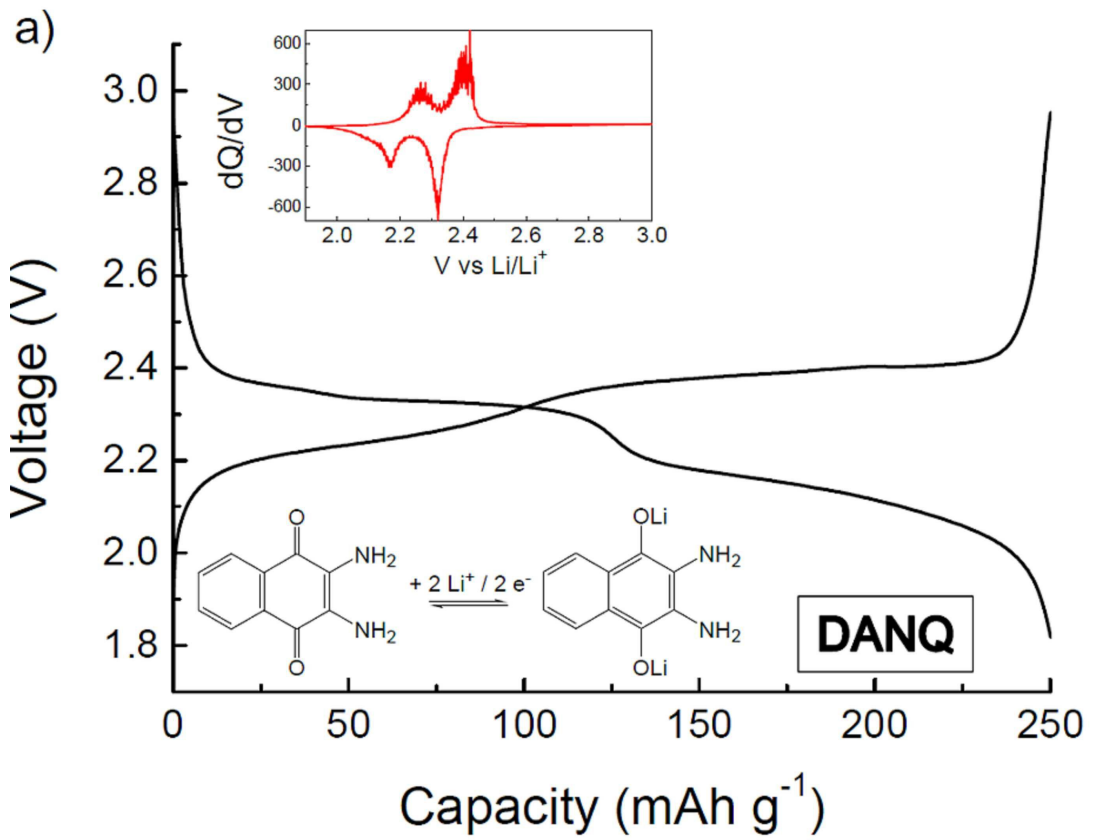
도면1



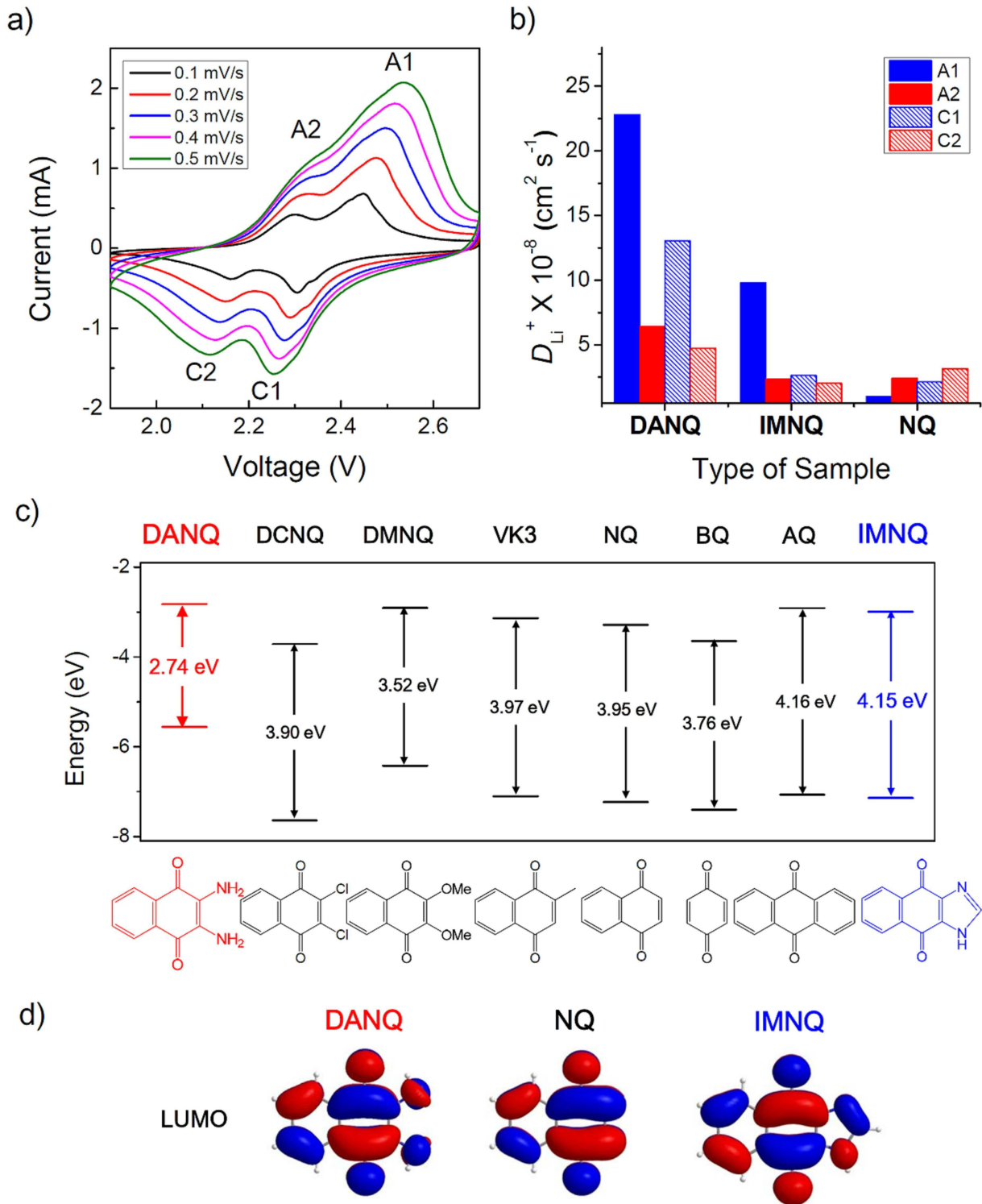
도면2



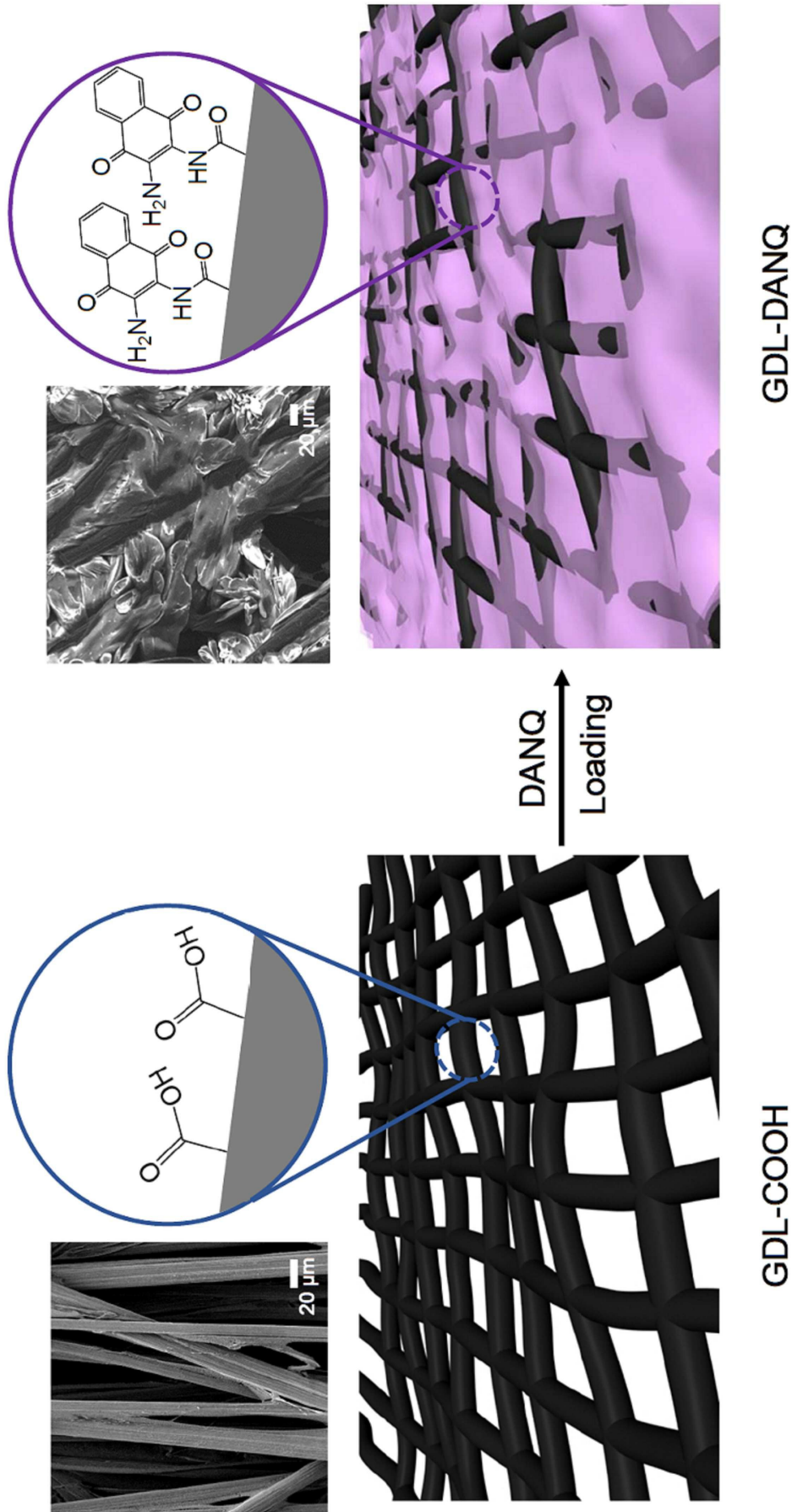
도면3



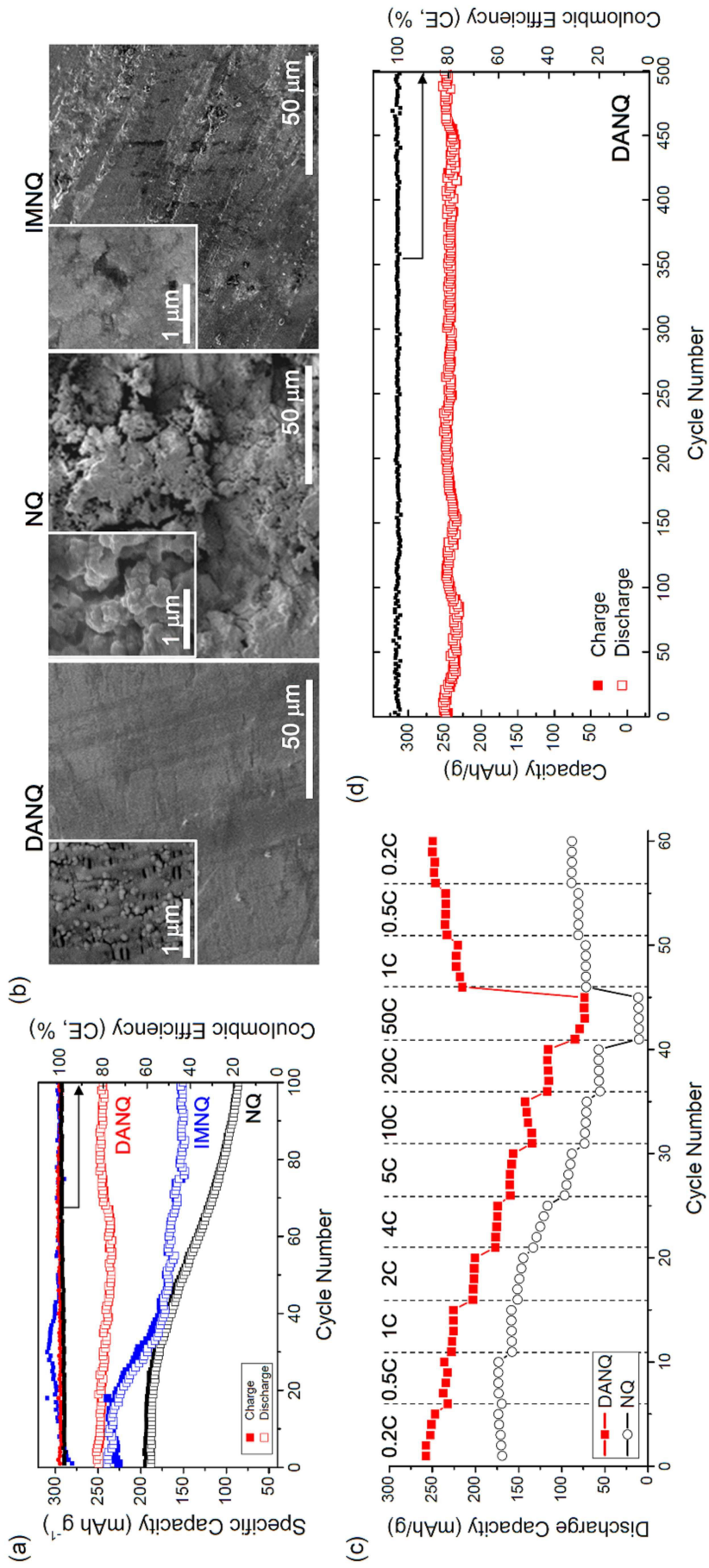
도면4



도면5



도면6



도면7

