(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0136617
(43) 공개일자 2024년09월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0029776
(22) 출원일자 2023년03월07일
심사청구일자 2023년03월07일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
조권구
경상남도 진주시 평거로 39번길 17, 들말한보아파트 105동 207호
부미레디
경상남도 진주시 가좌길 67-6, 106호(가좌동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인위솔

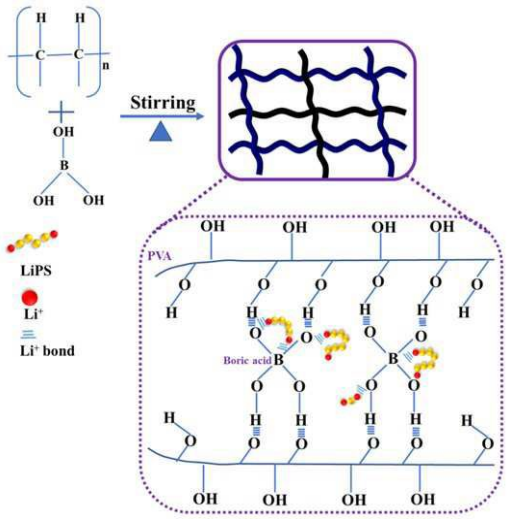
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **하이드록시기 기반 황전지용 고분자 바인더 및 이를 포함하는 황전지**

(57) 요 약

본 발명은 방전 과정에서 황이 환원되면서 생성되는 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제함으로써, 결과적으로 황전지의 수명 특성이 떨어지는 문제를 해결하는 것이 가능한 하이드록시기 기반 황전지용 고분자 바인더, 이를 포함하는 황전지용 양극 및 황전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시 예에 따른 황전지용 고분자 바인더는 수용성 고분자와 식 M(OH)n으로 표현되는 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 제조되는 것을 특징으로 하며, 상기 식에서, M은 금속 또는 준금속이며, n은 1~5의 정수이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)

(72) 발명자
안주현
경상남도 진주시 충의로 67 (충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지) 502동 1401호
안주현
경상남도 진주시 충의로 67 (충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지) 502동 1401호
안효준
경상남도 진주시 진주대로 829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환나우빌)
남태현
경상남도 진주시 진주대로 1317(이현동, 이현하이클래스웰가아파트) 107-1002
조규봉
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 1702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345349972
과제번호 2020R1A6A1A03038697
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 그린에너지융합연구소
기 여 율 25/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179788
과제번호 20016346
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 초저가 알카리금속황 기반 차세대전지 개발
기 여 율 25/100
과제수행기관명 (주)엔켐
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711155445
과제번호 2022R1A2C1005114
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 고 황 함량의 리튬/황 및 상온용 소듐/황 전지용 독창적 카르복실산 기반 가교결합 수용성 고분자 바인더 설계
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경상국립대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되는 바인더에 있어서,

수용성 고분자와 식 M(OH)n으로 표현되는 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는, 가교결합 수용성 고분자 바인더(상기 식에서 M은 금속 또는 준금속이며, n은 1~5의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 카르복시메틸세룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC), 스티렌 부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 가교결합 수용성 고분자 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식 M(OH)n에서 M은 나트륨(Na), 칼륨(K), 구리(Cu), 코발트(Co), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 보론(B), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 규소(Si), 리튬(Li), 라듐(Ra), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo), 바나듐(V), 망간(Mn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 가교결합 수용성 고분자 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)이고,

상기 하이드록시기 기반 가교제는 붕산(Boric acid)인 것을 특징으로 하는, 가교결합 수용성 고분자 바인더.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 하이드록시기 기반 가교제의 함량은 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제의 합에 대하여 0.1 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는, 가교결합 수용성 고분자 바인더.

청구항 6

황을 양극 활물질로 포함하는 황전지의 양극에 있어서,

양극 활물질; 및

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 가교결합 수용성 고분자 바인더를 포함하는 양극 활물질층을 포함하는, 황전지용 양극.

청구항 7

황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 있어서,

제6항의 양극을 포함하는, 리튬-황전지.

청구항 8

황을 양극 활물질로 포함하는 전지에 있어서,

제6항의 양극을 포함하는, 소듐-황전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-황전지 또는 소듐-황전지 등 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되는 바인더에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 방전 과정에서 황이 환원되면서 생성되는 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제함으로써, 결과적으로 황전지의 수명 특성이 떨어지는 문제를 해결하는 것이 가능한 하이드록시기 기반 황전지용 고분자 바인더, 이를 포함하는 황전지용 양극 및 황전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 많은 전자장치의 전력원으로 사용되고 있다. 수 많은 스탠드-얼론(stand-alone) 전자장치가 개발되면서 이차전지의 활용범위 및 중요성이 더욱 커지고 있다. 최근에는 전기자동차 및 전력저장 분야의 개발이 더욱 활발히 진행됨에 따라 고용량의 이차전지에 대한 관심도가 높아지고 있다.

[0003] 그러나 기존의 리튬이온전지는 전기자동차 및 스마트 그리드 전력저장 용도로 이용하기에 많은 문제점이 존재한다. 첫째, 리튬이온전지는 가격이 비싸다. 이 때문에 전기자동차 구매 비용 중 이차전지의 비용이 약 70% 이상을 차지하기도 한다. 둘째, 리튬이온전지가 전기자동차에 이용되어도 260Wh/kg 이상의 높은 에너지 저장 밀도가 달성되기 어렵다. 연구개발이 진행되더라도 기존 전극물질을 포함하는 리튬이온전지가 300Wh/kg의 에너지 저장 밀도를 갖도록 구현하는 것에는 기술적인 한계가 있는 실정이다.

[0004] 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 낮은 가격과 높은 에너지 저장 밀도를 달성할 수 있는 새로운 전지시스템이 필요하며, 가장 적합한 후보군 중 하나가 리튬-황전지(lithium-sulfur batteries) 또는 소듐-황전지(sodium-sulfur batteries)와 같이 황을 양극 활물질의 주 재료로 사용하는 황전지이다.

[0005] 황전지의 경우 무게 대비 리튬이온전지의 약 7배에 해당하는 2600Wh/kg의 높은 에너지 저장 밀도를 구현할 수 있으며, 황 자체의 경우 낮은 원자당 무게를 가지면서도 자원이 풍부하여 값이 저렴하고, 독성이 없어 친환경적인 장점이 있다. 이 때문에 차세대 이차전지로 재조명되어 각광받고 있다.

[0006] 하지만 이와 같은 황전지 역시 단점이 존재하는데, 대표적으로는 충전과 방전의 과정에서 발생하는 높은 부피팽창(약 80%)과 방전 과정에서 황이 환원되면서 생성되는 폴리설파이드(Polysulfides)가 전해질 내로 용출되는 것이다. 특히 후자의 경우 상당한 활물질의 중량 손실을 일으킬 뿐 아니라 극심한 자가 방전의 문제를 일으켜 결과적으로 황전지의 수명 특성을 떨어뜨리는 문제를 초래한다. 그러므로 황전지의 상용화를 위해서는 특히 폴리설파이드의 용출 문제가 가장 우선적으로 해결해야 할 숙제이다.

[0007] 이와 같은 문제를 해결하는 방법 중 하나로 양극 내에서 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 역할과 함께 부피팽창 억제 및 폴리설파이드의 용출을 억제할 수 있는 신 개념의 바인더가 요구되며, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF)와 같은 기존의 바인더는 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 역할만 할 뿐 앞서 설명한 역할들을 모두 수행하는 데에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2020-0132773호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 리튬-황전지 또는 소듐-황전지 등 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되어 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 역할과 함께 부피팽창 억제 및 방전 과정에서 황이 환원되면서 생성되는 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제함으로써, 활물질의 중량 손실을 해결

하고, 황전지의 수명 특성이 떨어지는 문제를 해결하는 것이 가능한 하이드록시기 기반 황전지용 고분자 바인더, 이를 포함하는 황전지용 양극 및 황전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되는 바인더에 있어서, 수용성 고분자와 하이드록시기를 가진 식 M(OH)n으로 표현되는 화합물 즉, 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 가교결합 수용성 고분자 바인더를 포함한다(여기서, M은 금속 또는 준금속이며, n은 1~5의 정수이다).

[0011] 본 발명의 일 실시 예에 따른 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 카르복시메틸세룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC), 스티렌 부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하이드록시기 기반 가교제에서, M은 나트륨(Na), 칼륨(K), 구리(Cu), 코발트(Co), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 보론(B), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 규소(Si), 리튬(Li), 라듐(Ra), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo), 바나듐(V), 망간(Mn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 일 실시 예에 따른 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)이고, 하이드록시기 기반 가교제는 붕산(boric acid)인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하이드록시기 기반 가교제의 함량은 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제의 합에 대하여 0.1 내지 1중량%인 것을 특징으로 한다.

[0015] 한편, 본 발명은 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지의 양극에 있어서,

[0016] 양극 활물질 및 앞서 설명한 본 발명의 일 실시 예에 따른 가교결합 수용성 고분자 바인더를 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 황전지용 양극을 포함한다. 나아가 상기 황전지용 양극을 포함하는 리튬-황전지 또는 소듐-황전지를 더 포함한다.

발명의 효과

[0017] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명이 일 실시 예에 따른 고분자 바인더는 전극 내에서 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 역할과 함께 부피팽창 억제 및 폴리설파이드의 용출을 억제할 수 있는 신 개념의 바인더로, 활물질의 중량 손실을 해결하고, 황전지의 수명 특성을 떨어뜨리는 문제를 해결하는 효과를 갖는다.

[0018] 특히 본 발명의 일 실시 예에 따른 고분자 바인더는 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 제조되는 가교결합 수용성 고분자 바인더로, 폴리설파이드에 있는 작용기와의 인력을 가져 폴리설파이드와 화학적으로 결합함으로써, 이를 통해 결과적으로 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 명세서 전반의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있으나 명시적으로 언급되지 않은 다른 효과들 역시 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 리튬-황전지에 있어서, 바인더로 본 발명의 일 실시 예에 따른 가교결합 수용성 고분자 바인더(PVA-BA)를 사용하였을 때를 보여주는 모식도이다.

도 2는 실험 예 1에 따른 FT-IR 결과 그래프이다.

도 3은 실험 예 2에 따른 기계적 강도 결과 그래프이다.

도 4는 실험 예 3에 따른 팽윤도 및 용해도 실험 결과 그래프이다.

도 5 및 도 6은 실험 예 4에 따른 폴리설파이드 흡착 실험 결과 그래프이다.

도 7은 실험 예 5에 따른 전지의 사이클 특성을 실험한 결과 그래프이다(충방전 속도를 0.2C-rate).

도 8은 실험 예 6에 따른 전극표면 형상을 관찰한 FE-SEM 결과 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 게시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 게시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0022] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0023] 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0025] 본 명세서 전체에서 언급되는 '황전지'는 리튬-황전지(lithium-sulfur batteries) 또는 소듐-황전지(sodium-sulfur batteries)와 같이 황을 양극 활물질의 주 재료로 사용하는 전지를 의미하며, 보다 구체적으로 황 원소, 황-황 결합(sulfur-sulfur combination)을 가지는 황 계열의 화합물, 황-탄소 복합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 양극 활물질의 주 재료로 사용하는 전지라면 모두 이에 포함될 수 있다.

[0026] 본 명세서에서 언급되는 '폴리설파이드'는 황전지의 방전 과정에서 황이 환원되면서 중간 생성물로 생성되는 폴리설파이드(Polysulfides)를 의미하며, 일 실시 예로, 리튬-황전지의 경우 Li2S8, Li2S6, Li2S4 또는 Li2S2의 화학식으로 표현되는 리튬 폴리설파이드('LiPS'라고도 함)일 수 있다.

[0027] 본 발명은 리튬-황전지 또는 소듐-황전지 등 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되어 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 역할과 함께 부피팽창 억제 및 방전 과정에서 황이 환원되면서 생성되는 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제함으로써, 활물질의 중량 손실을 해결하고, 황전지의 수명 특성이 떨어지는 문제를 해결하는 것이 가능한 황전지용 고분자 바인더, 이를 포함하는 황전지용 양극 및 황전지에 관한 것이다. 이하 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0028] 본 발명의 일 실시 예에 따른 고분자 바인더는 수용성 고분자와 식 M(OH)n으로 표현되는 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 제조되는 가교결합 수용성 고분자 바인더인 것을 특징으로 한다. 상기 식에서, M은 금속 또는 준금속이며, n은 1~5의 정수이다.

[0029] 상기 수용성 고분자는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP), 카르복시메틸세룰로오스(Carboxymethyl cellulose, CMC), 스티렌 부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0030] 상기 하이드록시기 기반 가교제의 식 M(OH)n에서, M은 구체적으로 나트륨(Na), 칼륨(K), 구리(Cu), 코발트(Co), 칼슘(Ca), 니켈(Ni), 보론(B), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 규소(Si), 리튬(Li), 라듐(Ra), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo), 바나듐(V), 망간(Mn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 하이드록시기 기반 가교제는 수산화나트륨(Sodium hydroxide, NaOH), 수산화칼륨(Potassium hydroxide, KOH), 수산화구리(Copper hydroxide, $Cu(OH)_2$), 수산화코발트(Cobalt hydroxide, $Co(OH)_{2혹은3}$), 수산화칼슘(Calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$), 수산화니켈(Nickel hydroxide, $Ni(OH)_2$), 붕산(Boric acid, $B(OH)_3$), 수산화지르코늄(Zirconium hydroxide, $Zr(OH)_4$), 수산화알루미늄(Aluminium hydroxide, $Al(OH)_3$), 규산(Silicic acid), 수산화리튬(Lithium hydroxide, LiOH), 수산화라듐(Radium hydroxide, $Ra(OH)_2$), 수산화탄탈륨(Tantalum hydroxide, $Ta(OH)_5$), 수산화텅스텐(Tungsten hydroxide, $W(OH)_4$), 수산화몰리브덴(Molybdenum hydroxide, $Mo(OH)_4$,), 수산화바나듐(Vanadium hydroxide, $V(OH)_5$), 및 수산화망간(Manganese hydroxide,

$Mn(OH)_2$) 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[0031] 이와 같은 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제를 화학적 반응을 통해 가교결합시켜 제조되는 본 발명의 가교결합 수용성 고분자 바인더는 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 물리적인 방법으로 억제할 뿐 아니라 폴리설파이드에 있는 작용기와의 인력을 가져 폴리설파이드와 화학적으로 결합함으로써 화학적인 방법으로도 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0032] 실제 도 1은 리튬-황전지에 있어서, 양극의 바인더로 본 발명의 일 실시 예에 따른 가교결합 수용성 고분자 바인더(PVA-BA)를 사용하였을 때를 보여주는 모식도로, 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 고분자 바인더(PVA-BA)는 리튬 폴리설파이드(LiPS)에 있는 작용기와의 인력을 가져 리튬 폴리설파이드(LiPS)와 화학적으로 결합하고 있으며, 이를 통해 리튬 폴리설파이드(LiPS)가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제하여 결과적으로 활물질인 황의 중량 손실을 해결할 수 있다.

[0033] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따라 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제의 화학적 반응을 통해 가교결합 수용성 고분자 바인더를 제조할 때, 하이드록시기 기반 가교제의 함량을 최적화하는 것이 매우 중요하다.

[0034] 이는 하이드록시기 기반 가교제가 소량 첨가되는 경우 폴리설파이드와의 인력이 약하여 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하기 어려울 수 있고, 반면에 과도하게 첨가되는 경우 결함(defect)도 함께 도입되게 되어 반복적인 충전과 방전 과정에서 결합(ester)이 끊어지기 쉬워 전극이 갈라지는 현상이 발생할 수 있기 때문이다.

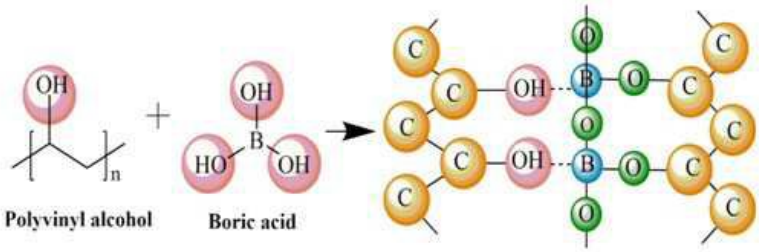
[0035] 따라서 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서도 전극의 기계적 강도가 저하되지 않도록 하여 반복적인 충전과 방전에도 전극이 갈라지지 않고 유지될 수 있도록 하이드록시기 기반 가교제의 함량을 최적화하여야 하며, 본 발명의 일 실시 예에 따른 하이드록시기 기반 가교제의 함량은 수용성 고분자와 하이드록시기 기반 가교제의 중량 합에 대하여 0.1 내지 1.5 중량%일 수 있으며, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.0중량%, 가장 바람직하게는 0.4 내지 0.7중량%일 수 있다. 가교제의 함량은 상기 범위 내에서 제어될 수 있으며 가교제 분자 내 하이드록시기(OH-) 개수가 많아질수록 상대적으로 적은 함량으로도 유사한 효과가 발현될 수 있으며 반대로 개수가 적어질수록 상대적으로 많은 함량이 필요하게 된다.

[0037] 이하, 본 발명의 바람직한 제조 예 및 실시 예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0038] 따라서, 본 명세서에 기재된 제조 예 및 실시 예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 제조 예 및 실시 예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0040] 이하, 그림, 도면 및 그래프 등에서 B 또는 BA는 붕산을 의미한다.

[0041] 제조 예 1 : 고분자 바인더 용액의 제조



PVA-B

[0042]

[0043] 상기 그림과 같이, 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol, PVA)과 붕산(Boric acid, $B(OH)_3$)을 가교결합시켜 실시 예 1 내지 실시 예 3의 가교결합 수용성 고분자 바인더를 포함하는 고분자 바인더 용액을 제조하였다. 구체적인 제조방법은 다음과 같다.

[0044] 먼저 PVA 6g을 증류수 90mL에 첨가한 후, 90℃ 온도에서 교반시켜 충분히 용해시켜 PVA 용액을 만들었다. 또한 가교제(붕산)도 아래와 같이 함량을 달리하여 상온에서 증류수 90mL에 녹여 붕산 용액(BA 용액)을 제조하였다. 이후 PVA 용액에 BA 용액을 조금씩 떨어뜨리면서 45℃ 온도, pH는 7에서, 10시간 이상 교반시켜 PVA-BA 용액을 제조하였다.

[0045] 아래 표 1과 같이 붕산의 함량을 달리한 것 외 동일한 조건으로 실시 예 1 내지 실시 예 3은 제조하였다. 표 1에서 붕산의 함량은 폴리비닐알코올과 붕산의 중량 합에 대하여 붕산이 차지하는 중량을 %로 나타낸 것이다. 한편, 붕산을 첨가하지 않고, PVA만 사용하여 제조한 것을 비교 예로 하였다.

표 1

[0046]

구분	붕산의 함량(중량%)
비교 예	0
실시 예 1	0.22
실시 예 2	0.44
실시 예 3	0.64

[0047] 제조 예 2 : 고분자 바인더 필름 제조

[0048] 앞서 제조 예 1에서 제조한 비교 예 및 실시 예 1 내지 실시 예3을 유리 기판 위에 0.4~0.5㎜로 코팅한 후 60℃ 온도에서 6시간 동안 건조시켰다. 이후 증류수를 사용하여 혹시 남아있을 미 반응물 및 불순물 등을 제거한 후, 110℃ 온도에서 2시간 동안 가열하여 고분자 바인더 필름을 제조하였다.

[0049] 제조 예 3 : 전극의 제조

[0050] 앞서 제조 예 1에서 제조한 비교 예 및 실시 예 1 내지 실시 예 3을 각각 바인더로 사용하여 전극을 제조하였다. 구체적인 전극의 제조방법은 다음과 같다.

[0051] 먼저 아세틸렌 카본 블랙과 황을 중량비 1:3으로 혼합하여 활물질을 제조하였다. 이후 활물질 : 바인더 : 도전재를 중량비 80:10:10으로 혼합하여 혼합물(전극물질)을 제조하였다. 이후 제조한 혼합물(전극물질)을 알루미늄(Al)호일에 코팅한 후 건조시켜 전극을 제조하였다.

[0052] 제조 예 4 : 전지의 제조

[0053] 앞서 제조 예 3에서 제조한 전극과 분리막(Celgard 2400), 전해질, 리튬호일(두께 150㎛)를 사용하여 코인셀을 제조하였다. 여기서 전해질은 1M LiTFSI와 2wt% lithium nitrate($LiNO_3$)가 용해된 TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether), 1,3-DOL, 1,2-DME(1:1, v/v)를 사용하였다.

[0055] 이하, 앞서 제조한 것들을 사용하여 실험을 진행하였다.

[0056] 실험 예 1 : 가교결합 확인을 위한 FT-IR 분석

[0057] 앞서 제조 예 2에서 제조한 고분자 필름을 샘플로 사용하여 PVA와 붕산의 가교결합이 잘 이루어졌는지를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. 도 2는 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 결과 그래프이다. 참고로, 도 2에서 검정색 선은 붕산의 FT-IR 스펙트럼이다.

[0058] 도 2에 나타난 바와 같이, 660cm^{-1}에 있는 피크(O-B-O)와 1270cm^{-1}에 있는 피크(B-O-C)가 붕산이 첨가될수록 강도가 강해지면서 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 또한 대략 3000~3570 cm^{-1}에 있는 넓은 피크가 붕산이 첨가될수록 사라지는 것을 볼 수 있었다. 이는 실시 예 1 내지 실시 예 3에 따른 고분자 바인더 내 가교결합이 잘 형성되었다는 것을 의미한다.

[0059] 실험 예 2 : 기계적 강도 평가

[0060] 앞서 제조 예 2에서 제조한 고분자 필름을 샘플로 사용하여 기계적 강도(Breaking strength)를 측정하였다. 도 3은 기계적 강도 결과를 나타낸 그래프이다.

[0061] 도 3에 나타난 바와 같이, 비교 예에 비해 실시 예 1 내지 실시 예 3의 기계적 강도가 높은 것을 볼 수 있었다.

이는 본 발명에 따른 고분자 바인더가 충방전 시 리튬과 황이 반응함에 있어 발생하는 부피변화(~80%)에 의해 전극이 갈라지는 현상을 억제하여 전기화학적 특성을 유지시킬 수 있음을 의미한다. 한편, 붕산의 함량이 0.44 중량%인 실시 예 2가 가장 높은 기계적 강도를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0062] 실험 예 3 : 팽윤도 및 용해도 평가

[0063] 앞서 제조 예 2에서 제조한 고분자 필름을 2.5x2.5cm로 잘라 시편으로 사용하여 팽윤도(Swelling)와 용해도(Solubility)를 측정하였다. 구체적으로 팽윤도와 용해도는 하기 식에 따라 측정되었다.

[0064] 식(1) - 팽윤도(Degree of Swelling)={(Sb-Sa)/Sa}x100

[0065] 식(2) - 용해도(Solubility)={(Sa-Sc)/Sa}x100

[0066] 상기 식(1) 및 식(2)에서, Sa는 시편의 초기 무게, Sb는 시편을 전해질에 담근 후 상온에서 24시간 유지한 후 꺼내어 측정한 무게, Sc는 시편을 전해질에 담근 후 상온에서 24시간 유지한 후 꺼내어 완전히 건조시킨 후 측정한 무게이다.

[0067] 이를 바탕으로 팽윤도와 용해도 값의 의미를 살펴보면, 팽윤도 값이 작다는 것은 고분자 바인더가 전해질에 오래 노출되어 있어도 전해질이 고분자 바인더 사이로 침투하지 못하였다는 것을 의미하며, 용해도 값이 작다는 것은 고분자 바인더가 전해질에 노출된 상태에서도 많이 용해되지 않았다는 것을 의미한다. 결과적으로 두 값이 모두 작다는 것은 고분자 바인더 내 가교결합이 잘 형성되었다는 것을 의미하며, 나아가서는 충방전 시 리튬과 황이 반응함에 있어 발생하는 부피변화(~80%)를 잘 수용할 수 있음을 의미할 수 있다.

[0068] 도 4는 측정한 팽윤도 및 용해도를 나타낸 결과 그래프로, 도 4에 나타난 바와 같이, 비교예에 비해 실시 예 1 내지 실시 예 3의 팽윤도 및 용해도 값이 모두 작은 것을 볼 수 있었으며, 그 중에서도 특히 붕산의 함량이 0.44중량%인 실시 예 2가 가장 낮은 팽윤도와 용해도 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0069] 실험 예 4 : 폴리설파이드 용출 억제 평가

[0070] 앞서 제조 예 1에서 제조한 실시 예 2에 리튬 폴리설파이드(Li_2S_6)를 혼합하여 실시 예 2에 따른 고분자 바인더가 리튬 폴리설파이드를 얼마나 잘 흡착할 수 있는지 그 흡착 정도를 평가하였다. 도 5는 실험 예 4에 따른 XPS 결과 그래프로, 도 5에서 검정색 선은 실시 예 2만의 XPS 결과이고, 빨간색 선은 실시 예 2와 리튬 폴리설파이드를 혼합하여 흡착시킨 후의 XPS 결과이다.

[0071] 도 5에 나타난 바와 같이, 빨간색 선의 결과에서 검정색 선에 없었던 S2s, S2p, Li1s의 피크가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 이는 리튬 폴리설파이드가 흡착되었다는 것을 의미한다. 또한 도 6은 도 5의 Li1s 부분을 확대하여 나타낸 그래프로, 도 6에 나타난 바와 같이, Li-O, Li-S, Li-B의 피크가 형성되어 있는 것을 볼 수 있었으며, 이를 통해서도 리튬 폴리설파이드가 확실히 흡착되었다는 것을 알 수 있다.

[0072] 실험 예 5 : 전지의 사이클 특성 평가

[0073] 앞서 제조 예 4에서 제조한 전지의 전기화학적 특성 즉, 빠른 충방전 속도에서의 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 도 7은 충방전 속도를 0.2C-rate로 평가한 결과 그래프이다. 100mA급 충방전기를 사용하였고, 평가온도는 25℃로 하였다.

[0074] 도 7에 나타난 바와 같이, PVA만 단독 사용한 비교 예를 바인더로 사용한 전지와 비교하여 PVA와 붕산을 가교결합시킨 실시 예 1 내지 실시 예 3을 바인더로 사용한 전지가 300 사이클까지 더 안정적이고 높은 사이클 특성을 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 그 중에서도 특히 붕산의 함량이 0.44중량%인 실시 예 2가 가장 우수한 사이클 특성을 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

[0075] 실험 예 6 : 사이클 후 전극표면 형상 관찰

[0076] 앞서 제조 예 3에서 제조한 전극의 표면 형상을 충방전 하기 전과 후를 비교 관찰하여 고분자 바인더가 전극이 갈라지지 않게 얼마나 잘 잡고 있는지를 실험하였다. 충방전은 0.2C-rate에서 300 사이클 진행하였다. 도 8은 충방전 하기 전(Before Cycling)과 후(After Cycling) 전극의 표면 형상을 관찰한 FE-SEM 사진으로, (a)는 비교 예, (b)는 실시 예 1, (c)는 실시 예 2, (d)는 실시 예 3을 고분자 바인더로 사용한 경우이다.

[0077] 도 8에 나타난 바와 같이, PVA만 단독 사용한 비교 예를 바인더로 사용한 전극의 경우 충방전 후 갈라짐 현상이 매우 심한 것을 볼 수 있었다. 이와 비교하여 PVA와 붕산을 가교결합시킨 실시 예 1 내지 실시 예 3을 바인더로 사용한 전극의 경우 충방전 후에도 갈라짐 현상이 확연히 적은 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 PVA와 붕산의 가

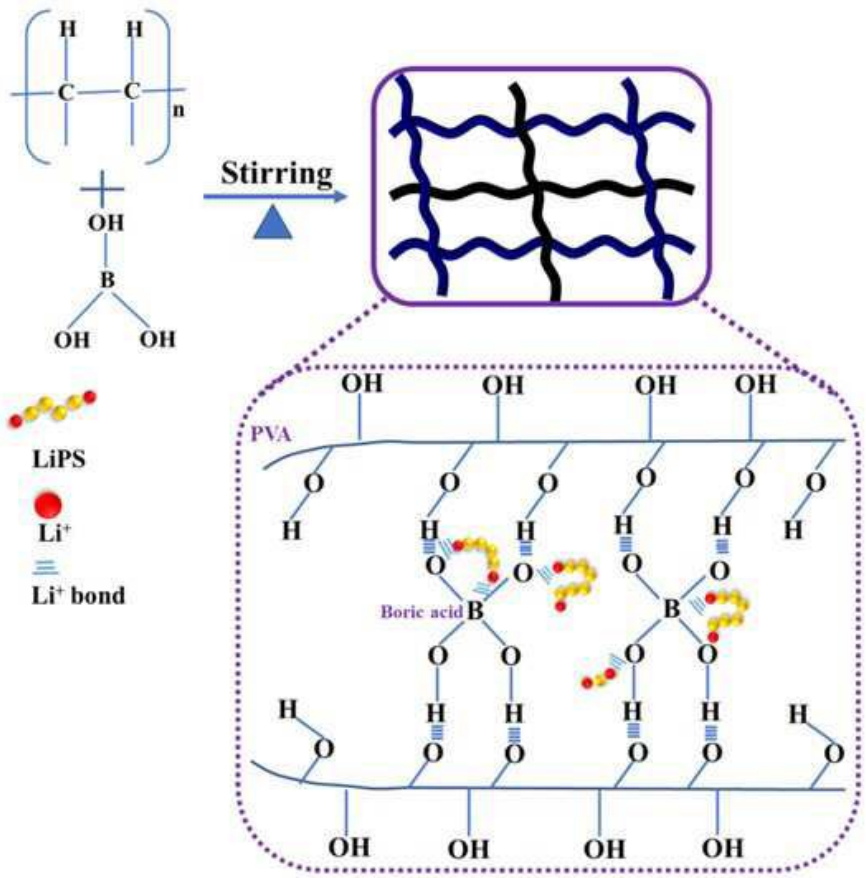
교결합이 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하는 것뿐만 아니라 충방전 시 리튬과 황이 반응함에 있어 발생하는 부피변화(~80%)에 의해 전극이 갈라지는 현상도 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히 붕산의 함량이 0.44중량%인 실시 예 2의 경우 전극의 갈라짐이 가장 적어 더욱 안정된 표면 형상을 보여주었다.

[0078] 이와 같은 본 발명의 가교결합 수용성 고분자 바인더는 리튬-황전지, 소듐-황전지 등과 같이 황을 양극 활물질로 포함하는 황전지에 적용되었을 때, 도전재와 활물질인 황을 연결해주는 기본적인 바인더의 역할과 함께 폴리설파이드가 전해질 내로 용출되는 것을 효과적으로 억제하여 활물질의 중량 손실을 해결하고, 충방전 시 리튬과 황이 반응함에 있어 발생하는 부피변화를 잘 수용하여 전극이 갈라지는 현상 역시 효과적으로 억제할 수 있어 결과적으로 황전지가 안정적이고 높은 사이클 특성을 나타낼 수 있도록 한다.

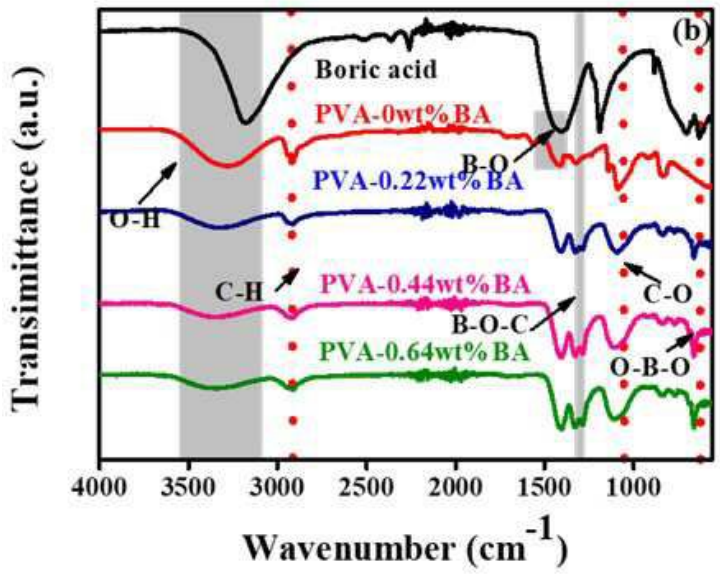
[0080] 이상 본 발명의 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

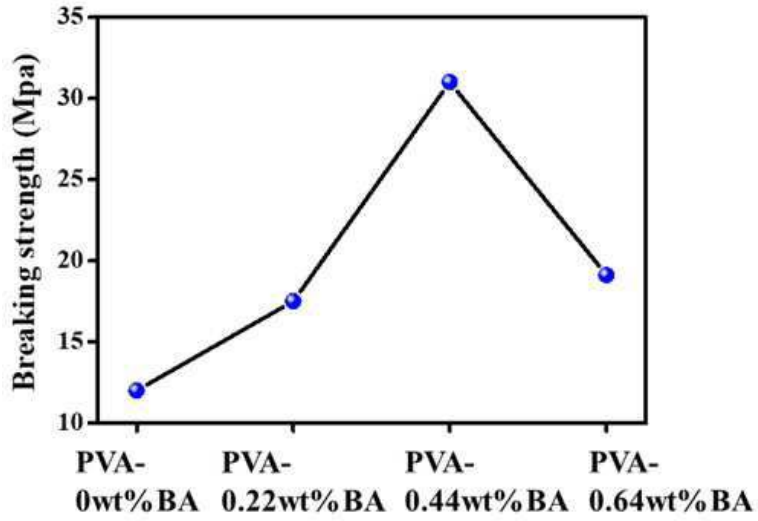
도면1



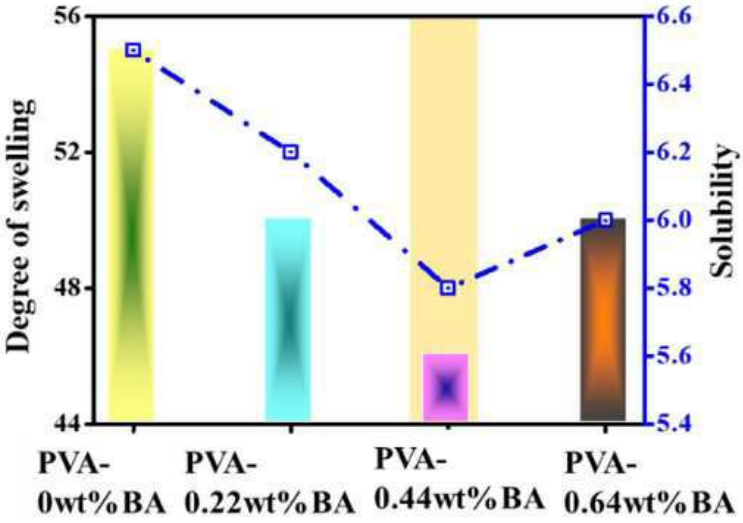
도면2


(b)
Boric acid
PVA-0wt%BA
PVA-0.22wt%BA
PVA-0.44wt%BA
PVA-0.64wt%BA
O-H
C-H
B-O
B-O-C
C-O
O-B-O
Transimittance (a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

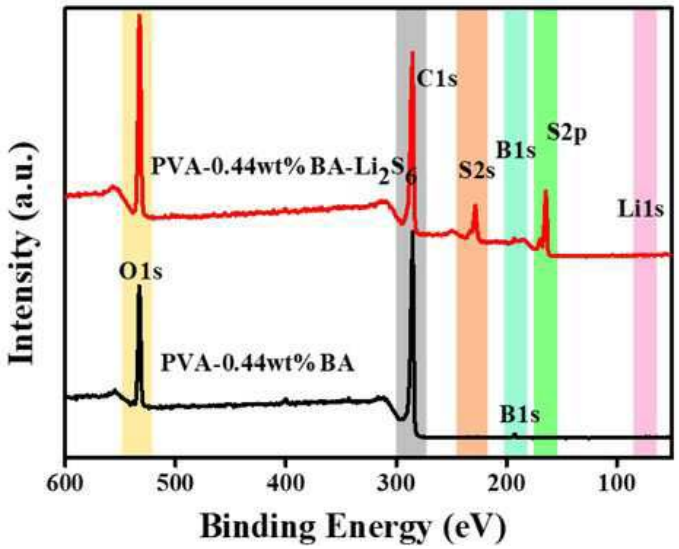
도면3


Breaking strength (Mpa)
35
30
25
20
15
10
PVA-0wt%BA
PVA-0.22wt%BA
PVA-0.44wt%BA
PVA-0.64wt%BA

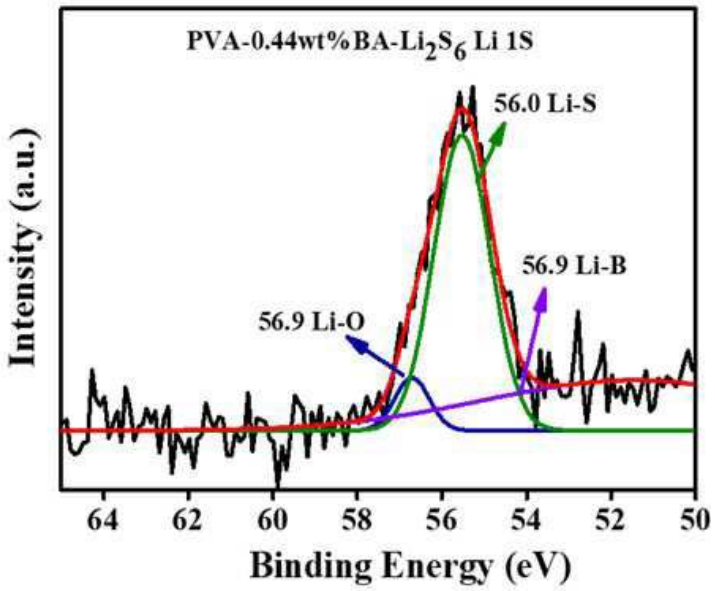
도면4


Degree of swelling
Solubility
56
52
48
44
6.6
6.4
6.2
6.0
5.8
5.6
5.4
PVA-
0wt% BA
PVA-
0.22wt% BA
PVA-
0.44wt% BA
PVA-
0.64wt% BA

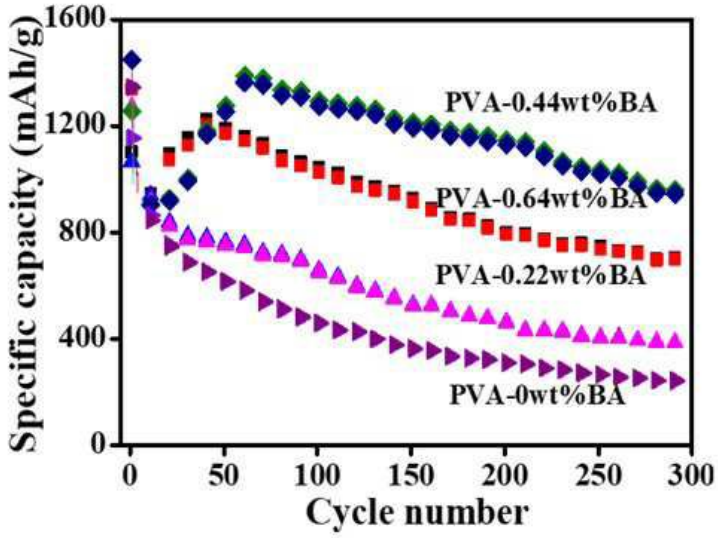
도면5


Intensity (a.u.)
C1s
S2s
B1s
S2p
Li1s
PVA-0.44wt% BA-Li2S6
O1s
PVA-0.44wt% BA
B1s
600
500
400
300
200
100
Binding Energy (eV)

도면6


PVA-0.44wt%BA-Li2S6 Li 1S
56.0 Li-S
56.9 Li-B
56.9 Li-O
Intensity (a.u.)
64
62
60
58
56
54
52
50
Binding Energy (eV)

도면7


Specific capacity (mAh/g)
1600
1200
800
400
0
PVA-0.44wt%BA
PVA-0.64wt%BA
PVA-0.22wt%BA
PVA-0wt%BA
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number

도면8

