



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0079732
(43) 공개일자 2025년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/411 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2023.08)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0167213

(22) 출원일자 2023년11월27일

심사청구일자 2023년11월27일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 자연과학대학 5호관 408호

전예진

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 자연과학대학 5호관 408호

김연정

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28, 101동 803호

(74) 대리인

차준용

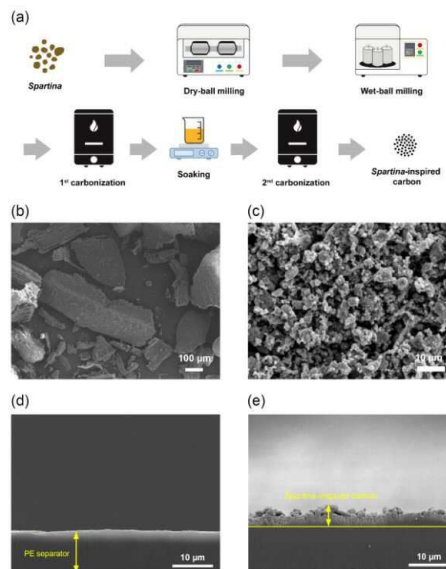
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 스파르티나 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 황 전지 내 가용성 중간체인 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종의 이동을 억제할 수 있는 스파르티나 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 전지에 관한 발명이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/449 (2023.08)
H01M 50/46 (2021.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182213
과제번호	2022R1F1A1069039
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구과제
연구과제명	고결착/비전자전도 특성 기반 고용량 이차전지 양극 소재 계면 형성 기능성 전해액
첨가제 개발	
기 여 율	0.5/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2025.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366162
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업, 이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	0.5/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 황 전지용 분리막은 상기 분리막에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 내장된 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 리튬 황 전지 내 가용성 중간체인 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종의 이동을 억제하는 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분리막은 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지용 분리막.

청구항 5

바인더 및 용매를 포함하는 용액에 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 투입하여 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계; 및

분리막에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 블레이드(blade)로 캐스팅함으로써, 분리막 표면에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소를 코팅하는 단계;를 포함하는

리튬 황 전지용 분리막 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료는 스파르티나를 2단계 탄화 공정에 의하여 탄화시켜 얻는 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지용 분리막 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 2단계 탄화 공정은 서로 다른 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지용 분리막 제조방법.

청구항 8

양극; 음극;

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며,

상기 분리막은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양극은 탄소가 코팅된 황 복합체(S/C) 전극인 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 상기 양극과 마주보는 분리막 표면에 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 전해질 흡수율이 더 높은 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 리튬 이온의 전이수(Transference number)가 더 높은 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스파르티나 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 전지에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002] 지난 몇 년간 전기차 시장이 빠르게 성장함에 따라 전기차용 이차 전지에 대한 수요도 동시에 증가하고 있다. 상용화된 이차 전지는 주로 Li^+ 의 충전삽입에 의존하는 약 250 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도를 제공하는 층상 전극 재료로 구성된다. 이차 전지의 에너지 밀도가 전기차의 주행 거리를 결정하기 때문에 에너지 밀도를 높이기 위한 다양한 계획들이 수행되었다.

[0003] 에너지 밀도는 전극 재료의 종류에 따라 결정되는 셀의 비용량에 비례한다. 층상 리튬 코발트 산화물 및 흑연과

같은 기존 전극 재료보다 높은 비용량을 갖는 첨단 전극 재료를 개발하기 위해 많은 연구가 수행되었다. 특히, 황 양극과 리튬 음극으로 구성된 리튬-황 전지(LSB)는 최근 첨단 이차 전지 시스템으로 광범위한 주목을 받고 있다.

[0004] 황(S_8) 양극 및 리튬 음극의 개별 이론 용량은 각각 1,675 및 3,860 mA h g^{-1} 이며, 이러한 값은 각각 기존의 층상 양극(LiCoO_2 : 150 mA h g^{-1}) 및 음극(흑연: 372 mA h g^{-1})보다 약 10배 더 크다. 따라서 리튬-황 전지는 에너지 밀도를 실질적으로 증가시킬 가능성이 있음이 널리 예상되고 있다.

[0005] 그러나, 황 양극의 낮은 활용도 및 전기화학 공정 중 고유한 전기화학 반응성으로 인해 사이클링 유지율이 떨어지는 등 부적합한 전기화학 성능으로 인해 이들의 상업적 적용이 방해받았다. 특히, 황 양극이 리튬-황 전지 내에서 방전될 때, 원소 황이 Li^+ 의 존재 하에서 전기화학적으로 환원되어 셀 내에 고차 폴리설파이드(h-PS , Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$)를 형성한다. h-PS 는 리튬-황 전지의 전해질(일반적으로 에테르 기반 전해질)에 매우 잘 용해되기 때문에, 전해질 내 용해된 h-PS 의 일부가 이후 리튬(Li) 음극으로 확산될 수 있으며, h-PS 와 반응성이 높은 리튬(Li) 음극 사이에서 화학 반응이 일어날 수 있다.

[0006] 결과적으로, h-PS 는 리튬 음극과의 화학 반응을 통해 저차 폴리설파이드(l-PS , Li_2S_n , $2 \leq n \leq 4$)로 전환되고, 마지막으로 상당한 양의 Li_2S (폴리설파이드의 가장 짧은 형태)가 리튬 음극 표면에 축적된다.

[0007] 이는 h-PS 가 양극에서 가역적으로 충방전되고 방전 과정에서 사라져야 하며, 이후 황 양극의 낮은 활용도로 인해 리튬-황 전지의 가역적인 비용량이 감소해야 함을 의미한다. 또한, 절연성 물질인 Li_2S 는 Li 계면에서 Li^+ 이동을 방해하여 셀의 사이클링 유지율을 급격히 감소시킨다. 따라서, 리튬-황 전지의 사이클링 거동을 개선하기 위해 방전 과정 중 h-PS 의 전해질 내 용해 문제를 극복해야 한다.

[0008] 마찬가지로, h-PS 는 충전 중에도 용해된다. 이론적으로 방전 생성물 Li_2S (양극 내)는 l-PS 와 h-PS 를 통한 전기화학적 산화를 통해 S_8 로 전환된다. 그러나, h-PS 가 충전 과정의 중간 단계에서 형성되면, 가용성 h-PS 는 충전 중에도 전해질에 용해될 수 있다. h-PS 의 일부도 리튬 음극으로 이동하여 h-PS 와 리튬 음극 사이의 화학 반응을 통해 l-PS 와 Li_2S 를 생성할 수 있다. 특히, l-PS 는 전해질에 부분적으로 용해된다. 결과적으로, l-PS 는 양극으로 이동하고, 그곳에서 전기화학적 산화를 거쳐 다시 h-PS 로 전환된다. 그 후 생성된 h-PS 는 양극에서 음극으로 계속 용해되며, 이러한 행동이 반복되면 일반적으로 h-PS 용해 유도 서클 반응으로 인해 과충전에 의해 셀의 충전이 종료되지 않는다. 이는 리튬-황 전지에서 h-PS 의 형성이 불가피하더라도 안정적인 사이클링 거동을 위해 h-PS 의 이동 거동을 조절해야 함을 강력하게 시사한다.

[0009] 리튬-황 전지에서 h-PS 종의 이동을 억제하려는 가장 빈번한 시도는 다공성 탄소 물질에 황을 캡슐화하는 것이다. 다공성 탄소 물질이 황을 캡슐화할 때, h-PS 가 다공성 탄소 구조에 구속(confine)될 수 있으므로 양극 측의 황 활용도를 향상시킬 수 있다.

[0010] 분리막의 개질은 또한 분리막/양극 계면에 물리적 장벽을 만들어 리튬-황 전지의 수명을 연장시키는 PS 종의 서클 반응을 억제하기 때문에 리튬-황 전지에서 황의 활용도를 향상시키는 효과적인 방법이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1198493호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 리튬-황 배터리(LSB)는 기존의 리튬 이온 배터리보다 이론적 에너지 밀도가 상당히 높기 때문에 많은 관심을 받

아 왔다. 그러나, 리튬-황 배터리에서 가용성 중간체 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종의 이동을 억제하는 어려움은 셀의 안정적인 사이클링 성능을 방해한다.

[0014] 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 스파르티나 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 전지에 관한 발명이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막을 제공한다.

[0016] 상기 리튬 황 전지용 분리막은 상기 분리막에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 내장된 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 리튬 황 전지 내 가용성 중간체인 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종의 이동을 억제하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 분리막은 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 분리막인 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 바인더 및 용매를 포함하는 용액에 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 투입하여 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계 및 분리막에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 블레이드(blade)로 캐스팅함으로써, 분리막 표면에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소를 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 황 전지용 분리막 제조방법을 제공한다.

[0020] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료는 스파르티나를 2단계 탄화 공정에 의하여 탄화시켜 얻는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 2단계 탄화 공정은 서로 다른 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 상기 본 발명의 일 실시형태에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지를 제공한다.

[0023] 상기 양극은 탄소가 코팅된 황 복합체(S/C) 전극인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 상기 양극과 마주보는 분리막 표면에 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 전해질 흡수율이 더 높은 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 리튬 이온의 전이수(Transference number)가 더 높은 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에서는 리튬-황 배터리의 사이클링 유지율을 향상시키기 위해 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종을 양극 측에 억제시킬 수 있는 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 코팅 폴리에틸렌(PE) 분리막을 개발했다.

[0029] 주요 해양 폐기물로 간주되는 스파르티나는 크기 제어된 밀링 및 탄화를 통해 과제 특이적(Task-specific) 탄소 재료로 전환되고 간단한 캐스팅 공정을 통해 PE 분리막에 내장된다.

[0030] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 Li^+ 의 접촉각, 전해질 흡수 및 전이수(transference number)를 측정하는 것에 의해 특징되는 전해질 친화도를 향상시키고, 결과적으로 PE 분리막에 추가 층이 형성되더라도 셀 내에서 Li^+ 의 이동이 방해받지 않는다.

[0031] 전기화학적 성능을 기반으로 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 100 사이클 후 현저하게 증가된 사이클링 유지율(65.3% 대 27.7%) 외에도 PE 분리막보다 더 높은 초기 비용량을 나타낸다.

[0032] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 물리적 흡착을 통해 폴리설파이드(PS) 종을 효과적으로 억제하여 활성

황(Sulfur) 종의 활용도를 높인다.

[0033] 또한, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 사이클링된 Li 음극의 비교적 안정적인 계면 형태를 갖도록 하며, 셀 내 PS 종을 효과적으로 제한함으로써 Li-S 셀의 포괄적인 계면 안정성이 향상된다는 점을 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 (a) 스파르티나 유래 탄소 재료의 제조를 위한 공정 모식도, (b) 스파르티나 및 (c) 스파르티나 유래 탄소의 SEM 이미지, (d) PE 분리막 및 (e) 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 CP-SEM 이미지이다.

도 2는 PE 분리막과 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 물리화학적 특성을 나타내는 도면이다: (a) 전해질 흡수(삽입: 접촉각), (b) 전이수(tLi⁺), (c) PE 분리막과 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 LSV 결과 및 (d) 형성 후 EIS 결과를 나타내는 그래프.

도 3은 (a) PE 분리막과 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 잠재적 프로파일 및 (b) 사이클링 성능, (c) 상부 방전부(각각 QH 및 RQH) 및 (d) 하부 방전부(각각 QL 및 RQL)의 50 사이클마다 초기 방전 시 용량 및 유지율, (e) PE 분리막과 (f) 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 있는 셀의 50 사이클 후 순환 전압전류법에 따른 그래프이다.

도 4는 (a) PE 분리막 및 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 PS 투과 시험, (b) 투과 시험 후 전해질의 UV-Vis 흡수 스펙트럼, (c) PE 분리막 및 (d) 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막으로 사이클링된 Li 금속에 대한 S 2p XPS 스펙트럼, (e) PE 분리막 및 (f) 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막으로 사이클링된 Li 금속의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명에서는 충방전 과정에서 h-PS의 이동을 효과적으로 억제하는 리튬-황 전지용 탄소 기능화 분리막을 제시한다. 분리막은 양극과 음극 사이에 배치되며, h-PS를 흡착할 수 있는 탄소 물질이 분리막에 내장되어 전극 간 h-PS의 교차 반응을 효과적으로 방지한다.

[0039] 탄소 흡착제는 최근 갯벌에서 다른 생물의 서식지를 파괴하기 때문에 전 세계적으로 유해한 종으로 지정된 스파르티나 앙글리카(*Spartina anglica*)(C. E. Hubb)를 탄화하여 제조되었다. 스파르티나 앙글리카는 현재 해양 폐기물로 간주되고 있으며, 매년 과량의 스파르티나 앙글리카가 한국의 강화 갯벌에 버려지고 있다(~22,586 m²/년). 스파르티나는 높은 탄소 함량을 가지고 있어 탄화를 통해 귀중한 탄소 물질로 전환될 수 있고 잠재적으로 리튬-황 전지에 적용될 수 있음을 암시한다.

[0040] 이에 따라 2단계 탄화를 통해 스파르티나로부터 탄소 흡착제를 제조하고, 간단한 블레이드 코팅 공정을 통해 스파르티나 유래 탄소 코팅 분리막을 얻는다(도 1a). 이어서, 개질된 분리막의 기본 특성을 분석하고 리튬-황 전지와와의 호환성을 판단한다.

[0042] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 스파르티나(*Spartina*) 유래 탄소가 코팅된 리튬 황 전지용 분리막을 제공한다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에서, 상기 리튬 황 전지용 분리막에 코팅된 스파르티나(*Spartina*) 유래 탄소는 스파르티나(*Spartina*)를 탄화시켜 얻는 탄소를 의미한다.

[0044] 즉, 스파르티나(*Spartina*) 유래 탄소는 원재료인 스파르티나(*Spartina*)를 탄화시켜 얻어진 탄소를 의미하며, 구체적으로, 후술하는 바와 같이 스파르티나(*Spartina*)를 서로 다른 온도에서 수행되는 2단계 탄화 공정에 의해 탄화시켜 얻어진 탄소를 의미한다.

[0045] 상기 리튬 황 전지용 분리막은 상기 분리막에 상기 스파르티나(*Spartina*) 유래 탄소가 내장된 것을 특징으로 한

다.

- [0046] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 리튬 황 전지 내 가용성 중간체인 폴리설파이드(Polysulfide, PS) 종의 이동을 억제하는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 상기 분리막은 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 분리막인 것을 특징으로 한다.
- [0048] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 바인더 및 용매를 포함하는 용액에 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 투입하여 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계 및 분리막에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료를 포함하는 슬러리를 블레이드(blade)로 캐스팅함으로써, 분리막 표면에 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소를 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 황 전지용 분리막 제조방법을 제공한다.
- [0049] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소 재료는 스파르티나를 2단계 탄화 공정에 의하여 탄화시켜 얻는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 상기 2단계 탄화 공정은 서로 다른 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 상기 본 발명의 일 실시형태에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 황 전지를 제공한다.
- [0052] 상기 양극은 탄소가 코팅된 황 복합체(S/C) 전극인 것을 특징으로 한다.
- [0053] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소는 상기 양극과 마주보는 분리막 표면에 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0054] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 전해질 흡수율이 더 높은 것을 특징으로 한다.
- [0055] 상기 스파르티나(Spartina) 유래 탄소가 코팅된 분리막은 순수 분리막에 비하여 리튬 이온의 전이수(Transference number)가 더 높은 것을 특징으로 한다.

[0057] **실험예**

- [0058] 스파르티나 유래 탄소 재료는 다음과 같이 제조되었다: 수집된 스파르티나 8.0g을 30Hz 주파수의 볼 밀(MM 400, Retsch)에서 12분 동안 건식 밀링하고 생성된 고체를 회수했다. 이어서, 2.0g의 건식 밀링된 스파르티나를 톨루엔(6.0 mL, Aldrich)을 용매로 사용하여 450rpm에서 6시간 동안 추가로 볼밀링했다. 그런 다음 크기가 조절된 스파르티나를 노(furnace)에 넣고 N₂ 분위기 하에서 700℃에서 2시간 동안 탄화시켰다. 탄화 후 불순물을 제거하기 위해, 탄화된 생성물을 KOH 및 10% K₂CO₃에 담갔다. 그런 다음 생성된 생성물을 900℃에서 6시간 동안 탄화시켰다. 이 두 번의 탄화 과정 후, 생성된 생성물을 증류수로 세척하고 60℃에서 건조했다.
- [0059] PE 분리막에 스파르티나 유래 탄소 재료를 코팅하기 위해, 0.1g의 스파르티나 유래 탄소 재료와 바인더로서 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF, Aldrich)를 1.5 mL의 N-메틸 피롤리돈(NMP, Ashland)에서 혼합하여 코팅 용액을 제조했다.
- [0060] 혼합물을 1시간 동안 교반하고 코팅 용액을 블레이드 머신을 사용하여 PE 분리막에 캐스팅했다. 생성된 스파르티나 유래 탄소 코팅된 PE 분리막을 60℃에서 12시간 동안 건조했다. 스파르티나 유래 탄소 재료와 스파르티나 유래 탄소 코팅된 PE 분리막의 표면 형태를 주사 전자 현미경(SEM, JSM-7800F, JEOL)을 사용하여 측정했다.
- [0061] 접촉각 측정 및 전해질 흡수 시험을 수행하기 위해, 1.0 M 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI, 동화 전해질) 및 0.4 M 질산리튬(LiNO₃, Aldrich)을 부가하고 디옥솔란(Thermo Fisher Scientific)과 1,2-디메톡시에탄(Aldrich)을 2:8 부피비로 혼합하여 전해질을 제조하였다.
- [0062] 분리막의 접촉각은 접촉각 고니오미터(goniometer)(Phoenix-MT, S.E.O. Co., Ltd)에 의해 측정되었다. 각 분리막을 전해질에 1시간 동안 담그고 상온에서 40분 동안 건조하여 전해질 흡수를 측정하였다.
- [0063] Li⁺에 대한 전이수(t_{Li^+})는 Li/Li 대칭 셀을 크로노암페어 측정법으로 측정하였으며; 10분 동안 셀에 10 mV의 전위를 인가하였고, 셀 저항은 초기 및 정상 상태에서 100 kHz 내지 14 Hz의 주파수에서 기록하였다. t_{Li^+} 값은 네

른스트-아인슈타인(Nernst-Ainstein) 방정식을 사용하여 계산되었다.

- [0064] 각 분리막의 전기화학적 안정성은 선형 스위프 전압전류법(LSV)에 의해 측정되었다. LSV 시험을 위해, 스테인리스 스틸이 작업 전극으로 사용되었고, 카운터 및 기준 전극은 Li 금속으로 구성되었다. 셀 전위는 개방 회로 전위에서 1.0 V(vs. Li/Li⁺)까지 0.1 mV s⁻¹의 스캔 속도로 스캔되었다.
- [0065] 사이클링 성능을 평가하기 위해 리튬-황 전지 양극은 다음과 같이 제조하였다: 황(Aldrich)과 메조기공성 탄소를 4.8:1.0의 중량비로 혼합하고 고체 혼합물의 온도를 155℃로 8시간 동안 유지하여 메조기공성 탄소에 황의 침투를 용이하게 하였다.
- [0066] 생성된 S/C 양극 복합체, 탄소-전도제 및 PVDF를 2시간 동안 NMP에 분산시키고 탄소 코팅된 Al 호일에 캐스팅하였다. 캐스팅 후, 샘플은 60℃에서 12시간 동안 건조되었다. S/C 양극의 로딩 밀도는 대략 1.62 mg cm⁻²였다. 조립된 셀은 S/C 양극, Li 음극, 전해질 및 각 분리막으로 구성되었다.
- [0067] 사이클링 테스트를 위해 셀은 0.1 C에서 2 사이클 동안(1.0 C = 1,000 mA g⁻¹) 방전/충전되었으며, 충전/방전 전류를 200 사이클 동안 0.3 C로 증가시켰다. 사이클링 후, 각각의 전극은 Ar로 채워진 글로브 박스에서 회수되었다.
- [0068] 사이클링 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 측정을 위해, 회수된 S/C 양극은 작업 전극으로 사용되었고, Li은 카운터 및 기준 전극으로 모두 사용되었다. 그런 다음 셀은 1.7에서 2.7 V(vs. Li/Li⁺)까지 0.1 mV s⁻¹의 스캔 속도로 스캔되었다.
- [0069] 회수된 Li 금속 음극의 표면 형태는 SEM으로, 회수된 Li 금속 음극의 표면의 화학 성분은 X-선 광전자 분광법(XPS, ULVAC-PHI)으로 특징지어졌다.
- [0070] 폴리설파이드(PS) 이동 거동 측정을 위해 55℃에서 12시간 동안 DME/DOL계 용매(1:1 vol%)에서 5:1 몰비의 황(Aldrich)과 Li₂S(Aldrich)의 화학 반응에 의해 Li₂S₆를 제조하였다.
- [0071] 투과도 테스트는 H-cell을 사용하여 수행하였다: DME/DOL 용매는 우측에, Li₂S₆ 포함 용매는 좌측에 두었다. 각 측은 분리막에 의해 분리되었고, 5시간 동안 모니터링 하였다.

[0073] 실험 결과

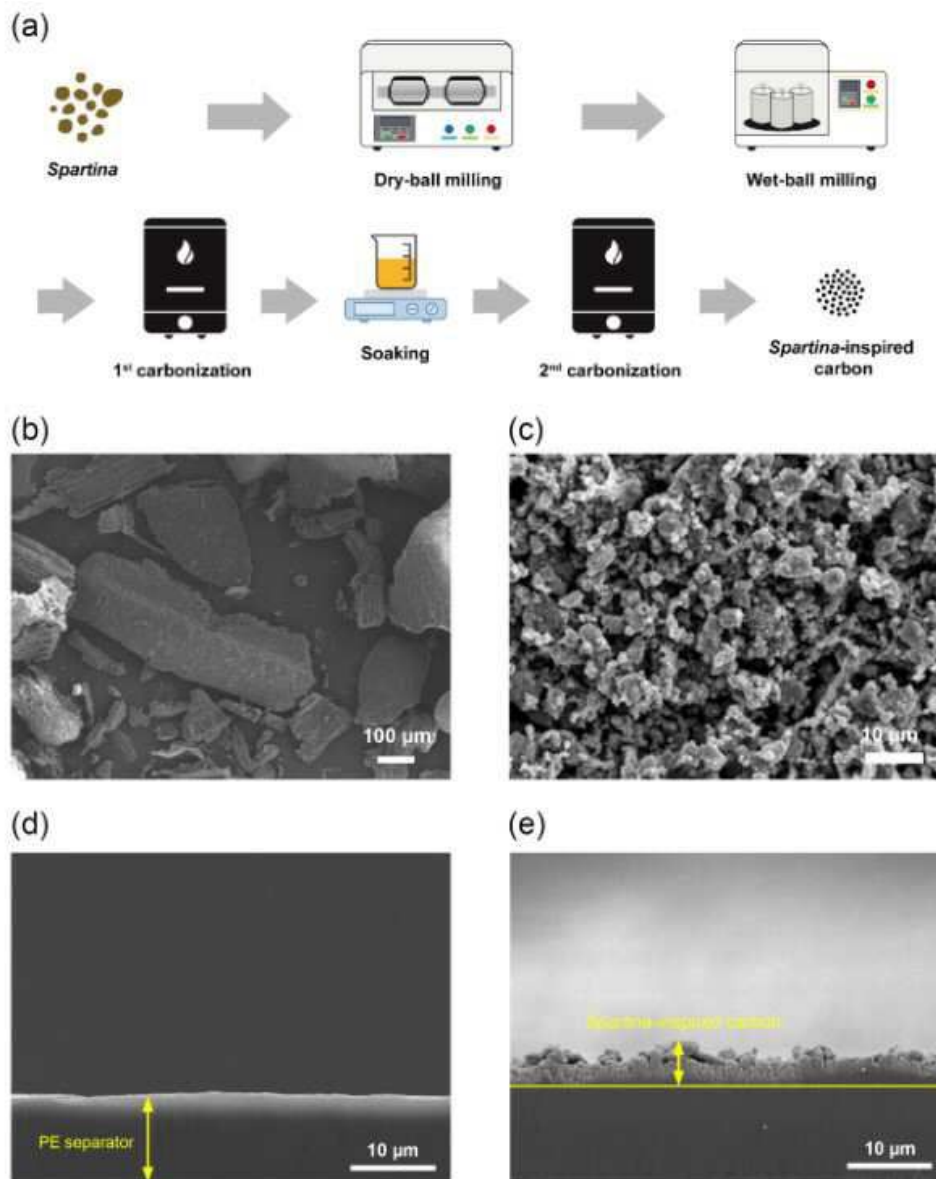
- [0074] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 제조하기 위하여, 준비된 스파르티나를 2단계 밀링 공정을 이용하여 스파르티나를 밀링하여 스파르티나 입자의 크기를 조절하였다(도 1a).
- [0075] 천연 스파르티나의 크기는 균일하게 분포되지 않았으며(도 1b), 따라서 분리막에 내장될 수 있도록 스파르티나의 입자 크기를 효과적으로 조절해야 했다.
- [0076] 2단계 밀링 후 서브미크론 크기의 스파르티나 입자를 얻었고, 이후 노에서 700° C 및 900° C에서 탄화했다. 탄화 후 서브미크론 크기의 스파르티나 유래 탄소의 성공적인 제조를 확인했다(도 1c).
- [0077] 그런 다음 블레이드 캐스팅을 통해 스파르티나 유래 탄소를 PE 분리막에 코팅했다(도 1d, 1e). 단면 SEM 이미지를 기반으로 효과적으로 PE 분리막의 일면(양극측)에만 스파르티나 유래 탄소가 내장되었음을 알 수 있다.
- [0078] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 물리적 특성을 특징화하기 위해 접촉각을 측정하고 전해질 흡수량을 정량화하여 전해질과의 호환성을 분석했다(도 2a). 접촉각 테스트 동안 PE 분리막은 전해질과 25.4°의 접촉각을 나타냈다. 이와 달리 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막과 전해질의 접촉각을 측정하는 것은 어려웠다. 이는 PE 분리막의 스파르티나 유래 탄소층이 전해질을 쉽게 흡착했음을 의미하며, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막과 전해질 사이의 강한 친화력을 나타낸다.
- [0079] 전해질 흡수 테스트의 결과는 유사한 물리적 거동을 보여준다: PE 분리막의 전해질 흡수율은 183.3%인 반면, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 전해질 흡수율은 전해질에 침지 후 221.0%였다. 이는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 젖음성이 PE 분리막보다 더 높았음을 의미하며, 따라서 기능화되지 않은 PE 분리막에 비해 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막에서 Li⁺의 이동이 가속화됨을 확인하였다.

- [0080] 이러한 결과는 또한 추가 분석에 의해 뒷받침된다: Li^+ 로 인해 전해질에서 발생하는 전체 전류 분율을 나타내는 Li^+ 의 전이수(transference number)는 PE 분리막(0.39)보다 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막(0.43)에서 더 높았다(도 2b). 스파르티나 유래 탄소가 셀에서 Li^+ 경로를 연장시키지만, 전해질과의 향상된 젖음성은 상기 절충을 상쇄한다.
- [0081] LSV 프로파일에서, Li-S 셀의 전형적인 전위 범위에서 비정상적인 산화/환원 전류가 관찰되지 않았으며, 이는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 Li-S 셀에서 전기화학적으로 안정하다는 것을 의미한다(도 2c).
- [0082] 초기 사이클 후, PE 분리막의 추가적인 스파르티나 유래 탄소 코팅층이 사이클링 진행에 따라 Li^+ 확산 경로를 증가시키기 때문에 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 PE 분리막(6.75Ω)보다 높은 저항(9.15Ω)을 나타냈다(도 2d).
- [0083] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 전기화학적 거동을 조사했다(도 3a, 3b). 낮은 C-rate에서의 전위 프로파일에서, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 PE 분리막($818.0 \text{ mA h g}^{-1}$)보다 더 높은 비용량($997.4 \text{ mA h g}^{-1}$)을 나타냈다. 용해된 폴리설파이드(PS)와 리튬 음극 사이의 화학적 반응으로 인해 첫 번째 방전 공정 후에도 활성 양극 물질의 비활성화(손실)가 발생한다. 따라서, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 셀 내 활성 양극 물질의 이용률을 증가시킨다.
- [0084] 사이클링 거동과 관련하여, PE 분리막이 있는 셀은 유지율이 지속적으로 감소하는 것을 보여주었으며, 100 사이클 후에 기능화되지 않은 PE 분리막이 있는 셀의 유지율이 27.7%로 감소했다. 반면, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 있는 셀의 유지율은 PE 분리막보다 약 2.5배 높은 65.3%로 유지되었다.
- [0085] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 효율성에 대한 이유를 조사하기 위해, i) 고차 PS(QH 및 RQH) 및 ii) 저차 PS(QL 및 RQL)에 대해 두 영역으로 분할된 전위 프로파일을 정량적으로 분석했다(도 3c, 3d). 고차 PS 형성 단계 동안, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 초기 사이클에서 PE 분리막(QH: $210.0 \text{ mA h g}^{-1}$)보다 더 높은 비용량(QH: $251.0 \text{ mA h g}^{-1}$)을 나타내어 바람직한 전해질 친화도가 셀 내 활성 황 종의 활용도를 증가시킬 수 있음을 시사했다.
- [0086] 초기 사이클에 이어, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 200 사이클 후(RQH의 경우 100.0%에서 57.4%, RQL의 경우 100.0%에서 63.5%로)에도 안정적인 RQH 및 RQL 비율을 나타냈다.
- [0087] PE 분리막은 지속적인 감소와 함께 50 사이클마다 더 낮은 RQH 및 RQL 비율을 보여주었으며(RQH의 경우 100.0%에서 25.7%, RQL의 경우 100.0%에서 28.6%로), 이는 셀에서 PS 용해 거동을 억제할 수 없음을 나타낸다.
- [0088] 50 사이클 후 CV 프로파일에서도 유사한 거동이 관찰되었다(도 3e, 3f). 모든 PE 분리막이 폴리설파이드(PS) 형성/분해 반응에 해당하는 고유한 환원/산화 피크를 나타냈지만, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 더 많은 가역적인 CV 프로파일을 보인 반면, PE 분리막의 경우 폴리설파이드(PS) 환원 및 산화 피크는 점차 감소했다. 이는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 있는 셀에서 가역적인 폴리설파이드(PS) 반응이 발생했음을 나타낸다: 폴리설파이드(PS) 용해가 억제되면 PS와 리튬 음극 사이에서 발생하는 원하지 않는 화학 반응도 현저하게 억제되어 셀에서 PS 종의 가역적인 거동이 증가한다.
- [0089] 폴리설파이드(PS) 용해 억제에 대한 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 효과를 확인하기 위해 폴리설파이드(PS) 함유 전해질(좌측)과 순수 전해질(우측)로 구성된 두 개의 셀(H-cell) 사이에 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 배치하고 이들의 물리적 거동을 모니터링했다(도 4a, 4b).
- [0090] PE 분리막으로 조립된 H-cell에서 우측 투명 전해질의 색상은 즉시 노란색으로 변하였고, 5시간 후에는 양쪽 색상을 구별할 수 없었다. 이는 좌측에 배치된 PS가 방해 없이 우측으로 쉽게 확산됨을 나타낸다.
- [0091] 반면, 투명 전해질(우측)은 30분 후에도 오염되지 않았으며, 5시간 후에는 노르스름한 색상만 관찰되었다. 이는 PE 분리막의 스파르티나 유래 탄소가 한쪽에서 다른 쪽으로 PS 이동을 효과적으로 억제한다는 것을 나타낸다.
- [0092] 우측(순수 전해질)의 UV-vis 분석에서 PE 분리막과 조립된 전해질은 $400 \text{ nm} - 500 \text{ nm}$ 범위에서 나타나는 Li_2S_6 흡수 피크와 관련된 더 높은 강도를 나타내는 것으로 확인되었으며, 이는 탄소 재료가 포함되지 않은 PE 분리막이 있는 셀에서 심각한 폴리설파이드(PS) 확산이 발생했음을 나타낸다.

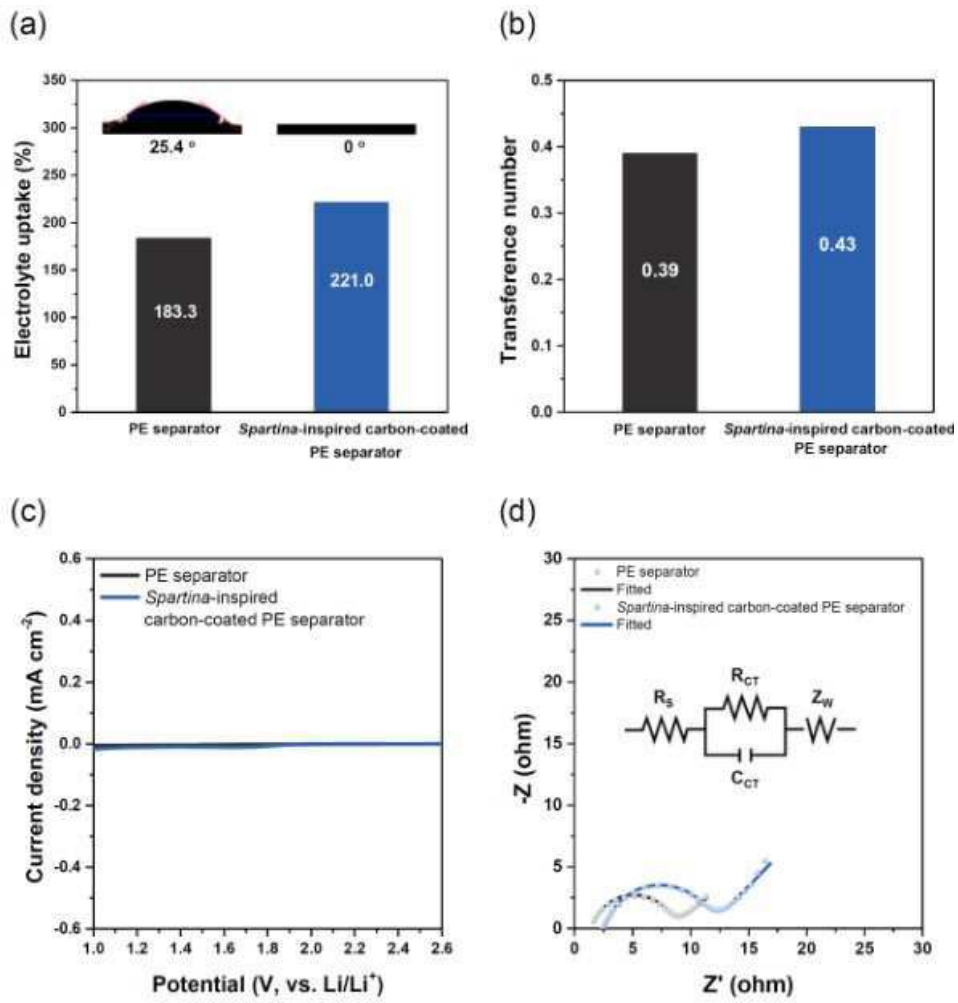
- [0093] 회수된 리튬 음극에 대한 추가적인 XPS 분석은 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막에서 폴리설파이드(PS) 확산이 덜 발생했음을 나타낸다(도 4c, 4d). S 2p 스펙트럼에서 폴리설파이드(PS)와 리튬 음극 사이의 화학 반응으로부터 PS_4^{3-} (160.5 eV), PS_4^{2-} (162.1 eV), Li_2S (163.7 eV)와 같은 소수의 부가물이 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 사용하여 사이클링한 이후 회수된 리튬 음극에서 관찰되었다.
- [0094] 회수된 리튬 음극의 SEM 분석에서 PE 분리막이 있는 회수된 리튬 음극에서 응집된 부가물이 관찰되었으며, 이는 폴리설파이드(PS) 부가물의 형성을 추정할 수 있다(도 4e, 4f).
- [0095] 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 사용하였을 때 비교적 매끄러운 리튬 표면이 관찰되었으며, 이는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 사용한 셀에서 기생 반응이 적게 일어나는 것을 보여준다. 따라서, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 PS 확산을 억제하여 양극재의 이용률을 증가시키고 Li-S 셀에서 리튬 음극의 계면 안정성을 향상시킨다.
- [0097] **결론**
- [0098] 본 발명에서는 리튬-황 전지용 황성 황 양극재의 활용도를 향상시키기 위해 폴리설파이드(PS) 종을 양극쪽에 구속시킬 수 있는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 개발하였다. 해양 폐기물로 간주되는 스파르티나를 2단계 공정을 통해 밀링한 후, 서브미크론 크기의 스파르티나를 탄화시켰다. 블레이드 캐스팅을 통해 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막을 제조하였으며, 스파르티나 유래 탄소는 PE 분리막의 양극쪽에만 잘 내장되어 있음을 확인하였다.
- [0099] 접촉각, 전해질 흡수도 및 전이수를 측정하여 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막의 향상된 전해질 친화도를 확인하였으며, 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 Li^+ 의 이동이 가속화됨을 확인하였다.
- [0100] 전기화학적 거동 측면에서 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 100 사이클 후 사이클링 유지율이 현저하게 향상된 것(스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막 65.3%, PE 분리막 27.7%) 외에도 PE 분리막에 비해 초기 비용량이 더 높은 것으로 나타났다. 비용량에 대한 정량적 분석에서 50 사이클마다 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 h-PS 및 l-PS의 형성에 관계없이 높은 비용량과 높은 유지율을 보였다.
- [0101] 따라서 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 양극 쪽의 PS를 제한하여 사이클링 시 황성 황(Sulfur)종의 활용도를 증가시켰다. 또한 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막에 의해 제어되는 사이클링된 리튬 음극에서 비교적 안정적인 계면 거동이 관찰되었으며, 이는 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막이 PS 확산을 억제하여 양극재의 활용도를 증가시키고, Li-S 셀의 리튬 음극의 계면 안정성을 향상시킴을 나타낸다.
- [0102] 이러한 결과를 바탕으로 스파르티나 유래 탄소 코팅 PE 분리막은 양극 쪽에 PS를 구속함으로써 Li-S 셀의 포괄적인 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0104] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

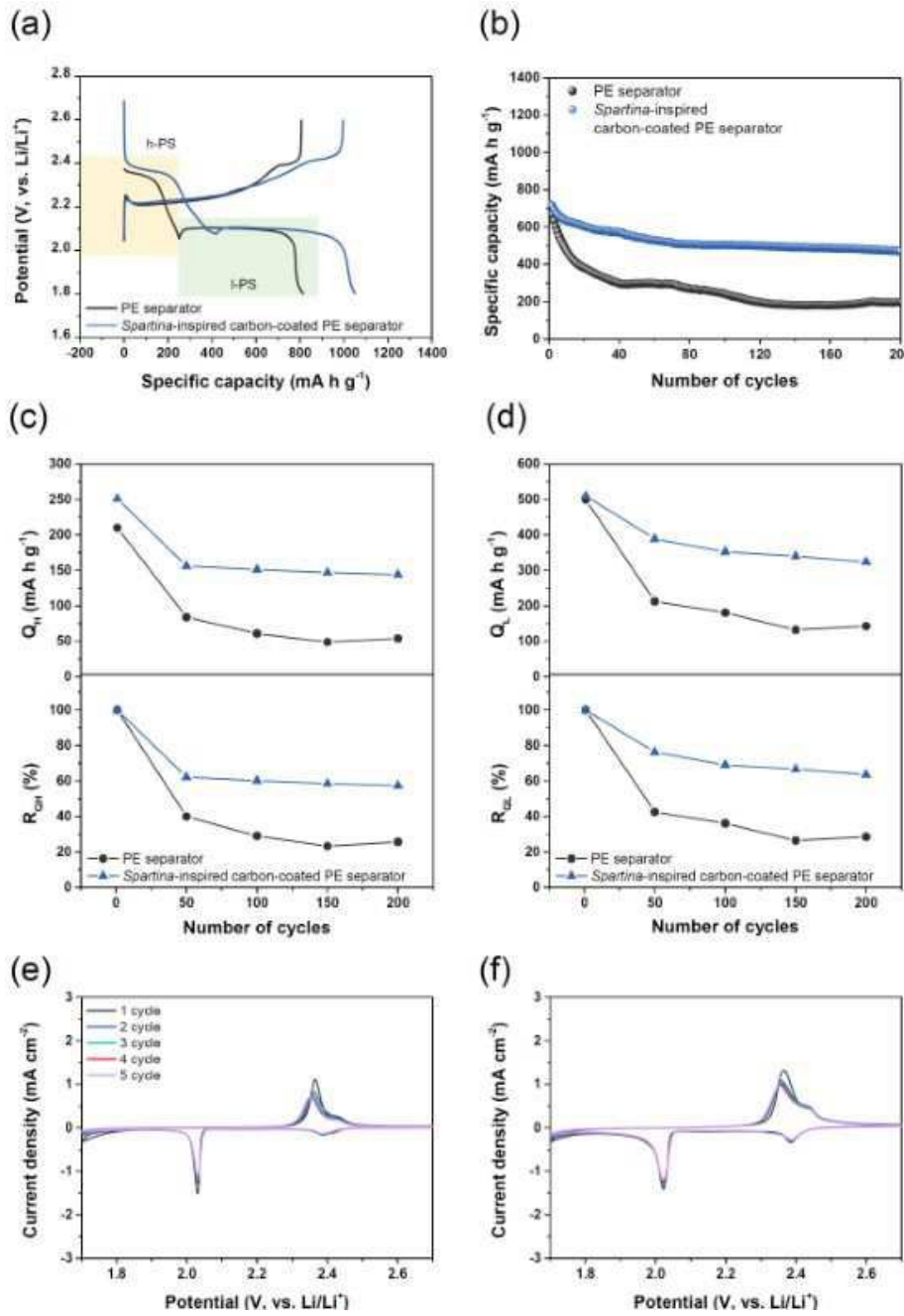
도면1



도면2



도면3



도면4

