

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0047684
(43) 공개일자 2024년04월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/137 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 73/0644 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0127009
(22) 출원일자 2022년10월05일
심사청구일자 2022년10월05일
- (71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
- (72) 발명자
정현영
경남 진주시 에나로175번길 12
첸라안 센틸
경남 진주시 강남로177번길 13-5
- (74) 대리인
김중석

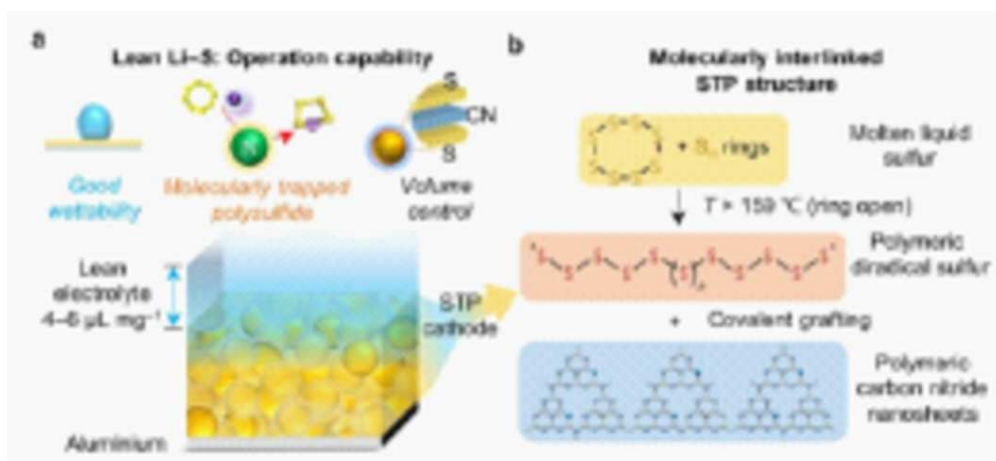
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극으로 포함하여 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극으로 포함하여 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 트라이아진에 황을 그래프트하여 공유 결합하여 제조된 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극에 포함하여 희박 전해질에서도 고성능을 발휘하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/137 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711167463
과제번호	2021R1A4A1030318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	분자 네트워크 제어 기반 고에너지 융합소재 기초연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345351254
과제번호	2021R1I1A3A04034294
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	고에너지밀도 리튬-황 전지용 전하전달 제어 고체 전해질의 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상국립대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

트라이아진 고분자; 및

황; 이 결합되어 있으며,

상기 결합은 상기 황이 상기 트라이아진 고분자에 그래프트되어 공유 결합된 황-트라이아진 고분자.

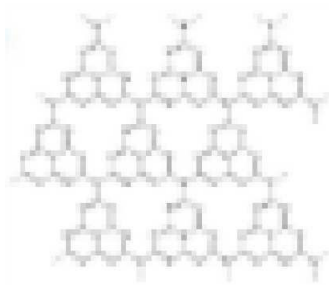
청구항 2

제 1항에 있어서,

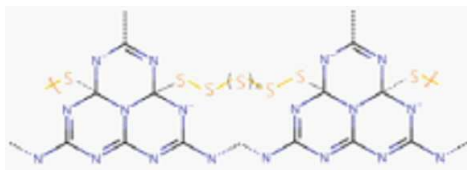
상기 황-트라이아진 고분자는

하기 화학식 1과 같은 그래피틱 카본 나이트라이드 구조를 가지는 트라이아진 고분자에 황이 공유 결합하여 화학식 2 내지 화학식 7로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 황-트라이아진 고분자.

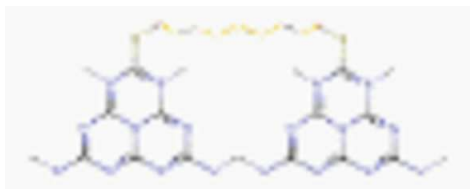
[화학식 1]



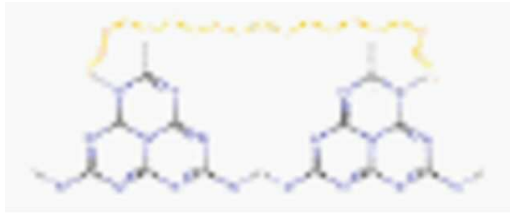
[화학식 2]



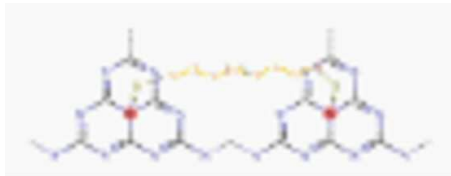
[화학식 3]



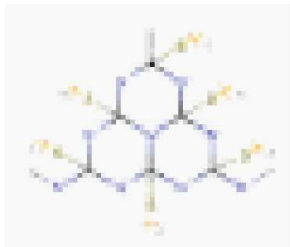
[화학식 4]



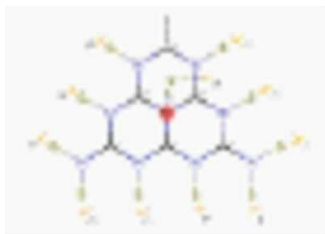
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



청구항 3

제 1항 또는 제 2항의 황-트리아진 고분자를 양극으로 포함하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

희박 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인 전해질에서 황 반응성능 나타내는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

충·방전 시 생성되는 Li_2S_4 가 피리딘계-N 및 피롤산-N 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것과 작용하여 벌크 고정되는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

150 내지 200 번째 주기에서 500 내지 650 mAh/g의 전기용량을 제공하는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 85 내지 98 %의 쿨롱 효율을 나타내는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 8

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 500 내지 650 mAh/g 용량을 나타내는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 9

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

파우치 셀로 사용될 수 있으며,

상기 파우치 셀로 사용될 때 300 내지 400 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

청구항 10

제 3항에 있어서,

상기 리튬-황 전지는

플렉서블 전지로 사용될 수 있는 것을 특징으로 하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극으로 포함하여 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 트라이아진에 황을 그래프트하여 공유 결합하여 제조된 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극에 포함하여 희박 전해질에서도 고성능을 발휘하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬-황(Li-S) 배터리는 리튬-이온 배터리의 한계를 넘어 차세대 고성능 이차전지로 2567 Wh/kg의 높은 이론적 에너지 밀도와 환경 친화성이라는 장점으로 많은 주목을 받고 있다. 그러나 500 Wh/kg의 사용상의 비에너지를 달성하기에는 현재 사용되고 있는 에테르 기반 전해질의 ‘용해-침전’ 반응으로 인한 많은 제약이 있다. 이 제약의 주된 이유는 양극 내 황 활물질이 다황화물의 형성으로 많은 손실이 발생하는 것이다.
- [0004] 이러한 문제에 대해 크게 두 가지 해결책이 이용되어왔다. 하나는 나노탄소, 금속산화물 등과 같이 적당한 호스트 물질을 도입하여 황의 활성도를 높이는 방법이다. 다른 하나는 다량의 전해질을 사용하여 전지의 사이클 특성을 향상시키는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 전해질/전극의 비율이 30 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 이상이면 리튬-황 전지의 에너지 밀도는 130 Wh/kg이 한계라는 문제점이 있다. 또한 호스트물질을 황 전극에 도입할 경우 희박 전해질에서는 역학적인 문제로 인해 전지의 사이클 성능에 심각한 문제가 발생한다.
- [0005] 이러한 문제로 인해 희박 전해질에서도 고성능을 발휘할 수 있는 분자 수준에서 탄소 호스트 또는 지지 매트릭스를 사용하여 절연성 황을 분산시키고 음극 습윤성 및 기공 특성을 개선하면서 동시에 폴리설퍼아이드를 강력하게 고정시킬 수 있는 새로운 양극의 개발의 필요성이 매우 높아진 실정이다.

발명의 내용

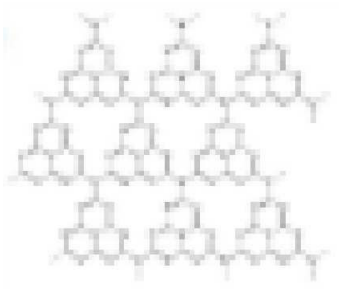
해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 전지의 양극으로 포함되어 폴리설퍼아이드를 고정시킬 수 있는 황-트라이아진 고분자를 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명의 목적은 황-트라이아진 고분자를 양극으로 포함하여 희박 전해질에서도 고성능을 발휘하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

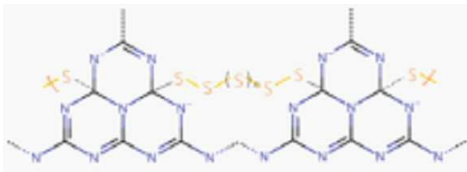
- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황-트라이아진 고분자 및 이를 양극에 포함하는 희박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지를 제공한다.
- [0012] 본 발명은 트라이아진 고분자; 및 황; 이 결합되어 있으며, 상기 결합은 상기 황이 상기 트라이아진 고분자에 그래프트되어 공유 결합된 황-트라이아진 고분자를 제공한다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 상기 황-트라이아진 고분자는 하기 화학식 1과 같은 그래피틱 카본 나이트라이드 구조를 가지는 트라이아진 고분자에 황이 공유 결합하여 화학식 2 내지 화학식 7로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0014] [화학식 1]



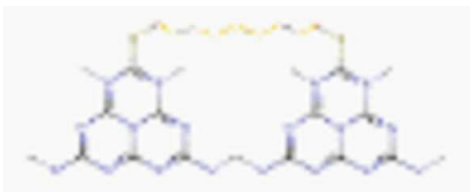
[0015]

[0016] [화학식 2]



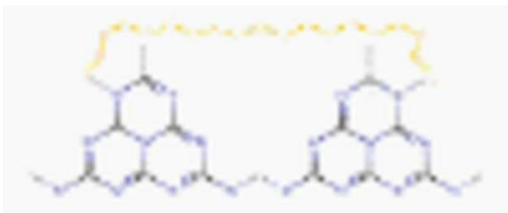
[0017]

[0018] [화학식 3]



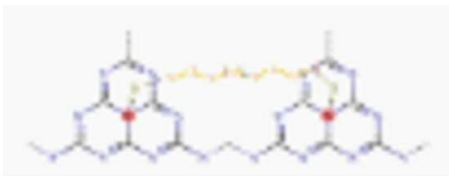
[0019]

[0020] [화학식 4]



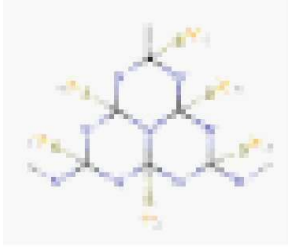
[0021]

[0022] [화학식 5]



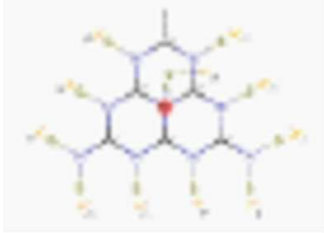
[0023]

[0024] [화학식 6]



[0025]

[0026] [화학식 7]



[0027]

[0028] 본 발명은 상기와 같이 제조된 황-트리아진 고분자를 양극으로 포함하는 회박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지를 제공한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 회박 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인 전해질에서 전지 성능을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 충·방전 시 생성되는 Li_2S_4 가 피리딘계-N 및 피롤산-N 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것과 작용하여 벌크 고정되는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 150 내지 200번째 주기에서 500 내지 650 mAh/g 의 전기용량을 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 85 내지 98 %의 쿨롱 효율을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0033] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 500 내지 650 mAh/g 용량을 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 파우치 셀로 사용될 수 있으며, 상기 파우치 셀로 사용될 때 300 내지 400 Wh/kg 의 에너지 밀도를 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 리튬-황 전지는 플렉서블 전지로 사용될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0036] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

발명의 효과

[0038] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 전지의 양극에 사용되어 폴리설파이드를 고정시킬 수 있는 황-트리아진 고분자를 제공할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 황-트리아진 고분자를 양극에 포함하여 회박 전해질에서도 고성능을 발휘하는 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

[0040] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0042]

도 1은 본 발명의 (a)는 황-트라이아진을 포함한 양극을 사용한 회박 전해질에서 리튬-황 전지의 개략도이며, (b)는 황-트라이아진 고분자의 제조 및 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2는 황-트라이아진 전극의 충·방전 시 Li_2S_4 가 피리딘계-N 및 피롤산-N 으로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것과 작용하여 벌크 고정되는 과정을 나타내는 모식도이다.

도 3은 폴리설파이드의 표면 고정화를 겪는 황/탄소 전극과 비교하여 벌크 고정화를 겪는 황-트라이아진 양극을 나타내는 폴리설파이드 반응 경로화 회박 Li-S 셀 내부에서 발생하는 표면 고정화에 대한 벌크 고정화를 나타내는 도식도이다.

도 4는 실험에 1에 따라 진행한 (a) FT-IR 실험을 통해 나타난 STP 전극 및 S/C 전극의 스펙트럼 및 (b) 라만 실험을 진행하여 나타난 공유결합을 나타내는 스펙트럼이다.

도 5는 실험에 2에 따라 진행한 (a) 1.7 내지 2.8 V의 전압 범위에서 0.1 mV/s의 스캔 속도에서 5번째 사이클에 대해서 얻은 순환 전압전류도 (b) 환원((a)의 A1 및 A2) 및 산화((a)의 C1) 피크 전류에서 유도된 레독스 피크 전류의 비교 그래프 (c) 다양한 E/S 비율에 따른 환원 및 산화 전류의 함수를 나타내는 그래프 (d) 다양한 E/S 에서 측정된 정전류 방전/충전 프로파일 (E/S 비율은 2, 4, 6 및 8 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 실시하였으며 전류 속도는 C/2 및 1C임) (e) C/2에서 실시된 E/S 비율에 따른 용량 유지 그래프 (f) 1C에서 실시된 E/S 비율에 따른 용량 그래프 (g) C/2 및 1C의 전류 속도에서 실시된 다양한 E/S에 따른 Li-S 전지의 높은 플레토(QH) 및 낮은 플레토(QL)에서 얻은 용량과 황 이용률 그래프 (h) E/S 비율에 따른 실제 용량을 기준으로 전체 황 (이상적인 값은 3.00 %)에 대한 높은 플레토 및 낮은 플레토에서 사용된 황의 비율 (i) (f)에서 파생된 C/2 및 1C의 전류 속도에서 각 E/S 비율에 따른 전압 분극을 나타내는 막대그래프 (j) 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)에 의한 E/S: 4, 6, 8 및 15 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에 따른 Nyquist 플롯 이다.

도 6은 실험에 3에 따라 진행한 (a) 카본-나이트라이드의 이상적인 구조 (b) 피리딘계-N, 피롤산-N, 흑연계-N과 Li_2S_4 및 Li_2S 폴리설파이드와의 상호작용에 대한 밀도 함수이론 분석 이다.

도 7은 실험에 4에 따라 진행한 (a) 얇은 Li 음극, E/S 비율을 달리하여 적혀진 분리막 및 STP 양극으로 구성된 회박 Li-S 파우치 셀의 모식도 (b) 2.83 V의 안정적인 개방 회로 전압을 나타내는 회박 Li-S 파우치 셀의 디지털 사진 (c) C/5 전류 속도에서 측정된 회박 Li-S 파우치 셀의 정전류 방전/충전 프로파일 (d) C/5 조건에서 측정된 회박 전해질 Li-S 파우치 셀의 용량 유지 그래프 (e) 회박 Li-S 파우치 셀로 구동되는 수십 개의 발광 다이오드의 작동을 보여주는 디지털 사진 (f) E/S 비율 및 각각의 실제 용량의 함수로서 다양한 전지 구성요소의 질량 비율 (g) E/S 비율과 셀 구성 요소의 질량 및 에너지 밀도 (h) 0.1 mV/s의 스캔 속도로 기록된 5번째 및 10번째 사이클에 대해 표시된 순환 전압전류도 (i) E/S 비율과 황 함유량에 따른 에너지밀도의 추정치와 회박 Li-S 전지의 에너지밀도 측정값 (j) 회박 ($\leq 8 \mu\text{L}/\text{mg}$) 및 대량 ($> 8 \mu\text{L}/\text{mg}$) 전해질 조건에서 에너지밀도 비교값 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043]

본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0044]

다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0045]

수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수

치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0046] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시를 완전하게 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

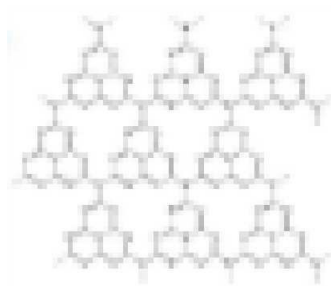
[0048] 황-트라이아진 고분자

[0049] 본 발명은 황-트라이아진 고분자에 관한 것으로서, 트라이아진 고분자; 및 황; 이 결합되어 있으며, 상기 결합은 상기 황이 상기 트라이아진 고분자에 그래프트되어 공유 결합된 황-트라이아진 고분자이다.

[0050] 상기 트라이아진 중합체는 60 % 이상의 황 함량을 유지하기 위해 C-S 결합을 통해 황을 그래프트하며, 상기 그래프트된 황 및 S₈의 황고리는 Li 이온과 반응성이 높아 쉽게 반응이 일어날 수 있다.

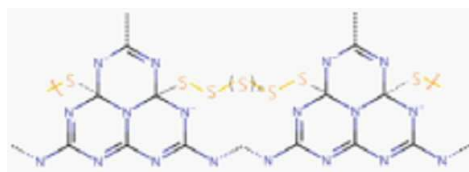
[0051] 상기 황-트라이아진 고분자는 하기 화학식 1과 같은 그래피틱 카본 나이트라이드 구조를 가지는 트라이아진 고분자에 황이 공유 결합하여 화학식 2 내지 화학식 7로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0052] [화학식 1]



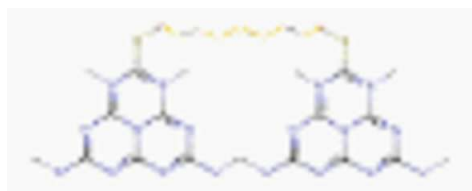
[0053]

[0054] [화학식 2]



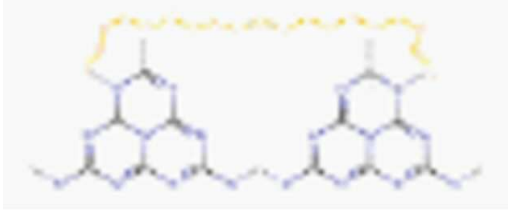
[0055]

[0056] [화학식 3]



[0057]

[0058] [화학식 4]



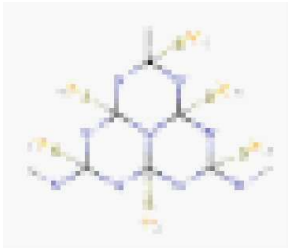
[0059]

[0060] [화학식 5]



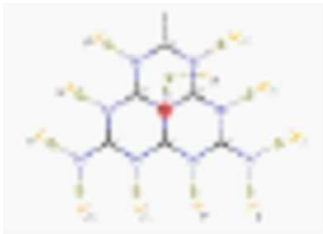
[0061]

[0062] [화학식 6]



[0063]

[0064] [화학식 7]



[0065]

[0066] 상기 그래프트되어 공유결합된 황-트리아진 고분자 (STP, sulfurized-triazine polymer) 양극은 상기 화학식 2에 나타난 것과 같이, S₈의 디라디칼 황과 tri-S-triazine (heptazine) 골격체의 열 자유 라디칼 중합을 통해 제조된다. 상기 고리형 황(S₈)는 불활성 기체에서 159 °C 이상에서 개환 중합을 거쳐 디라디칼 사슬 말단을 갖는 화학적으로 불안정한 선형 폴리설판을 형성할 수 있다. 상기 형성된 불안정한 선형 폴리설판은 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이 트리아진(C_xN_y)의 불포화 C-N 이중 결합으로 역 가환을 통해 동시에 안정화되어 공유 결합된 폴리 황-트리아진 구조가 생성될 수 있다. 생성된 상기 트리아진 중합체는 높은 에너지 밀도의 리튬-황 배터리에 필수적인 활성 C-S 결합을 통해 다량의 황을 그래프트할 수 있다.

[0068] 황-트리아진 고분자 양극을 포함하는 회박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지

[0069] 본 발명은 상기 황-트리아진 고분자 양극을 포함하는 회박 전해질에서 사용 가능한 리튬-황 전지에 관한 것이다.

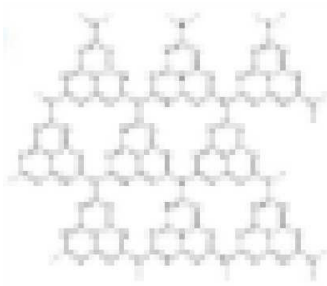
[0070] 본 발명의 황-트리아진 고분자는 트리아진 고분자; 및 황; 이 결합되어 있으며, 상기 결합은 상기 황이 상기 트리아진 고분자에 그래프트되어 공유 결합된 황-트리아진 고분자이다.

[0071] 본 발명은 황-트리아진 고분자에 관한 것으로서, 트리아진 고분자; 및 황; 이 결합되어 있으며, 상기 결합은 상기 황이 상기 트리아진 고분자에 그래프트되어 공유 결합된 황-트리아진 고분자이다.

[0072] 상기 트리아진 중합체는 60 % 이상의 황 함량을 유지하기 위해 C-S 결합을 통해 황을 그래프트하며, 상기 그래프트된 황 및 S₈의 황고리는 Li 이온과 반응성이 높아 쉽게 반응이 일어날 수 있다.

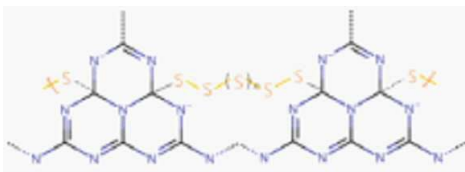
[0073] 상기 황-트리아진 고분자는 하기 화학식 1과 같은 그래피틱 카본 나이트라이드 구조를 가지는 트리아진 고분자에 황이 공유 결합하여 화학식 2 내지 화학식 7로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0074] [화학식 1]



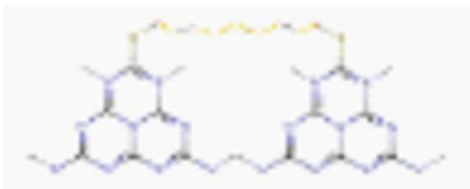
[0075]

[0076] [화학식 2]



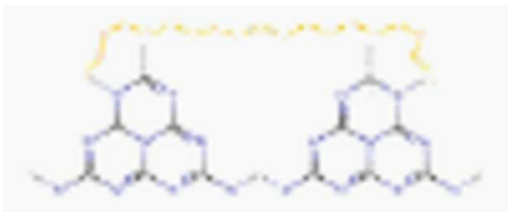
[0077]

[0078] [화학식 3]



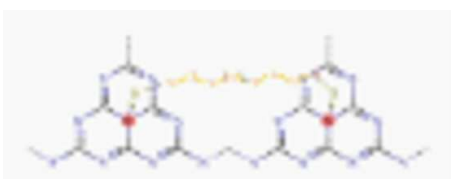
[0079]

[0080] [화학식 4]



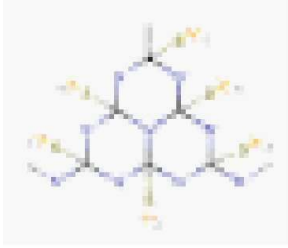
[0081]

[0082] [화학식 5]



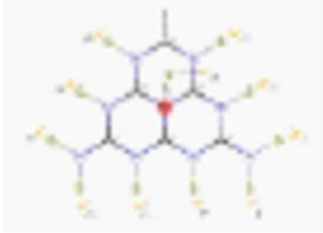
[0083]

[0084] [화학식 6]



[0085]

[0086] [화학식 7]



[0087]

[0088] 상기 그래프트되어 공유결합된 황-트리아진 고분자 (STP, sulfurized-triazine polymer) 양극은 상기 화학식 2에 나타난 것과 같이, S₈의 디라디칼 황과 tri-S-triazine (heptazine) 골격체의 열 자유 라디칼 중합을 통해 제조된다. 상기 고리형 황(S₈)는 불활성 기체에서 159 °C 이상에서 개환 중합을 거쳐 디라디칼 사슬 말단을 갖는 화학적으로 불안정한 선형 폴리설파판을 형성할 수 있다. 상기 형성된 불안정한 선형 폴리설파판은 도 1의 (b)에 나타난 바와 같이 트리아진(CxNy)의 불포화 C-N 이중 결합으로 역 가환을 통해 동시에 안정화되어 공유 결합된 폴리 황-트리아진 구조가 생성될 수 있다. 생성된 상기 트리아진 중합체는 높은 에너지 밀도의 리튬-황 배터리에 필수적인 활성 C-S 결합을 통해 다량의 황을 그래프트할 수 있다.

[0089] 상기 리튬-황 전지는 회박 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인 전해질에서 황 반응성을 나타낼 수 있다.

[0090] 상기 리튬-황 전지는 회박 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인 전해질인 회박 전해질에서 리튬-이온 배터리의 면적용량인 4 mAh/cm^2 에 근접한 면적 용량을 실현할 수 있으며, 도 1 (a)에 나타난 바와 같이 우수한 전해질 습윤성, 폴리설파이드 고정력 및 부피 제어와 같은 다기능성을 제공할 수 있다.

[0091] 상기 리튬-황 전지는 충·방전 시 생성되는 Li₂S₄가 피리딘계-N 및 피롤산-N 으로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것과 작용하여 벌크 고정될 수 있다.

[0092] 상기 리튬-황 전지의 황-트리아진 고분자를 이루는 트리아진 구조는 질소를 피리딘계, 피롤산 및 흑연성 질소와 같은 다중 배위 상태로 유지시킨다. 상기와 같이 유지된 풍부한 질소는 다중 황화물과 결합할 수 있다.

[0093] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 리튬-황 전지의 충·방전 시 Li 이온이 S₈ 고리와 상호작용하여 고차 다황화물인 Li₂S₄를 형성한다. 상기 생성된 Li₂S₄는 피리딘계-N 및 피롤산-N 에 의해 부여되는 강한 상호작용을 통해 고정되며, 특히 폴리설파이드는 상기 상호작용과 매우 근접하여 발생하여 액체 전해질에 용해될 시간 없이 분자 방식으로 효과적으로 고정할 수 있다. 이 때, 상기 고정은 도 3에 나타난 바와 같이, 표면에서의 고정이 아닌 벌크 고정(bulk-immobilization)으로, 상기 벌크 고정화를 통한 폴리설파이드의 고정은 트리아진이 폴리설파이드에 제공하는 높은 결합강도로 인해 발생한다.

[0094] 상기 리튬-황 전지는 150 내지 200번째 주기에서 500 내지 650 mAh/g 의 전기용량을 제공하는 것을 특징으로 하는 회박 전해질에서 사용 가능할 수 있다.

[0095] 상기 리튬-황 전지는 황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 85 내지 98 %의 쿨롱 효율을 나타낼 수 있다.

[0096] 상기 리튬-황 전지는 황 로딩량 3 내지 7 mg/cm^2 을 적용하였을 때, 전해질/전극 비율이 4 내지 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서

500 내지 650 mAh/g 용량을 나타낼 수 있다.

[0097] 상기 리튬-황 전지는 파우치 셀로 사용될 수 있으며, 상기 파우치 셀로 사용될 때 300 내지 400 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.

[0098] 상기 리튬-황 전지는 플렉서블 전지로 사용될 수 있다.

[0100] 실시예

[0101] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0102] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 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.

[0104] 실시예 1. 황-트라이아진 고분자(STP)

[0105] 멜라민 분말의 열 축합 반응을 통해 트라이아진 분말을 제조하였다. 멜라민 분말 1 g을 알루미늄 병에 넣고 뚜껑을 닫은 상태에서 대기 조절 노심관으로 이송하였다. 이후 가열 챔버를 질소(100 mL/min)을 30분간 퍼지하였다. 이때 상기 멜라민의 열 응축은 분당 3 °C로 550 °C까지 4시간동안 개시하였으며, 응축이 종료된 후 자연 냉각하여 분쇄한 후 저장하였다.

[0106] 이후, 100 mg의 트라이아진을 60 °C에서 예열된 5 mL의 H₂SO₄에서 6시간 동안 분산시켰다. 이후, 트라이아진-산 혼합물에 동일한 양의 탈이온수를 첨가하여 반응온도를 높인 후 교반한 후 추가로 10시간동안 교반하였다. 상기 산처리가 끝난 반응 혼합물이 열은 노란색에서 흰색으로 변화하였으며, 이는 트라이아진 나노시트의 성공적인 박리 현상을 나타낸다. 상기 혼합물은 pH 7이 될 때까지 탈이온수로 중화하였다. 상기 중화하여 생성된 용액을 분당 6000 RPM으로 원심분리 후 60 °C에서 건조하여 나노시트 분말을 수득하였다.

[0107] 이후, 상기 방법으로 수득한 트라이아진을 포함한 황-트라이아진 제조는 160 °C 이상에서 고리 개환 중합반응에 따라 제조되었다.

[0108] 황/탄소 복합체를 100 mL/min의 질소 기체에서 155 °C에서 분당 3 °C의 가열속도로 12시간 동안 수행된 용융 침투 공정을 통해 제조하였다. 이후 상기 수득된 트라이아진 나노시트 3 wt%와 황/탄소 복합체를 약 1시간 동안 혼합한 후 다시 질소기체에서 160 °C에서 분당 5 °C에서 10시간 동안 개환 중합을 실시하였다. 상기 열처리과정에서 유황(S₈) 고리는 159 °C이상에서 열러 사슬 말단을 가진 선형 폴리설파이드를 형성하였다. 상기 폴리설파이드는 상기 트라이아진 고리의 질소와 인접한 탄소와 공유결합을 통해 황-트라이아진 고분자를 생성하였다.

[0110] 실시예 2. 황-트라이아진 전극(STP 전극)

[0111] 실시예 1에 따라 제조된 황-트라이아진 고분자(STP)는 doctor blade 방법으로 준비되었다. 전극의 구성성분은 활물질로 상기 STP, 도전제로 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 바인더로 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF)가 각각 8:1.5:0.5 중량비율로 구성되었으며 이를 45분 동안 완전히 혼합한 후, 상기 혼합물에 N-메틸 피롤리돈(NMP, Sigma Aldrich-Battery grade) 용매를 첨가하여 점성 슬러리를 형성하였다. 이후 상기 수득된 슬러리를 미리 세척한 17 μm 두께의 알루미늄 호일 위에 캐스팅하고 실온에서 12시간 이상 건조시키고 80 °C에서 12시간 동안 진공 건조시켰다. 상기 건조된 황 전극을 편칭하여 황 전극을 제조하였다.

[0113] 실시예 3. 회박 Li-S 파우치 셀

[0114] 회박 Li-S 전지는 작업 전극으로서 2cm x 3cm의 황-트라이아진 전극, 폴리프로필렌 분리막 및 기준 전극으로서 연마된 2cm x 3cm의 얇은 리튬 금속을 이용하여 제작하였다. 상기 황-트라이아진 및 리튬금속 전극은 알루미늄 탭을 사용하여 외부로 연결되고 알루미늄 라미네이트 필름으로 외부를 포장하였다. 이후 탭의 한쪽에는 열 프레

스를 이용하여 밀봉하였으며, 적층 및 외부 접촉을 확인한 후 다른 한쪽 또한 같은 방법으로 밀봉하였다. 최종 밀봉에 앞서 E/S 비율을 기준으로 계산된 소량의 액체 전해질을 침투시켰다. 사용된 전해액은 2 % LiNO₃로 1:1 부피비의 DOL 및 DME에서 제조된 1 M의 LiTFSI를 사용하였다.

[0116] 비교예 1. S-C 전극

[0117] 실시예 2와 같은 방법으로 전극을 제조하되, 활물질로 STP가 아닌 S-C bare를 사용하였다.

[0119] 실험예 1. FT-IR 및 라만 분광법을 통한 황-트라이아진 공유결합 실험

[0120] 황-트라이아진 고분자의 C-S 공유결합을 확인하기 위해 실시예 2와 같이 제조된 황-트라이아진 고분자와 비교예 2와 같이 제조된 S/C 전극을 사용하여 FT-IR 실험과 라만 분광법 실험을 진행하였다.

[0121] 상기 FT-IR 실험은 UATR2(Perkin Elmer)를 사용하여 실시되었으며, 스펙트럼 범위는 4000 내지 500cm⁻¹로 진행하고 이에 대한 결과를 도 4의 (a)에 나타내었다.

[0122] 상기 라만 분광법 실험은 LabRAM HR800(Horiba)를 이용하여 실시되었으며, 사용된 레이저 파장은 532nm로 진행하고 이에 대한 결과를 도 4의 (b)에 나타내었다.

[0123] 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, 상기 FT-IR 실험 결과 나타난 스펙트럼에서 실시예 2의 황-트라이아진 고분자(STP)를 포함하는 전극은 황화된 트라이아진에 의해 나타난 778 cm⁻¹에서의 좁은 밴드와 1150 cm⁻¹에서의 넓은 밴드를 통해 황-탄소(C-S) 공유결합이 형성되었음을 확인하였다. 그러나 비교예 2의 S/C 전극은 트라이아진에 황이 결합되어 있지 않아 C-S 공유결합은 확인되지 않았다.

[0124] 또한, 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 황-트라이아진 고분자(STP)를 포함하는 전극은 공유 C-S 신축 진동에 해당하는 962 cm⁻¹에서 특징적인 라만 밴드를 나타내어 황-탄소(C-S) 공유결합을 확인할 수 있다, 그러나 비교예 2의 S/C 전극은 472 및 433 cm⁻¹에서 S-S 결합을 보여주는 특징적인 라만 밴드를 나타내었으나 트라이아진에 황이 결합되어 있지 않아 C-S 공유결합은 확인되지 않았다.

[0125] 상기 라만 실험 및 상기 FT-IR 실험을 통해 나타난 상기와 같은 결과를 통해 황-트라이아진 고분자(STP)를 포함하는 전극에서는 C-S 공유결합이 성공적으로 나타났음을 확인할 수 있다.

[0127] 실험예 2. 회박전해질에서의 황-트라이아진 고분자 전극을 포함하는 리튬-황 전지의 전기화학성능 시험

[0128] 실시예 1 및 2와 같이 제조된 황-트라이아진 고분자(STP) 전극과 비교예 1과 같이 제조된 S/C 전극을 전해질/황(E/S) 비율이 2, 4, 6, 및 8 μL/mg인 회박 전해질 및 15 μL/mg인 대량의 전해질에서 0.1 mV/s 스캔 속도로 1.7 내지 2.8 V의 전압 윈도우에서 순환 전압전류법을 수행하여 전기화학성능을 시험하고 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다.

[0129] 도 5의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 및 2의 STP 전극은 2.25V(A1) 및 2.0V(A2)에서 황 환원 피크와 2.45V(C1)에서 산화 피크를 나타냈다. 그러나 E/S 비율이 2 μL/mg 미만으로 낮아질 경우 STP 전극은 황 반응성을 유발하기 위해 Li 이온에 접근할 수 없는 상태로 유지된다. 이러한 경우는 높은 10 μL/mg 이상으로 높아질 경우에도 동일하게 나타났다.

[0130] 또한 도 5의 (c)에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 및 2에 따른 STP 전극은 비교예 1에 따른 S/C 전극보다 다양한 E/S 비율에서 트라이아진에 의한 분자 흡착을 통한 Li₂S₄ 및 Li₂S의 정확한 조절로 인해 더 나은 피크 전류를 나타내었다. 특히 S₈ → Li₂S₄로 전환되는 A1의 피크 전류는 모든 E/S 비율의 Li-S 전지에 대해 유사하게 유지되는 반면 Li₂S₄ → Li₂S로 전환되는 A2의 피크 전류는 각 용매에서의 화학 반응으로 각 용매에 따른 정확한 피크 전류를 나타내기 위해 다양한 피크가 나타난다. 이는 E/S가 8에서 4 μL/mg에 가까워짐에 따라 피크 모양이 확산되는 Li₂S → S₈로 전환되는 C1에서 더 다양한 피크가 나타난다.

[0131] 상기와 같은 결과를 통해, 회박 전해질에서 S/C 전극보다 STP 전극에서 우수한 황의 동역학이 나타남을 입증할

수 있다.

[0132] 또한 도 5의 (d) 내지 (g)에 나타난 바와 같이, 1C(1.675 A/g_s)에서 조사된 STP 전극의 성능은 5번째 사이클이 끝날 때 방전 용량이 E/S 가 4, 6 및 8 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 의 E/S 비율인 희박 전해질에서 각각 592, 708 및 809 mAh/g로 용량 차이가 101 내지 217 이내로 낮은 전압 분극을 나타내어 리튬-황 전지를 작동하기에 필요한 용량 및 분극 기준을 만족함을 확인할 수 있다.

[0133] 또한 도 5의 (h) 내지 (j)에 나타난 바와 같이, 상기 STP 전극의 사이클 특성은 4, 6, 8 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 의 E/S 비율에서 C/2에서 576, 697, 826 mAh/g, 1C에서 406, 495, 502 mAh/g를 나타내었으며, 쿨롱 효율은 96, 98.5 및 96 %로 매우 우수한 수명 특성을 나타내었다. 또한 반복적인 충·방전 시 상기 STP 전극은 한 사이클 당 0.11 내지 0.02의 저용량 감소를 나타내어 200번 제 사이클까지 안정적인 용량을 나타내었다. 특히 4 내지 6 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 의 E/S 비율에서의 상기 STP 전극은 34번째 주기에서 522 및 574 mAh/g의 용량을 나타내었으며 이후 200번째 주기까지 최소한의 감소로 용량을 유지하였다.

[0134] 상기와 같은 결과를 통해 본 발명의 황-트라이아진 고분자 양극은 희박 전해질에서 리튬-황 전지를 작동하는 데 필요한 용량 및 분극 기준을 충족함을 확인할 수 있다.

[0136] 실험예 3. 황-트라이아진 고분자 전극의 밀도함수 이론(DFT) 분석

[0137] 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 황-트라이아진 고분자 전극의 폴리설파이드와 질소 기체에서의 상호 작용 가능성을 이해하기 위해 밀도함수 이론(DFT)분석을 수행하고 이에 대한 결과를 도 6으로 나타내었다.

[0138] 상기 황-트라이아진 고분자 전극의 트라이아진의 폴리설파이드 흡수에너지는 하기 수학적 식 1로 계산된다.

[0139] [수학적 식 1]

$$[0140] E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{g}} + E_{\text{ps}})$$

[0141] 도 6에 나타난 바와 같이, 피리딘계-N의 HOPS 및 LOPS는 각각 $E_{\text{ads}} = -2.31$ 및 -1.47 eV이며, 피롤산-N의 HOPS 및 LOPS는 각각 $E_{\text{ads}} = -1.77$ 및 -1.29 eV이며, 흑연계-N의 HOPS 및 LOPS는 각각 -1.42 및 -1.12 eV이다.

[0142] 상기와 같은 결과를 통해, 피리딘계-N은 피롤산-N 및 흑연계-N 구조보다 폴리설파이드에 대해 더 큰 흡수 에너지를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이를 포함한 황-트라이아진 고분자 전극은 희박 전해질에서 향상된 전기화학적 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 실험예 4. 파우치형 희박 리튬-황 전지 성능 시험

[0145] 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 황-트라이아진 고분자 전극을 포함하는 희박 Li-S 파우치 셀의 희박 전해질에서의 전기화학적 성능을 확인하기 위해 실시예 3에 따라 제조된 2 cm x 3 cm 파우치형 리튬-황(Li-S) 전지를 사용하여 실험하였으며, 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.

[0146] 도 7의 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 Li-S 파우치 전지는 2.83 V의 OCV를 나타내었으며, 도 7의 (c)에 나타난 바와 같이 압력을 가하지 않은 상기 Li-S 파우치 전지에 대한 정전류 충·방전 프로파일은 C/5 비율에서 0.388 V의 전압 분극을 나타내었다.

[0147] 또한 도 7의 (d)에 나타난 바와 같이, 상기 Li-S 전지에서 우수한 사이클링의 안정성을 나타내며 쿨롱 효율이 98 %인 524 mAh/g를 나타내며 이는 40번째 주기가 끝날 때 까지 안정적으로 용량이 유지되었다.

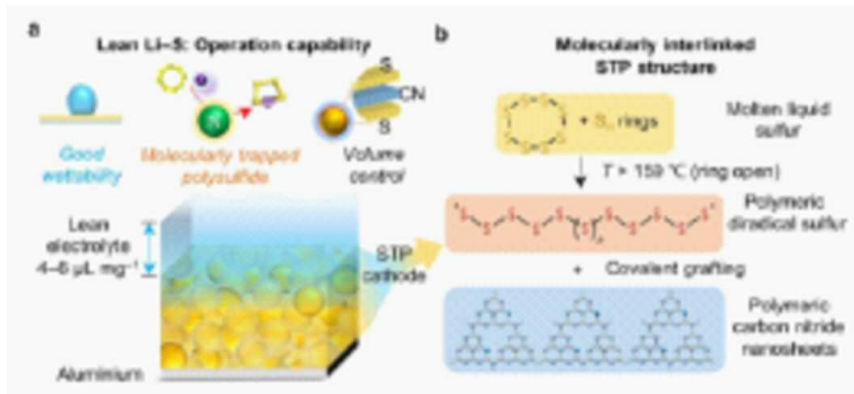
[0148] 또한 도 7의 (e)에 나타난 바와 같이, 상기 Li-S 전지는 5.3 V의 임계값으로 발광 다이오드를 밝힐 수 있다.

[0149] 또한 도 7의 (h) 내지 (j)에 나타난 것과 같이 E/S 비율 6 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 371 wh/kg의 우수한 에너지밀도를 나타내었으며, 4.4 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 에서 이론적인 값 보다 높은 에너지밀도를 나타내었다.

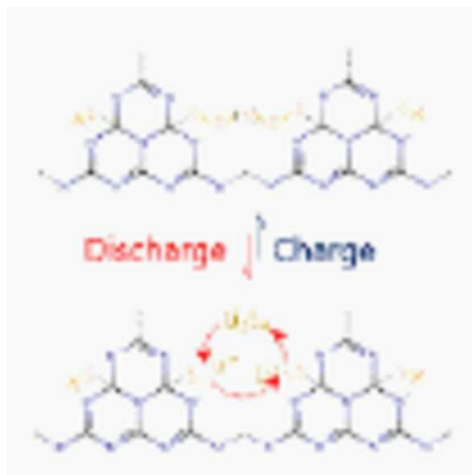
[0150] 상기와 같은 결과를 통해 본 발명에 따른 황-트라이아진 전극은 희박 전해질의 조건에서 우수한 전기화학적 성능을 나타내며, 우수한 사이클 수명, 폴리설파이드 고정 및 자체 방전 방지 특성을 가지도록 높은 에너지 밀도를 가진 안정적인 용량을 가지며 고에너지 밀도를 필요로 하는 리튬-황 전지의 필요한 조건을 충족시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

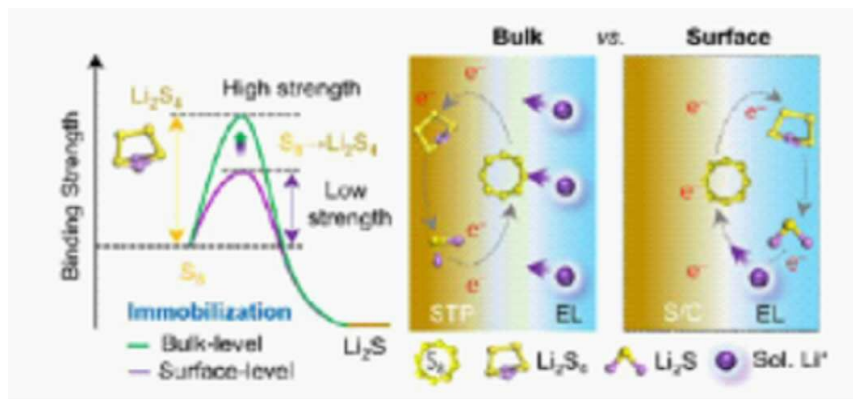
도면1



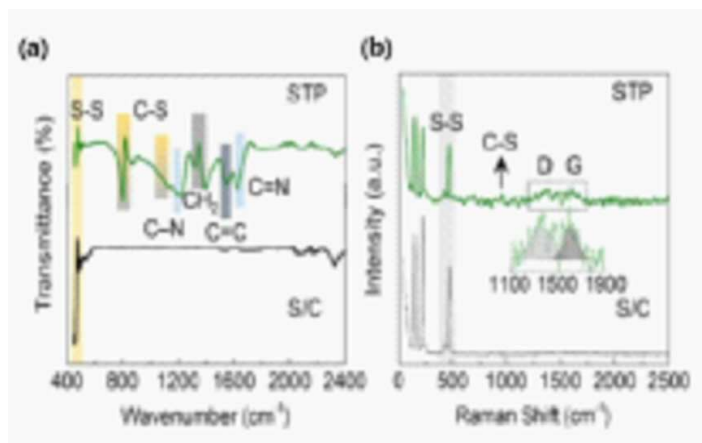
도면2



도면3



도면4



도면7

