



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0018580
(43) 공개일자 2023년02월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/139</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/139</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0100309
 (22) 출원일자 2021년07월30일
 심사청구일자 2021년07월30일</p> | <p>(71) 출원인
 경상국립대학교산학협력단
 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
 정현영
 경남 진주시 에나로175번길 12
 김선식
 경남 진주시 대밭골로 91
 첸라얀 센틸
 경남 진주시 강남로177번길 13-5</p> <p>(74) 대리인
 김중석</p> |
|--|--|

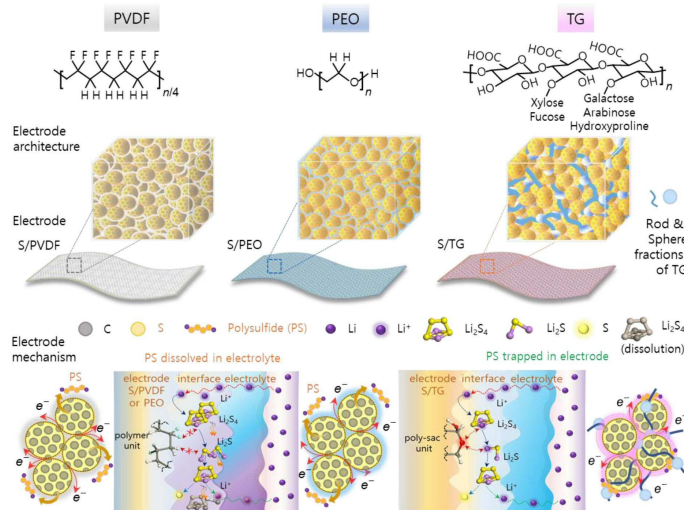
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **바이오표분자 바인더를 포함하는 리튬-황 배터리용 양극재와 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 황 캐소드에 대해 바이오표분자를 바인더로서 적용하여 황 이용률을 높일 수 있고, 높은 에너지 밀도를 제공하며, 성능이 극대화될 수 있으며, 폴리설퍼이드 셔틀 현상을 억제할 수 있고, 안전한 리튬-황 배터리용 양극재와 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

황;
도전재;
물; 및
가교된 바이오표분자 바인더;
를 포함하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 도전재는 그래핀, 탄소나노튜브, 다공성 카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 가교된 바이오표분자 바인더는 D-갈락토오스, D-글루쿠론산, L-아라비노오스, 푸코오스, 람노오스, 아라비노오스, 히드록시프롤린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 단위체를 갖는 다당류 골격을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 가교된 바이오표분자 바인더는 -OH, -O-, -COOH, -NH 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 가교된 바이오표분자 바인더는 아스트라갈루스 패로위아누스(Astragalus parrowianus), 아스트라갈루스 고시피누스(Astragalus gossypinus), 아스트라갈루스 라벤시스(Astragalus rabensis), 아스트라갈루스 플루코시스(Astragalus fluccosus), 아스트라갈루스 미크로세팔루스(Astragalus microcephalus) 및 아스트라갈루스 콤팩투스(Astragalus compactus)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로부터의 트라가칸트 검(tragacanth gum)을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 트라가칸트 검은 가수분해 시 팽윤되어 겔로 변화하는 겔화 과정을 진행하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 겔화 과정은 90 내지 180분의 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 황의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로 75 내지 80 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 바인더의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재.

청구항 10

(S1) 황 및 도전재를 혼합하는 단계; 및

(S2) 상기 혼합물에 가교된 바이오폴리머 바인더 및 물을 도입하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 배터리용 양극재의 제조 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 황 캐소드에 대해 바이오폴리머를 바인더로서 적용하여 황 이용률을 높일 수 있고, 높은 에너지 밀도를 제공하며, 성능이 극대화될 수 있으며, 폴리설파이드 셔틀 현상을 억제할 수 있고, 안전한 리튬-황 배터리용 양극재와 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도, 낮은 자체 방전, 메모리리스(memoryless) 효과, 넓은 작동 온도 범위, 연장된 수명의 이점을 갖고, 모바일 폰, 디지털 카메라, 및 노트북 등의 전자 제품에 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 전자 장비의 지속적인 발전과 함께, 최근 전기 자동차 및 하이브리드 자동차가 급부상함에 따라, 종래의 리튬 이온 배터리는 배터리 에너지 밀도에 대한 요구를 충족시키는 것이 어려워지고 있다.

[0004] 종래의 리튬 이온 배터리 캐소드 물질은 주로 전이금속 산화물(예컨대 LiCoO_2 , LiMnO_2 및 LiFePO_4)을 기반으로 하고, 이는 연장된 수명, 안전성의 이점을 가짐에도 불구하고, 상대적으로 낮은 이론적 비용량을 갖고, 배터리의 높은 에너지 요구를 충족시키기가 어렵다. 리튬 황 배터리는 양극으로서 황 원소와 음극으로서 금속을 사용하는 배터리 시스템이다. 황 원소는 1675 mAh g^{-1} 의 이론적 비용량을 갖고, 상응하는 리튬 황 배터리는 2600 Wh kg^{-1} 의 이론적 비에너지 밀도를 가지며, 이는 현재 시판 이온성 배터리의 약 10배의 값이다. 동시에, 다양한 황 활성 물질의 공급원이 존재한다. 저비용과 환경친화성으로 인해, 리튬 황 배터리는 가장 유망한 새로운 고에너지 저장 시스템 중 하나로 간주되고 있다(문헌 [Manthiram, A., S.H. Chung], 및 [C. Zu, Lithium-sulfur batteries: progress and prospects[J]. Adv Mater, 2015. 27(12):1980-2006] 참조). 리튬 황 배터리는 상기 매력적인 이점들을 갖고 있지만, 이의 상업화를 지연시키는 일부 문제점이 여전히 남아 있다. 이러한 문제점은 황의 낮은 이온 전도도와 환원 생성물 Li_2S 그리고 충방전 시 심각한 전극 부피 변화, 전해질 중 중간체 생성물의 용해도 및 동반되는 “셔틀 효과”이다.

[0005] 최근 몇 년, 다양한 유형의 황 탄소 복합체 재료가 합성되었고, 이는 리튬 황 배터리의 전기화학적 성능을 효과적으로 개선하였다. 이때, 특수한 구조를 갖는 복잡하고 값비싼 탄소 재료의 제조는 산업 생산에 적합하지 않고, 다관능성 바인더가 사용된다. 이는 배터리 성능을 간단하고 효과적으로 개선하는 것으로 예측된다.

[0006] 배터리에서, 바인더는 일반적으로 활성 물질을 집전기에 결합시키기 위해 사용되고, 충방전 과정 도중 전극의 구조 통일성을 유지하기 위해 사용되어, 배터리의 일반적인 작동을 보장하며, 이는 배터리에 영향을 미치는 중합체 물질이다. 리튬 황 배터리용 바인더는 PVDF를 기반으로 한다. 그러나, 종래의 PVDF는 독성이 있고, 독성 용매를 사용해야 하고, 환경을 오염시키며, 작업자의 건강을 위협한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 황 케소드에 대해 바이오고분자를 바인더로서 적용하여 황 이용률을 높일 수 있고, 높은 에너지 밀도를 제공하며, 성능이 극대화될 수 있으며, 폴리설퍼이드 셔틀 현상을 억제할 수 있고, 안전한 리튬-황 배터리를 양극재와 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명이 이루고자 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 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 바이오고분자 바인더를 포함하는 리튬-황 배터리를 양극재와 이의 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 본 발명은 황; 도전재; 물; 및 가교된 바이오고분자 바인더;를 포함하는 리튬-황 플렉시블 배터리를 양극재를 제공한다.
- [0011] 본 발명에 있어서, 상기 도전재는 그래핀, 탄소나노튜브, 다공성 카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0012] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오고분자 바인더는 D-갈락토오스, D-글루쿠론산, L-아라비노오스, 푸코오스, 람노오스, 아라비노오스, 히드록시프롤린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 단위체를 갖는 다당류 골격을 갖는다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오고분자 바인더는 -OH, -O-, -COOH, -NH 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 관능기를 갖는다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오고분자 바인더는 아스트라갈루스 패로위아누스(Astragalus parrowianus), 아스트라갈루스 고시피누스(Astragalus gossypinus), 아스트라갈루스 라벤시스(Astragalus rabensis), 아스트라갈루스 플루코서스(Astragalus fluccosus), 아스트라갈루스 마이크로세팔루스(Astragalus microcephalus) 및 아스트라갈루스 콤팩투스(Astragalus compactus)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로부터의 트라가칸트 검(tragacanth gum)을 사용한다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 트라가칸트 검은 가수분해 시 팽윤되어 겔로 변화하는 겔화 과정을 진행할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 겔화 과정은 90 내지 180분의 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 황의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로 75 내지 80 중량부일 수 있다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 상기 바인더의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부일 수 있다.
- [0019] 본 발명은 (S1) 황 및 도전재를 혼합하는 단계; 및 (S2) 상기 혼합물에 가교된 바이오고분자 바인더 및 물을 도입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 플렉시블 배터리를 양극재의 제조 방법이다.
- [0020] 상기 리튬-황 플렉시블 배터리를 양극재에 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 안전한 리튬-황 배터리를 양극재는 바이오고분자를 황 케소드에 대한 바인더로서 적용함으로써, 황 이용률을 높일 수 있고, 높은 에너지 밀도를 제공하며, 성능이 극대화될 수 있으며, 폴리설퍼이드 셔틀 현상을 억제하는 효과를 가질 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 리튬-황 배터리를 양극재의 제조 방법은 높은 황 로딩을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 리튬-황 배터리에서 바인더로서 폴리비닐리덴 디플루오라이드(비교예 1), 폴리(에틸렌 옥사이드)(비교예 2) 및 트라가칸트 겜(실시예 1)을 사용한 전기화학적 메커니즘과 제조 예시도이다.
- 도 2는 (a) 비교예 1 (b) 비교예 2 (c) 실시예 1의 황 전극에 대한 순환 전압전류법, (d) 비교예 1 (e) 비교예 2 (f) 실시예 1의 전극의 1C의 충방전율에서 충방전 프로파일, (g) 상이한 사이클에서의 온셋(onset) 포텐셜, (h) 2.2 V에서 관찰된 상응하는 용량 및 (i) 1C에서 사이클링 도중 상부 및 하부 플라토 영역에서 황 환원을 나타내는 온셋 포텐셜을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 각각 PEO, PVDF 및 TG 바인더를 이용하여 제조한 황 양극을 사용한 Li-S 전극의 용량 유지 및 황 이용률 분석을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 S/PEO, S/PVDF 및 S/TG 양극을 이용한 Li-S 전극의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 S/PEO, S/PVDF 및 S/TG 양극을 이용한 Li-S 전극의 분광분석 연구 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 유연한 리튬-황 배터리의 제작과 성능을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 트라가칸트 겜으로 제안된 마크로분자 구조식을 나타내는 도면과, 아르트라갈루스 중 각각에 대한 당류 단위의 조성을 나타내는 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다.
- [0026] 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 해당되는 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.
- [0027] 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.
- [0028] 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 상용화 된 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 서틀 반응을 일으키는 폴리설퍼이드의 절대적인 용출량이 매우 증가하기 때문에 이를 적절히 제어하지 못할 경우, 양극 내 활물질의 손실과 리튬 양극의 부식으로 인한 전지의 쿨롱 효율 및 수명 저하가 급격하게 일어나게 된다. 본 발명에 따르면 새로운 바인더 개발로 인한 접착 능력 향상, 서틀 현상 억제, 부피 억제 등의 개선 효과를 창출할 수 있고, 궁극적으로 고로딩 황 양극(High sulfur loading cathode) 제작 시 나타나는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0029] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0030] 본 발명의 일 측면은 황; 도전재; 물; 및 가교된 바이오펜자 바인더;를 포함하는 리튬-황 플렉시블 배터리용 양극재에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 도전재는 그래핀, 탄소나노튜브, 다공성 카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오펜자 바인더는 D-갈락토오스, D-글루쿠론산, L-아라비노오스, 푸코오스, 람노오스, 아라비노오스, 히드록시프롤린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 단위체를 갖는 다당류 골격을 가질 수 있다.
- [0033] 상기 다당류 골격은 황 캐소드에 개선된 전기화학적 및 기계적 특성을 제공할 수 있다.

- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오펜자 바인더는 -OH, -O-, -COOH, -NH 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 극성 관능기를 가질 수 있다.
- [0035] 상기 극성 관능기로 인해, 전극 구성성분과 전류 집전체의 양호한 부착력, 입자간 접촉 및 전극에 대한 기계적 완전성을 제공할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오펜자 바인더는 아스트라갈루스 패로위아누스(*Astragalus parrowianus*), 아스트라갈루스 고시피누스(*Astragalus gossypinus*), 아스트라갈루스 라벤시스(*Astragalus rabensis*), 아스트라갈루스 플루코스루스(*Astragalus fluccosus*), 아스트라갈루스 마이크로세팔루스(*Astragalus microcephalus*) 및 아스트라갈루스 콤팩투스(*Astragalus compactus*)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종으로부터의 트라가칸트 검(*tragacanth gum*)을 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 황의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로, 70 내지 85 중량부일 수 있고, 바람직하게는 75 내지 80 중량부일 수 있다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 도전재의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로, 10 내지 20 중량부일 수 있고, 바람직하게는 15 내지 20 중량부일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 가교된 바이오펜자 바인더의 양은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로, 1 내지 10 중량부일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5 중량부일 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 상기 물은 전체 양극재 100 중량부를 기준으로 5 내지 20 중량부일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 상기 트라가칸트 검은 산성 폴리-1,4-연결 α -D-갈락투로네이트 착물에 대한 α -L-아라비노푸라노오스와 1,4-연결 β -D-갈락토피라노오스 백본의 혼합물을 함유하는 구조를 형성할 수 있다.
- [0042] 상기 트라가칸트 검은 이의 친수성 작용기로 인해 가수분해 시 팽윤되어 겔을 형성할 수 있으며, 다시 말해서 전극을 양극재로 만드는 동안 고분자 다당류는 사슬 단위 사이에 결합을 형성하여 더 고급 중합체를 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 겔 형성은 60분 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 75분 내지 12시간 동안 수행될 수 있고, 보다 바람직하게는 85분 내지 6시간 동안 수행될 수 있고, 가장 바람직하게는 90분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0044] 상기 겔은 황 입자의 분산을 위한 최대 공간과 우수한 입자간 접촉(황과 탄소)을 제공할 수 있다.
- [0045] 상기 트라가칸트 검의 막대형 및 구형 분자 형태는 연신성 프레임워크를 보장하여 효율적이고 높은 황 반응성을 유발하는 리튬 이온의 3차원 접근을 유리하게 할 수 있다. 또한, 상기 트라가칸트 검은 풍부한 극성 관능기를 통해 분자 수준에서 폴리설파이드를 트래핑할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 측면은 (S1) 황 및 도전재를 혼합하는 단계; 및 (S2) 상기 혼합물에 가교된 바이오펜자 바인더 및 물을 도입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 플렉시블 배터리용 양극재의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0047] 상기 (S1) 단계에서 황과 도전재는 2:1 내지 7:3 범위의 질량 비로 혼합될 수 있다.
- [0048] 상기 (S1) 단계에서 혼합된 황과 도전재는 불활성 기체 분위기 하에서 용융 침윤될 수 있으며, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 및 헬륨으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 질소 및 아르곤으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아닐 수 있다.
- [0049] 상기 용융 침윤 단계는 10 내지 18시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 12 내지 14시간 동안 수행될 수 있다.
- [0050] 상기 용융 침윤 단계는 140 내지 175°C 범위의 온도에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 150 내지 155°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0051] 상기 (S2) 단계를 통해 점성 슬러리가 형성될 수 있다. 상기 점성 슬러리는 닥터 블레이드 기술, 스프레이 코팅 및 스핀 코팅으로부터 선택된 방법으로 캐스팅될 수 있다.
- [0052] 상기 캐스팅 후, 상기 점성 슬러리는 15 내지 35°C의 온도에서 1차 건조될 수 있고, 바람직하게는 20 내지 25°C

의 온도에서 1차 건조될 수 있다.

[0053] 상기 캐스팅 후, 상기 점성 슬러리는 10 내지 20시간 동안 1차 건조될 수 있고, 바람직하게는 12 내지 14시간 동안 1차 건조될 수 있다.

[0054] 상기 1차 건조 후, 상기 점성 슬러리는 75 내지 105℃의 온도에서 진공 건조될 수 있고, 바람직하게는 80 내지 95℃의 온도에서 진공 건조될 수 있다.

[0055] 상기 1차 건조 후, 상기 점성 슬러리는 5 내지 15시간 동안 진공 건조될 수 있고, 바람직하게는 8 내지 10시간 동안 진공 건조될 수 있다.

[0056] 본 발명에 따르면, 당 사슬에 따른 히드록실, 시클릭 산소, 카르복실 및 아미노기와 같은 트라가칸트 검의 다관능성 극성 단위는 폴리설파이드를 포집하고, 이들의 확산을 제한할 수 있다. 이는 황 입자에 도달하기 위한 활성 채널로서 작용할 뿐 아니라 4C의 높은 충방전율에서도 전극의 부피 변화를 감소시키는 바인더의 막대형 및 구형 당류 분해를 통해 가능해질 수 있다. 여기서, 상기 부피 변화는 바람직하게는 10 내지 20% 이내일 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 16% 이내일 수 있다.

[0057] 활성 황 재료의 전기화학적 반응성을 증가시키기 위해서는, 전극 내 리튬 이온의 황 입자로의 확산이 촉진되어야 한다. 이에 관해, 리튬-황 배터리 성능 개선을 위해, 황 캐소드와 전해질의 계면에 걸친 이온의 대량 수송은 더 낮은 전극 분극과 전하 이동 저항을 실현하기에 충분히 용이해야 한다.

[0058] 본 발명에 따른 바이오고분자 바인더는 고분자 다당류 모이어티를 통한 Li^+ 이온의 황 입자로의 접근을 최대한 가능하게 하여, 중합체성 백본을 통한 이온의 이동을 촉진한다.

[0059] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0060] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 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 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0061] **재료**

[0062] LiTFSI(99.95%), 무수 DOL (99.8%), 무수 DME (99.5%), NMP (99%), super P 카본 및 트라가칸트를 Sigma Aldrich로부터 구매하였다. LiNO_3 (99.999%) 및 PEO를 Alfa Aesar로부터 구매하였다. 황 분말은 Duksan ultrahigh pure chemicals로부터 입수하였고, 배터리 등급 PVDF 분말과 Al 포일을 MTI corporation으로부터 구했다. 고순도 Li 포일을 Lithsun Corporation으로부터 입수하였다.

[0063] **실시예 1 - 전극의 제조**

[0064] 먼저, 7:3 질량비로 황과 super P 카본을 함유하는 혼합물을 준비하고, 이를 질소 분위기(100 mL min^{-1}) 하에서 12시간 동안 155℃에서 용융 침윤시켜 황/탄소 복합체를 형성하였다. 일반적으로, 작동 전극 제작은 황 호스트로서 황/탄소 복합체, 전도성 재료로서 MWCNT 및 트라가칸트 검을 혼합하는 것을 수반하였으며, 트라가칸트 검을 용매로서 초순수를 사용하여 점성 슬러리로 만들었다. 상기 수득한 점성 슬러리를 닥터 블레이드 기술을 통해 Al 포일(17 μm 두께) 위에 균질하게 캐스팅하고, 12시간 동안 실온에서 자연 건조시킨 뒤 8시간 동안 80℃에서 진공 건조하여 용매를 완전히 제거하였다. 상기 건조된 전극을 캘린더링하고 라운드 디스크로 편칭하였다.

[0065] **비교예 1**

[0066] 트라가칸트 검 대신 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)를 바인더로서 사용하고, 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0067] **비교예 2**

[0068] 트라가칸트 검 대신 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)를 바인더로서 사용하고, 용매로서 에탄올/물 (7:3) 혼합물을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0069] **실험예 1 - 전기화학 성능 시험**

[0070] 리튬-황 배터리의 전기화학 성능을 평가하였다.

[0071] ① 1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 1.7V 내지 2.8V의 전압 윈도우에서 순환 전압전류법 연구를 수행하였다.

[0072] 도 2 (a)~(c)를 참조하면, TG 바인더의 경우 C1 및 C2에 해당하는 캐소드 피크는 2.34V 및 1.94V에서 분극화되었으며, S/PVDF 전극의 경우 C1 및 C2에 해당하는 캐소드 피크는 2.34V 및 1.91V에서 분극화되었고, S/PEO 전극의 경우 C1 및 C2에 해당하는 캐소드 피크는 2.25V 및 1.88V에서 분극화되었다. 이로부터 트라가칸트 바인더에 의해 개선된 키네틱 및 전도도가 제공되었음이 나타난다. 또한 피크 이동(ΔV_1 , ΔV_2 및 ΔV_3)에 대해, S/PVDF 전극 및 S/PEO 전극보다 S/TG 전극에서 값이 더 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는, TG 바인더가 리튬-황 배터리 사이클링 동안 가역적 상호 변환 및 효율적인 황 감소를 일으키는 것을 입증한다.

[0073] ② 1C의 충방전율로 준비된 황 전극을 테스트하여 정전류 방전-전하 프로파일을 얻었다. 일반적인 전압 프로파일에서, 방전 곡선은 고전압 및 저전압 영역에서 플래토를 통해 명백한 것처럼, Li 이온과 전자를 받아들일 때 Li_2S 로의 다단계 황 환원을 나타낸다.

[0074] 도 2 (d)~(f)를 참조하면, 플래토가 확장되고 안정적으로 유지되는 정도는 S/PVDF 및 S/PEO 전극보다 S/TG 전극의 더 높은 전달 능력과 우월성을 드러낸다. S/TG 전극의 300번째 사이클 끝에서 865 mAh g^{-1} 의 보다 높은 방전 용량이 관찰되며, 이는 산화환원 과정 중 효율적인 황 환원으로 인한 것임을 확인할 수 있다. 충방전 사이클 도중 가해진 저항의 측도로 취한 전압 분극(ΔV)은 S/TG 전극에서 S/PVDF 및 S/PEO 전극에 비해 더 낮았고, 이는 바인더에 의해 전극 입자의 양호한 안정성 및 완전성이 제공되었음을 나타낸다. 도 2(d)~(f)로부터, S/TG 전극의 개선된 황 이용률과 폴리설파이드 전환율을 확인할 수 있다. S/PVDF 및 S/PEO 전극 보다 S/TG 전극에서 ΔV 이 잘 중첩되어 있음이 나타난다. 추가로, 도 2(g)를 참조하면, 최소 분극과 저항성에 대해 알 수 있다. ΔV_{PVDF} (비교예 1), ΔV_{PEO} (비교예 2) 및 ΔV_{TG} (실시예 1)로 나타난 값을 통해, 본 발명의 바인더의 탁월한 전압 안정성을 확인할 수 있다. 도 2(i)를 참조하면, S/TG 전극의 경우, 방전 전압 레지멘은 상부 플래토와 저부 플래토가 전위 2.36 V와 2.05 V에서 안정하게 유지되고 있으나, S/PEO 전극의 경우 플래토 영역의 넓은 변동이 나타남을 확인할 수 있고, 이는 많은 폴리설파이드 생성으로 인한 활성 황의 감소된 키네틱을 시사한다. 전극 완전성, 전해질 농도와 같은 전극 환경의 보존으로 인한 본 발명의 바인더의 우수한 전압 안정성은 도 2(g) 및 2(i)에서 나타난다. 또한, 2.2 V에서 측정된 ΔP_w 는 전압의 함수로서 용량에 대한 비가역적 손실을 결정하기 위한 것이며, 이는 TG 바인더에서 상대적으로 더 짧게 유지된 것을 확인할 수 있다. 도 2(g)로부터, 50 내지 200 사이클 범위에서 선택적인 방전에 대한 용량 손실이 S/PVDF 및 S/PEO 전극이 22 mAh g^{-1} 및 47 mAh g^{-1} 의 값을 갖는 것에 비해 S/TG 전극의 경우 8 mAh g^{-1} 내인 것을 확인할 수 있다. 이러한 TG에 대한 최소 ΔP_w 변수는, S/PVDF 또는 S/PEO 전극에서 널리 퍼진 용량 감소를 유도하는 것으로 잘 알려진 유해한 셔틀 효과를 유발하지 않고 사이클이 진행됨에 따라 효율적인 트래핑과 폴리설파이드의 가역성에서만 가능하다. S/TG 전극의 방출 프로파일은 사이클 증가에 따라 중첩되고, 이는 장기간 사이클에 대한 우수한 황/설파이드 전환, 가역성 및 안정성을 보여준다.

[0075] 실험예 2 - 정전류식 사이클링

[0076] ① 도 3(a)는 C/5의 충방전율에서 수행된 정전류식 사이클링을 통한 황 전극의 장기간 사이클링성을 보여준다. S/TG 전극의 경우 높은 황 환원이 나타나고, 초기 방전 과정에서 용량은 1239 mAh g^{-1} 이었다. 반면, S/PVDF 및 S/PEO 전극의 경우 813 mAh g^{-1} 및 1109 mAh g^{-1} 이었으며, 사이클이 진행됨에 따라 S/PVDF 및 S/PEO 전극은 셔틀 효과가 존재하여 392 mAh g^{-1} 및 539 mAh g^{-1} 의 감소된 가역 용량을 보였다. 그러나, S/TG 전극은 976 mAh g^{-1} 의 안정하고 높은 가역 용량을 보여 성공적인 폴리설파이드 트래핑을 확인할 수 있었다. 도 3(f)를 참조하면, S/TG 전극은 100번째 사이클에서 끝에서도 황의 78.8%(첫번째 사이클에 대해 73.9%)를 이용한 반면, S/PVDF 및 S/PEO 전극은 48.2%(48.5%) 및 53.4%(66.2%)를 이용하였다. 연속적인 사이클에서 TG 바인더는 S/TG 전극이 효율적인 황 이용, 폴리설파이드 트래핑 및 부피 변화 완화와 같은 이점을 가져, 다른 전극을 능가하도록 리튬-황 배터리의 단점들을 극복하였음을 알 수 있다.

[0077] ② 1C 및 4C의 높은 충방전율에서 사이클링 안정성을 시험하였다. 도 3(b)를 참조하면, 1C의 충방전율에서, S/TG 전극은 8번째 사이클 후, 심지어 300번째 사이클 후에도, 821 mAh g^{-1} 의 안정한 방전 용량을 보였다. S/TG

전극에서 105%의 증분 용량에 비해, S/PEO 및 S/PVDF 전극의 경우, 58% 및 77%로 용량 유지율이 낮으며, 이는 TG 바인더의 고분자 다당류 백본과 마크로분자의 구조로 인해, 우수한 폴리설파이드 트래핑 능력을 나타낸다.

[0078] ③ 도 3(c)를 참조하면, 4C의 충방전율에서 수행된 정전류식 충방전 실험으로 전극의 고속 성능을 평가하였다. 높은 충방전율에 적용된 전극은 이온의 확산과 이동이 입자간 저항에 의해 방해받기 때문에 전지 저항을 증가시키는 것으로 알려져 있지만, S/TG 전극은 S/PVDF 및 S/PEO 전극에 비해 높은 방전 용량을 보였으며, 23번째 사이클 후 눈에 띄는 안정화 용량을 보였다. S/TG 전극의 실제 용량은 1000번째 사이클이 끝날 때 406 mAh g^{-1} 에 도달하였으나, S/PEO 및 S/PVDF 전극은 127 mAh g^{-1} 및 43 mAh g^{-1} 이었다. TG 바인더는 황 입자에 대한 충분한 접근을 제공할 수 있고, 높은 충방전율에서도 이온 및 전자 수송을 위한 공간을 제공할 수 있다. 도 3(g)를 참조하면, 다양한 충방전율에서 S/TG 전극의 황 이용률은 C/5, 1C 및 4C 각각에서 78.3%, 69.4% 및 54.0%이다.

[0079] ④ TG 바인더를 고 로딩 황 전극을 제작하여 평가하였다.

[0080] TG 바인더의 점성 양극재를 초기에 준비하여 약하게 첨가(90 내지 120분)하면서 활성 황/탄소 혼합물을 분산시킨 다음 적층하였다. 도 3(d)를 참조하면, 2.4 mg cm^{-2} 및 4.7 mg cm^{-2} 의 활성 황 질량을 갖는 전극은 5.8 mAh cm^{-2} 및 9.7 mAh cm^{-2} 의 면적당 용량을 가졌으며, 이는 수계 바인더를 사용하여 달성된 용량보다 더 높은 값이었다. 도 3(e)를 참조하면 3번째 내지 100번째 사이클 사이에 계산된 용량 감소는 각각 0.007% 및 0.009%였으며, TG 전극은 질량 로딩이 8.1 mg cm^{-2} 로 증가하더라도 $10.02 \text{ mAh cm}^{-2}$ 의 높은 면적당 용량을 전달하였다. 이러한 관찰은 Li^+ 확산과 수송이 전극 두께에 의해 영향을 받으므로 높은 활성 질량 로딩 전극을 개발하는데 적용될 수 있었다.

[0081] 실험예 3 - SEM 이미지 분석

[0082] ① 황 전극의 모폴로지와 기계적 완전성을 FE-SEM을 통해 관찰한 표면과 단면으로 분석하였다.

[0083] 도 4(a₁)-(c₁)을 참조하면, PVDF, PEO 및 TG 바인더를 사용한 모든 프리스틴(pristine) 전극에 대한 마이크로그래프는 대략 $35 \mu\text{m}$ 에서 잘 제어되었음이 나타난다. 도 4(a₂)-(c₂)를 참조하면, 4C의 충방전율에서 1000번째 사이클까지 연속 충방전에 적용된 전극은 전극 두께의 증가를 나타냈다. 사이클링 시 전극 두께의 증가는 불용성 리튬 폴리설파이드의 적층과 황 입자의 파괴 팽창과 관련이 있다. S/TG 전극의 증가된 두께는 약 $6 \mu\text{m}$ 인 반면, S/PVDF 및 S/PEO 전극은 약 $13 \mu\text{m}$ 및 $9 \mu\text{m}$ 였다. 도 4(a₃)-(c₃)를 참조하면 S/PVDF 및 S/PEO 전극은 2.2 내지 $3.7 \mu\text{m}$ 범위의 크랙이 관찰되었고, 이는 PVDF 및 PEO 바인더에 의해 황과 전도성 입자의 제한된 부착력을 보여준다. S/TG 전극은 황 입자와의 더 양호한 접촉, 용이한 이온 이동과 파괴 변화 완화를 지지하는 여러 공극과 마이크로기공을 갖는 표면을 유지하였다. 따라서, TG 바인더의 높은 부착력 및 폴리설파이드 조절뿐만 아니라 양호한 구조적 및 기계적 완전성이 TG에서 풍부한 O 및 N 기를 갖는 당류 분획에서 유래됨을 알 수 있다.

[0084] 실험예 4 - 부착력 및 기계적 안정성 시험

[0085] ① FT-IR

[0086] 도 5(a)를 참조하면, 3435 cm^{-1} 에서 밴드는 O-H 및 N-H 기에 할당되고, 카르복실기의 C-H는 2968 cm^{-1} 의 밴드를 나타낸다. 1250 cm^{-1} 내지 1035 cm^{-1} 사이의 흡수 밴드는 폴리올, 에테르 및 알코올 기의 바이브레이션을 나타낸다.

[0087] ② NMR

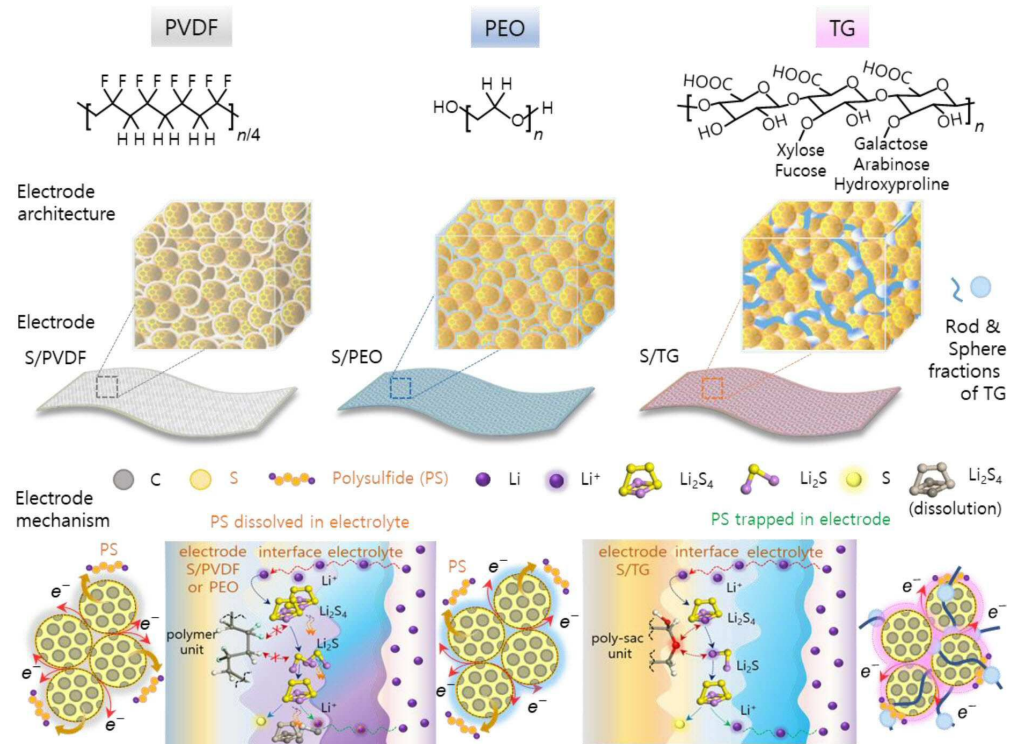
[0088] TG 바인더의 탄소 원자에 결합된 관능기를 NMR 스펙트럼을 통해 관찰하고 이를 도 5(b)에 나타내었다. 도 5(c)를 참조하면, 전극 패터닝을 통해 수행된 부착력 시험은 S/TG 전극에서 A1 전류 집전체에 대한 S/C 입자의 양호한 부착력을 보였고, 박리할 때 약간만이 박리되었으나, S/PVDF 및 S/PEO 전극에서는 더 많이 박리되었다. A1 전류 집전체와 S/TG 입자의 강한 부착력은 반 데르 발스 힘을 통한 TG의 고분자 극성/비극성 관능기로 인한 것이다. 도 5(d)를 참조하면, 이에 묘사된 S/TG 전극에 대한 나노압입 시험은 피크 로드와 최종 깊이(h_f)에서 한계 압입 깊이(h_{max})를 갖고, 가장 높은 탄성 모듈러스(도 5(e)에 나타남)와 경도(도 5(f)에 나타남)를 보였다.

[0089] ③ UV-Vis

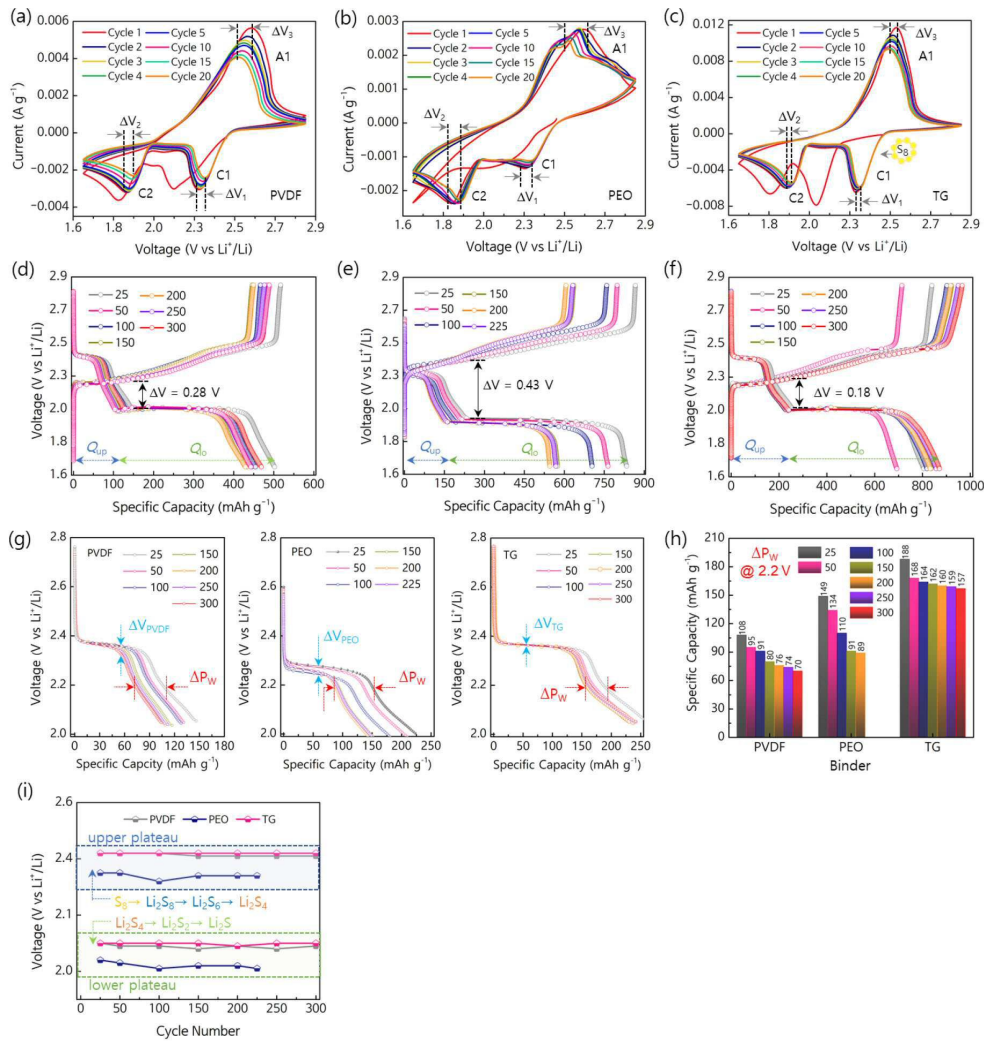
- [0090] TG에 대한 탁월한 폴리설퍼아이드 흡착을 UV-Vis 분광 측정을 통해 검증하였고, 이를 도 5(g)에 나타냈다. 동일한 양의 PVDF, PEO 및 TG 바인더를 Li_2S_4 용액에 담그고, 각 색 변화를 관찰하였다. 도 5(h)를 참조하면, 침지하고 24시간 후, TG를 함유한 용액은 무색으로 변했고, UV-Vis 스펙트럼에서 360 nm 부근에서 흡광도가 나타나지 않았다. 한편, PVDF 및 PEO 바인더를 함유한 용액에서는 옅은 황색 및 진한 황색 현탁액이 관찰되었다. 도 5(i)를 참조하면, TG 바인더에 의한 전해질에 분산된 폴리설퍼아이드의 양호한 흡착성은 풍부한 극성 관능기와 잘 제어된 전극 미세구조의 화학 흡착 능력에 기인함을 확인할 수 있다.
- [0091] **제조예 - 리튬-황 배터리 제조**
- [0092] S/TG 작동 전극, 단일층 폴리프로필렌 세퍼레이터(Celgard 2500), 애노드로서 리튬 포일로 구성된 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 크기의 유연한 리튬-황 배터리를 제조하였다. 전극 사이에 폴리프로필렌 세퍼레이터가 위치한 S/TG 작동 전극에 대해 순수 Li 포일을 적층하였으며, 상기 전극을 외부 리드에 연결하고, 마지막으로 핫 프레싱을 통해 두 개의 PEA 필름 내에 보관하였다. 상기 스택을 마지막으로 보관하기 직전에 DME:DOL(2% LiNO_3) 전해액으로 습윤화시켰다.
- [0093] 도 6(a) 및 (b)는 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 크기의 성분의 배치를 보여주고, 리튬-황 배터리 장치의 도식을 보여준다. 도 6(c) 및 (d)를 참조하면, 제작된 리튬-황 배터리는 0° 및 180° 와 같은 상이한 조건에서 2.80 V에서 오픈 회로 전압은 안정하게 유지되면서 견고하고 유연한 특성을 보였다. 도 6(e)를 참조하면, 상이한 각도(0° , 90° 및 180°)에서 0.5 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 수득된 대표적인 전압전류계(voltammogram)는 유사한 산화환원 성질을 보여, 리튬-황 배터리 장치가 우수한 기계적 강도를 보유함을 나타내었다. 도 6(f)를 참조하면, 0.2C의 충방전율에서 정전류 사이클링을 거친 리튬-황 배터리 장치는 50번째 사이클이 끝날 때 982 mAh g^{-1} 의 안정적이고 가역적인 용량을 제공한다.
- [0094] **실험예 5 - 난연성 시험**
- [0095] ① 황 전극을 불꽃에 점화될 때까지 직접 노출함으로써 이의 난연성을 입증하였다. S/PEO 전극은 불꽃에 노출하자마자 점화되고 탄 반면, S/PVDF 전극은 점화되고 4초 정도에 탔다.
- [0096] 그러나, 도 6(g)를 참조하면, S/TG 전극은 점화 시 불꽃을 억제하였고, 8초 정도 노출될 때까지 안정하게 유지되었다. 비교를 위해, 회수된 전극을 보면 S/PEO 및 S/PVDF 전극의 경우 최대 열화를 보였으나, S/TG 전극은 S/PEO 및 S/PVDF 전극의 표면 박리에 대해 전극 입자의 양호한 부착력을 가지면서 그 모양을 유지하였다. TG 바인더의 난연성은 수분 제거 시 가교된 열 안정성 고분자의 형성으로부터 유래됨을 확인할 수 있다.
- [0097] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

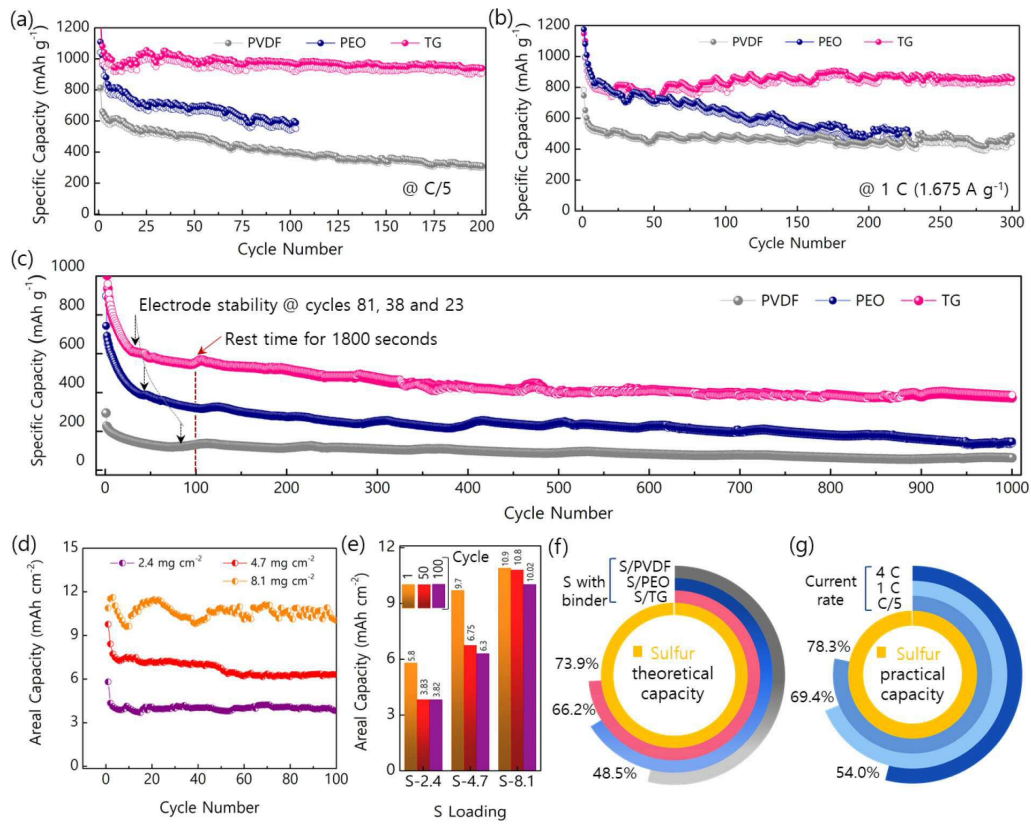
도면1



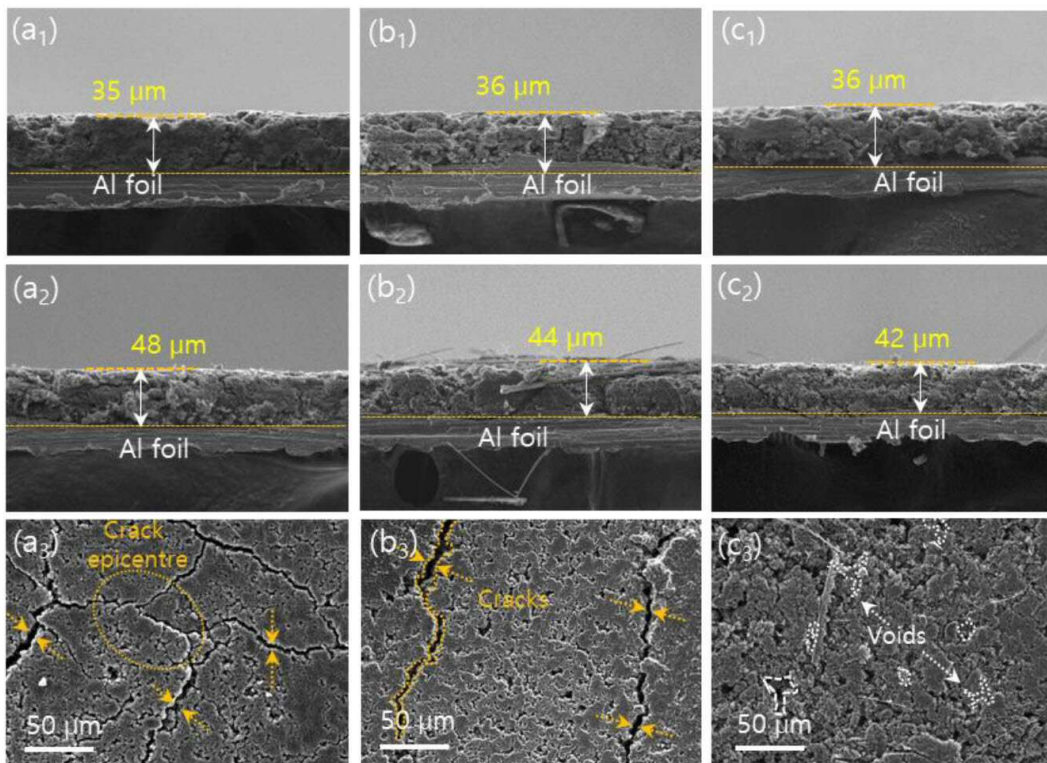
도면2



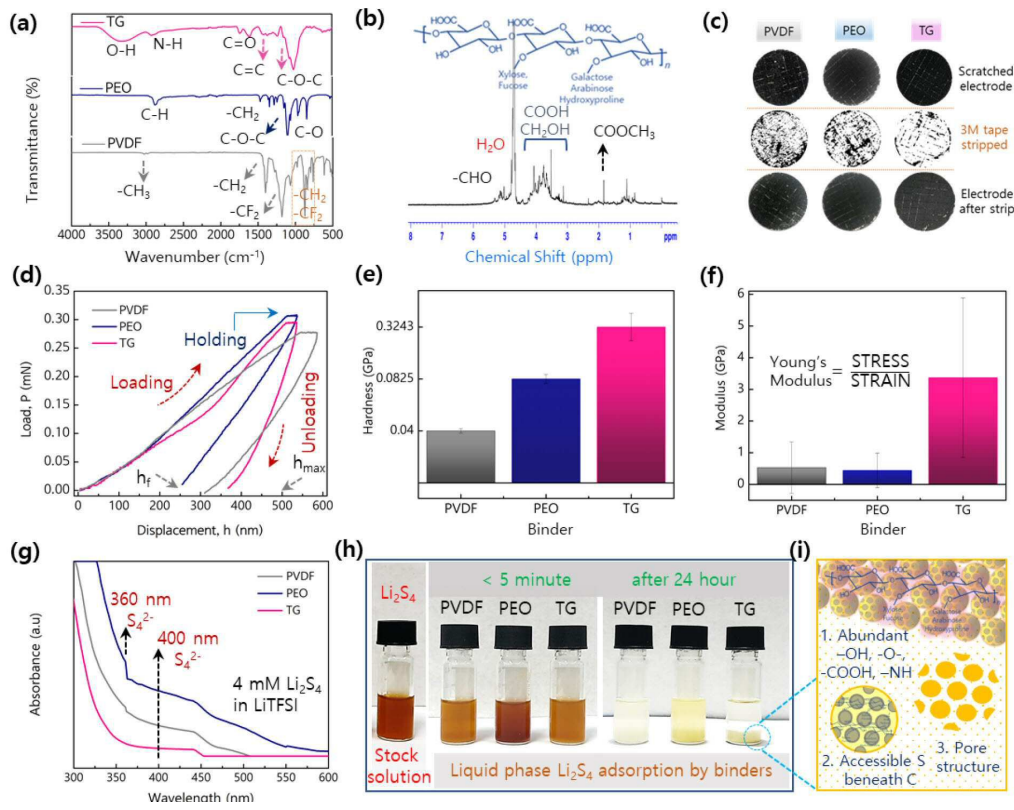
도면3



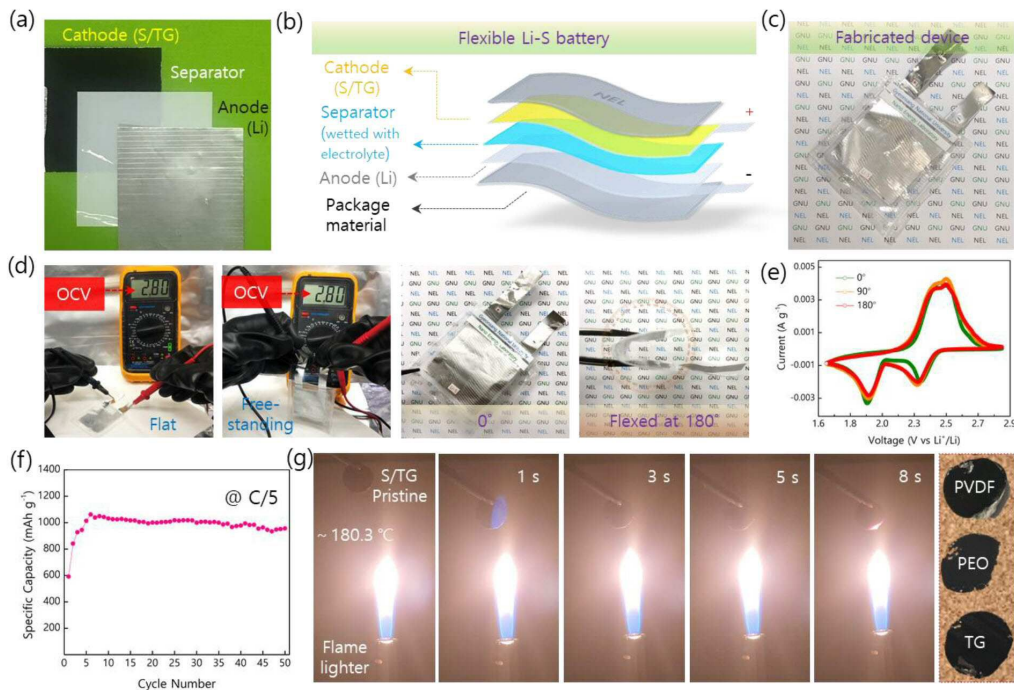
도면4



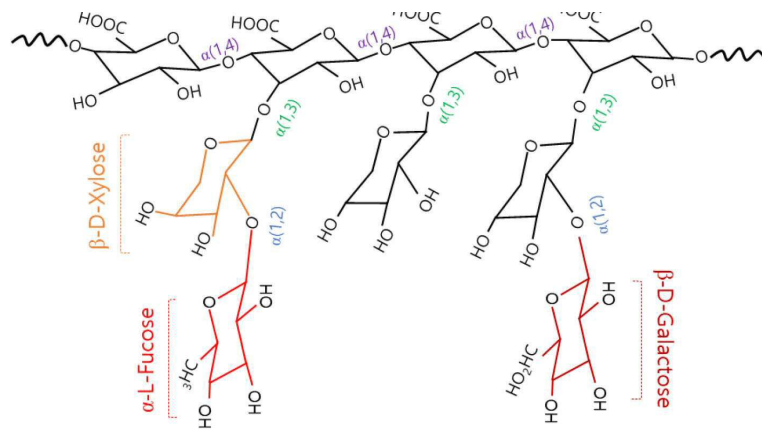
도면5



도면6



도면7



Tragacanth (Astragalus .sp)	Species	Polysaccharidic Units						
		Arabinose	Xylose	Glucose	Fucose	Galactose	Galacturonic acid	Rhamnose
	<i>A. parrowianus</i>	39%	10%	10%	7%	8%	21%	-
	<i>A. gossypinus</i>	1%	32%	1%	23%	1%	37%	1%
	<i>A. rabensis</i>	51%	11%	13%	-	7%	9%	-
	<i>A. fluccosus</i>	23%	24%	-	8%	7%	34%	-
	<i>A. microcephalus</i>	35%	19%	10%	9%	2%	21%	1%
	<i>A. compactus</i>	7%	21%	2%	35%	2%	30%	1%