(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월23일
(11) 등록번호 10-1719048
(24) 등록일자 2017년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 10/05* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 10/05 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0009527
(22) 출원일자 2015년01월20일
심사청구일자 2015년01월20일
(65) 공개번호 10-2016-0089954
(43) 공개일자 2016년07월29일
(56) 선행기술조사문헌
CN103715392 A*
JP2013503439 A*
*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)
김훈
광주광역시 광산구 사암로118번길 127-6 대덕훼미리 601호 (우산동, 대덕2차아파트)
(74) 대리인
박상훈

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 송현정

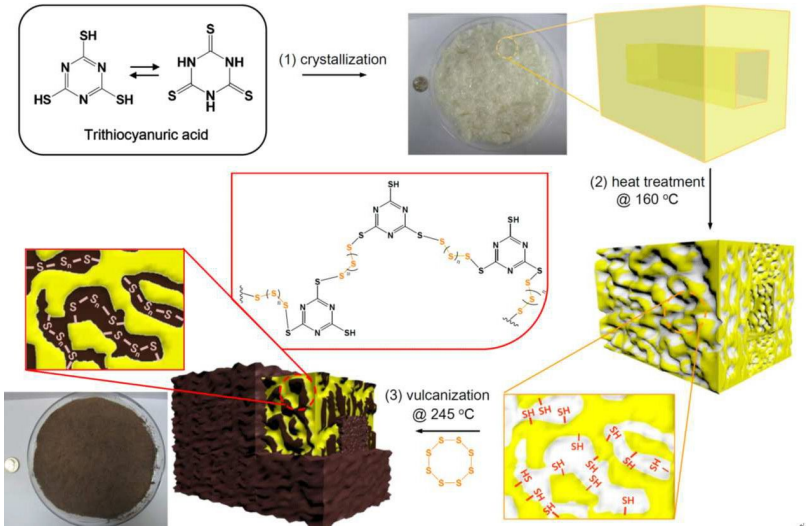
(54) 발명의 명칭 **리튬-황 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 황을 포함한 고분자를 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 양극 활물질은 다공성 구조체에 황을 충진하여 다공성 구조체에 가황시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2014044467
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	재단법인 한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	이온 및 전하 이동 제어 소재
기 여 율	1/1
주관기관	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.01

명 세 서

청구범위

청구항 1

황을 포함하는 분자구조를 가지는 다공성 구조체에 황을 충진시키고, 다공성 구조체의 분자구조를 이루는 황과 충진된 황을 가황시키는 것을 특징으로 하는 리튬-황 양극 이차 전지 활물질 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 구조체는 시올기를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 구조체는 트라이 사이오 사이뉴릭 에시드(trithiocyanuric acid) 결정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 결정은 TTCA사이에 N-H…S 수소 결합을 형성하고, TTCA와 용매 사이에서 N-H…O=C 수소결합을 이루는 용매를 이용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용매는 물/DMF 혼합 용매 또는 아세톤인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 결정은 직사각형 튜브형인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 가황은 220 ℃ 이상의 고온에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 다공성 구조체와 황의 중량비는 1:2~1:5 범위인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 충진된 황이 개환되어 가황되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차 전지 양극 활물질 제조 방법.

청구항 11

다공성 구조체의 기공에 가교된 폴리설페인이 결합된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 폴리설페인의 5~7개의 황원자로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물

질.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 폴리설페인은 다공성 구조체의 시올기에 결합된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 다공성 구조체는 아민기를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질.

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 다공성 구조체는 트라이 사이오 사이뉴릭 에시드 결정인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 다공성 구조체는 튜브형 구조체인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질.

청구항 17

제11항 또는 제12항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 황을 포함한 고분자를 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬-황 전지는 양극이 황을 포함하고, 음극으로는 리튬 금속이 사용된다. 방전시 양극에 있는 환원된 황이 음극으로부터 이동되어 온 리튬 이온과 결합하여 최종적으로 $Li_2S(2Li^+ + 2e^- + S \leftrightarrow Li_2S)$를 형성하는 반응을 수반하며 1672 mAh/g)의 이론적 용량을 나타낸다.

[0003] 이러한 리튬-황 전지는 양극을 이루고 있는 황과 반응 최종 생성물인 LiS가 전기적으로 부도체 성격을 갖고 있으며, 따라서 유전율이 강한 전해질을 사용하게 된다. 이로 인해 용해성 폴리설파이드가 전해질에 용해되어 양극과 음극을 왕복하게 되면서, 이 과정에서 생성되는 불용성 Li_2S와 Li_2S_2등이 음극 표면과 그 외의 분리막 계면에 축적되어 성능 저하가 발생하는 셔틀 메커니즘 문제가 발생한다.

[0004] 이를 해결하기 위한 방안으로, 전해질을 개선하여 황의 용출을 막아주는 방법이 개발되고 있으나, 그 진전은 미미하며, 양극의 구조를 개선하여 황의 용출을 줄여주는 방안들이 개발되고 있다.

[0005] 황의 용출을 막고 절연체인 황으로 전자를 원활히 공급하기 위해서 구조화된 다공성의 탄소 구조체에 황을 담지시켜 분산시킨 복합체들이 제안되었다. 탄소 구조체는 물리적으로 폴리 설파이드를 붙잡을 뿐만 아니라 전자 이동을 용이하게 한다. 다공성의 탄소, hollow 탄소 구, 탄소 나노튜브 또는 탄소 나노섬유 그리고 그래핀 또는 산화된 그래핀 등의 다양한 종류의 탄소 구조체를 사용함으로써 300 사이클 이상의 긴 사이클 수명과 70%이상의 향상된 용량 유지율을 실현할 수 있었다. 그러나, 오랫동안 지속되는 충/방전에서 용량의 점진적인 감소는 피하기 어려운데, 이러한 용량 감소는 황과 탄소사이의 낮은 결합 에너지 때문이다.

[0006] 최근 Pyun 등은 황을 포함하는 고분자를 양극에 사용하는 고성능 리튬-황 전지를 개발하였다. 양극 활물질로써 황을 포함하는 고분자를 이용한 리튬-황 전지는 0.1C 충/방전 속도로 실험을 진행했을 때 100 사이클에서 1005mAh/g, 300사이클에서 817 mAh/g, 500 cycle에서 635 mAh/g의 방전 용량을 보였다. 하지만, 전도도가 낮은 황을 포함하고 있어, 고속 충/방전이 요구되는 에너지 저장 시스템등에서는 사용하기 어렵다는 문제가 있다. 실

제, 충/방전 속도를 2C로 증가시켰을 때 방전 용량이 400mAh/g으로 급격하게 감소되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 황을 포함하는 새로운 고성능 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명에서 해결하고자 하는 다른 과제는 황을 포함하는 새로운 고성능의 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 황의 용출을 방지하여 높은 용량과 450 사이클 이상의 수명 그리고 83% 이상의 용량 유지율을 보일 수 있는 새로운 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 황을 포함하는 새로운 고성능 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 양극, 및 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 양극 활물질은 다공성 구조체에 황을 충진하여 다공성 구조체에 가황시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 구조체는 충진된 황에 의해서 가황될 수 있는 한 특별한 제한은 없지만, 바람직하게는 충진 및 가황된 황과의 상용성을 높일 수 있도록 황 성분를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 황 성분을 포함하는 다공성 구조체는 충진된 황이 구조체에 용이하게 가황될 수 있도록 시올기를 가지는 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 '황 성분을 포함한다'는 것은 다공성 구조체를 이루는 화합물이 황 원소를 포함하는 것으로 이해된다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 '구조체'라 함을 다공성 물질이 실질적으로 특정 형상, 예를 들어, 막대, 플레이크, 구 등의 소정의 형상 또는 이들의 조합으로 이루짐을 의미하는 것으로 이해된다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 구조체는 황을 포함하는 화합물의 다공성 결정을 건조해서 제조될 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서, 다공성 구조체를 이루는 황을 포함하는 화합물은 트라이 사이오 사이뉴릭 에시드(trithiocyanuric acid (이하, 'TTCA'이라 함)일 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, TTCA의 결정은 TTCA사이에 N-H…S 수소 결합을, TTCA와 용매 사이에서 N-H…O=C 수소결합을 이루는 용매를 이용하여 제조하고, 제조된 TTCA 결정을 열처리하여 용매를 제거해서 다공성의 TTCA 구조체를 만들 수 있다. 상기 용매는 단일 또는 혼합 용매를 사용할 수 있으며, 용매의 종류에 따라서 구조체의 종류가 달라질 수 있다. 일 예로 물/DMF 혼합 용매 또는 아세톤과 같은 단일 용매를 사용할 수 있으며, 직사각형 튜브, splice 플레이트와 같은 형태의 구조체가 얻어질 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 황을 충진하는 단계는 실질적으로 구조체의 기공이 황으로 채워지는 공정을 의미한다. 상기 충진 공정은 용매가 제거되고 실질적으로 가황이 일어나지 않도록 온도, 바람직하게는 200 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 180 ℃이하, 가장 바람직하게는 160 ℃에 이루어질 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 충진된 황을 가황시키는 단계는 황이 개환되어 구조체의 화학적으로 결합하는 공정을 의미한다. 상기 가황 공정은 바람직하게는 충진된 황의 개환 반응이 일어나 TTCA의 표면에 노출되는 시올기 사이에서 선형 폴리설페인이 결합되며, 상기 가황 공정은 220 ℃ 이상의 고온, 바람직하게는 240 ℃이상의 고온, 가장 바람직하게는 250 ℃에서 이루어지는 것이 좋다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 결정과 황은 황이 다공성 결정 내부로 충분히 들어갈 수 있도록, 황의 양이 더 많은 것이 바람직하며, 바람직하게는 1:2~1:5, 가장 바람직하게는 1:3일 수 있다.

[0021] 본 발명은 일 측면에 있어서, 다공성 구조체의 기공에 황이 충진되어 가황된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지의 양극 활물질을 제공한다. 상기 가황된 황은 가교된 폴리설페인 형태로 기공 내부에 결합된다.

[0022] 본 발명에 있어서, 다공성 구조체는 기공에 충진된 황이 용이하게 가황될 수 있도록 황 성분을 포함하는 구조체, 바람직하게는 시올 작용기를 포함하는 구조체인 것이 좋다. 또한, 상기 다공성 구조체는 리튬 이온의

이동을 촉진할 수 있는 아민기를 포함하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 실시에 있어서, 상기 다공성 구조체는 TTCA 결정이며, 활물질은 가황된 TTCAs이다. 상기 가황된 TTCAs는 황의 함량은 50~70 중량%를 이루는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 55~65 중량%를 이루다.

[0024] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 가황된 TTCAs 다공성 구조체는 TTCA와 황이 1:6~1:8의 몰비, 바람직하게는 1:7의 몰비를 이루며, 가황된 $-S_n-$사슬에서 평균 n은 5~8이며, 바람직하게는 6~7이다.

[0025] 본 발명은 일 측면에 있어서, 다공성 구조체의 기공에 황이 충진되어 가황된 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 황-리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 양극은 양극 활물질과 다공성 탄소를 바인더로 결합하여 제조된다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 황-리튬 2차 전지용 고성능 양극 활물질과 그 제조 방법이 제공되었다. 특히, 빠른 충/방전 속도에서 고효율을 가진다는 점에서 유리하다.

[0027] 본 연구진은 유기황 전극에 기초하여 리튬-황 전지의 성능을 향상시키는 새로운 방법을 연구했다. 다공성 유기 결정 소프트 주형을 사용해서 다른 형태를 갖는 수십 그램의 황이 풍부한 고분자를 원소 황으로부터 합성 하였다. 이것은 형상 및 모양 제어가 실현 가능하지 않았던 문헌에 보고된 가황 고분자와 비교했을 때 본 연구진 시스템의 독특한 특성이다. 전극 구조체에서 3차원 적으로 상호 연결된 황이 풍부한 형태의 성공적인 구현은 본 연구진으로 하여금 450사이클 이후 850mAh/g의 높은 방전 용량과 전례 없는 83%의 높은 용량 유지율을 얻을 수 있게 하였는데, 이는 충/방전 과정 동안 폴리 설파이드 중간체가 액체를 통과시키지 않는 가황된 고분자 내부에 잘 연결되어 있었기 때문이다. 본 연구진의 결과는 리튬-황 전지에서 보고된 높은 특정 용량중의 하나이며, 특히 빠른 전류 속도에서 높은 특정 용량을 보이는 것이 특징이다 (1C 872mAh/g, 3C 803mAh/g, 5C 730 mAh/g). 이는 유기 결정의 잘 조직된 리튬 이온 배위결합 사이트가 활물질로 리튬 이온의 이동을 원할 하게 하기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 본 연구진은 전지 성능에 미치는 요인들에 대한 이해를 얻었다: 유기 결정의 형태는 근본적으로 다른 표면적을 제공하고 그러 함으로써 리튬 이온 이동 속도에 영향을 미쳐서 특정 용량을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 수십 그램의 황이 풍부한 고분자의 합성 경로를 나타낸다. 형태 제어 가능한 황이 풍부한 고분자 합성 방법에 관한 도식적인 묘사이며; (1) TTCA co-crystal 준비, (2) 열처리를 통한 용매제거로 TTCA 구조체에 기공 형성, (3) 그림에 주어진 구조식과 같은 다공성 TTCA 주형 표면의 thiol에서 황 원소의 개화 중합이다.

도 2는 Vulcanized TTCAs having different morphologies(가황된 TTCA의 다른 형태)이다. (a),(b) 다양한 결정화 용매를 통해 합성된 TTCA-I과 TTCA-II co-crystal의 주사전자 현미경 (SEM)과 광학 현미경 (OM) 사진, 각각 직사각형의 튜브 그리고 조각난 판 모양. (c),(d) 160 ℃ 에서 용매를 제거한 이 후의 TTCA-I과 TTCA-II의 주사전자 현미경 (SEM)과 광학 현미경 (OM) 도면, 거친 표면이 형성되었으며 삽입된 그림은 확대한 그림이다. (e),(f) 다공성의 TTCA를 소프트 주형으로 해서 245 ℃에서 황을 넣은 S-TTCA-I, S-TTCA-II의 주사 전자 현미경 (SEM)과 광학 현미경 (OM) 사진. 내부에 삽입된 그림은 가황 반응 이 후 대부분의 기공이 사라지는 것과 부드러운 표면이 복원되는 것을 확인한다.

도 3. Molecular characteristics of Vulcanized TTCAs. (가황된 TTCA의 분자 특성). (a) 다공성의 TTCA-I(160 ℃ 에서 열처리)과 S-TTCA-II(245 ℃에서 가황 반응)의 라만 스펙트라, (b) S-TTCA-I의 XPS 결과 그리고 (c) S-TTCA-I 열중량분석, 탄소 안에 존재하는 황 원소와의 비교.

도 4는 Crystal structure analysis (결정 구조 분석). (a) 준비된 TTCA-I와 TTCA-II co-crystal. (b) 160 ℃ 에서 열처리한 TTCA-I와 TTCA-II, 그리고 (c) 245 ℃에서 가황 반응한 S-TTCA-I와 S-TTCA-II의 분말 X선 회절 결과. hkl 반사면의 밀러지수는 각 그림에 주어짐.

도 5 Battery performance of Li-S cells (리튬-황 전지의 전지 성능). Li/S-TTCA-I와 Li/S-TTCA-II전지의 대표적인 정전류 충/방전 결과, 사이클 실험은 상온 0.2C에서 1.7-2.7V 범위. (b) Li/S-TTCA-I 와 Li/S-TTCA-II의 충/방전 용량과 쿨롱 효율, 일반적인 Li/S-C 전지와 비교.

도 6은 Hihg-capacity and high-rate lithium sulfur battery (고용량 빠른 속도 리튬 황 전지). (a) 300사이

클 동안 다른 전류 속도에서의 Li/S-TTCA-I와 Li/S-TTCA-II전지의 충/방전 용량과 쿨롱 효율. (b) S-TTCA- I의 대표적인 전압 전류곡선은 다른 스캔 속도에서 얻어졌으며 (c) S-TTCA-I, S-TTCA-II, 그리고 S-C 전극의 리튬 이온 확산 계수는 Randle-Sevcik 식을 통해서 계산했다. (d) Li/S-C 전지와 비교 했을 때 Li/S-TTCA-I 전지의 속도에 따른 성능 특성.

도 7은 TTCA-I and TTCA-II에 함유된 용매의 양. TTCA-I 과 TTCA-II co-crystals 의 열중량 분석 (TGA) 데이터.

도 8은 가황된 물질에서 TTCA와 황의 몰비. 가황 반응 중간에 반응을 중단한 S-TTCA-Ⅰ 중간체의 양이온 전기 방사 이온화 시간 비행 질량 분석 (ESI-TOF) 질량 스펙트럼.

도 9는 TTCA 결정의 열적 안정성. 160 ℃와 245 ℃ 에서 열처리한 TTCA-Ⅰ 결정의 X선 회절 결과.

도 10 Li/S-TTCA-I 과 Li/S-TTCA-II cells의 전지 성능 테스트. Li/S-TTCA-I (solid lines) 과 Li/S-TTCA-II (dashed lines) 전지의 대표 정전류 충/방전 전압 결과, 사이클은 0.2C에서 1.7-2.7V 범위.

도 11은 열처리한 TTCA의 결정 구조. TTCA분자의 인접한 sheets에서 아민 그룹의 π-stacked 인접한 sheets는 60도 회전되어 있다. N-N의 거리는 3.7 Å이다. 노란색과 보라색은 각각 황 원자 그리고 질소 원자를 나타낸다.

도 12는 Li/S-TTCA-Ⅰ 전지의 긴 사이클 수명. Li/S-TTCA-I전지는 0.5C에서 450 사이클 동안 실험을 진행 했으며 충/방전 용량과 쿨롱 효율을 나타냄.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0030] <u>A soft-template synthesis of sulfur-rich polymers. (황이 풍부한 고분자 소프트 템플릿의 합성).</u>

[0031] 도 1에서 도시된 바와 같이, 10 g의 제어 가능한 형태의 황이 풍부한 고분자 합성의 개략적인 설명을 제공한다. 합성방법은 다음과 같다.

[0032] (1) TTCA 결정을 만들 수 있는 다양한 종류의 용매를 준비한다. 이 용매 하에서 TTCA사이에 N-H…S 수소결합을, TTCA와 용매 사이에서 N-H…O=C 수소결합을 이루게 된다.

[0033] (2) 합성한 결정을 간단한 열처리 방법으로 용매를 제거해주게 되면 다공성의 TTCA 구조체를 만들 수 있다.

[0034] (3) 다공성의 TTCA 구조체의 thiol 표면에서 황의 개화중합 반응, 위 반응은 그림에서 나오는 구조식을 통해서 설명했다. 더 자세한 설명은 실험방법 섹션에서 설명한다.

[0035] 다이메틸 포름 아마이드 (DMF)/물 (1:1, 부피)의 조용매와 아세톤, 두 종류의 다른 용매를 사용함으로써 상이한 형태를 갖는 두 종류의 TTCA co-crystal (결정)을 합성했다. TTCA co-결정은 각각 직사각형 튜브 그리고 splice 플레이트 형태를 갖는다. 이제부터 DMF/물 에서 만든 결정은 TTCA- I으로, 아세톤에서 만든 결정은 TTCA-II으로 명명 한다. 주사전자 형미경 (SEM)과 광학 현미경 (OM)을 사용해서 결정을 확인해 보면, TTCA- I 결정은 직사각형의 구멍을 가지면서 50x20마이크로 크기의 직사각형 단면과 수백 마이크로의 길이를 갖는 결정임을 확인했다. 반면 TTCA-II 결정은 1x1 마름모의 형태를 가지면서 두께는 150 마이크로이다 (도 2b).

[0036] 160℃에서 TTCA-I, TTCA-II 결정으로부터 용매를 제거하면 결정 표면이 거칠어 진다. 도 2c와 2d에서 확인할 수 있으며, 10 나노미터 크기의 기공이 형성됨을 알 수 있다. 다공성의 형태로의 변화는 광학 현미경 이미지를 통해서 결정의 투명성이 변하는 것을 통해서 쉽게 인지할 수 있다. TTCA-I, TTCA-II 결정에 존재하는 용매의 양은 열중량분석 (thermogravimetric analysis, TGA) 실험을 통해서 확인했으며, 각각 30 wt%, 14 wt%의 용매를 함유하고 있다(도 7). 이는 열처리한 TTCA-I, TTCA-II의 표면적이 근본적으로 다를 것임을 암시한다. 열처리를 했음에도 불구하고 두 결정은 여전히 원래의 형태를 유지하고 있으며 특히 TTCA-I 결정은 직사각형의 구멍을 포함하고 있다.

[0037] 황을 포함하는 고분자는 소프트 주형으로 다공성의 TTCA 결정을 사용하여 합성한다. 두 단계 가황 공정은 밀폐 용기 내에서 수행하였다. 보다 낮은 온도인 160 ℃에서는 황이 다공성의 TTCA 구조체에 삽입되고, 이어서 245℃까지 온도를 올려주면 thiol 표면을 따라서 황의 개환중합을 통해 선형 폴리 설페인(polysulfane)을 형성한다. 가황된 TTCA는 S-TTCA-I 과 S-TTCA-II로 각각 명명한다. 이 과정은 연한 노랑에서 진한 갈색으로 결정의 색 변

화를 수반한다. 폴리설페인의 이중 라디칼이 TTCA 분자 사이에서 가교된 것으로 판단되며, 이는 S-TTCA-I 와 S-TTCA-II 가 모든 용매에 불용인 것으로 알 수 있다 .가황 반응 이후에 대부분의 기공이 사라지고 부드러운 표면으로 돌아오는 것을 도 2e 와 2f의 주사전자현미경 이미지를 통해서 확인했다. 삽입된 그림과 같이 반응 후 TTCA-I의 직사각형 구멍이 사라진 것을 알 수 있다.

[0038] Molecular and structural characterization of vulcanized TTCAs

[0039] 가황된 TTCAs의 분자 특성은 라만 분광법을 통해서 분석했다. TTCA-I 와 S-TTCA-I의 대표적인 스펙트럼은 도 3a에 나와있다. 448 cm^{-1} 에 위치한 피크는 N-C-S 변형 (deformation)을 나타내며 다공성의 TTCA-I에서 분명하게 나타난다. 가황 반응 이후 N-C-S 변형 피크는 435 cm^{-1} 로 이동하고, S-S 결합의 증거로서 482 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타난다. 위의 현상은 도 1의 구조식에서 볼 수 있듯이, 황이 TTCA 결정의 시올 그룹과 반응하는 것을 보여준다.

[0040] 광전자분광법 (XPS) 와 열중량분석법 (TGA) 실험을 진행함으로써, 가황된 TTCAs의 화학적 상태와 황 함량에 관한 정보를 얻을 수 있었다. S-TTCA-I의 대표적인 XPS 결과는 도 3b에 도시되었으며, 60%의 황은 S-S 형태로 존재하고 40%는 C-S 결합을 형성하고 있다. 도 3c의 열중량 분석(TGA) 실험을 통해서 S-TTCA-I에 존재하는 총 황의 함량은 63 wt%임을 확인했으며, S-TTCA-II (58wt%)와 크게 다르지 않다. 가황된 TTCAs는 어떠한 용매에도 녹지 않기 때문에 S-TTCA-I 반응 중간체를 양이온 전기 방사 이온화 시간 비행 질량 분석법을 통해서 분석하였다. 도 8에서 볼 수 있듯이, 대부분의 화합물에서 TTCA와 황의 몰비는 1:7이고 $-S_n-$사슬에서 평균 n은 7 것으로 추정한다.

[0041] 특히, 도 3c에서 보이는 것과 같이 S-TTCA-I에서 황의 질량 감소는 110℃ 에서 시작되며 310℃까지 계속해서 질량이 감소한다. 이런 현상은 탄소 구조체에 담지된 황의 질량 감소와 확연한 차이를 보이는데 탄소 구조체에 담지된 황은 180℃에서 질량감소가 시작되고 280℃에서 질량감소가 끝난다. S-TTCA-I에서 황의 질량감소가 시작되는 온도가 낮고 넓은 온도 영역에 걸쳐 황이 분해되는 것은 작은 황 분자가 TTCA 구조체에 공유결합을 통해 연결되어 있음을 나타낸다. TTCA의 질량 감소는 360 ℃에서 시작되어 500 ℃에서 끝난다.

[0042] 열처리반응과 가황반응을 통한 결정 구조의 변화를 확인하기 위해 분말 X-선 회절법을 사용했다. 사용한 X-선 회절법 2theta 범위는 5°에서 35° 이며 0.02° 간격으로 측정했고 도 4a-c에서 확인할 수 있다. TTCA-I 는 처음에 단사 정계의 $P2_{1/c}$ 공간군을 갖고 TTCA-II 는 삼사 정계의 P1 공간군을 갖는다. Cambridge Structural Database (CSD)로부터 단위격자 파라미터를 구했으며, TTCA-I의 경우 a = 9.780 Å b = 12.755 Å c = 9.280 Å α= 90.00 ° , β= 91.19 ° , γ= 90.00 ° , TTCA-II의 경우 a = 8.937 Å, b = 9.985 Å, c = 10.447 Å, α= 95.12 ° , β= 96.79 ° , γ= 107.29 ° 이다. TTCA-I 과 TTCA-II에서 용매의 제거는 똑같은 구조로의 변형을 유도한다. 이때 결정 구조는 삼사정계의 P 공간군을 가지며 단위격자 파라미터는 a = 5.587 Å, b = 7.047 Å, c = 8.799 Å, α= 102.99° , β= 92.87° , γ= 110.47° 이다. 단위 볼륨의 수축은 다공성의 형태를 유도하며, TTCA-I 과 TTCA-II에 따라서 그 수축 정도는 달라진다. 이러한 현상은 열처리한 TTCA 구조체의 표면적과 밀접하게 연관되어 있다. 마지막으로 도 4c에서와 같이 S-TTCA-I 와 S-TTCA-II의 XRD 단조로운 패턴은 공유결합을 통한 황의 TTCA 구조체에 연결은 TTCA 고리의 π-π 쌓임을 파괴함을 보여준다. 도 4c에서와 같이 황의 결정 피크의 부재는 황이 중합과정에 참여해서 무정형의 형태로 존재한다는 점에서 주목할만한 특징이다. 주목할 점은 도 9에서 볼 수 있듯이 TTCA 결정은 열적으로 안정하며, 따라서 S-TTCA의 결정성이 사라지는 것은 TTCA에 비정질화 때문이 아니다.

[0043] Battery performance of the Li-S cells based on the S-TTCA cathodes.

[0044] 황 전극은 S-TTCA-I (또는 S-TTCA-II), Super P 탄소, 그리고 폴리비닐리딘 바인더를 통합하여 제작하였다. 통상적인 황 전극은 황원소, Super P 탄소 그리고 폴리비닐리딘 바인더를 사용하였고 대조군으로 사용했다. 리튬 금속, 액체 전해질, 황 전극을 포함하는 코인셀을 조립한 이후 상온에서 충/방전 실험을 진행 하였다. 도 5a는 Li/S-TTCA-I 전지를 0.2 전류 속도록 1.7V-2.7V 전압 범위에서의 대표적 정전류 충/방전 전압 결과를 보여준다. Li/S-TTCA-I의 경우 방전실험 동안 2.06V에서 하나의 plateau를 보이지만 Li/S-C 전지는 두 개의 plateau를 보인다. 이는 S-TTCA-I 전극에 존재하는 대부분의 황이 TTCA 구조체에 이황화 결합을 형성하며 연결되어 있기 때

문임을 의미한다. 첫 번째 사이클 이 후 2.33과 2.06V 에서 전형적인 두 개의 plateau가 나타나는데, 이는 사이클 동안 이황화 결합의 전기 화학적인 절단과 재생성에 의한 S_8 이 나타났기 때문이다. 전반적으로 Li/S-TTCA-II전지의 충/방전 전압 결과는 첫 번째 방전 사이클 동안 2.33V에서 나타나는 고리 열림 plateau를 제외하면 Li/S-TTCA-I의 충/방전 전압 결과와 비슷하다 (도 10).

[0045] 도 5b는 0.2 전류 속도에서 Li/S-TTCA-I, Li/S-TTCA-II, 그리고 Li/S-C전지의 충/방전 용량을 나타낸다. Li/S-TTCA-I전지의 첫 번째 방전 용량은 813 mAh/g이며 5사이클 이후 대략 1050 mAh/g의 용량으로 안정화 된다. 100 사이클 이 후 945 mAh/g의 높은 용량을 유지하며, 이는 두 번째 사이클과 비교했을 때 92%의 용량 유지율이며, 또한 99 % 이상의 쿨롱 효율을 보이고 있다. 이러한 높은 성능은 중간체인 리튬 폴리 설파이드가 S-TTCA-I에 틀어박혀서 액체 전해질로 용출되지 않았기 때문일 것으로 추측 된다. 폴리 설파이드의 용출에 의한 셔틀 효과로 100사이클 이 후 낮은 용량과 용량 유지율을 보이는 Li/S-C전지와 확연히 대조되는 결과이다. Li/S-TTCA-II전지는 Li/S-TTCA-I전지와 비교 했을 때 100사이클 이후 565 mAh/g의 낮은 용량을 보이는 것을 제외하고는 86%의 높은 용량 유지율과 99%의 높은 쿨롱 효율을 보인다.

[0046] 300 사이클 동안 다른 전류 속도로 충/방전 실험을 진행했을 때 S-TTCA-I 이 S-TTCA-II 보다 더 나은 전지 성능을 보이는 것이 반복적으로 관찰 되었다. 그림 6에서는 Li/S-TTCA-I과 Li/S-TTCA-II전지의 0.2C와 0.5C에서의 충/방전 용량을 보여준다. Li/S-TTCA-I전지는 300사이클 이 후 872mAh/g (0.2C) 그리고 886mAh/g (0.5C)의 용량을 보이며 용량 유지율 또한 85%로 뛰어난 값을 보이고 있다. 반면 Li/S-TTCA-II전지는 300사이클 이 후 513mAh/g (0.2C) 그리고 440mAh/g (0.5C) 의 낮은 방전 용량을 보인다. 이러한 Li/S-TTCA-I의 우수한 전지 성능은 형태적인 이점으로부터 오는 분명한 신호이다.

[0047] <u>Mechanisms underlying the improved battery performance of the Li/S-TTCA-I cells</u>

[0048] Li/S-TTCA-I 과 Li/S 전지에 비해 Li/S-TTCA-I전지의 확연히 향상된 전지의 성능은 전극 내에서 리튬 양이온의 이동속도와 관련된 것임을 아래와 같은 실험을 통해서 확인했다. 아래의 Randles-Sevcik 식을 이용해서 S-TTCA-I, S-TTCA-II, 그리고 S-C 전극의 리튬 양이온 확산 계수를 구하기 위해서 순환 전류전압 실험을 진행 했다.

[0049] $$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{1.5} A D_{Li}^{0.5} v^{0.5} C_{Li} \quad (1)$$

[0050] 여기서 I_p 는 피크의 전류, n 은 반응에 관여하는 전자의 수, A는 전극 면적, v는 스캔 속도, 그리고 C_{Li}는 전해질에 포함된 리튬 이온농도이다. S-TTCA- I의 대표 전압 전류 결과는 도 6b에 도시 되어 있다.

[0051] I_p 와 $v^{0.5}$ 선형 관계에서 S-TTCA-I 전극에 대해서 C1 = 9.5×10^{-10}, C2 = 3.0×10^{-9} cm^2/s (cathodic) 그리고 A = 4.3×10^{-9} cm^2/s (anodic)의 결과를 얻었으며 이 수치는 S-TTCA-II 전극의 (C1 = 8.8×10^{-10}, C2 = 1.2×10^{-9}, 및 A = 2.6×10^{-9} cm^2/s) 값 보다 2.7배 더 크다는 것을 밝혀냈다. 이는 도 6c를 통해 알 수 있다.

[0052] TTCA-I의 관모양 구조체 형태는 3차원적으로 잘 연결된 기공을 통해서 액체 전해질이 활물질로의 접근을 용이하게 함으로써 리튬 이온 이동속도를 향상시킨다. 반대로 S-TTCA-II의 2차원적인 150마이크로미터의 두꺼운 벽은 리튬 이온이 신속하게 이동하는 것을 억제한다. 또한 S-C 전극의 가장 낮은 D_{Li} 값은 (C1 = 8.0×10^{-10}, C2 = 9.5×10^{-10}, and A = 1.5×10^{-9} cm^2/s) TTCA 고리의 이차 아민 그룹과 p 전자에 의한 정렬된 리튬 양이온 배위결합 자리가 리튬 양이온 이동속도를 향상시킨다는 결과를 도출할 수 있게 한다.

[0053] 도 4b의 XRD 분석은 열처리한 TTCA에서 N-N 거리가 3.7 Å이고, 아민 그룹의 p-stacked 인접 sheets은 60도 회전으로 배열되어 있음을 보여준다.

[0054] S-TTCA-I 전극의 리튬 이온 이동속도의 장점은 Li/S-TTCA-I 전극의 속도 능력에 뚜렷하게 나타난다. 도 6d에서 볼 수 있듯이, Li/S-TTCA-I 전극은 0.1C에서 1210mAh/g, 0.2C에서 1090mAh/g, 0.5C에서 1030mAh/g, 1C에서 872mAh/g, 3C에서 803 mAh/g, 그리고 5C에서 730mAh/g의 가역적인 방전 용량을 보인다.

[0055] 비록 전류 속도를 6C로 크게 증가 시켰을 때 방전 용량이 452mAh/g으로 많이 감소하지만, 다시 0.1C로 전류 속도를 낮춰주게 되면 1053mAh/g으로 원래의 방전용량을 회복하는 것을 알 수 있다. 이는 리튬-황 전지에서 속도에 따른 뛰어난 성능특성이다.

[0056] 대조군 실험으로 S-C를 사용해서 다양한 전류 속도에서 실험을 진행하였을 때, 일반적인 유기황 전극에서처럼 1C에서 방전 용량이 많이 감소하는 것을 알 수 있었다(1C 198 mAh/g, 3C 129 mAh/g, and 5C 102 mAh/g). 현재 Li/S-TTCA-I 전지는 450 사이클까지 진행 중이며, 이때의 방전 용량은 850mAh/g (83%의 용량 유지율)과 99%의 쿨롱 효율을 보인다 (도 12).

[0057] Preparation of trithiocyanuric acid (TTCA) co-crystals (트라이 사이오 사이뉴릭 에시드 co-crystal 준비)

[0058] TTCA-I 과 TTCA-II co-crystals 은 다양한 결정화 용매를 사용해서 준비한다. TTCA-I의 경우 TTCA (98%, TCA)를 dimethylformamide (DMF, 99%, Alfa Aesar) 그리고 증류수 1:1 co-solvent에 녹인 후 0 ℃에서 24시간동안 결정을 생성한다. 생성된 결정은 여과를 통해서 수집하고 남아있는 용매를 제거하기 위해서 40℃ 진공에서 24시간 건조한다. TTCA-II co-crystal의 경우 TTCA를 acetone (HPLC grade, J. T Baker)에 녹인 후 50℃에서 용매를 제거한다. TTCA-I 과 TTCA-II co-crystals은 선명한 노란색을 띈다.

[0059] Synthesis of S-TTCA-I and S-TTCA-II.

[0060] S-TTCA-I 과 S-TTCA-II는 TTCA-I 과 TTCA-II를 소프트 주형으로 사용해서 황 원소로부터 직접적으로 합성된다. 다음과 같이 3단계 과정을 거친다: (1) TTCA-I 과 TTCA-II는 결정 내부에 존재하는 용매를 제거하기 위해 160 ℃에서 가열한다. TTCA-I 과 TTCA-II 결정으로부터 용매의 제거는 결정의 투명도를 변화 시킨다. (2) 결정으로부터 용매 제거가 끝나면 미리 결정된 황의 양을 결정과 (여기서 황과 결정의 무게 비는 3:1) 섞은 후 160 ℃에서 10시간 동안 황을 TTCA 구조체 속으로 삽입한다. (3) 혼합물은 245℃에서 2시간 동안 더 가열해 주는데, 이는 TTCA 구조체의 thiol 표면을 따라 황 원소의 개환 중합을 통해서 선형 폴리설페인으로 합성하기 위함이다. S-TTCA-I 그리고 S-TTCA-II 결과물은 진한 갈색을 띈다.

[0061] Morphology and structure characterization (형태 그리고 구조의 규명)

[0062] 열처리 전/후 그리고 가황반응 후의 TTCA 결정의 형태는 광학 현미경과 (Zeiss axio scope, A1) 전계방출형 주사전자형미경 (FE-SEM, XL30S FEG, Philips)을 통해서 규명했다. 각 결정에 관한 X-선 회절 분석은 포항 가속기 연구소 (PAL)의 9B HRPD(고분해능 분말 회절) 빔라인 (파장 λ= 1.4640 Å에서 진행했다.)

[0063] Fourier transform Raman experiments (FT-Raman)

[0064] 공초점형 라만 스펙트라는 WITEC Alpha 300R Raman spectroscope (WITec, Ulm, Germany)를 사용해서 측정 했으며 HeNe 레이저를 사용했다. 분광기의 공간 분해능은 250 나노미터이다. 레이저 여기(excitation) 파워는 3mW이하로 사용했으며, 이는 시료의 레이저에 의한 열적 훼손을 막기 위함이다.

[0065] Analysis of chemical states and sulfur contents in S-TTCA-I and S-TTCA-II

[0066] 광전자분광법 (XPS) 실험은 단색의 Al-K_{λ}X선과 반구형의 정전식 분석기를 사용하는 Escalab 250xi spectrometer를 사용했다. S-TTCA-I 과 S-TTCA-II에서 황의 무게를 결정하기 위해서 질소 환경하에서 25-550℃ 온도범위, 10 ℃/min의 가열속도로 열중량 분석(TGA) 실험을 진행하였다. 중간에 반응을 중단한 결과물의 중량 스펙트라는 양이온 전기 방사 이온화 시간 비행 질량 분석법 (ESI-TOF, compact, Bruker)을 통해서 얻어졌다. 질량 분광기는 source 온도 180 ℃, capillary 전위 4500 V에서 진행했다. 질량 분석기의 m/z범위는 50-1,700 달톤이다.

[0067] Preparation of sulfur cathodes (황 전극 준비)

[0068] S-TTCA-I 과 S-TTCA-II 전극은 60 질량% S-TTCA-I (또는 S-TTCA-II), 30 질량% 의 Super P 탄소 (Alfa Aesar), and 10 질량% of polyvinylidene (PVDF, Solef) 바인더를 NMP (Sigma Aldrich)에 녹인 후 아르곤 환경에서 볼밀링 (MillMM400)을 진행한다. 일반적인 황 전극은 황 분말 (99.998%, Sigma Aldrich), Super P 탄소, 그리고

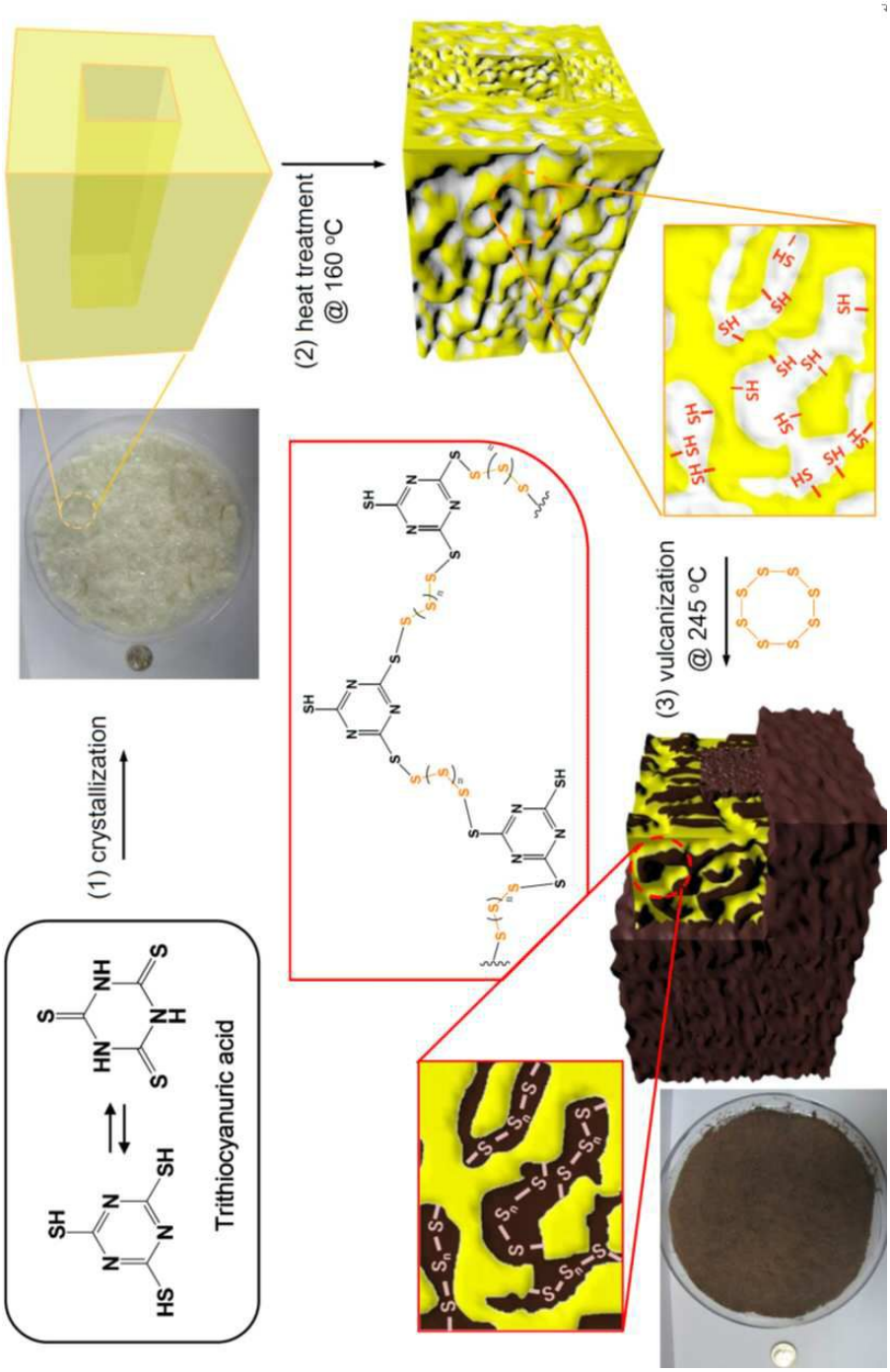
PVDF 바인더를 60:30:10 비율로 섞어서 만든다. 볼 밀링한 슬러리는 알루미늄 집전체에 닥터 블레이드 방법을 통해서 코팅한다. 준비한 모든 황 전극은 50 ℃에서 24시간 동안 Ar 환경에서 건조한 후, 50 ℃ 진공 조건에서 건조한다. 건조된 전극은 디스크 커터 (MTI, 15mm diameter)로 절단한다.

[0069] Battery tests (전지 성능 테스트)

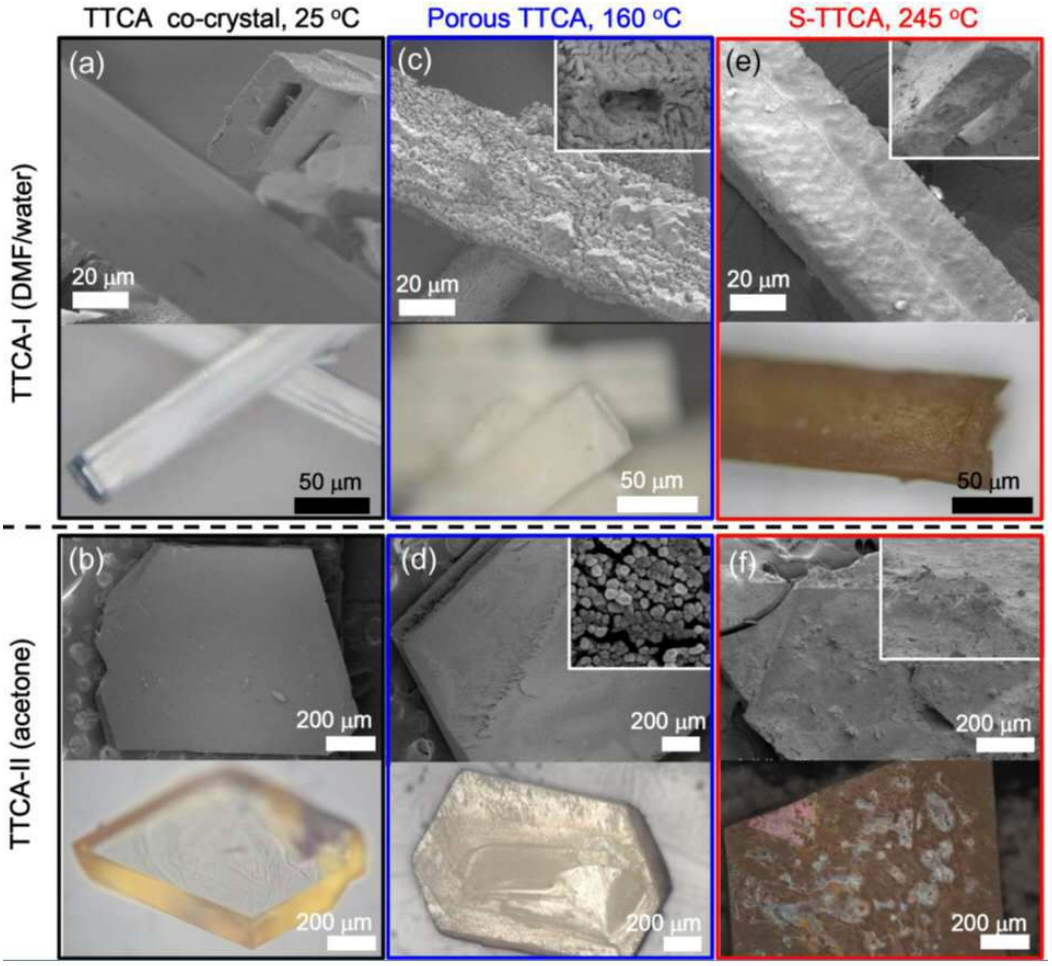
[0070] 리튬-황 전지는 수분과 산소에 의한 오염을 방지하기 위해서 고순도 아르곤이 채워진 글러브 박스 안에서 조립했다. 동전형 (CR 2032, MTI)전지는 리튬 금속을 음극으로, 다공성의 폴리프로필렌 분리막(Celgard 2400), 그리고 황 양극을 조립해서 만들었다. 액체 전해질은 1M lithium bis (trifluoromethane)sulfonamide (LiTFSI, 98.0%, TCI) 그리고 0.2M lithium nitrate (99.999%, Alfa Aesar)를 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 이써 (TEGDME, sigma Aldrich) 그리고 1,3-다이 옥솔레인 (DIOX, 99.8%, Sigma Aldrich) (33:67 부피%) 혼합 용매에 녹여서 준비했다. 리튬-황 전지의 정전류 충/방전 실험은 1.7-2.7V 사이에서 미리 정해진 전류 속도로 battery cycler (WBCS300, Wonatech)를 사용해서 진행했다. 황 양극의 순환 전류전압 분석은 1.7-2.7V 전압 범위에서 다양한 스캔 속도로 진행했다.

도면

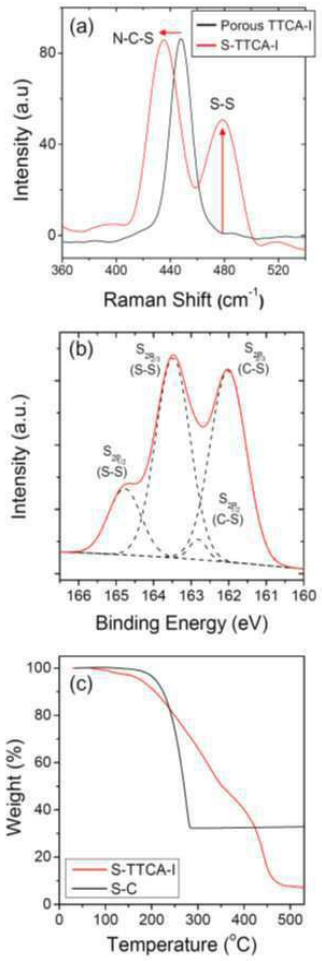
도면1


Trithiocyanuric acid
(1) crystallization
(2) heat treatment
@ 160 °C
(3) vulcanization
@ 245 °C

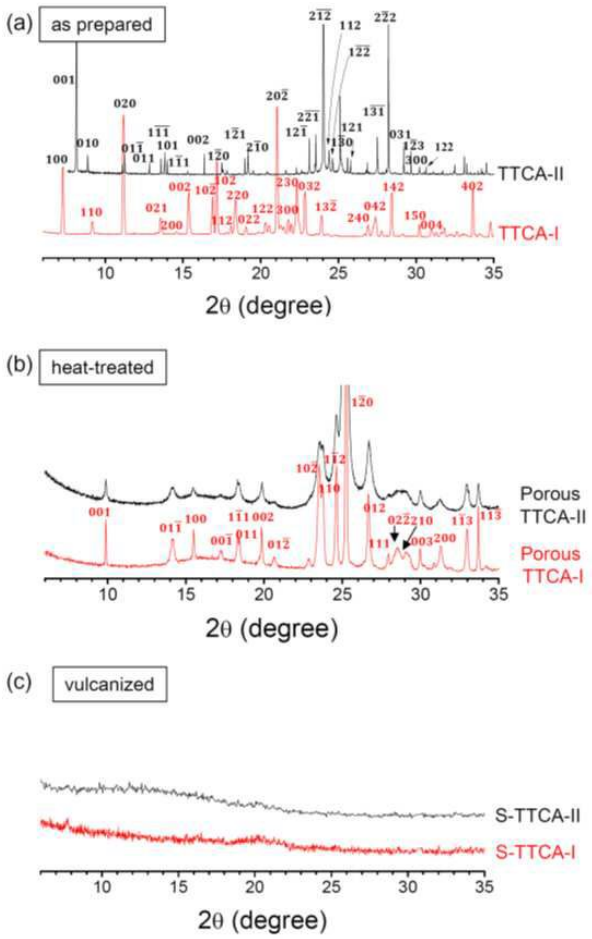
도면2


TTCA co-crystal, 25 °C
Porous TTCA, 160 °C
S-TTCA, 245 °C
TTCA-I (DMF/water)
TTCA-II (acetone)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
20 μm
50 μm
200 μm

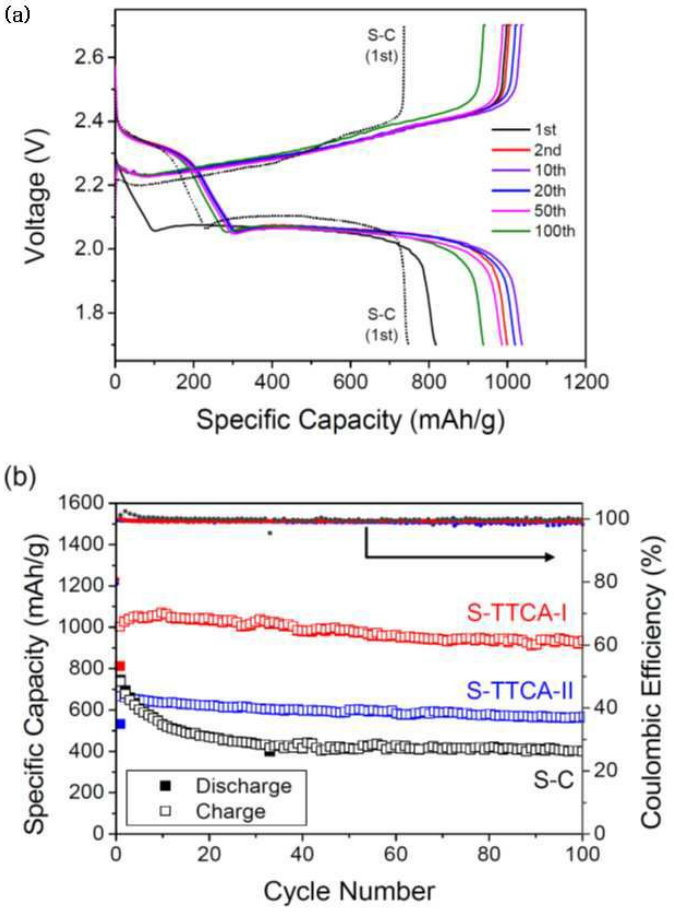
도면3


(a)
N-C-S
S-S
Porous TTCA-I
S-TTCA-I
Intensity (a.u)
Raman Shift (cm-1)
(b)
(S-S)
(C-S)
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
(c)
S-TTCA-I
S-C
Weight (%)
Temperature (°C)

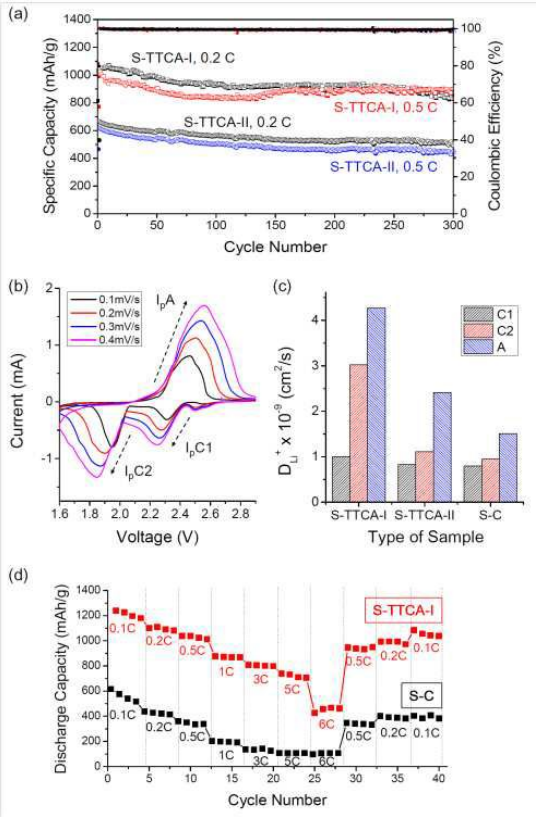
도면4


(a)
as prepared
TTCA-II
TTCA-I
2θ (degree)
(b)
heat-treated
Porous TTCA-II
Porous TTCA-I
2θ (degree)
(c)
vulcanized
S-TTCA-II
S-TTCA-I
2θ (degree)

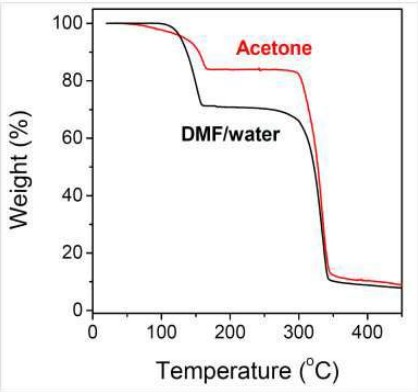
도면5


(a)
S-C
(1st)
1st
2nd
10th
20th
50th
100th
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh/g)
(b)
S-TTCA-I
S-TTCA-II
S-C
Discharge
Charge
Specific Capacity (mAh/g)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number

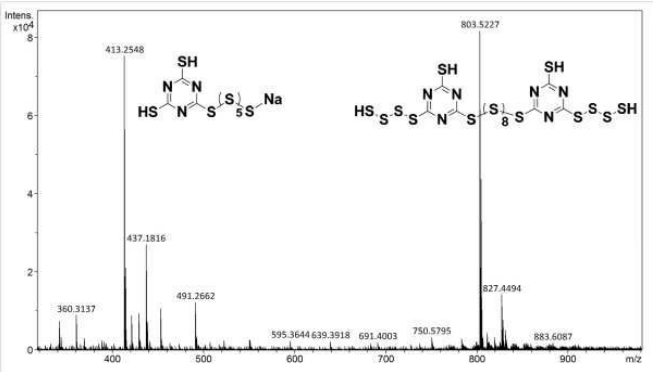
도면6


(a)
Specific Capacity (mAh/g)
Coulombic Efficiency (%)
S-TTCA-I, 0.2 C
S-TTCA-I, 0.5 C
S-TTCA-II, 0.2 C
S-TTCA-II, 0.5 C
Cycle Number
(b)
0.1mV/s
0.2mV/s
0.3mV/s
0.4mV/s
IpA
IpC1
IpC2
Current (mA)
Voltage (V)
(c)
C1
C2
A
S-TTCA-I
S-TTCA-II
S-C
Type of Sample
(d)
Discharge Capacity (mAh/g)
S-TTCA-I
S-C
0.1C
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
6C
Cycle Number

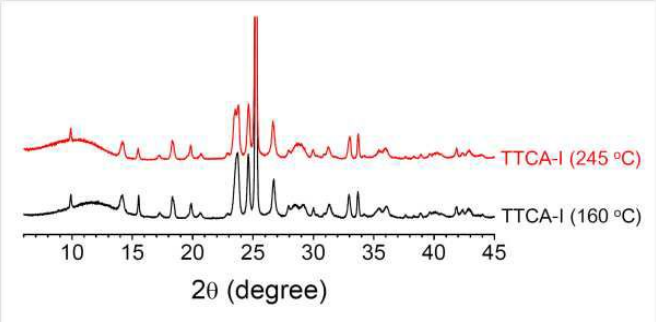
도면7


Acetone
DMF/water
Weight (%)
Temperature (°C)

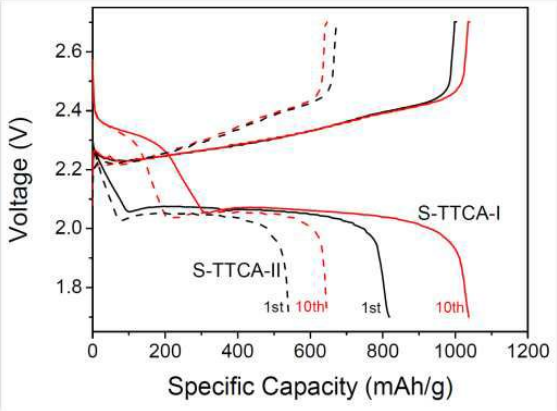
도면8


Intens.
x10^4
413.2548
437.1816
360.3137
491.2662
595.3644
639.3918
691.4003
750.5795
803.5227
827.4494
883.6087
m/z

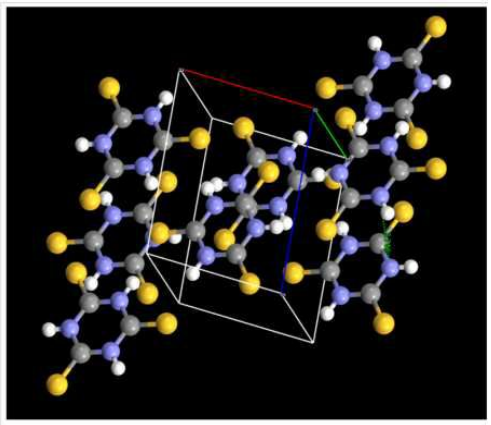
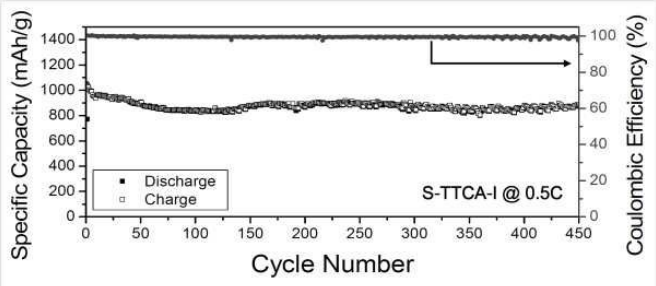
도면9



도면10



도면11



도면12