



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월24일

(11) 등록번호 10-2678156

(24) 등록일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/60 (2006.01) CO8G 75/14 (2006.01)
CO8G 79/02 (2016.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/36 (2006.01)
HO1M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류
HO1M 4/604 (2013.01)
CO8G 75/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0071519

(22) 출원일자 2021년06월02일

심사청구일자 2021년06월02일

(65) 공개번호 10-2022-0163074

(43) 공개일자 2022년12월09일

(56) 선행기술조사문헌
JP2016053159 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

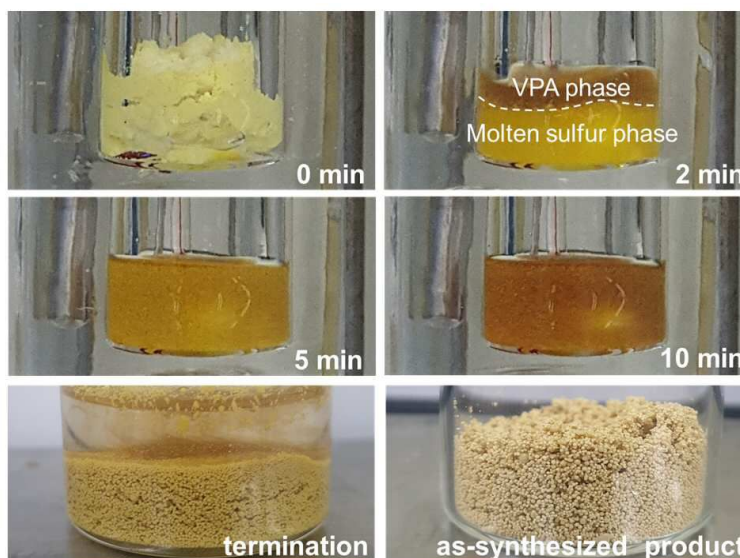
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 계층적 구조를 가진 황 입자 기반 고속충전, 고에너지, 유연한 리튬-황 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 79/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02012036260 A1*
 KR1020170027657 A
 KR1020160122838 A
 JP2018065886 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711109442
 과제번호 2017R1A2B3004763
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 단일이온수송 고분자 기반 차세대 전해질 소재 개발
 기여율 4/10
 과제수행기관명 포항공과대학교
 연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711131687
 과제번호 2018M3D1A1058642
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
 연구과제명 하이퍼 이온 이송 채널 소재의 합성 및 구조화 기술
 기여율 3/10
 과제수행기관명 성균관대학교
 연구기간 2021.01.16 ~ 2022.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711126673
 과제번호 2017R1A5A1015365
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 집단연구지원(R&D)
 연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
 기여율 3/10
 과제수행기관명 이화여자대학교
 연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

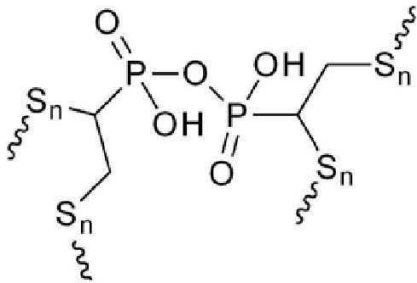
Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질로서,

상기 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 분자구조 내에 하기 화학식 SVPA1 및 SVPA2의 모이어티를 포함하는 입자이고,

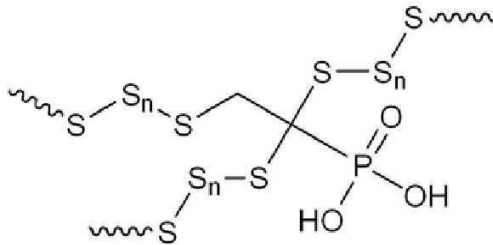
상기 입자 전체에 걸쳐 3차원 다공성 네트워크가 형성된 것이며,

상기 3차원 다공성 네트워크는 기공 내에 물리적으로 담지된 황 동소체를 더 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질:

[SVPA1]



[SVPA2]



식 중에서, 는 결합위치를 나타내며,

n은 1 내지 20 사이의 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가황 고분자는 역가황 고분자인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 직경이 50 내지 800 마이크로 크기인 구형 입자인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

이차전지용 양극 활물질은 전체 100 중량%에 대하여 황의 함량이 80 내지 95중량%인, 이차전지용 양극 활물질 .

청구항 6

제1항에 있어서,

Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 황이 40 내지 70 중량%이며, 비닐포스폰산(VPA)의 함량이 30 내지 60 중량%로 존재하는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬-황 이차전지인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 9

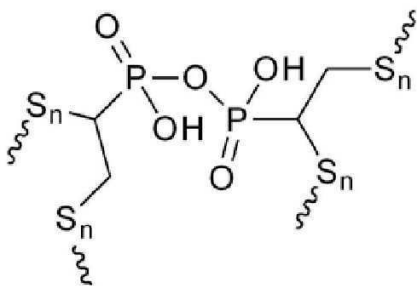
- 1) 황과 비닐포스폰산을 혼합하고, 150 내지 180 ℃로 가열하면서 20 내지 60분간 교반하는 단계;
- 2) 상기 1) 단계의 혼합물을 비닐포스폰산에 투입하여 반응을 종결시키고, 입자를 수득하는 단계; 및
- 3) 수득된 입자를 세척하는 단계;를 포함하는 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법으로서,

상기 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 분자구조 내에 하기 화학식 SVPA1 및 SVPA2의 모이어터를 포함하는 입자이고,

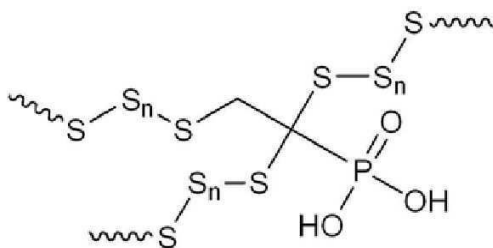
상기 입자 전체에 걸쳐 3차원 다공성 네트워크가 형성된 것이며,

상기 3차원 다공성 네트워크는 기공 내에 물리적으로 담지된 황 동소체를 더 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[SVPA1]



[SVPA2]



식 중에서, 는 결합위치를 나타내며,

n은 1 내지 20 사이의 정수임.

청구항 10

제9항에 있어서,

입자는 직경이 50 내지 800 마이크로미터 크기의 구형이고,

상기 황은 비닐포스폰산과 공유결합된 형태로 존재 및 3차원 다공성 네트워크 내의 기공에 물리적으로 담지된 형태로 존재하는 것인, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항 내지 제3항, 제5항, 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

양극 활물질 중의 비닐포스폰산은 리튬-황 전지 내의 리튬 폴리설파이드를 화학적으로 고정시키는, 리튬-황 전지.

청구항 14

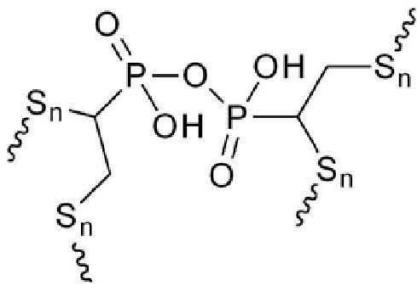
Poly(S-co-VPA) 가황 고분자로서,

상기 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 분자구조 내에 하기 화학식 SVPA1 및 SVPA2의 모이어티를 포함하는 입자이고,

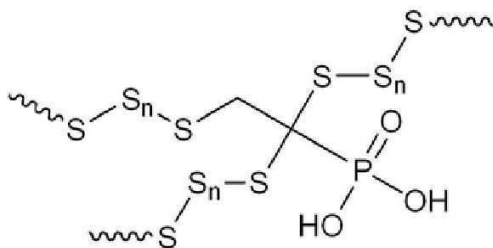
상기 입자 전체에 걸쳐 3차원 다공성 네트워크가 형성된 것이며,

상기 3차원 다공성 네트워크는 기공 내에 물리적으로 담지된 황 동소체를 더 포함하는 것인, Poly(S-co-VPA) 가황 고분자:

[SVPA1]



[SVPA2]



식 중에서, 는 결합위치를 나타내며,

n은 1 내지 20 사이의 정수임.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 계층적 구조를 가진 황 입자 기반 고속충전, 고에너지, 유연한 리튬-황 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지능형 전자기기와 전기차 시장의 성장과 더불어 고에너지, 긴 수명 및 빠른 충전을 요하는 에너지 저장장치에 대한 수요가 급격히 늘어나고 있다. 그러나, 상기한 요구는 현재의 리튬이온배터리 기술로는 충족이 안되기 때문에 차세대 배터리 기술 개발이 요구된다.

[0003] 다양한 후보군 중에서 리튬-황 전지는 높은 에너지 밀도 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)와 용량 ($1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)을 가지고 있어서 주목받고 있다. 현재 배터리에 사용되는 양극재는 전위급속 기반의 재료이기 때문에 독성이 높으나, 황은 자연 친화적이며 자연적으로도 풍부해 저비용으로 개발 가능한 장점이 있다. 뿐만 아니라, 황은 정유과정에서 부산물로 폐기되고 있는 바, 이를 에너지원으로 활용하면 자원 재사용 측면에서도 우수한 재료라고 할 수 있다.

[0004] 그러나, 리튬-황 전지의 개발은 극성 전해질에 대한 산화환원 중간체의 높은 용해도에 의해 셔틀효과와 나쁜 사이클 안정성이 야기되며, 황의 낮은 전기전도도는 활물질의 완전한 활용을 방해하고 율속 특성을 제한하는 문제가 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 몇 가지 접근법들이 제안되었다. Adv. Mater., 2017, 29, 1603835; 및 Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 8178-8182에서는 나노카본을 이용하여 물리적으로 활물질을 가두었으며, Nat. Commun., 2014, 5, 1-8 및 Adv. Energy Mater., 2021, 11, 2003689 등에서는 기능성 유기/무기재료를 활용하여 리튬 폴리설파이드를 화학적으로 가두는 기술이 제안되었다. 다공성 카본과 그래핀은 리튬 폴리설파이드를 물리적으로 가두어 셔틀 효과를 저지하는데 가장 많이 활용되는 나노카본 류이다. 카본으로 둘러싸인 황은 전하 전달이 향상될 수 있다는 측면에서 유리하다. 또한, 이러한 카본에 극성기를 도입하여 추가적인 화학 변형을 주는 방법과 Fe-N-C 및 Co-N-C과 같은 언더-코디네이트드된 메탈 원자를 탄소 구조체에 도입시키는 방법이 제안되었으며, 이러한 방법은 물리적/화학적으로 가두는 시너지 효과가 있어 배터리 성능을 향상시키는 이점이 있다.

[0005] 그러나, 여러 연구에서 리튬-황 전지는 이론 용량이 실현되지 않거나 수명이 짧아지는 용량과 수명 특성 사이의 상충관계가 보고되고 있다. 전해질로의 리튬 폴리설파이드의 용해는 열역학적으로 우세한 반응이므로 장기적 관점에서 활물질을 탄소에 둘러 쌓는다 하더라도 용출되는 문제를 완전히 해결할 수 없다. 이러한 결과로 활물질이 지속적으로 소모되고, 리튬 음극과 폴리설파이드 간의 부반응으로 인해 대부분의 리튬-황 전지 시스템에서 배터리 성능이 저해되게 된다. 그 외에도 비용적인 측면에서도 고가의 탄소 재료의 사용 및 대량 생산의 어려움이 있으며, 황의 함침이 요구되는 전극 제작 공정의 복잡함으로 리튬-황 전지 개발이 용이하지 않다.

[0006] 현재까지 보고된 가황 고분자는 제어할 수 없는 비정질 형태의 결정구조를 가지고 있으며, 이는 반복적인 리튬과 반응 사이클 속에서 활물질의 응집과 연관되어 배터리 성능에 예상치 못한 성능저하를 유발할 수 있다 또한 두꺼운 활물질로의 전해질 및 이온 확산이 제한되기 때문에 양극 활물질을 증가시켜 안정적으로 배터리를 작동시키기 위한 과제가 여전히 남아 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 전극에 다공성이 요구되나, 전극 제작 과정에서 기공을 도입한다 하더라도 고분자 양극 활물질의 반복된 충방전 동안 초기 구조가 유지되지 못하는 문제가 있다. 이에, 용이하게 제조될 수 있고, 고에너지, 고속충전, 그리고 긴 수명 특성을 가지는 신규한 리튬-황 기반의 전지 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

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

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

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 또 다른 과제는 황을 포함하는 새로운 고성능 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 양극 및 리튬-황 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 신규한 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

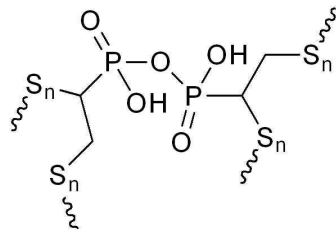
[0011] 본 발명에 있어서, 상기 용어 VPA는 비닐포스폰산(Vinylphosphonic acid)를 의미한다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 용어 Poly(S-co-VPA)는 황과 비닐포스폰산의 공중합체를 의미하며, 바람직하게는 랜덤 폴리머, 보다 바람직하게는 분자구조 내에 하기 화학식 SVPA1 및 SVPA2으로부터 선택되는 하나 이상의 모이어티를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 Poly(S-co-VPA)는 하기 화학식 SVPA1 및 SVPA2로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 하나 또는 임의의 두개의 모이어티가 랜덤하게 또는 반복적으로 결합되어 형성되는 공중합체일 수 있다.

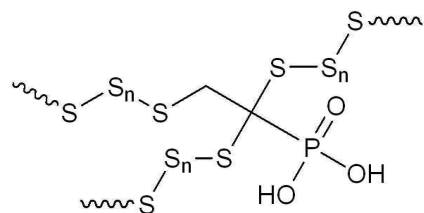
[0014] [SVPA1]

[0015] 삭제



[0016]

[0017] [SVPA2]



[0018]

[0019] 삭제

[0020] 삭제

[0021] 식 중에서,  는 결합위치를 나타내며,

[0022] n은 1 내지 20 사이의 정수이다.

[0023] 비닐포스폰산 고온에서 자기 축합반응을 통해 이량체화되어 산무수물을 생성하게 되며, 여기에 황 라디칼과의 연속적인 반응으로 화학식 SVPA1로 표시되는 모이어티가 형성될 수 있다. 이때, 비닐포스폰산의 비닐기는 황 라디칼과 반응하여 두 개의 공명안정화된 구조 중간체를 형성할 수 있고, 또 다른 황 라디칼과 추가적인 커플링, 사슬이동 반응을 통해 SVPA2로 표시되는 분자구조를 형성하게 된다. 이에, 본 발명의 특정 실시 형태에서는 분

자 내에 화학식 SVPA1 및 SVPA2를 모두 포함하는 Poly(S-co-VPA) 랜덤 공중합체가 제공될 수 있다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 가황 고분자는 역가황 고분자일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질(이하, 양극 활물질)은 바람직하게는 구형이며, 입자 전체, 즉 내부 및 외부 모두에 걸쳐 3차원 다공성 네트워크가 형성된 것일 수 있다.
- [0026] 바람직한 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 상기 양극 활물질은 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하며, 여기서 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 직경이 50 내지 800 마이크로미터(micron) 크기인 구형 입자, 즉 마이크로입자이다. 상기 마이크로입자는 표면이 주름져있고, 입자 전체에 걸쳐 다수의 메조기공, 즉 3차원 다공성 네트워크가 형성되어 있으며, 메조기공 내에는 황, 바람직하게는 동소체 황이 물리적으로 담지되어 높은 황함량을 제공하는 것이 특징이다.
- [0027] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 양극 활물질에서 황은 서로 상이한 분해거동을 보이는 두 가지 형태로서 존재한다. 하나는 Poly(S-co-VPA) 구조체(이하, 'SVPA 마이크로입자'라 한다)에 공유 결합으로 연결된 형태이고, 다른 하나는 SVPA 마이크로입자의 메조기공에 물리적으로 담지된 형태이다.
- [0028] 본 발명에 따른 SVPA 마이크로입자의 독특한 모폴로지는 입자로 전해질 침투가 용이하고, 정렬된 황 도메인 전반에 걸쳐 리튬이온 확산 키네틱이 향상될 수 있다. 또한, 비닐포스포네이트기는 리튬 폴리설파이드를 화학적으로 고정하는데 향상된 효과를 나타낸다. 또한, 높은 황함량으로 인해 활물질을 준비할 때, 추가적으로 황을 함침시키기 위한 공정이 필요가 없으므로 전극 제조공정이 단축되었다.
- [0029] 본 발명에 의하면, 양극 활물질은 전체 100 중량%에 대하여 황의 함량이 80 내지 95중량%일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 의하면, Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 황이 40 내지 70 중량%이며, 비닐포스포산(VPA)의 함량이 30 내지 60 중량%로 존재하는 것일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 의하면 상기 전지는 리튬-황 이차전지일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 1) 황과 비닐포스포산을 혼합하고, 150 내지 180 °C로 가열하면서 20 내지 60분간 교반하는 단계;
- [0034] 2) 상기 1) 단계의 혼합물을 비닐포스포산에 투여하여 반응을 종결시키고, 입자를 수득하는 단계; 및
- [0035] 3) 수득된 입자를 세척하는 단계;를 포함하는 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 의하면, 입자는 직경이 50 내지 800 마이크로미터 크기의 구형이고, 입자 전체에 걸쳐 3차원 다공성 네트워크가 형성되며, 황은 비닐포스포산과 공유결합된 형태로 존재 및 3차원 다공성 네트워크 내의 기공에 물리적으로 담지된 형태로 존재하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시형태에서, 1) 단계는 바람직하게는 155 내지 165 °C, 특히 바람직하게는 160 °C에서 수행될 수 있다. 황을 용융하여 비닐포스포산과 중합시 160-190 °C에서는 λ 전이를 겪게 될 수 있다. 이에, 낮은 점도를 유지하면서 S-S 결합의 균형 분해를 가능하기 위해, 특히 160 °C가 적합할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 의하면, 상기 이차전지용 양극 활물질의 제조방법으로 제조된 양극활물질은 앞에서 정의한 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자를 포함하는 양극 활물질일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 의하면 상기 1) 단계의 반응은 50분 이내, 바람직하게는 40분 이내, 특히 바람직하게는 30분 이내에 수행될 수 있다. 하기 도 1에는 반응 시간 변화에 따른 입자의 생성과정을 보여준다.
- [0040] 본 발명에 의하면 상기 3) 단계의 세척은 바람직하게는 수득된 마이크로입자를 메탄올로 세척하고, 원심분리기를 이용하여 용매를 제거하는 방법을 반복 수행함으로써 수행될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질의 Poly(S-co-VPA) 가황 고분자는 분자구조 내에 SVPA1 및 SVPA2로부터 선택되는 하나 이상의 모이어티를 포함하는 것일 수 있으며, SVPA1 및 SVPA2의 구조는 앞에서 제시한 바와 같다.
- [0042] 본 발명은 또한 상기 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다. 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지는 높은 용량, 믿을 수 있는 사이클 수명, 빠른 충전 속도, 향상된 안전성 및 플렉서블한 특성으로 여러 분야의 이차전지에 용이하게 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 황이 풍부한 비닐포스포산 기반의 고분자(SVPA) 마이크로입자는 30분 이내의 반응시간으로 빠르게 one-pot으로 합성될 수 있으며, 종래기술과는 달리, 추가적인 용매나 개시제, 계면활성제, 입체 안정화제 등을 사용하지 않고서도 계층적으로 정렬된 형태의 입자 합성이 가능하므로, 경제적이며, 환경친화적으로 제조될 수 있다. 또한 정렬된 형태의 황 도메인은 전기화학 반응이 보다 더 효율적으로 일어나도록 기여하며, SVPA 마이크로 입자의 표면과 계면에 풍부한 포스포네이트기로 인해 리튬 폴리설파이드의 효과적인 화학적 고정이 가능하므로 서플효과를 완화할 수 있다. 본 발명에 따른 SVPA전극으로 제작된 리튬-황 전지는 0.05C에서 1529 mAh · g⁻¹의 높은 방전용량을 보여주었고 7C까지 율속특성을 나타낸다. 또한, 4C에서 500 사이클 이후에도 732 mAh · g⁻¹ 방전 용량을 나타내고, 5.2 mg · cm⁻²의 증가된 로딩양에서도 약 5 mAh · cm⁻²의 높은 면적 용량을 나타내는 등 높은 에너지 밀도, 훌륭한 율속특성, 그리고 유연성을 보여주므로, 기존의 나노카본 및 다공성 템플릿 기반의 황전극 보다 유용하며, 웨어러블 전자기기를 구동시키기 위한 전지에 적용이 용이하다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 반응 시간에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA) 나노입자의 생성을 보여주는 이미지이다.
 도 2는 본 발명에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA)의 합성 경로 (2a) 및 제조된 SVPA 마이크로입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지 (2b-2d), 원소 맵핑 이미지 (2e), SEM 이미지(2f-2g) 및 투과전자현미경(TEM) 이미지 (2h)이다.
 도 3은 본 발명에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA) 마이크로입자의 원소 맵핑 결과이다.
 도 4는 본 발명에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA) 마이크로입자의 분자 구조 및 화학적 조성을 FT-IR, XPS 스펙트럼 (4a), TGA 분석 (4b), XRD 패턴 분석 (4c), DSC 분석 (4d) 결과이다.
 도 5는 SVPA 마이크로입자를 채용한 리튬-황 전지의 특성을 평가한 것으로, 5a는 SVPA 마이크로입자를 넣기 전/후의 Li₂S₆ 용액의 UV-vis 스펙트럼 결과이고, 5b는 FT-IR 스펙트럼 및 DFT 계산 결과이고, 5c는 SVPA 마이크로입자의 계층적으로 정렬된 모폴로지와 화학적 가둠을 도식적으로 묘사한 것이며, 5d는 정전류 방전/충전 전압곡선 결과이고, 5e는 율속 테스트 결과이다.
 도 6은 GITT 실험으로부터 얻은 SVPA 전극 (6a) 및 황 전극 (6b)으로 제작된 리튬-황 전지의 준개방회로전압(OCV), 폐쇄회로전압(CCV) 및 정규화된분극 플롯; 상이한 방전 상태에서 측정된 방전전압 프로파일 (6c) 및 SVPA 전극(빨간색) 및 황 전극(파란색)이 있는 리튬-황 전지의 현장 GEIS 결과이다.
 도 7은 SVPA 전극을 사용하는 리튬-황 전지 율속성을 확인한 결과이다. 도 7a는 4C의 전류하에서 500번의 사이클 동안 셀을 돌려 수득한 리튬-황 전지의 장기주기 수명 결과이고, 도 7b는 나이퀴스트 분석 결과이며, 도 7c는 높은 활물질의 로딩양에 따른 SVAP 전극의 배터리 성능 테스트 결과이다.
 도 8은 충방전 사이클 이후에 리튬-황 전지를 분해하여 SVPA 전극의 형태를 확인해 본 결과이다.
 도 9는 현재까지 보고된 가황고분자 기반의 리튬-황 전지의 율속 특성, 최대 비용량 값 및 면적 용량을 비교한 그래프이다.
 도 10은 본 발명에 따른 SVPA 전극을 사용하는 리튬-황 전지의 유연 전지 테스트 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0047] **시약**

[0048] 실험에 사용된 황 (S, 99.998%), 비닐포스포산 (VPA, 97%), 이황화탄소 (CS₂, 99%), 1,3-디옥솔란 (DOL, 99.8), 1,2-디메틸에탄 (DME, 99.5%), 리튬 설파이드 (Li₂S, 99.98%), 카복실산으로 기능화된 다중벽 탄소 나노튜브 (c-MWCNTs)는 시그마-알드리치에서 구매하였으며. Super P (99+%), N-메틸-2-피롤리디논 (NMP, 99.5%) 및

리튬 니트레이트 (LiNO₃, 99.999%)는 알파 에이사 (Alfa Aesar)에서 구매하였다. 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (LiTFSI, 98.0%), 폴리비닐렌 디플루오라이드 (PVDF), 및 카본 페이퍼 (210 μm, MGL 190)는 각각 도쿄 화학 공업, 솔베이(Solvay) 및 AvCarb 머티리얼 솔루션스 (AvCarb Material Solutions)에서 구매하였다. 모든 재료들은 구입한 그대로 사용하였다.

[0050] **계산**

[0051] 황이 풍부한 비닐포스포산(SVPA) 마이크로입자의 최적화된 구조, 분자간 상호 작용 및 리튬 폴리설파이드와의 결합에너지를 Gaussian 09 소프트웨어를 이용해 B3PW91 functional과 def2-SVP basis set을 기반으로 계산하였다.

[0053] **실시예 1. 황이 풍부한 마이크로 입자 합성**

[0054] 황과 비닐포스포산(vinylphosphonic acid, VPA)을 역가황 반응을 통해 원-팟(one pot) 합성으로 황이 풍부한 마이크로 입자를 제조하였다. 구체적으로, 황과 비닐포스포산의 역가황 반응은 160 °C에서 수행하였다. 황과 비닐포스포산을 6:4의 비율로 20 mL 유리 바이알에 넣은 후, 혼합물에 열을 가하여 황을 용융시켰다. 혼합물이 균일함에 따라 교반 속도를 600 rpm으로 증가시키고, 버블 같은 상분리가 발생되면, 반응 혼합물을 1800 rpm의 속도로 20 분간 추가 교반하였다. 반응 혼합물을 별도로 준비된 비닐포스포산이 담겨있는 용기에 부어 황이 풍부한 비닐포스포산(SVPA) 마이크로입자를 침전시킴으로써 반응을 종결시켰다. 침전된 SVPA 마이크로입자를 회수하였다. 회수된 SVPA 마이크로입자를 원심분리기를 이용하여 메탄올로 수차례 세척하여 잔존하는 비닐포스포산을 제거하고, 진공 건조하였다.

[0056] **합성 확인**

[0057] 합성된 마이크로 입자와 CS₂로 에칭한 마이크로입자의 모폴로지 확인은 전계 방출 주사 전자 현미경 (Field emission scanning electron microscope; FE-SEM, XL30S FEG, Philips)와 투과 전자 현미경 (Transmission electron microscope; TEM, JEM-2200FS, JEOL)으로 확인하였다. TEM 샘플링은 마이크로톰 (microtome; PT-XL PowerTome Ultramicrotomes, RMC Boeckeler)을 사용하였다.

[0058] 합성된 마이크로입자의 화학구조와 원소 구성은 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR, Two IR spectrometer, PerkinElmer), 엑스선 광전자 분석법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS, ESCALAB 250, Thermo Scientific), 열중량 분석 (Thermogravimetric analysis; TGA, Q50, TA Instruments), 원소분석기 (elemental analyzer; EA, vario MICRO cube, Elementar)로 확인하였다. SVPA 마이크로입자의 결정상에 대한 분석은 시차주사 열량측정법 (Differential scanning calorimetry; DSC, Q20, TA Instruments)와 X-선 분말 회절법(X-ray powder diffraction; XRD, 9B beamline at Pohang Accelerator Laboratory)으로 확인하였다.

[0059] 리튬 폴리설파이드 흡착 실험은 황과 Li₂S를 당량비에 맞춰 DOL:DME (1:1 vol%)를 용매로 사용하여 Li₂S₆ 용액을 합성하고, 합성된 Li₂S₆ 용액에 황이 풍부한 비닐포스포산(SVPA) 마이크로입자를 넣기 전후로 UV-Vis absorption (UV-2600, Shimadzu)를 측정하였다.

[0061] 본 발명에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA)는 높은 수율로 균질한 구 형태의 마이크로입자로서 제조된다. 도 1은 반응 시간에 따라 변화하는 황이 풍부한 고분자(SVPA) 나노입자의 생성 과정을 보여주는 이미지이다.

[0062] 도 2a는 본 발명에 따른 황이 풍부한 고분자(SVPA) 합성의 3가지 경로(SVPA1 및 SVPA2) 및 제조된 SVPA의 이미지(삽입도)로, SVPA1의 반응 경로에서 먼저 VPA 분자는 고온에서 쉽게 반응하는 자기축합반응을 통해 이량체화되어 산 무수물을 생성하고, 황 라디칼과의 연속적인 반응의 결과로 SVPA1 구조가 형성된다. 또한, VPA의 비닐기가 황 라디칼과 반응하여 두 개의 공명 안정화된 구조의 중간체를 형성할 수 있고, 이때 또 다른 황 라디칼과의 추가적인 커플링 및 사슬이동 반응을 통해 SVPA2 구조를 형성한다. 모든 반응은 30분 이내의 매우 짧은 시간 안에 이루어졌으며, 반응의 진행은 FT-IR 분광법을 이용하여 VPA의 비닐 그룹의 함량을 모니터링 함으로써 확인할 수 있었다. 도 2a의 좌측 하단의 삽입 이미지에서 제조된 마이크로입자가 균질한 구 형태임을 육안으로 확인할 수 있다.

[0063] 도 2b-d는 합성된 마이크로입자의 주사전자현미경 이미지로 합성된 입자의 직경이 수백 마이크로미터 크기이고, 주름져있는 형태의 마이크로다공성의 표면을 가지고 있음을 보여준다. 도 2e는 원소 맵핑 이미지이고, 삽입도는 집속이온빔을 사용하여 입자를 밀링 한 후 얻은 단면 이미지로 황과 인 원자가 입자 전체에 걸쳐 균일하게 분포

되어 있음을 보여준다.

- [0064] 본 발명에 따른 SVPA 마이크로입자가 짧은 반응시간에 균일하게 제조될 수 있는 핵심은 황 라디칼과 반응하는 VPA의 자기 촉매 반응과 고온, 예컨대 160 °C의 반응 온도이다. VPA가 연결된 긴 황사슬 분자가 반응 초기에 생성되어 계면 활성제가 없어도 SVPA의 구형 형태를 그 상태 그대로(*in-situ*) 안정화시킨다. 이때, 용융황의 점도를 통해 라디칼 종들의 확산을 컨트롤함으로써 자동가속화(Trommsdorff 효과)를 피할 수 있다. 용융황의 중합 온도가 160-190 °C 사이에서 λ 전이를 겪는다는 점을 감안할 때, 낮은 점도를 유지하면서 S-S 결합의 균형 분해를 가능하게 하기 위해 최저 반응 온도로 160 °C가 선택되었다.
- [0065] 공유 결합으로 연결되어 있지 않은 황의 존재를 확인하기 위해, 이황화탄소로 에칭하고, SVPA 마이크로입자의 모폴로지를 확인하였으며, 이를 도 2f-h에 나타내었다. SEM 및 TEM을 사용하여 입자 전체에 서로 연결되어 있는 계층적인 다공성 구조가 명확히 관찰되었으며, 수십 나노미터 사이즈의 메조기공과 마이크론 사이즈의 공극이 공존하는 것을 관찰할 수 있다.
- [0067] 도 3은 이황화탄소로 에칭된 SVPA 마이크로입자의 원소 맵핑 결과로, 황, 인, 산소가 균일하게 분포되어 있음을 보여준다. 이는 SVPA 마이크로 입자가 마이크로 다공성의 SVPA 구조체와 상 분리된 황-나노도메인으로 구성되어 계층적으로 정렬된 형태로 존재하는 것을 의미한다. 질소 흡착 분석으로 측정된 SVPA 마이크로입자의 표면적은 $121.11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이다.
- [0069] 도 4는 SVPA 마이크로 입자의 분자구조 및 화학적 조성을 확인한 결과이다. 도 4a는 입자를 이황화탄소로 에칭한 후, FT-IR와 XPS 스펙트럼을 확인한 결과로, FT-IR 스펙트럼에서는 S-S, C-S 및 C-P결합과 포스포네이트 기를 나타내는 흡수띠가 관측되었으며, O1s XPS 스펙트럼에서는 SVPA 구조체의 P-O-P, P-OH 및 P=O 결합의 존재를 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SVPA가 황과 VPA의 공유결합으로 형성된 것임을 시사한다.
- [0070] 도 4b는 TGA 분석 결과로, SVPA 마이크로입자 중의 총 황 함량이 85 중량% 이상임을 보여준다. 한편, 본 발명에 따른 SVPA 마이크로 입자에는 황이 두 가지 형태로 존재하게 되는데, 하나는 SVPA 구조체에 공유결합으로 연결된 형태이고, 다른 하나는 메조기공에 물리적으로 담지된 형태로 이 둘은 서로 다른 분해 거동을 보여준다. 따라서, 이황화탄소 에칭을 통해 물리적으로 담지된 형태의 황을 제거하면, SVPA 구조체에 공유결합으로 연결된 황만 남길 수 있으므로, 이를 통해 공유결합으로 연결된 황과 물리적으로 담지한 황의 질량비의 계산이 가능하다. 도 4b의 CS₂-etched 그래프에 나타낸 바와 같이, 공유결합으로 연결된 황:SVPA 구조체에 존재하는 VPA의 질량비는 55:45로 계산되었다. 이는 메조기공과 SVPA 구조체에 포함된 황의 함량이 각각 67 wt%와 18 wt%라는 것(VPA는 15 wt%)을 나타낸다. 추가의 연구에서 VPA 하나당 약 20개의 황 원자가 함께 존재하며, 이들 중 약 4개가 VPA와 공유결합되어 있음을 확인하였다.
- [0072] 본 발명에 따른 SVPA는 종래의 무정형의 가황고분자와 달리 결정 구조를 갖는다. 도 4c는 본 발명에 따른 SVPA가 결정 구조를 갖고 있음을 보여주는 것으로, CS₂로 에칭된 SVPA 마이크로입자의 대표적인 XRD 패턴은 ω 1-황 (검은색), ω 2-황 (파란색), 그리고 γ 황 (초록색)으로 구성된 황 동소체들이 공존한다는 것을 보여준다. 이 외에도 메조기공에 지배적으로 존재하는 사방정계(orthorhombic) α -황이 관찰되었다. 이러한 결과는 α -황이 상온/상압 조건에서 가장 안정한 형태로 존재한다는 것을 고려할 때 매우 주목할만한 결과이다. XRD 결과는 본 발명에 따른 SVPA를 구성하는 황은 다른 상으로 구성되어 있으며, 결정 구조를 갖는다는 것이 입증되었다.
- [0073] 도 4d는 DSC 결과로, 본 발명에 따른 SVPA 구조체에서 일반적인 황에서 관찰되지 않는 독특한 상전이가 존재하는 것을 보여주었다: ω -to- α at 95 °C, T_m of fibrous ω -sulfur at 105 °C, α -to- β at 112 °C, T_m of γ -sulfur at 116 °C, T_m of β -sulfur at 120 °C.
- [0074] SVPA 합성 중 만들어지는 다양한 황 동소체들은 계층적으로 정렬된 구조와 주름진 표면의 형성을 설명하는 중요한 메커니즘이 되어야 한다. 반응 종결 단계에서 α -황 이외의 동소체들이 안정화되지 않아 공유결합으로 연결된 황과 물리적으로 담지된 황 사이의 자발적인 미세상분리가 발생한다. 물리적으로 담지된 α -황에 비해 SVPA 구조체에 있는 γ -황과 ω -황은 더 낮은 밀도를 갖기 때문에 입자 표면에 기계적 응력을 발생시켜 주름과 공극을 형성한다. SVPA의 독특한 모폴로지 덕분에 입자로의 전해질 침투가 쉬워지고 정렬된 황 도메인 전반에 걸쳐 리튬 이온 확산 키네틱이 향상될 수 있다. 추가로 이러한 구조적 특징은 리튬과의 반응과 연계된 반복적인 부패 수축/팽창과정 동안 양극의 무결성을 보존하는데 기여할 수 있다.
- [0076] **제조예 1. 리튬-황 전지 제작**

[0077] 황 전극을 $\sim 2.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 와 $\sim 5.2 \text{ mg cm}^{-2}$ 두 종류의 상이한 로딩 양을 이용하여 제작하였다. SVPA 마이크로입자와 Super P, c-MWCNTs, PVDF를 각각 60:20:10:10 질량비로 NMP에 섞어 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이딩 기법을 사용하여 테플론이 코팅된 카본페이퍼에 바른 다음, 50 °C에서 12시간 동안 건조시킨 후 추가로 40 °C에서 밤새 진공건조시켜 전극을 제조하였다. 건조된 전극을 롤프레스로 압연하고, 디스크 커터(MTI)를 이용하여 커팅하였다. 전해질은 1M LiTFSI와 0.2M LiNO₃를 DOL:DME (1:1 vol%)에 녹여 사용하였다.

[0078] 전지는 두 가지 타입(코인셀 및 파우치셀)으로 제조하였으며, 리튬호일, Celgard 2400 분리막 및 제작한 양극(코인셀의 경우 15 mm의 디스크; 파우치셀의 경우 2 cm x 8 cm의 디멘전으로 준비)을 이용하여 고순도 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 제작하였다.

[0080] **시험예 1. 배터리 성능 테스트**

[0081] 정전류 충방전 테스트 및 순환전압전류법 실험을 1.7-2.7V의 전위창으로 배터리 사이클러(WBCS3000, Wonatech)를 이용하여 수행하였다. 리튬이온 확산계수는 Randles-Sevcik 식을 사용하여 계산하였다.

[0082] Randles-Sevcik 식
$$i = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2}$$

[0084] 리튬-황 전지의 산화환원 키네틱은 정전류식 간헐적 적정 테크닉 (galvanostatic intermittent titration technique; GITT)방법으로 확인하였다. 구동은 0.05C의 전류펄스를 10분 걸어주고, 이어서 40분간 휴식하는 사이클을 반복적으로 진행하여 데이터를 수집하였다. 전위 전기화학 임피던스 분광법 (Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy; PEIS)실험은 전위가변기 (VersaSTAT3, Princeton Applied Research)로 10 mV의 AC전압을 10^{-1} - 10^5 Hz의 주파수 범위에서 가하여 수집하였다. *In-situ* 전기화학 임피던스 분광법 (galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy; GEIS, VSP-300, BioLogic)은 1개의 배터리 셀에 2개의 서로 다른 채널을 동시에 연결시켜 실험을 수행하였다. 이때, 한 채널은 0.1 mA의 AC전류를 10^{-1} Hz- 10^5 kHz의 주파수 범위에서 섭동시켜 주었고, 다른 하나의 채널은 1C의 율속으로 정전류를 가하여 데이터를 수집하였다.

[0086] **결합에너지 및 결합거리 평가**

[0087] SVPA 마이크로입자의 VPA 구조는 리튬 폴리설파이드를 화학적으로 고정시키는데 중요한 역할을 한다. 도 5a는 SVPA 마이크로입자를 넣기 전 후의 Li₂S₆ 용액의 UV-vis 스펙트럼으로, Li₂S₆ 용액에 SVPA마이크로 입자를 첨가하면 400nm에서 700nm 사이의 흡수가 감소하였으며, 삽입도에 나타난 바와 같이, 노란색에서 무색으로 용액의 색이 즉각적으로 변화하였다. 밀도함수이론(DFT) 계산을 통해 Li₂S₈에 대한 결합에너지를 확인한 결과, 종래 사용되던 DIB 단량체의 Li₂S₈에 대한 결합에너지는 0.69 eV이고, 결합거리는 2.54 Å인 반면, VPA의 Li₂S₈에 대한 결합에너지는 2.08 eV이고, 결합거리는 1.76 Å으로 계산되어, 결합에너지는 3배 증가하고, 결합거리는 짧아진 것을 확인하였다.

[0089] **분자 간 상호작용**

[0090] SVPA 마이크로입자와 리튬 폴리설파이드 사이의 분자 간 상호작용을 확인하였다. 구체적으로 Li₂S₆용액의 탈색 이후에 도 5a의 SVPA 마이크로입자를 디옥솔란/디메틸에탄(1:1) 혼합액으로 세척하고, 건조하여 FT-IR 스펙트럼을 촬영하였다. 비교예로 순수한 SVPA 마이크로입자의 FT-IR 스펙트럼과 비교하였으며 이를 도 5b에 나타내었다.

[0091] 리튬 폴리설파이드가 고정된 SVPA 마이크로입자는 842 cm⁻¹와 811 cm⁻¹에서 새로운 피크가 확인되었으며, 1280 cm⁻¹와 1265 cm⁻¹에서 적색편이가 일어났다. 이러한 변화는 Li...O=P 상호작용에 기인한다. 뿐만 아니라 P-OH 결합은 리튬 폴리설파이드와의 상호작용으로부터 발생한 전자주개 효과 때문에 강도가 향상되면서 청색편이되었다. 삽입된 분자모형은 DFT계산을 통해 VPA와 리튬 폴리설파이드의 상호작용으로 P=O결합과 P-O결합 길이가 변화되었음을 보여준다.

[0092] 도 5c는 SVPA 마이크로입자의 계층적으로 정렬된 모폴로지와 화학적 가둠을 도식적으로 묘사한 것이다. VPA와 황 라디칼의 반응은 공극과 주름진 표면을 발생시키며, 공유 결합으로 연결된 황과 물리적으로 담지된 황의 상이한 결정형은 자발적인 나노스케일 수준의 자기조립을 이끌게 된다. 이러한 독특한 모폴로지는 용매나 계면활

성제 등의 다른 추가적인 성분의 요구없이 빠른 one-pot 합성에 의해 얻어졌다.

- [0093] 본 발명에 따른 SVPA 마이크로입자의 서로 연결된 기공들을 통해 전해질의 용이한 접근성이 확보되며, SVPA 구조체에 있는 낮은 밀도의 황 동소체에 의해 감소된 기계적 응력을 갖는다. 뿐만 아니라 기공 표면에 위치한 VPA 모이어티는 효과적으로 리튬 폴리설파이드 고정시킬 수 있으므로, 셔틀 효과를 완화시킬 수 있다. 이러한 이점들은 리튬-황 전지의 배터리 성능을 현저히 향상시킨다.
- [0095] 본 발명에 따른 SVPA 전극을 사용하는 리튬-황 전지는 높은 황 함량 덕분에 활물질을 준비함에 있어서 추가적으로 황을 함침시키는 공정이 요구되지 않는다. 도 5d는 SVPA 양극으로 제작된 리튬-황 전지의 대표적인 정전류 방전/충전 전압 곡선을 보여주며, 0.05C 및 0.1C에서 각각 1529 mAh·g⁻¹ 및 1366 mAh·g⁻¹의 높은 방전 용량을 나타내었다.
- [0097] 도 5e는 율속테스트 결과를 보여주며, SVPA 마이크로입자를 양극재로 사용하는 리튬-황 전지(빨간색 spot)의 방전용량은 1190 mAh·g⁻¹ (0.5C), 1114 mAh·g⁻¹ (1C), 1003 mAh·g⁻¹ (2C), 822 mAh·g⁻¹ (5C), and 721 mAh·g⁻¹ (7C)를 나타내었고 추가적인 0.5C 회복 사이클에서 1188mAh·g⁻¹의 높은 가역적 용량이 얻어졌다. 상기와 같은 무시할만한 수준의 회복 사이클에서의 용량 감소는 가역적인 산화환원 반응을 의미한다. 또한, 빠른 율속에서의 반복적인 사이클에서도 낮은 수준의 분극이 발생하였으며, 두 평탄구간 사이의 전압차는 장시간 유지되었다. 이는 대조군으로 사용된 일반적인 황전극 기반 전지(검정색 spot)의 971 mAh·g⁻¹ (0.5C), 855 mAh·g⁻¹ (1C), 723 mAh·g⁻¹ (2C), 272 mAh·g⁻¹ (5C), and 151 mAh·g⁻¹ (7C)의 낮은 방전 용량과는 큰 대조를 이룬다. 특히 일반적인 황전극 기반 전지는 율속을 2C에서 5C로 증가될 때 용량의 급격한 감소가 있었는데, 이는 전기/이온 전도도가 낮아 느린 산화환원 키네틱을 갖는 황전극에서 흔히 관찰되는 거동이다.
- [0099] 리튬-황 전지의 EIS를 통한 나이퀴스트(Nyquist) 분석을 수행하였으며, 이를 도 6에 나타내었다. GITT 및 in-situ GEIS 실험은 추가로 SVPA 전극에서 액체 상태의 리튬 폴리설파이드와 고체상태의 Li₂S₂/Li₂S사이에 빠른 전환이 있다는 것을 증명한다(open circuit voltage; OCV, closed circuit voltage; CCV). 도 6a-d를 참고하면, 본 발명에 따른 SVPA 전극이 2번째 방전 평탄영역(2.05V)에서 효과적인 셔틀효과 억제 및 빠른 키네틱을 보여주고, 이의 결과로서 전해질에서의 리튬 폴리설파이드 축적을 막는다는 것을 알 수 있다. 특히, 액체-고체 전이에서의 내부 저항이 SVPA 전극에서 눈에 띄게 줄어들어 전이 활성화 에너지가 상당히 줄어들었다.
- [0101] 상기한 이점들은 다양한 율속에서도 긴수명 특성을 나타낸다. 도 7a는 4C의 전류하에서 500번의 사이클 동안 셀을 돌려 수득한 리튬-황 전지의 장기주기 수명 결과로, 922 mAh·g⁻¹의 초기용량과 500번째 사이클에서 732 mAh·g⁻¹의 방전용량을 나타내었다. 이는 약 80%의 용량 유지율과 한 사이클 당 0.046%의 용량 감소율, 높은 쿨롱 효율을 함께 보여준다. 도 7b는 4C의 전류하에서 500번의 사이클 동안 셀을 돌려 수득한 본 발명에 따른 SVPA 전극을 이용한 리튬-황 전지의 EIS 스펙트럼의 나이퀴스트 분석 결과이며, 전해질 저항(R_e)은 500 사이클 이후에도 1.2 Ω의 낮은 변화를 나타냄을 보여주었다. 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 SVPA 전극을 이용한 리튬-황 전지는 더 낮은 전류에서도 높은 방전 용량을 나타냈으며, 2C, 3C에서 300 사이클 뒤 각각 874 mAh·g⁻¹ 및 774 mAh·g⁻¹의 방전용량으로 92.4%와 92.5%의 용량 유지율을 보였다. 반면, 황 양극으로 만든 리튬-황 전지는 500 사이클 후 328 mAh·g⁻¹에서 53 mAh·g⁻¹의 용량 감소를 나타내어 16% 수준의 낮은 용량유지율 및 한 사이클 당 0.365%의 급격한 용량감소를 보여주었다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 SVPA 전극을 이용한 리튬-황 전지의 우수성을 입증한다.
- [0102] 본 발명에 따른 전지가 리튬-황 전지의 에너지 밀도를 높이는데 효과적인가를 확인하기 위하여 다양한 활물질의 로딩양에 따른 SVAP 전극의 배터리 성능을 테스트였다. 도 7c는 5.2 mg·cm⁻²의 높은 양극 활물질 로딩양 하에서 0.1C의 율속으로 테스트 하였을 때 1000 mAh·g⁻¹ 이상의 높은 비용량과 ~5 mAh·cm⁻² 수준의 높은 면적 용량이 확인되었음을 보여준다. 이러한 결과는 종래 기술에 따른 가황 고분자를 이용한 리튬-황 전지에 비해 본 발명의 SVPA 전극을 사용하는 리튬-황 전지의 우수성을 보여주며, 이는 SVPA 마이크로입자의 독특한 계층적으로 정렬된 모폴로지에 의한 것이다.
- [0103] SVPA 마이크로입자는 높은 표면적으로 마이크론 사이즈의 기공과 메조기공을 모두 가지고 있어 전해질이 쉽게 침투할 수 있고, 풍부한 VPA 배위 위치에 따라 신속한 리튬 수송이 가능하다. 도 8은 충방전 사이클 이후에 리

튴-황 전지를 분해하여 SVPA 전극의 형태를 확인해 본 결과로, 다공성 입자의 모폴로지가 배터리 사이클 이후에도 보존되었음을 확인할 수 있다.

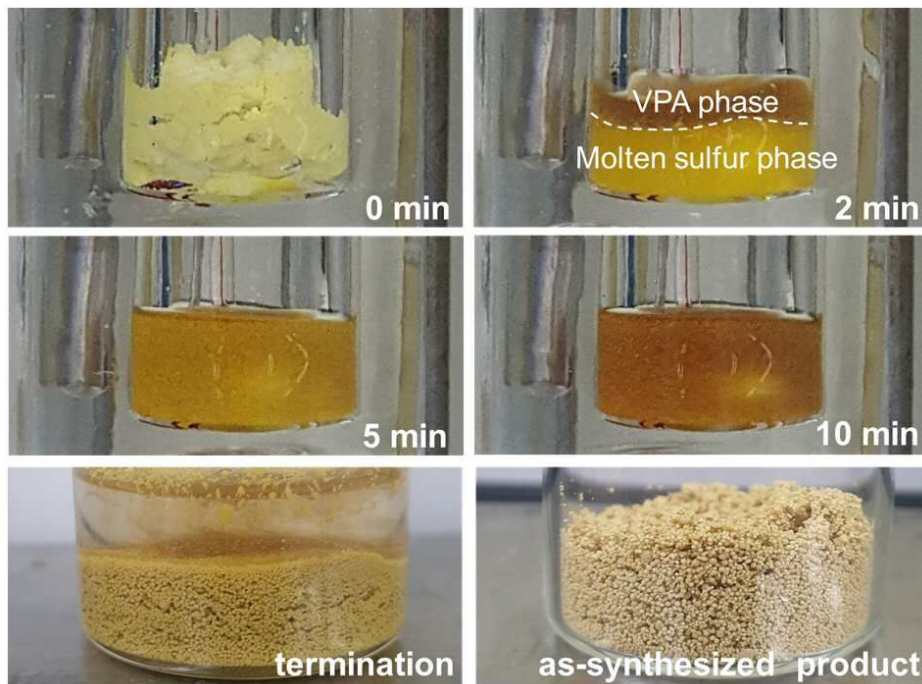
[0105] 도 9는 현재까지 보고된 가황고분자 기반의 리튴-황 전지의 율속 특성, 최대 비용량 값 및 면적 용량을 비교하는 그래프이다. 본 발명에 따른 SVPA 전극을 사용하는 리튴-황 전지는 종래 개발된 리튴황 전지에 비해 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0107] **가혹한 환경하에서의 구동 특성**

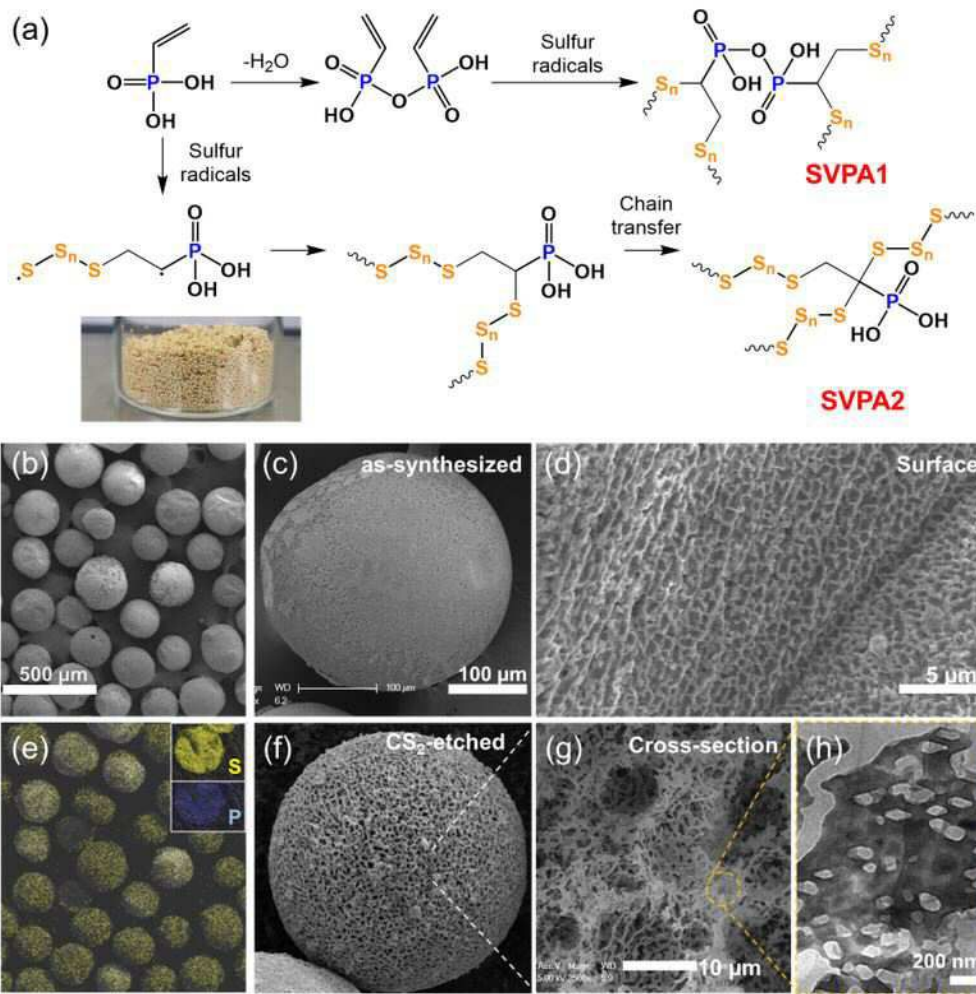
[0108] 본 발명에 따른 SVPA 전극은 간단한 프레스 방법으로 제조될 수 있으며, 리튴 호일 음극과 결합하여 파우치 형 리튴-황 전지로 제작하여 유연 전지 테스트를 평가하였다. 도 10a은 다양한 곡률 반경(R_b)에서 측정된 본 발명에 따른 파우치형 리튴-황 전지의 개방 회로 전압(OCV) 결과로, 곡률 반경의 변화 (15mm에서부터 3mm까지)에 관계없이 약 2.08V에서 매우 안정적인 OCV값을 보여준다. 도 10b는 본 발명에 따른 파우치형 리튴-황 전지 3mm의 곡률 반경으로 구부러진 형태(삽입도에서 SVPA 유연전극이 유리 막대 주위로 3mm의 곡률 반경으로 감겨져 있는 것을 보여줌)에서도 정전류 방전 전압 곡선에서 큰 변화를 격지 않았다는 것을 확인할 수 있다. 도 10c는 가혹한 변형 하에서도 안정적으로 작동하는지 여부를 붉은색 LED 램프 하에서 수행하였다. 구동되는 대문자 "P"의 밝기는 셀을 접거나 구겼을 때에도 그대로 유지되었으며 이는 다양한 변형하에서도 내부 회로가 잘 연결되어 있음을 시사한다. 이러한 결과는 유연한 웨어러블 전자기기의 적용에 본 발명의 SVPA 전극을 사용하는 리튴-황 전지가 유용하게 적용 가능함을 보여준다.

도면

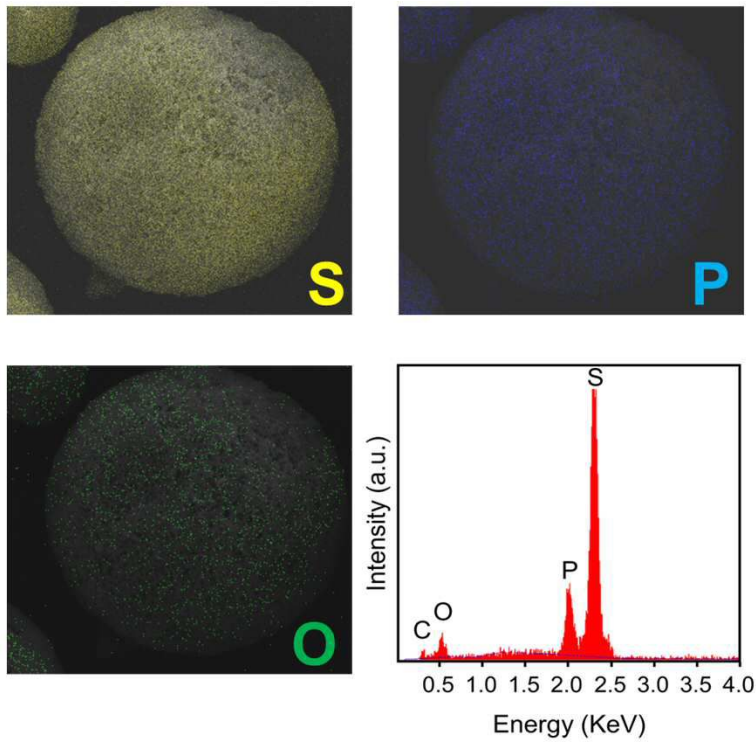
도면1



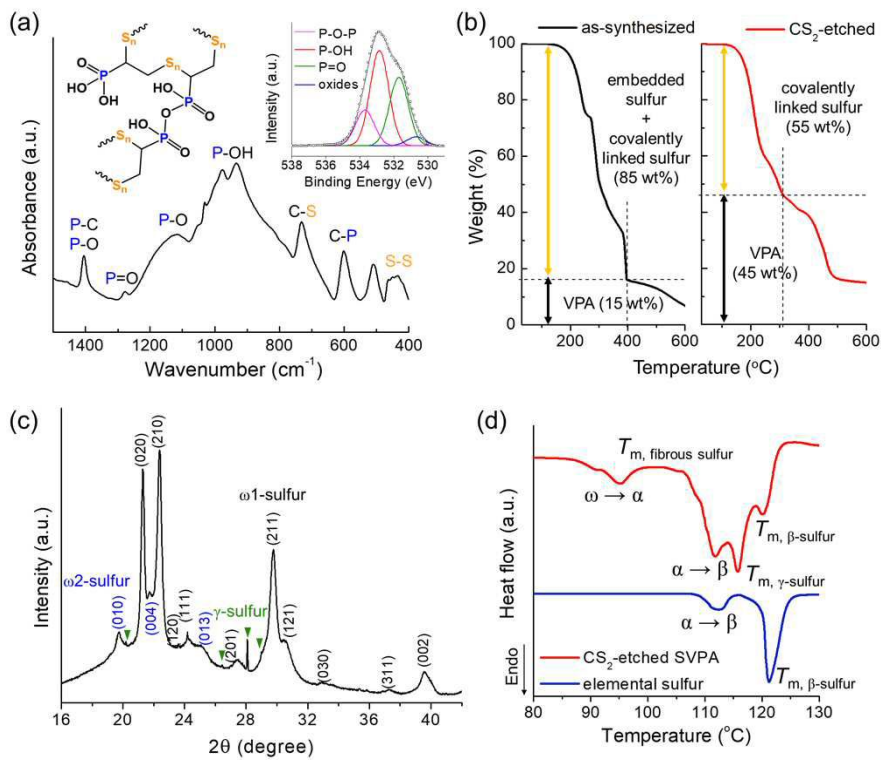
도면2



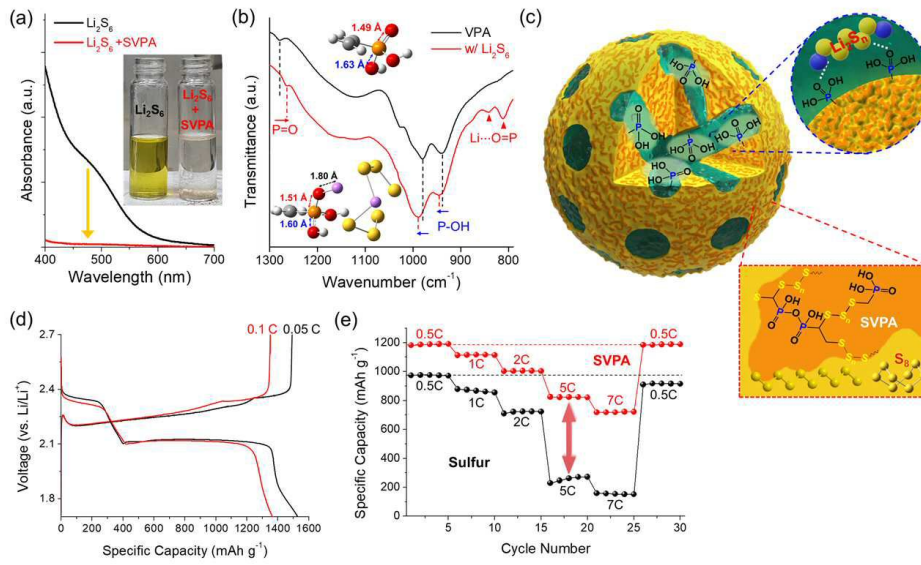
도면3



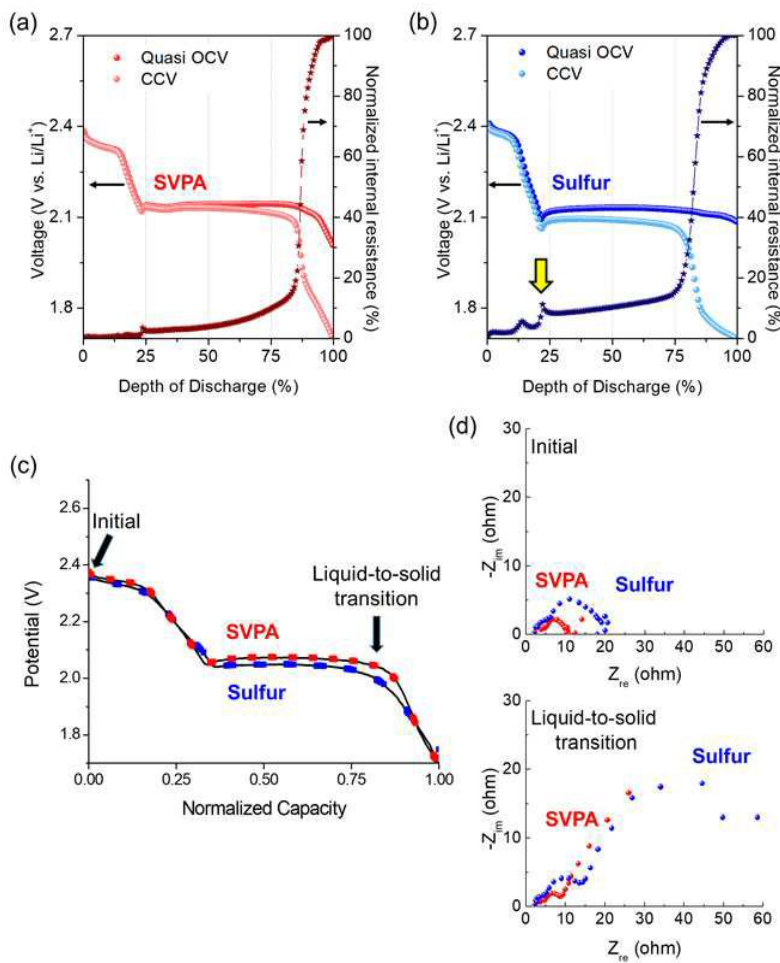
도면4



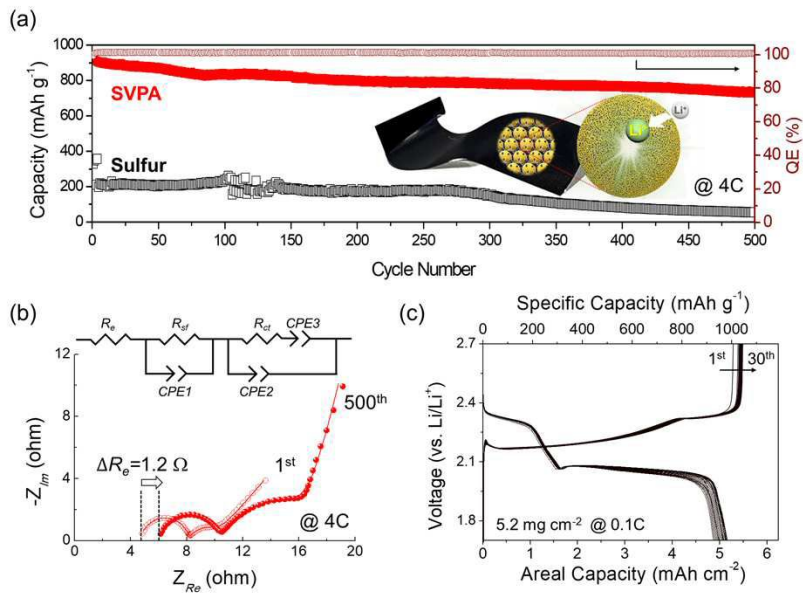
도면5



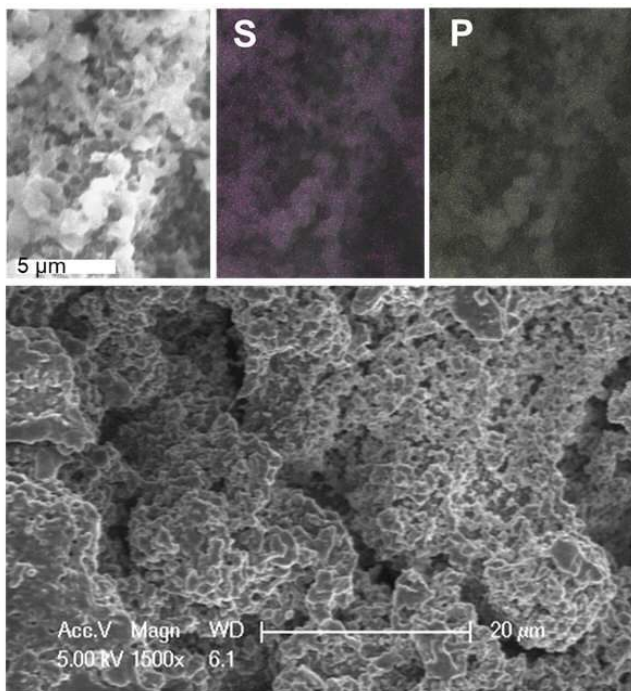
도면6



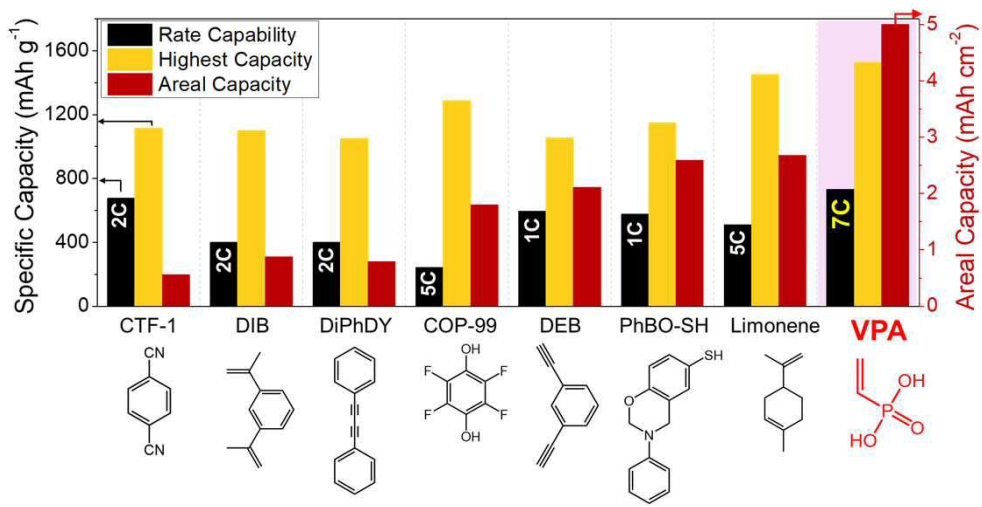
도면7



도면8



도면9



도면10

