



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월08일  
(11) 등록번호 10-2152982  
(24) 등록일자 2020년09월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) C08L 39/06 (2006.01)  
C08L 71/02 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)  
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 4/622 (2013.01)  
C08L 39/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0122517
- (22) 출원일자 2018년10월15일  
심사청구일자 2018년10월15일
- (65) 공개번호 10-2020-0042562
- (43) 공개일자 2020년04월24일
- (56) 선행기술조사문헌  
ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 9 (2007)  
249-254\*  
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
- (72) 발명자  
조원일  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5  
도반중  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

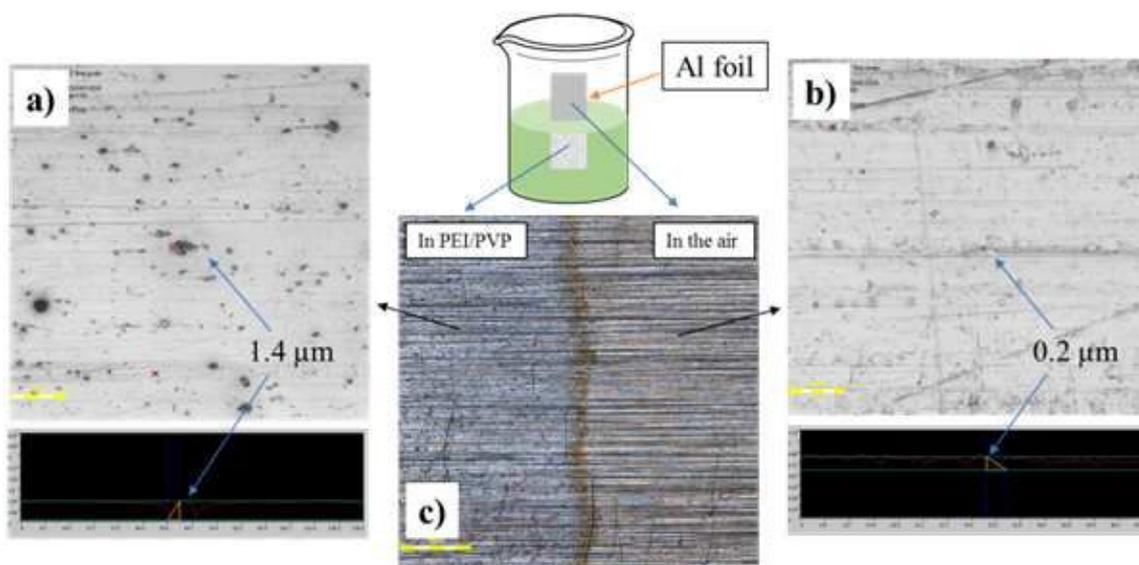
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더 (PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 접착능력 향상, 서플반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량과 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08L 79/02* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 10/0567* (2013.01)  
*H01M 10/0568* (2013.01)  
*H01M 10/0569* (2013.01)  
*H01M 4/13* (2013.01)  
*H01M 4/362* (2013.01)  
*H01M 4/38* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP09180725 A\*  
 JOURNAL OF POWER SOURCES 264 (2014) 8-14\*  
 JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 164  
 (1) A5001-A5007 (2017)\*  
 KR1020180017796 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(72) 발명자

**김문석**

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

**나인욱**

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

**김민섭**

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016937324
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	리튬음극기반 260 wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	항공우주연구원
연구기간	2016.09.21 ~ 2017.07.31

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산을 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더로서,  
 상기 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산의 중량비가 1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2인 것인 리튬-황 이차전지용 수계 바인더.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 수계 바인더는 폴리에틸렌옥사이드를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더.

**청구항 4**

제3항에 있어서,  
 상기 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈, 시트르산 및 폴리에틸렌옥사이드의 중량비는 1 : 4 내지 6 : 0.25 내지 1 : 0.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더.

**청구항 5**

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 수계 바인더는 NMP 스펙트럼 분석 결과, 3.0 내지 3.25 ppm 및 2.70 내지 3.1 ppm의 범위에서 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더.

**청구항 6**

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 황-탄소 복합체 및 도전재를 포함하는 리튬-황 이차전지용 황 양극재료.

**청구항 7**

제6항에 있어서,  
 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 상기 황 양극재료 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부 포함된 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 황 양극재료.

**청구항 8**

제6항에 따른 리튬-황 이차전지용 양극재료를 포함하는 양극, 리튬 금속 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 9**

제8항에 있어서,  
 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산이 중량비 1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2로 포함된 것이고,  
 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 상기 황 양극재료 100 중량부에 대해 4 내지 6 중량부 포함된 것이며,

상기 황-탄소 복합체는 황-다중벽 탄소나노튜브 복합체이며,

상기 전해질은 DME:DOL가 부피비 1 : 0.8 내지 1.2인 용매에 0.8 내지 1.2 M LiTFSI 리튬염 및 0.1 내지 0.5 M LiNO<sub>3</sub> 첨가제가 녹아있는 용액인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지.

**청구항 10**

(a) 폴리에틸렌이민 용액 및 폴리비닐피롤리돈 용액을 혼합하는 단계, 및

(b) 상기 혼합용액에 시트르산 용액을 추가로 혼합하는 단계를 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법으로서,

상기 수계 바인더는 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산이 1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2의 중량 비로 혼합된 것인 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 (b) 단계 이후에 (c) 폴리에틸렌옥사이드 용액을 추가로 혼합하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 (a) 단계의 혼합은 10 내지 30 시간 교반하여 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법.

**청구항 13**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더 (PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 집착능력 향상, 서틀반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량, 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬이온 이차전지는 1991년 일본의 소니(Sony)사에 의해 상용화가 이루어지고, 1990년대 이후 휴대용 전자기기의 필수불가결한 부품으로 자리잡게 되었다. 특히, 2000년대 후반부터 스마트폰, 디지털 카메라, 노트북 등과 같은 휴대용 전자기기의 사용량이 폭발적으로 증가하면서, 리튬이온 이차전지의 시장 및 중요성은 더더욱 성장하였다. 하지만 여기서 멈추지 않고, 근래에는 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 대용량 에너지저장시스템(Energy Storage System) 분야까지 이차전지의 응용 분야가 확장하면서, 그 중요성은 다시 한 번 커지고 있다.

[0003] 하지만 지금까지 상용화된 리튬이온 이차전지 시스템에는, 현재 소형 전지 시스템에서의 커져가는 소비자의 요구와 가까운 미래에 다가올 전기자동차 시장 및 대용량 에너지저장시스템의 요구를 충족시키는 데에 태생적인 한계점이 존재한다. 그 태생적인 한계점은 바로 낮은 용량(Capacity)이다. 기존의 리튬이온 이차전지는 ~ 270 mAh/g의 용량을 갖는 전이금속산화물 양극과 ~ 372 mAh/g의 용량을 갖는 흑연 음극으로 이루어져있다. 이러한 리튬이온의 단순한 삽입/탈리(Intercalation/de-intercalation) 반응으로 나타나는 낮은 용량의 이차전지가 전기자동차에 적용될 경우, 한 번 충전으로 운행할 수 있는 거리가 매우 짧아 기존의 자동차 시장을 뛰어넘을 수

없게 된다.

[0004] 리튬-황 이차전지는 이러한 기존의 리튬이온 이차전지의 낮은 용량 한계점을 뛰어넘는 차세대 이차전지의 대표 주자이다. 리튬-황 이차전지는 황을 전기화학 반응의 활물질로 사용하고, ~1,675 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 시스템이다. ~3,860 mAh/g의 이론 용량을 갖는 리튬금속을 음극으로 사용하여, 약 2,600 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내며, 이는 기존 리튬이온 이차전지(LiCoO<sub>2</sub>/graphite) 시스템의 에너지 밀도(~ 400 Wh/kg)보다 약 ~ 7, 8배 이상 큰 수치이다. 이러한 리튬-황 이차전지의 가능성은 1960년대에 이미 발표되었지만, 많은 어려움 탓에 최근까지 연구가 활발히 이루어지지 않았다. 그러나 2009년, 캐나다의 Linda F. Nazar 그룹에서 메조포러스 카본(Mesoporous carbon)과 황의 복합체를 제조하여 리튬-황 이차전지의 특성을 향상시킨 연구 결과가 발표되면서 리튬-황 이차전지에 대한 연구가 전세계에서 폭발적으로 이뤄지고 있다.

[0005] 이러한 큰 장점에도 불구하고, 리튬-황 이차전지의 상용화를 위해선 해결해야 할 문제점이 존재한다. 리튬-황 이차전지의 첫 번째 문제점은 활물질로 사용하는 황의 매우 낮은 전기전도도이다. 황의 전기전도도는  $5 \times 10^{-30}$  S/cm으로 거의 부도체와 가깝고, 최종 방전물질인 Li<sub>2</sub>S 또한 전기적 부도체이다. 따라서 전자의 활로를 효과적으로 제공할 수 있는 도전체가 필수적이다. 두 번째 문제점은 충·방전 과정 사이에 발생하는 황의 부피 팽창이다. 활물질 황(S<sub>8</sub>)과 최종 방전물질인 Li<sub>2</sub>S는 각각 밀도가 2.07 g/cm<sup>3</sup>, 1.66 g/cm<sup>3</sup>으로, 약 80%의 부피 차이가 나타난다. 이러한 부피 팽창으로 인한 전극의 안정성 문제점을 해결하기 위해, 리튬-황 이차전지에 사용되는 도전체는 전기적 활로의 제공뿐만 아니라 동시에 부피 팽창 또한 완화시켜줄 수 있어야 한다. 세 번째 문제점은 소위 "셔틀 반응(Shuttle reaction)"으로 알려진 현상이다. 방전 과정 중에 생성되는 반응 중간물질인 폴리설파이드 물질들(Polysulfide species) 중, 롱 체인(Long chain) 폴리설파이드 형태인 Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>(4 ≤ n ≤ 8) 물질은 에테르(Ether) 계열의 전해질에 잘 용해되는 성질이 있다. 이렇게 용해되어 나온 폴리설파이드 물질은 양극으로부터 분리막을 통과하여 리튬금속 음극까지 확산되어 이동하게 되고, 리튬금속 음극과 화학적인 부반응 또한 일으키게 된다. 따라서 양극 내의 활물질 손실 및 리튬금속 음극 표면 상태 악화와 같은 심각한 문제점을 야기하여 결과적으로 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 악화시킨다. 최근까지 셔틀 반응으로 인한 문제점을 억제하기 위하여, 양극의 탄소 구조체 개발과 분리막 표면 코팅, 전해질 개발 등을 통해 폴리설파이드의 확산을 막을 수 있도록 다양하게 노력하였다. 하지만 대부분 낮은 에너지 밀도의 양극을 바탕으로 가능성을 보여준 실험 결과들이 주를 이루었다. 앞으로 리튬-황 이차전지의 가장 큰 장점을 구현하기 위한, 실제 고에너지 밀도의 양극 조건에서는 셔틀 반응을 비롯한 문제점들이 더욱 심각하게 나타나게 된다.

[0006] 따라서, 본 발명자는 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더(PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 접착능력 향상, 셔틀반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량, 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

### 선행기술문헌

#### 비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Jung, Yongju, and Seok Kim. Electrochemistry Communications 9.2 (2007): 249-254.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더(PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 접착능력 향상, 셔틀반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량과 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산을 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 황-탄소 복합체 및 도전재를 포함하는 리튬-황 이차전지용 황 양극재료에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지용 양극재료를 포함하는 양극, 리튬 금속 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 폴리에틸렌이민 용액 및 폴리비닐피롤리돈 용액을 혼합하는 단계, 및 (b) 상기 혼합용액에 시트르산 용액을 추가로 혼합하는 단계를 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 황 및 탄소의 혼합 분말을 열처리하여 황-탄소 복합체 분말을 수득하는 단계, (B) 상기 황-탄소 복합체 분말을 증류수에 투입하여 초음파 처리를 통해 세척하는 단계 및 (C) 상기 증류수 세척시킨 황-탄소 복합체 분말을 에탄올에 투입하여 초음파 처리를 통해 세척하는 단계를 포함하는 리튬-황 이차전지의 황 양극재료용 황-탄소 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더 (PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 집착능력 향상, 셔틀반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량과 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1은 본 발명의 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더 용액에 리튬-황 이차전지 양극의 집전체로 사용되는 알루미늄 호일 집전체를 담궜을 때 나타나는 알루미늄의 부식 현상을 레이저 광학 현미경을 통하여 시각적으로 관찰한 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더를 사용하여 실제 리튬-황 이차전지의 양극을 제조하고 60 °C 오븐에서 건조한 후 3차원 레이저 광학 현미경으로 관찰한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 PPC 바인더의 합성 방법을 간략하게 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 PEI와 여러 가지 수계 바인더 물질 및 시트르산 사이의 적합성을 조사한 결과이다. PEI와 PVP, PEO, PAA, CMC, SBR 바인더를 각각 추가하고 시트르산도 추가하여 나타나는 적합성을 비교하였다.
- 도 5는 본 발명에 따른 PPC 바인더 합성시, 합성 순서의 중요성을 나타내는 실험 결과 이미지이다.
- 도 6은 (a) 증류수, (b) 비교예 6(PEI), (c) 비교예 1(PEI/PVP) 및 (d) 실시예 3(PPC) 바인더 용액의 황 용해도 비교 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 4로부터 제조된 PVdF 바인더 및 (b) 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더를 사용하여 만든 슬러리와 이를 사용하여 제조한 고에너지 밀도의 황 양극의 모습을 비교한 이미지이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더를 사용한 양극의 신축성(Flexibility)을 비교한 결과 이미지이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더의 접착력 비교 실험 결과 이미지이다.
- 도 10은 (a) 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO),

비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA) 및 비교예 5(PVdF) 바인더의 점도를 Viscometer 장비로 측정하여 비교한 결과 그래프, (b) PPC (1/6/1)의 점성을 5 초 간격으로 기록하며 총 60 초 동안 측정한 결과 그래프, (c) 및 (d) PEI/PVP(1/6)과 PPC(1/6/1) 바인더를 제작할 때, PEI 및 PVP의 12 내지 42 시간까지 교반 시간 변화에 따른 점도 특성 변화를 측정한 결과 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO), 비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA), 비교예 5(PVdF) 및 비교예 6(PEI) 바인더의 인장 응력 측정을 통한 상온에서의 접착력 특성을 비교한 결과 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO), 비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA) 및 비교예 5(PVdF) 바인더로 제작한 약  $4.5 \text{ mg/cm}^2$ 의 고에너지 밀도의 황 양극을 사용한 리튬-황 이차전지의 (a) 전기화학 수명 특성 및 (b) 10번째 사이클에서의 충방전 곡선을 나타낸 결과 그래프이다.

도 13은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에 따른 PPC 바인더의 PEI/PVP/시트르산 중량 비율에 따라 발생하는 전기화학적 율특성(Rate capability) 차이를 보여주는 결과 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더 및 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더를 이용한 전극의 전기 화학적 특성을 나타낸 그래프 및 각 바인더로 제작한 황 양극의 외양을 나타낸 이미지이다.

도 15는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더, 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더의 핵자기 공명(NMR) 분석 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더로 제작한 황 양극의 유연성을 나타내는 실험 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] 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 폴리설파이드의 절대적인 용출량이 매우 증가하기 때문에 이를 적절히 제어하지 못할 경우, 양극 내 활물질의 손실과 리튬 음극의 부식으로 인한 전지의 쿨롱 효율 및 수명 저하가 급격하게 일어나게 된다. 본 발명에 따르면 새로운 수계 바인더 개발로 인한 접착 능력(Adhesion ability) 향상, 서틀 반응 억제, 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 창출할 수 있고, 궁극적으로 고로딩 황 양극(High sulfur loading cathode) 제작시 나타나는 문제점을 해결할 수 있다.
- [0017] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 측면은 폴리에틸렌이민(PEI), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 시트르산(CA)을 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 기존의 유기계 PVdF 바인더 혹은 다양한 수계 바인더(PAA, PEI/PVP, PEO/PVP, CMC/SBR 등)를 리튬-황 이차전지의 양극재료에 적용할 경우 발생하는 전극표면의 크랙, 집전체의 부식 등 양극의 불안정함을 획기적으로 개선할 수 있다. 리튬-황 이차전지의 서틀 반응 문제 해결에 도움을 주는 아민 작용기가 많은 PEI는 접착성 또한 좋기 때문에, PVP와의 조합을 통해 좋은 수계 바인더로 작용할 수 있으나, PEI의 강한 염기성 성질로 인한 집전체 부식의 문제점이 발생한다. 본 발명에서는 시트르산을 이용하여 수계 바인더를 중성화함으로써 부식 문제를 해결할 수 있다.
- [0020] 또한 본 발명에 따른 수계 바인더는 점도, 접착성, 집전체 부식 방지 특성 효과를 향상시켜 적은 중량부 만으로도 안정한 고로딩 황 양극을 쉽게 제작할 수 있게 하였다. 이러한 수계 바인더 개발을 통해 고로딩 황 양극에서도 높은 방전 용량과 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산의 중량비는 1 : 5.5 내지 6.5 : 0.25 내지 2, 바람직하게는 1 : 5.6 내지 6.4 : 0.5 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2

일 수 있다.

- [0022] 상기 중량비 1 : 5.5. 내지 6.5 : 0.25 내지 2 범위에서는 중성 상태인 pH7의 특성을 갖음을 확인하였고, 특이하게도, 상기 중량비 1 : 5.5. 내지 6.5 : 0.25 내지 2 범위의 수계 바인더를 사용할 경우에는 황의 용융온도 이상의 고온(60 내지 80 ℃ 이상)에서도 황이 전지의 전극 외부로 전혀 누설되지 않는 것을 확인하였다. 반면, 상기 중량비 1 : 5.5. 내지 6.5 : 0.25 내지 2 범위를 벗어난 수계 바인더를 사용할 경우에는 60 내지 80 ℃ 이상에서 황이 전극 외부로 현저히 누설됨을 확인하였다.
- [0023] 또한, 상기 더욱 바람직한 중량비 범위(1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2)에서는 다른 중량 비율에 비하여 현저히 우수한 전기화학적 유효성을 보일 뿐만 아니라, 상온에서 35 MPa의 높은 인장응력을 갖기 때문에, 다른 종류의 바인더보다 높은 접착 특성을 갖음을 확인하였다.
- [0024] 다른 구현예에 따르면, 상기 수계 바인더는 폴리에틸렌옥사이드를 더욱 포함할 수 있다. 황 양극의 고밀도화를 위해 황이 고로딩된 양극을 제작할 경우 전극이 접히는 부분에서 부스러짐 및 전극 물질의 박리 현상이 발생하게 되는데, 상기한 바와 같이 폴리에틸렌옥사이드를 더욱 포함할 경우에는 황이 고로딩된 양극에서 나타나는 취성을 감소시킴으로써, 접히는 부분에서도 부스러짐 및 전극 물질의 박리 현상이 전혀 발생하지 않는 유연한 전극의 제작을 가능하게 할 수 있음을 확인하였다.
- [0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈, 시트르산 및 폴리에틸렌옥사이드의 중량비는 1 : 4 내지 6 : 0.25 내지 1 : 0.5 내지 2.5, 바람직하게는 1 : 4 내지 5 : 0.5 내지 1 : 1 내지 2.5, 더욱 바람직하게는 1 : 4 내지 4.2 : 0.8 내지 1 : 1.8 내지 2.2일 수 있다.
- [0026] 특이하게도, 상기 중량비 1 : 4 내지 6 : 0.25 내지 1 : 0.5 내지 2.5 범위를 벗어날 경우에는 시간 경과에 따라 바인더의 침전물이 바닥에 형성되어 변형이 일어남을 확인하였다.
- [0027] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 NMP 스펙트럼이 3.0 내지 3.25 ppm 및 2.70 내지 3.1 ppm의 범위에서 피크를 갖을 수 있다. PEI/PVP 바인더에 시트르산 및 PEO를 순차적으로 첨가함에 따라 새로운 피크가 발견되어 새로운 구조의 고분자 바인더가 생성됨을 확인하였다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 황-탄소 복합체 및 도전재를 포함하는 리튬-황 이차전지용 황 양극재료에 관한 것이다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬-황 이차전지용 황 양극재료는 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더, 황-탄소 복합체 및 도전재를 포함하는 슬러리에 증류수 및 에탄올 1 : 0.1 내지 2, 바람직하게는 0.5 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 중량비의 용매를 넣어 점도가 조절된 것일 수 있다.
- [0030] 다른 구현예에 따르면, 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 상기 황 양극재료 100 중량부에 대해 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 4 내지 6 중량부 포함된 것일 수 있다.
- [0031] 상기 수계 바인더의 함량이 상기 1 중량부 미만일 경우에는 양극재료의 제조가 어려울 수 있고, 상기 10 중량부 초과일 경우에는 황의 로딩양이 적어져 이차전지의 용량이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지용 양극재료를 포함하는 양극, 리튬 금속 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.
- [0033] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 조성, 상기 황 양극재료 상의 수계 바인더의 함량, 상기 황-탄소 복합체, 도전재, 분리막 및 전해질의 종류가 변화된 각각의 리튬-황 이차전지를 500 시간 동안 고온(60 ℃)에서 리튬-황 이차전지에서 작동한 후, 상기 리튬-황 이차전지의 양극에 대하여 그 절단면을 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 확인하였다.
- [0034] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 폴리에틸렌이민, 폴리비닐피롤리돈 및 시트르산이 중량비 1 : 5.8 내지 6.2 : 0.8 내지 1.2로 포함된 것이고, (ii) 리튬-황 이차전지용 수계 바인더는 상기 황 양극재료 100 중량부에 대해 4 내지 6 중량부 포함된 것이며, (iii) 황-탄소 복합체는 황-다중벽 탄소나노튜브 복합체이며, (iv) 전해질은 DME(Dimethoxyethane):DOL(Dioxolane)가 부피비 1 : 0.8 내지 1.2인 용매에 0.8 내지 1.2 M LiTFSI 리튬염 및 0.1 내지 0.5 M LiNO<sub>3</sub> 첨가제가 녹아있는 용액인 조건을 모두 만족하였을 때 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 바인더의 응집이 전혀 발생하지 않았을 뿐만 아니라, 상기 도전재의 유실이 전혀 관찰되지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였다.

- [0035] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 바인더의 응집이 현저히 발생할 뿐만 아니라, 상기 도전재의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 폴리에틸렌이민 용액 및 폴리비닐피롤리돈 용액을 혼합하는 단계, 및 (b) 상기 혼합용액에 시트르산 용액을 추가로 혼합하는 단계를 포함하는 리튬-황 이차전지용 수계 바인더의 제조방법에 관한 것이다.
- [0037] 특이하게도, 상기 혼합 순서를 변경하여 폴리에틸렌이민을 시트르산과 먼저 혼합할 경우에는 침전물 형성으로 인하여 수계 바인더의 제조가 불가능하여, 상기와 같은 혼합 순서를 지키는 것이 매우 중요함을 확인하였다.
- [0038] 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후에 (c) 폴리에틸렌옥사이드 용액을 추가로 혼합하는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기한 바와 같이, 폴리에틸렌옥사이드를 추가로 혼합할 경우, 황이 고로딩된 양극에서 나타나는 취성을 감소시킴으로써, 접히는 부분에서도 부스러짐 및 전극 물질의 박리 현상이 전혀 발생하지 않는 유연한 전극의 제작을 가능하게 할 수 있다.
- [0039] 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계의 혼합은 10 내지 30 시간, 바람직하게는 18 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 24 내지 30 시간 교반하여 수행될 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 상기 (a) 단계는 폴리에틸렌이민 및 폴리비닐피롤리돈의 물리화학적 반응 단계이고, 상기 (b) 단계는 시트르산을 첨가하여 중성화시키는 단계이다.
- [0041] 상기 교반 시간이 상기 10 시간 미만일 경우에는 점도가 현저히 낮아져 수계 바인더의 접착력이 저하되고, 30 시간 초과일 경우에는 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈 사이의 물리화학적 상호작용에 의해 점도 수치가 포화되기 때문에 필요 이상의 교반을 수행하게 됨을 확인하였다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면은 (A) 황 및 탄소의 혼합 분말을 열처리하여 황-탄소 복합체 분말을 수득하는 단계, (B) 상기 황-탄소 복합체 분말을 증류수에 투입하여 초음파 처리를 통해 세척하는 단계 및 (C) 상기 증류수 세척시킨 황-탄소 복합체 분말을 에탄올에 투입하여 초음파 처리를 통해 세척하는 단계를 포함하는 리튬-황 이차전지의 황 양극재료용 황-탄소 복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법에서 증류수 및 에탄올을 사용하여 두 단계 세척을 수행하는데, 상기 두 단계 세척 과정을 수행하지 않은 황-탄소 복합체를 바로 양극재료로 사용하여 알루미늄 집전체 상에 캐스팅 및 건조할 경우에는 전극 표면에 알루미늄 집전체의 부식으로 인한 작은 구멍(hole)이 생기게 됨을 확인하였다. 이는 세척 과정을 수행하지 않은 황-탄소 복합체를 이용하여 제조된 양극재료에서 발생하는 소량의 황화수소(H<sub>2</sub>S) 혹은 아황산가스(SO<sub>2</sub>)와 같은, 물에 녹아 산성을 나타내는 기체 때문으로 판단된다. 이러한 산성 물질이 캐스팅 및 고온 건조 과정에서 알루미늄 집전체의 부식을 야기하게 되지만, 본 발명에 따른 세척 단계의 도입을 통하여 이러한 문제점을 방지할 수 있다.
- [0044] 일 구현예에 따르면, 상기 황 및 탄소는 중량비 1 : 0.1 내지 0.5, 바람직하게는 1 : 0.2 내지 0.3이 되도록 혼합될 수 있다.
- [0045] 다른 구현예에 따르면, 상기 탄소는 다중벽 탄소나노튜브, 단일벽 탄소나노튜브, 케첸블랙(Ketjen Black), Super-P, VGCF(Vapor Growth Carbon Nano Fiber 및 rGO(reduced GO) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0046] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 열처리는 100 내지 200 °C, 바람직하게는 120 내지 180 °C, 더욱 바람직하게는 150 내지 160 °C일 수 있다.
- [0047] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (B) 단계는 1 내지 10 회, 바람직하게는 2 내지 8 회, 더욱 바람직하게는 3 내지 4 회 수행할 수 있다.
- [0048] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구 범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0049] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에

서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

**[0050] 실시예 1: PPC(1/6/0.25) 바인더 (PEI/PVP/CA Binder) 합성**

[0051] 증류수에 50 중량% 녹아있는, 평균분자량 750,000 g/mol의 가지가 있는 폴리에틸렌이민(Branched Polyethylenimine, PEI) 수용액, 평균분자량 360,000 g/mol의 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 99.5% 순도의 시트르산(citric acid, CA)을 사용하여 합성하였다.

[0052] 먼저, 12 g의 PVP를 218 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 12 내지 24 시간 동안 교반하여 녹였다. 여기에 상기 PEI 수용액 4 g을 36 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 1 내지 12 시간 동안 교반하여 녹인 용액을 추가로 넣고 12 내지 42 시간 동안 교반하여 혼합하였다. 그 뒤에 0.5 g의 시트르산을 19.5 g의 증류수에 녹인 용액을 추가로 넣어 3 내지 9 시간 동안 교반하여 혼합하였다. 최종적으로 PEI/PVP/시트르산의 중량 비율이 1/6/0.25인 PPC가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PPC(1/6/0.25) 바인더를 합성하였다.

**[0053] 실시예 2: PPC(1/6/0.5) 바인더 (PEI/PVP/CA Binder) 합성**

[0054] 상기 실시예 1의 PPC(1/6/0.25) 바인더 합성 방법 중, 첨가하는 시트르산 수용액 제작을 1 g의 시트르산과 29 g의 증류수로 변경하고 그 외 나머지 절차는 모두 동일하게 하여, 최종적으로 PEI/PVP/시트르산의 중량 비율이 1/6/0.5인 PPC가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PPC(1/6/0.5) 바인더를 합성하였다.

**[0055] 실시예 3: PPC(1/6/1) 바인더 (PEI/PVP/CA Binder) 합성**

[0056] 상기 실시예 1의 PPC(1/6/0.25) 바인더 합성 방법 중, 첨가하는 시트르산 수용액 제작을 2 g의 시트르산과 48 g의 증류수로 변경하고 그 외 나머지 절차는 모두 동일하게 하여, 최종적으로 PEI/PVP/시트르산의 중량 비율이 1/6/1인 PPC가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PPC(1/6/1) 바인더를 합성하였다.

**[0057] 실시예 4: PPC(1/6/2) 바인더 (PEI/PVP/CA Binder) 합성**

[0058] 상기 실시예 1의 PPC(1/6/0.25) 바인더 합성 방법 중, 첨가하는 시트르산 수용액 제작을 4 g의 시트르산과 86 g의 증류수로 변경하고 그 외 나머지 절차는 모두 동일하게 하여, 최종적으로 PEI/PVP/시트르산의 중량 비율이 1/6/2인 PPC가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PPC(1/6/2) 바인더를 합성하였다.

**[0059] 실시예 5: PPCP(1/4/1/2) 바인더 (PEI/PVP/CA/PEO Binder) 합성**

[0060] 증류수에 50 중량% 녹아있는, 평균분자량 750,000 g/mol의 가지가 있는 폴리에틸렌이민(Branched Polyethylenimine, PEI) 수용액, 평균분자량 360,000 g/mol의 폴리비닐피롤리돈 (Polyvinylpyrrolidone, PVP), 99.5% 순도의 시트르산(citric acid, CA) 및 평균분자량 1,000,000 g/mol의 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO)를 사용하여 합성하였다.

[0061] 먼저, 12 g의 PVP를 188 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 12 내지 24 시간 동안 교반하여 녹였다. 여기에 상기 PEI 수용액 6 g을 34 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 1 내지 12 시간 동안 교반하여 녹인 용액을 추가로 넣고 12 내지 42 시간 동안 교반하여 혼합하였다. 그 뒤에 3 g의 시트르산을 17 g의 증류수에 녹인 용액을 추가로 넣어 3 내지 9 시간 동안 교반하여 혼합한 후, 추가적으로 6 g의 PEO를 214 g의 증류수에 녹인 용액을 넣어 6 내지 18 시간 동안 교반하여 혼합하였다. 최종적으로 PEI/PVP/시트르산/PEO의 중량 비율이 1/4/1/2인 PPCP가 증류수에 5 중량부 녹아있는 PPCP(1/4/1/2) 바인더를 합성하였다.

**[0062] 실시예 6: 황/다중벽탄소나노튜브(4/1) 복합체 (S/MWCNT Composite) 합성**

[0063] 순도 99.98%의 황 분말 16 g과 4 g의 다중벽탄소나노튜브를 유발을 사용하여 30 분 동안 잘 섞어준 뒤, 155 °C

진공 오븐에서 10 시간 동안 열처리하였다. 다음으로 S/MWCNT 복합체를 증류수와 초음파처리를 통하여 3 회 세척해주고 마지막 1 회는 증류수 대신 에탄올을 사용하여 동일하게 세척해주었다. 그 뒤 80 °C 오븐에서 24 내지 48 시간 동안 건조하여 최종적으로 고에너지 밀도의 황 양극용 S/MWCNT(4/1) 복합체 분말을 합성하였다.

[0064] **실시예 7: 고에너지 밀도의 황 양극의 제작**

[0065] 상기 실시예 5로부터 합성된 S/MWCNT(4/1) 복합체 1.6 g과 Super-P 도전제 0.32 g, 1.6 g의 수용액(증류수) 100 중량부에 대해 5 중량부(0.08 g) 녹아있는 바인더를 넣고 볼밀링(Ball milling)을 진행하여 슬러리를 수득하였다. 여기서 사용하는 바인더는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5로부터 제조된 바인더를 포함한다. 또한 최종 슬러리의 점도를 조절하기 위하여, 볼밀링 동안 0.5 g의 증류수와 0.5 g의 에탄올을 첨가하였다. 이러한 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 위에 캐스팅하고, 60 °C 진공오븐에서 10 내지 15 시간 동안 건조하였다. 최종적으로 S/MWCNT : Super-P : 바인더의 중량 비율이 80 : 16 : 4이고 황 로딩량이 3 내지 4.5 mg/cm<sup>2</sup>인 고에너지 밀도(고로딩)의 황 양극을 제작하였다.

[0066] **실시예 8: 리튬-황 이차전지의 제조**

[0067] 실시예 7로부터 제작된 고에너지 밀도의 황 양극과 리튬금속 호일 음극, Celgard 2500<sup>®</sup> 분리막(Nafion-coated polypropylene separator)을 사용하고, 전해질은 1 M LiTFSI 리튬염과 0.25 M LiNO<sub>3</sub> 첨가제가 DME:DOL(1:1 부피비)에 녹아있는 용액을 사용하여 코인셀을 제작하였다. 전지 타입은 2032 코인셀을 사용하였다. 충방전 장비는 마커 4000 시리즈를 사용하였고, 1.7 ~ 2.6 V (Li/Li<sup>+</sup>) 전압 범위에서 1 C 전류밀도로 수명 특성을 측정하였다. 여기서 1 C = 1,675 mAh/g을 기준으로 하였다.

[0068] **비교예 1: PEI/PVP(1/6) 바인더 합성**

[0069] 상기 실시예 1의 PPC(1/6/0.25) 바인더 합성 방법에서, 시트르산 용액의 첨가 과정을 제외하고 모두 동일하게 진행하여 PEI/PVP가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부만큼 녹아있는 PEI/PVP(1/6) 바인더를 합성하였다.

[0070] **비교예 2: PVP/PEO(3/2) 바인더 합성**

[0071] 6 g의 PEO(Polyethylene oxide)를 285 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 12 시간 동안 교반하여 녹이고, 이어서 9 g의 PVP를 넣고 추가로 12 시간 동안 교반하여 모두 녹여서, PVP/PEO가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PVP/PEO(3/2) 바인더를 합성하였다.

[0072] **비교예 3: CMC/SBR(1/1) 바인더 합성**

[0073] 7 g의 CMC(Carboxymethyl cellulose)를 255.5 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 12 시간 동안 교반하여 녹이고, 이어서 증류수에 40 중량% 녹아있는 SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 수용액을 17.5g 넣고 추가로 6 시간 동안 교반하여 모두 녹여서, CMC/SBR가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 만큼 녹아있는 CMC/SBR(1/1) 바인더를 합성하였다.

[0074] **비교예 4: PAA 바인더 제조**

[0075] 증류수에 35 중량% 녹아있는 PAA (Polyacrylic acid) 수용액 40 g을 240 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 6 시간 동안 교반하여 녹여서, PAA가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PAA 바인더를 제조하였다.

[0076] **비교예 5: PVdF 바인더 제조**

[0077] 12 g의 PVdF(Polyvinylidene difluoride)를 228 g의 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 500 rpm의 속도로 48 시

간 동안 교반하여 녹여서, PVdF가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PVdF 바인더를 제조하였다.

[0078] **비교예 6: PEI 바인더 제조**

[0079] 증류수에 50 중량% 녹아있는 PEI(Polyethylenimine) 수용액 12 g을 108 g의 증류수에 500 rpm의 속도로 6 시간 동안 교반하여 녹여서, PEI가 용액 100 중량부에 대해 5 중량부 녹아있는 PEI 바인더를 제조하였다.

[0080] 도 1은 본 발명의 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더 용액에 리튬-황 이차전지 양극의 집전체로 사용되는 알루미늄 호일 집전체를 담궜을 때 나타나는 알루미늄의 부식 현상을 레이저 광학 현미경을 통하여 시각적으로 관찰한 이미지이다.

[0081] 도 1을 참조하면, (c)는 PEI/PVP 바인더에 담긴 부분과 그렇지 않은 부분의 차이를 직접적으로 보여주고, 각각 확대하여 관찰한 결과를 도 (a)와 (b)에 나타내었다. 좌측 (a)에서 나타나듯 PEI/PVP 용액에 담겼던 알루미늄 호일 집전체 표면에는 알루미늄 부식으로 인한 약 1.4  $\mu\text{m}$  깊이의 구멍이 발생하였다. 이러한 알루미늄 집전체의 공식(Pit corrosion)은 PEI/PVP 바인더 용액이 PEI로 인한 pH 범위 10 내지 12의 강한 염기성을 나타내기 때문이다.

[0082] 도 2는 본 발명의 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더를 사용하여 실제 리튬-황 이차전지의 양극을 제조하고 60  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 건조한 후 3차원 레이저 광학 현미경으로 관찰한 이미지이다.

[0083] 도 2를 참조하면, (a) 사진의 전체 전극에 흰 구멍이 많이 나타나고, 그 중 한군데를 확대하여 관찰한 모습이 (b)에 나타나있다. (c)와 (d)는 이 부분의 뒷면을 이차원과 삼차원으로 관찰한 모습이고, 그 결과 기존 15  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일이 완전히 엇칭되었고, 약 150  $\mu\text{m}$  이상의 지름을 갖는 구멍이 생성되었다. 60  $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 건조되는 동안 PEI/PVP 바인더 용액에 의한 알루미늄 공식(Pit corrosion) 반응이 더욱 격렬하게 진행된 것으로 보인다.

[0084] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 4에 따른 PPC 바인더의 합성 방법을 간략하게 나타낸 모식도이다.

[0085] 도 3을 참조하면, 먼저 PVP를 증류수에 넣고 500 rpm 속도로 상온에서 12 내지 24 시간 동안 녹인다. 여기에 상온, 500 rpm에서 1 내지 12 시간 동안 증류수에 PEI를 녹인 용액을 추가하여 12 내지 42 시간 동안 교반하여 준다. 교반이 완료되면 pH 약 11 정도의 투명한 액체 상태이다. 그 뒤, 시트르산을 녹인 증류수 수용액을 넣고, 추가로 3 내지 9 시간 동안 더 교반하여 준다. 반응이 모두 끝나면 용액은 pH 7 정도의 중성을 나타내고, 불투명한 우유색의 액체 용액으로 변하면서 최종적으로 PPC 바인더가 합성될 수 있다.

[0086] 도 4는 PEI와 여러 가지 수계 바인더 물질 및 시트르산 사이의 적합성을 조사한 결과이다. PEI와 PVP, PEO, PAA, CMC, SBR 바인더를 각각 추가하고 시트르산도 추가하여 나타나는 적합성을 비교하였다.

[0087] 도 4를 참조하면, PEI와 PAA의 경우를 제외하고, 모든 경우에서 두 바인더를 섞었을 때 서로 잘 녹아서 섞이는 용액 상태를 나타내었다. 하지만 시트르산을 더 넣었을 경우, PEI/PVP 조합에서만 용액 상태를 유지하였고, 다른 경우는 모두 용해되지 않았다. 따라서 PEI와 PVP, 시트르산 조합이 유일하게 액체 상태를 유지하는 바인더 시스템인 것을 확인할 수 있다.

[0088] 도 5는 본 발명에 따른 PPC 바인더 합성시, 합성 순서의 중요성을 나타내는 실험 결과 이미지이다.

[0089] 도 5를 참조하면, PEI 용액에 PVP 용액을 넣는 대신, 시트르산(CA)을 먼저 넣고 섞어주면 좌측의 사진처럼 PEI와 시트르산 사이의 반응으로 인한 침전물이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 그 후 PVP를 넣고 6 시간 교반하고 30 분과 12 시간 방치 후 사진을 찍은 결과, 확실하게 침전물이 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 PVP 첨가 전에 시트르산을 PEI 용액에 첨가하는 것은 PEI와 PVP 사이의 반응 결과를 바꾸게 된다. 이것은 PEI 용액에 시트르산을 넣어 pH가 중성인 7로 변하면서 PEI의 터미널이 시트르산의 프로톤(Proton)에 의해 대전되기 때문이다.

이러한 반응은 PEI와 PVP 사이의 반응을 막게 되고, 정상적인 합성 반응시 시트르산을 넣기 전 초기 과정에서 PEI와 PVP 사이의 화학 반응이 존재한다는 것을 재 확인시켜준다.

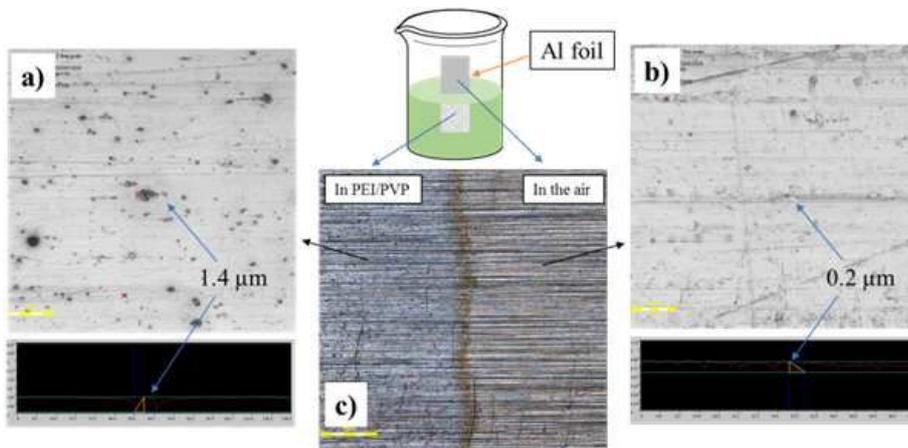
- [0090] 도 6은 (a) 증류수, (b) 비교예 6(PEI), (c) 비교예 1(PEI/PVP) 및 (d) 실시예 3(PPC) 바인더 용액의 황 용해도 비교 이미지이다.
- [0091] 50 mg의 황 분말을 증류수, 비교예 6으로부터 제조된 PEI 바인더 용액, 비교예 1에 따라 합성된 PEI/PVP 바인더 용액 및 실시예 3에 따라 합성된 PPC(1/6/1) 바인더 용액에 각각 넣고 500 rpm의 속도로 10 내지 20 시간 동안 교반하였다. 그 뒤 2 시간 동안 가만히 둔 후에 사진을 찍어 각각의 용액 상태를 관찰하였다.
- [0092] 도 6을 참조하면, (a)에서 볼 수 있듯이 기본적으로 활물질로 작용하는 황 분말은 중성 상태인 물에 녹지 않고 다 가라앉는다. 하지만 (b)와 (c)의 PEI가 녹아있는 바인더 용액은 염기성이기 때문에 황 분말이 용액에 녹는다. 이는 이러한 바인더를 리튬-황 이차전지의 양극에 적용할 경우, 황 활물질의 용해로 인한 활물질 손실을 야기하는 큰 문제점을 갖는다. 본 발명에서 개발한 PPC 바인더는 시트르산의 첨가로 인한 바인더 용액의 중성화 덕분에 황 분말이 PPC 바인더 용액에 녹지 않고, 밑에 가라앉는 것을 확인할 수 있다. 따라서 PPC 바인더를 사용하여 리튬-황 이차전지의 고에너지 밀도의 황 양극 제조시 활물질과 반응하지 않는 안전한 시스템을 확보할 수 있다.
- [0093] 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 4로부터 제조된 PVdF 바인더 및 (b) 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더를 사용하여 만든 슬러리와 이를 사용하여 제조한 고에너지 밀도의 황 양극의 모습을 비교한 이미지이다. 각각 전체 슬러리 100 중량부에 대해, 6 중량부의 PVdF와 4중량부의 PPC를 넣고, 알루미늄 호일 집전체 위에 닥터 블레이드 방식으로 캐스팅하여 고에너지 밀도의 황 양극을 제작하였다.
- [0094] 도 7을 참조하면, 먼저 (a)와 (b)의 사진에서 볼밀 혼합 과정 후 발생하는 슬러리의 점도 차이를 확인할 수 있다. 4 중량부만으로도 PPC 바인더를 사용하면 적당한 점도의 슬러리가 잘 형성되는 반면, PVdF 바인더는 6 중량부에서도 슬러리가 제대로 형성되지 못하였다. 이러한 슬러리를 사용하여 고에너지 밀도의 황 양극을 제조한 결과, PVdF 바인더를 사용한 양극은 많은 크랙이 발생하였고 PPC 바인더를 사용한 양극은 크랙이 발생하지 않고 고른 표면 모습을 나타냈다. 따라서 리튬-황 이차전지 양극 제조를 위하여, 비표면적이 매우 큰 카본 도전재를 사용할 경우, PPC 바인더가 기존의 PVdF 바인더 보다 훨씬 효과적임을 확인하였다.
- [0095] 도 8은 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더를 사용한 양극의 신축성(Flexibility)을 비교한 결과 이미지이다.
- [0096] 도 8에서 볼 수 있듯이, PPC 바인더를 사용한 양극은 접힌 후에도 안정적으로 본래의 상태를 유지한 반면, PEI/PVP 바인더를 사용한 양극은 접힌 후 전극 물질의 박리 현상이 뚜렷하게 나타났다. 이는 PPC 바인더가 PEI/PVP 바인더에 비해 위에서 설명한 알루미늄 집전체 부식 방지 이외에도 바인더의 접착력 또한 향상시킴을 확인할 수 있다.
- [0097] 도 9는 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더의 접착력 비교 실험 결과 이미지이다.
- [0098] 실시예 3과 비교예 1에 따라 합성된 바인더의 접착력을 측정하기 위하여, 두께 1.6 mm의 A1050 알루미늄 판을 ASTM D1002 표준에 따라서 가로 × 세로 크기 101.6 mm × 25.4 mm의 사각형 모양으로 잘라 준비하였다. 50 μL의 각각의 바인더 용액을 두 알루미늄 판 사이 표면에 뿌린 뒤 100 °C 오븐에서 15 분 동안 넣어둔 뒤 꺼내어 상온까지 돌아오도록 자연 냉각하였다. 이렇게 준비한 시편은 INSTRON 5567 Universal Testing Machine (UTM) 장비로 인장 응력을 측정하여, 각 바인더의 접착력을 평가하였다.
- [0099] 도 9에서 볼 수 있듯이, 두 알루미늄 판을 각각 PPC 바인더와 PEI/PVP 바인더를 사용하여 (a)처럼 접착시킨 후, 두 알루미늄 판을 서로 비틀어 접착력을 비교하였다. (b)와 (c)의 결과를 보면, PPC 바인더를 사이에 접착한 두 알루미늄 판은 서로 비틀어도 계속 안정하게 접착력을 유지하였다.

- [0100] 도 10은 (a) 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO), 비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA) 및 비교예 5(PVdF) 바인더의 점도를 점도계(Viscometer) 장비로 측정하여 비교한 결과 그래프, (b) PPC (1/6/1)의 점성을 5 초 간격으로 기록하며 총 60 초 동안 측정된 결과 그래프, (c) 및 (d) PEI/PVP(1/6)과 PPC(1/6/1) 바인더를 제작할 때, PEI 및 PVP의 12 내지 42 시간까지 교반 시간 변화에 따른 점도 특성 변화를 측정된 결과 그래프이다.
- [0101] 도 10을 참조하면, (a)의 측정 결과에서 PVdF, CMC/SBR 및 PVP/PEO 바인더의 경우 PPC, PAA, PEI/PVP 보다 훨씬 높은 점성을 보였다. 따라서 리튬-황 이차전지의 고에너지 밀도의 황 양극을 만들 때 이러한 높은 점성을 띠는 바인더 시스템은 적합하지 않음을 확인할 수 있다. (b)의 결과는 PPC (1/6/1)의 점성을 5초 간격으로 기록하며 총 60 초 동안 측정된 결과이며, 60 초 후에도 초기의 점도를 완전히 유지하는 특성을 보여준다. 이러한 PPC 바인더의 기본적으로 낮은 점성과 뛰어난 점도 유지 능력 특성은 전극 슬러리를 제조하여 캐스팅하는 과정동안 슬러리의 동일한 점도를 계속하여 낮게 유지하여, 균일한 전극을 제조할 수 있도록 하는데 매우 중요한 역할을 수행한다. 특히, 높은 비표면적의 전극 물질이 사용되는 고에너지 밀도의 황 양극을 제작을 용이하게 해줄 수 있다. (c)와 (d)는 PEI/PVP(1/6)과 PPC(1/6/1) 바인더를 제작할 때, 12 시간부터 42 시간까지, 교반 시간 변화에 따른 점도 특성 변화를 측정된 결과이다. 두 가지 바인더 시스템 모두 약 30 시간의 교반 시간 이후로 점도 수치가 포화하여 수렴하고, 이는 PEI와 PVP 사이의 물리화학적 상호작용에 의한 것으로 보인다. 결과적으로 도 10의 결과를 통해, PPC(1/6/1) 바인더를 30 시간 이하의 교반 시간으로 제작하는 것이 고에너지 밀도의 황 양극 제작에 유리하다는 사실을 알 수 있다.
- [0102] 도 11은 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO), 비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA), 비교예 5(PVdF) 및 비교예 6(PEI) 바인더의 인장 응력 측정을 통한 상온에서의 접착력 특성을 비교한 결과 그래프이다.
- [0103] 도 11을 참조하면, PPC 바인더의 인장 응력 특성이 가장 뛰어나다는 것을 확인할 수 있고, 이는 PPC 바인더의 접착력이 가장 뛰어나다는 것을 뜻한다. 따라서 다른 바인더 보다 적은 중량부만으로도 고에너지 밀도의 황 양극을 만드는 것이 가능하다는 장점을 갖는다. PEI/PVP 바인더는 PAA와 PVP/PEO 바인더보다 낮은 접착력 특성을 갖고 있다. 또한 주목할 만한 점은 PEI 단독으로 바인더로 사용하면 접착력이 거의 없어 전극을 구성하는 바인더 물질로 쓰이기엔 무리가 있는 점이다.
- [0104] 도 12는 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 PPC(1/6/1) 바인더, 비교예 1(PEI/PVP), 비교예 2(PVP/PEO), 비교예 3(CMC/SBR), 비교예 4(PAA) 및 비교예 5(PVdF) 바인더로 제작한 약  $4.5 \text{ mg/cm}^2$ 의 고에너지 밀도의 황 양극을 사용한 리튬-황 이차전지의 (a) 전기화학 수명 특성 및 (b) 10번째 사이클에서의 충방전 곡선을 나타낸 결과 그래프이다.
- [0105] 도 12를 참조하면, (a)의 수명 특성 측정 결과, PPC 바인더 시스템이 가장 높은 용량과 안정한 수명 특성을 보여주고, PAA와 CMC/SBR 바인더는 매우 낮은 방전 용량을 보여주어 PPC 바인더가 고에너지 밀도의 황 양극에 가장 적합한 바인더로 판단된다. (b)의 10번째 사이클에서의 충방전 곡선을 비교해봐도 PPC 바인더를 적용했을 때 가장 낮은 내부 저항 특성을 바탕으로 안정한 전압 프로파일 (Voltage profile)을 보여주어, 고에너지 밀도의 황 양극 제작에 가장 유리하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 도 13은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 1 내지 4에 따른 PPC 바인더의 PEI/PVP/시트르산 중량 비율에 따라 발생하는 전기화학적 율특성(Rate capability) 차이를 보여주는 결과 그래프이다.
- [0107] 도 13을 참조하면, PEI/PVP(1/6) 중량 비율에 시트르산의 중량 비율을 0.25부터 2까지 변화하여 PPC 바인더를 제작하여도 PEI/PVP(1/6) 바인더보다 모두 월등한 율특성을 나타내었다. 시트르산의 중량 비율이 높아질수록 좋은 전기화학 특성이 나타났으며, 1/6/1 중량 비율의 PPC 바인더에서 가장 뛰어난 전기화학 특성을 보여주었으나, 1/6/2로 시트르산의 중량 비율이 더욱 증가할 경우 급격한 성능 하락 경향이 나타났다. 따라서 가장 적합한 최적의 중량 비율은 1/6/1인 PPC 바인더라는 것을 알 수 있다.

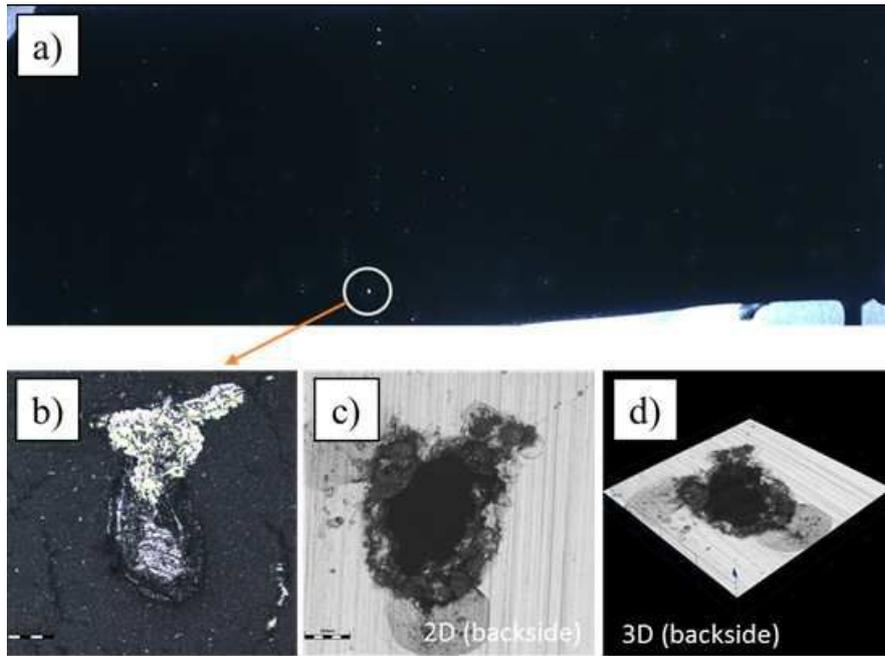
- [0108] 도 14는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더 및 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더를 이용한 전극의 전기 화학적 특성을 나타낸 그래프 및 각 바인더로 제작한 황 양극의 외양을 나타낸 이미지이다.
- [0109] 도 14를 참조하면, PPC 바인더에 PEO를 소량 첨가함으로써, 유연성을 좋게 하면서도 전극의 전기화학적 특성에 는 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다.
- [0110] 도 15는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 PPC 바인더, 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더 및 비교예 1로부터 합성된 PEI/PVP 바인더의 핵자기 공명(NMR) 분석 그래프이다.
- [0111] 도 15를 참조하면, PEI/PVP 바인더에 시트르산 및 PEO를 순차적으로 첨가함에 따라 새로운 피크가 발견되어 새로운 구조의 고분자 바인더가 생성됨을 확인할 수 있다.
- [0112] 도 16은 본 발명의 실시예 5로부터 합성된 PPCP 바인더로 제작한 황 양극의 유연성을 나타내는 실험 이미지이다.
- [0113] 도 16을 참조하면, 실시예 5의 PPCP 바인더의 PEO 비율이 0.5인 경우보다 2로 늘어난 경우 유연성이 현저히 증가하였음을 확인할 수 있다. 이를 통하여 PEO의 중량비율이 증가함에 따라 유연성이 더욱 증가함을 알 수 있다.
- [0114] 그러므로 본 발명에 따르면, 폴리에틸렌이민과 폴리비닐피롤리돈의 혼합 용액에 시트르산을 첨가하여 수계 바인더(PEI/PVP/CA, PPC)를 제조하고, 이를 이용하여 고에너지 밀도의 황 양극에서도 접착능력 향상, 셔틀반응 억제 및 금속 집전체 부식 억제 등의 개선 효과를 통하여 높은 방전 용량과 쿨롱 효율 및 안정한 수명 특성을 갖는 리튬-황 이차전지로 응용할 수 있다.

**도면**

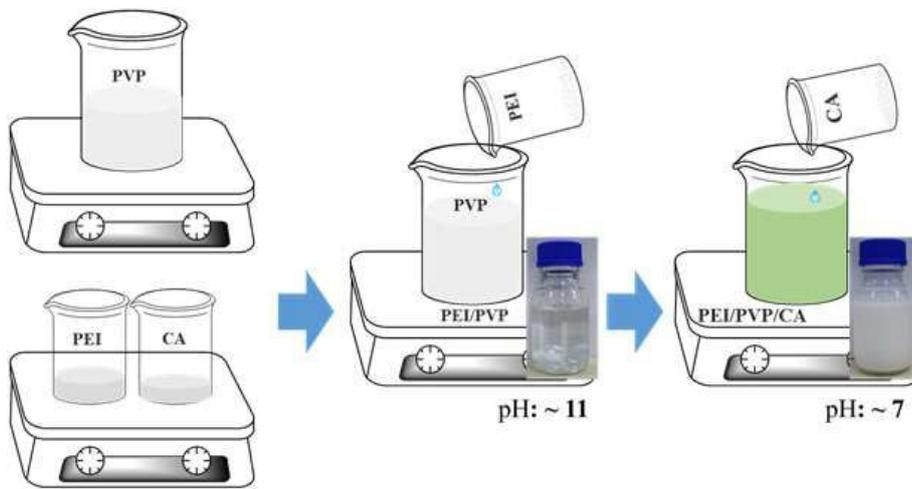
**도면1**



도면2



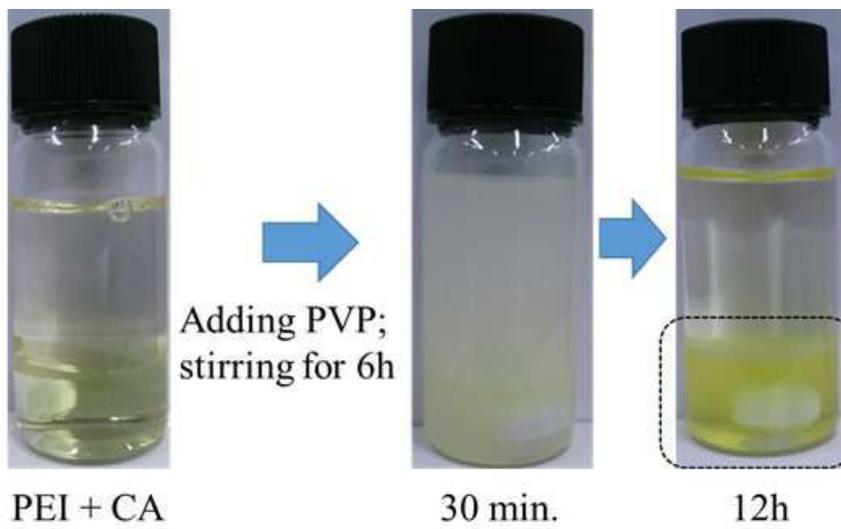
도면3



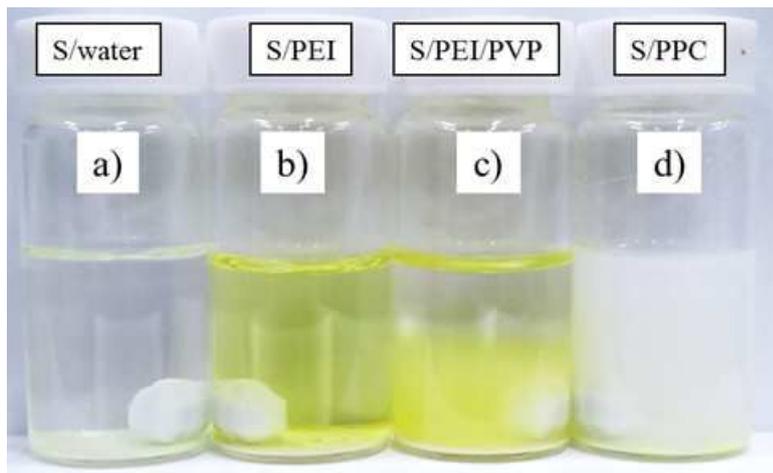
도면4

Main agent	Binders	State	State with CA	Pictures
PEI	PVP	Soluble	Suspension	
PEI	PEO	Soluble	<b>Insoluble</b>	
PEI	PAA	<b>Insoluble</b>	X	
PEI	CMC	Soluble	<b>Insoluble</b>	
PEI	SBR	Soluble	<b>Insoluble</b>	

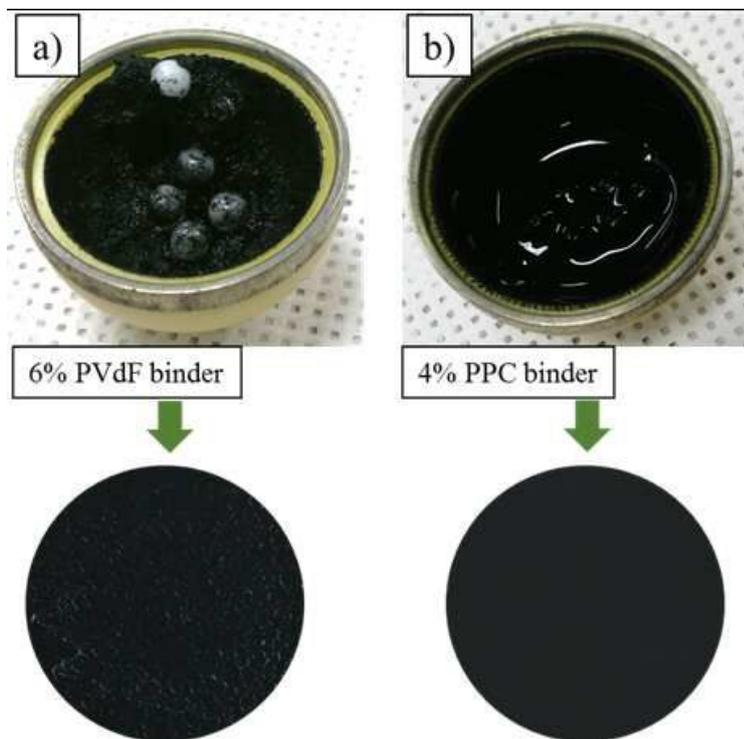
도면5



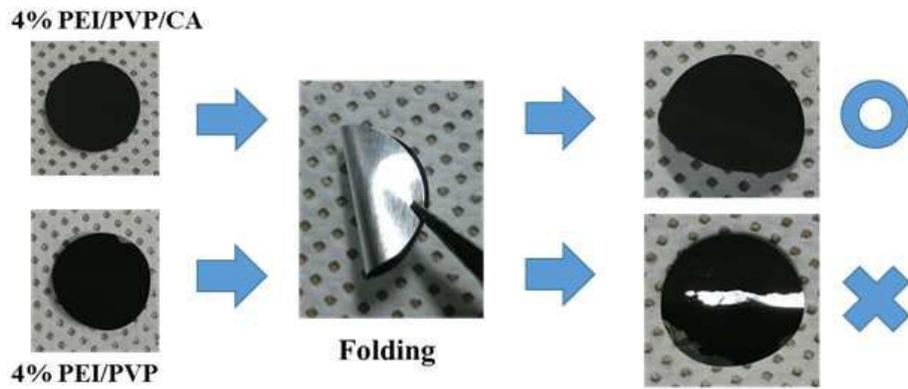
도면6



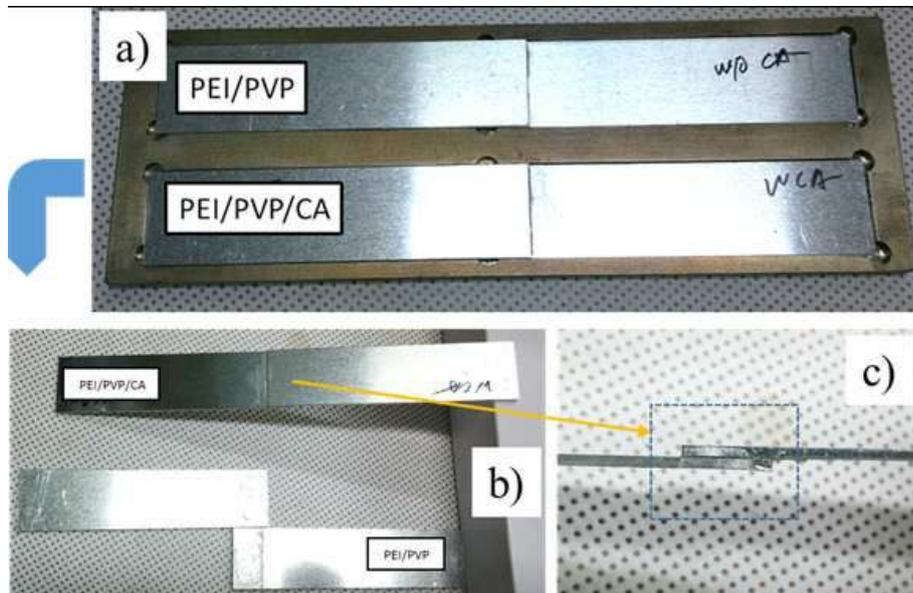
도면7



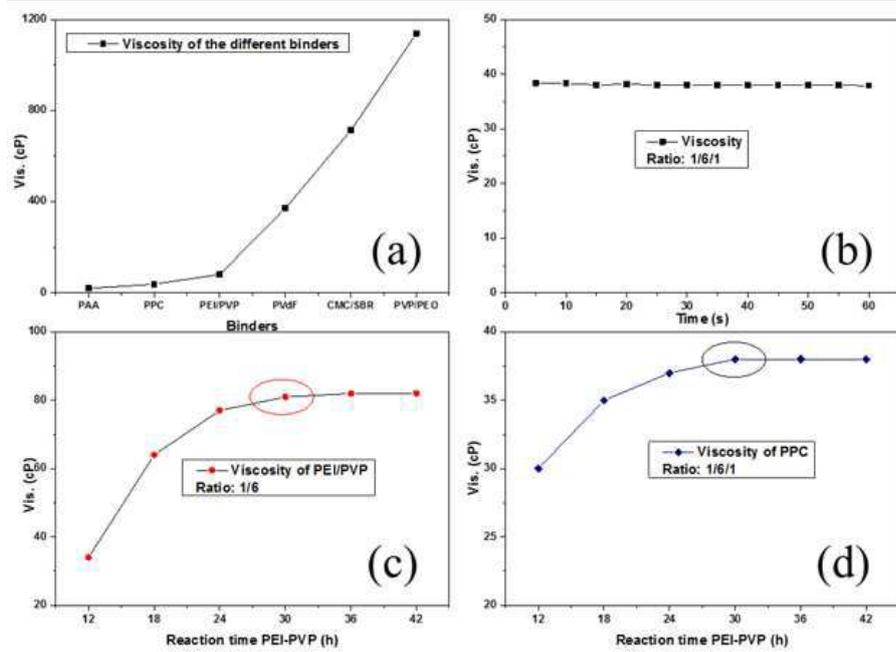
도면8



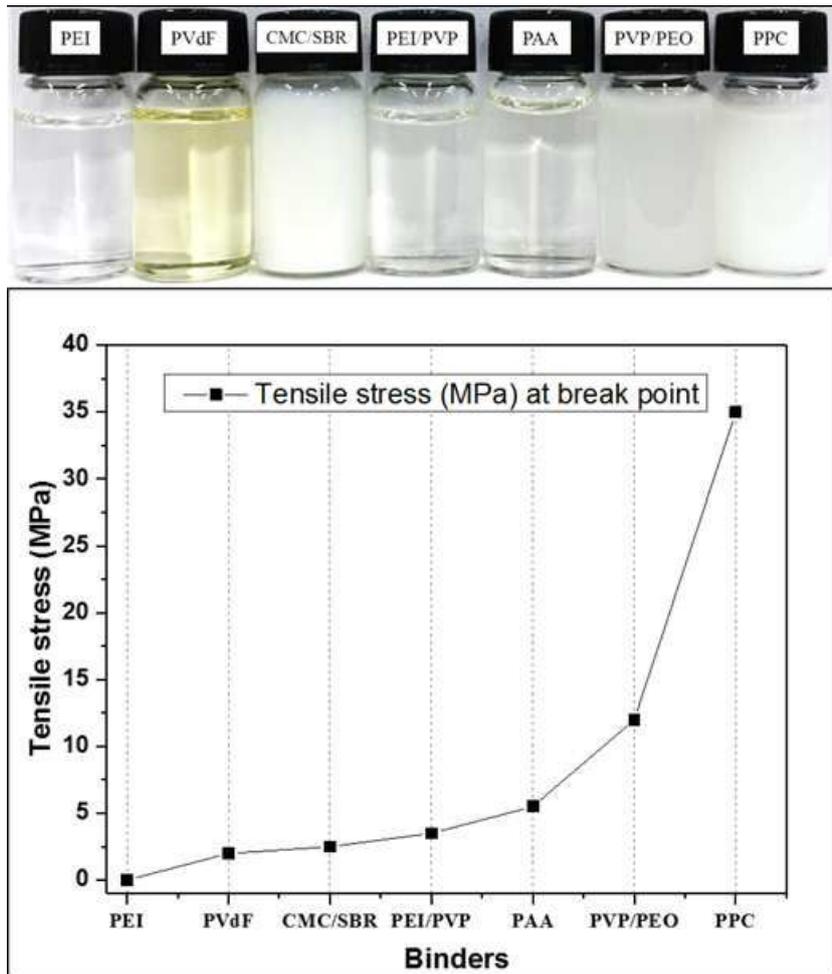
도면9



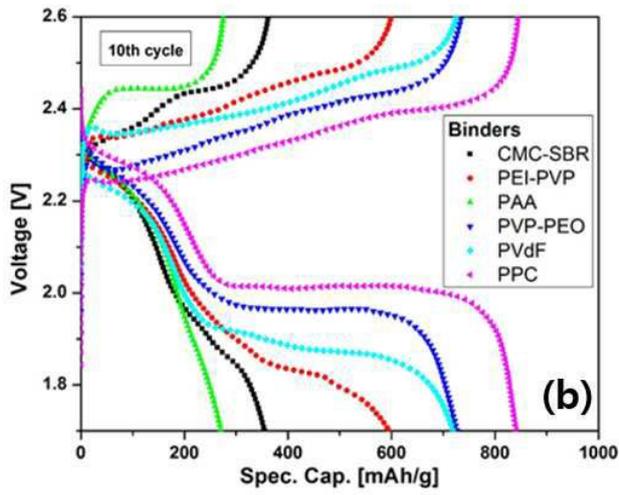
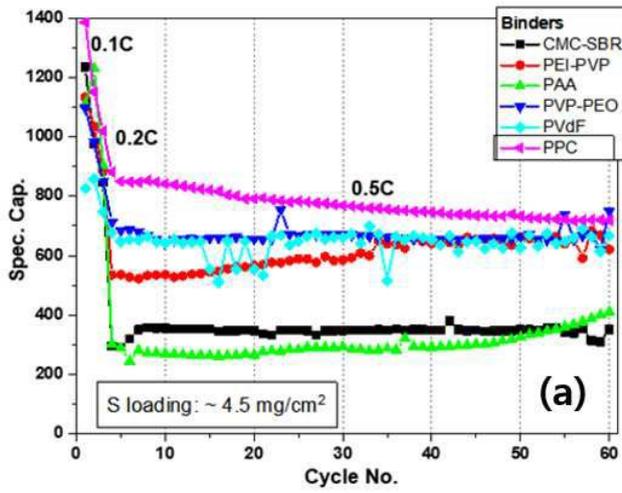
도면10



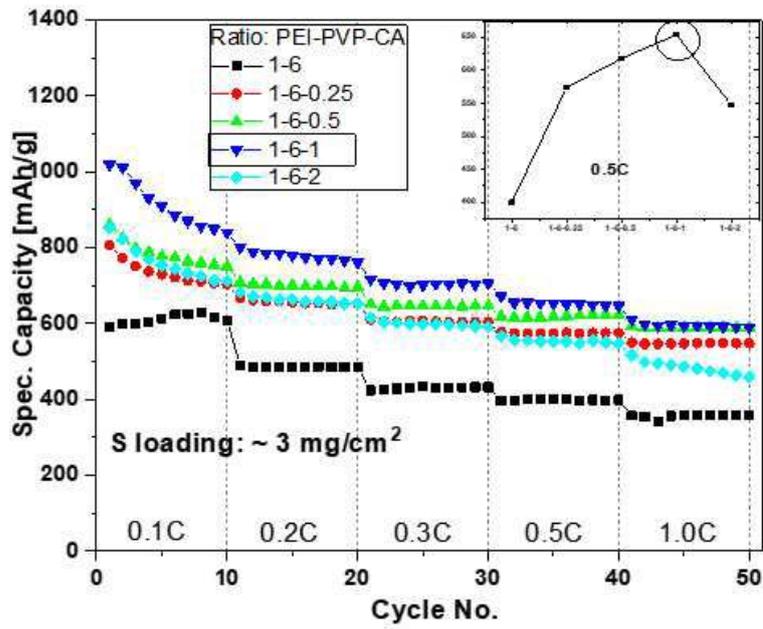
도면11



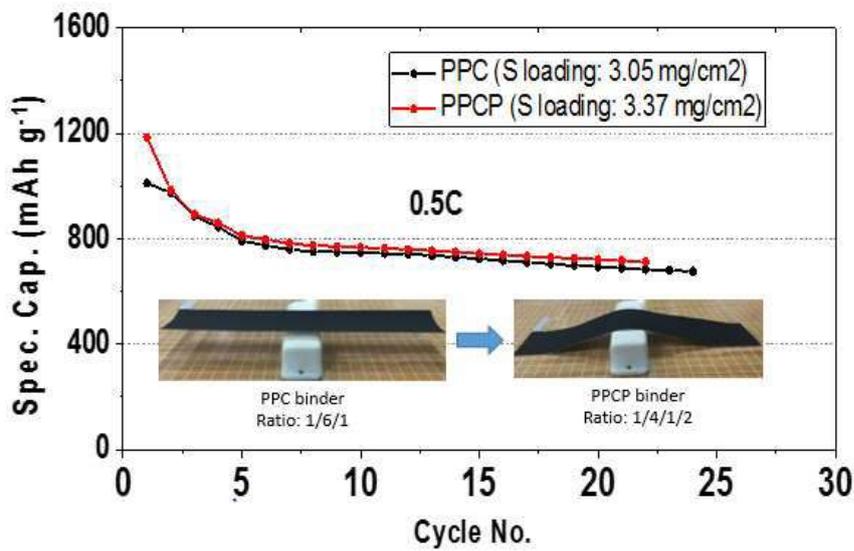
도면12



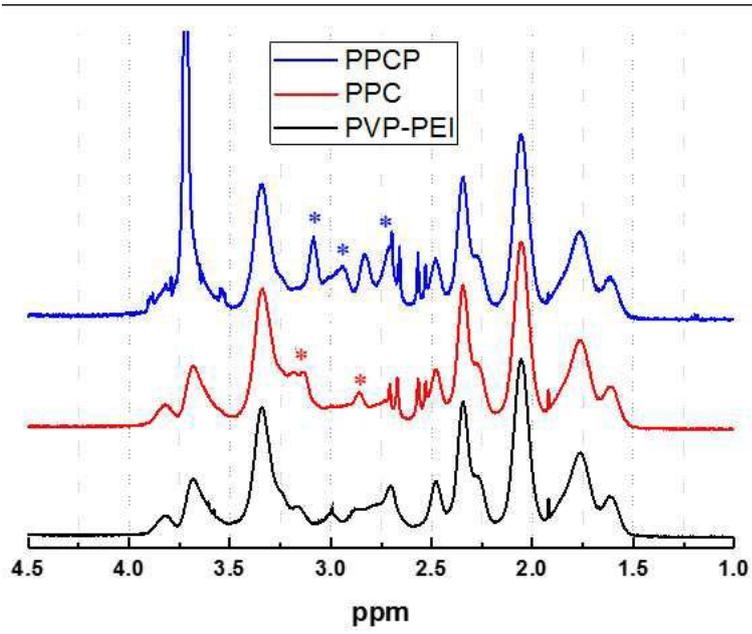
도면13



도면14



도면15



도면16

