



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월14일
(11) 등록번호 10-1763356
(24) 등록일자 2017년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0428 (2013.01)
C23C 16/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0023381
(22) 출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 2016년02월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140023114 A*
JP2003132890 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
임성갑
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
명화학공학과
차국현
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동,
서울대학교)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 7 항

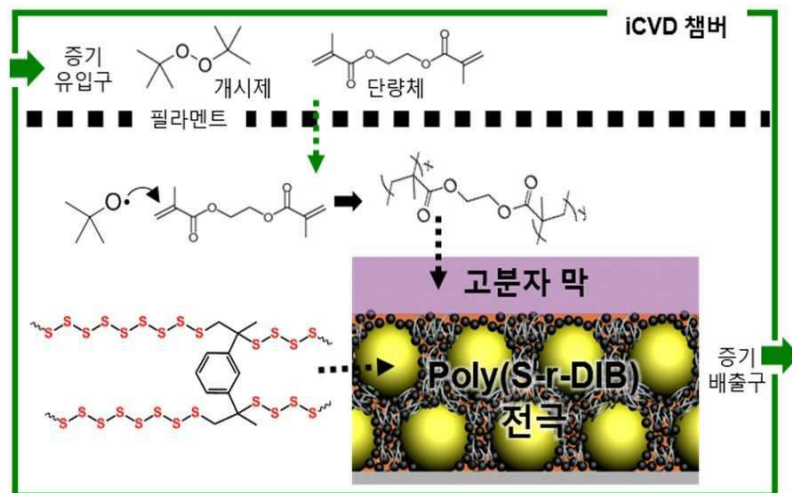
심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법

(57) 요약

황 공중합체(poly(S-r-DIB))가 코팅된 다양한 기관, 특히 리튬-황 이차전지의 황 공중합체 전극에 개시제를 이용한 화학적 기상 증착 공정 (iCVD)를 활용하여 다양한 고분자 막을 형성하고, 코팅된 고분자막은 황 공중합체가 코팅된 기관과 좋은 접착력을 보이며 이를 황 공중합체 전극에 적용하였을 때 코팅된 고분자막이 충/방전 과정에서 용출되는 폴리설퍼이드 음이온이 양극으로부터 전해질 층으로 빠져나가는 것을 방지하는 효과를 보인다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/44 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

유영민

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
 명화학공학과

김의태

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교)

김도홍

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원 생
 명화학공학과

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015002150

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업/리더연구자지원사업

연구과제명 지능형 유도조합체 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교

연구기간 2014.03.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법:

(a) iCVD 반응기에 황 공중합체가 코팅된 기판을 올려 놓고 고정시키는 단계; 및

(b) 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하여 상기 황 공중합체가 코팅된 기판 상에서 단량체의 중합을 통해 고분자를 증착시키는 단계,

상기 황 공중합체는 폴리(*S-r*-디이소프로페닐 벤젠)이고,

상기 단량체는 4-비닐피리딘(4-vinyl pyridine, 4VP), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane, V4D4), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate, PFDMA), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA), 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 또는 메타크릴산임.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는 25~45℃의 온도 및 150~350mTorr의 압력에서 10분~12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단량체와 개시제의 투입온도는 각각 20~100℃ 및 20~100℃이고, 상기 기판 및 챔버 내의 필라멘트의 온도는 각각 10~100℃ 및 100~500℃인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

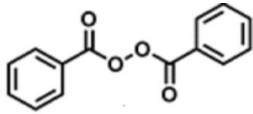
상기 (b) 단계에서 상기 단량체와 상기 개시제의 유량비는 1:1~4:1인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 7

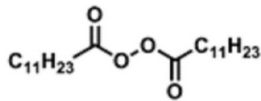
제1항에 있어서,

상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5의 퍼옥사이드(peroxide) 화합물 및 벤조페논(benzophenone) 화합물로 구성된 군에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법:

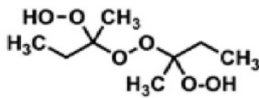
[화학식 1]



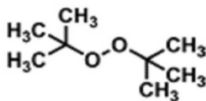
[화학식 2]



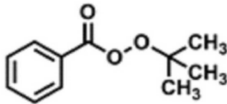
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자의 두께는 1nm~10μm인 것을 특징으로 하는 고분자 막의 제조방법.

청구항 9

폴리(S-r-디이소프로페닐 벤젠)에 pDEGDA가 1nm~100nm의 두께로 코팅되어 있고, 100회의 사이클 이후 저장용량이 900~1500mAh/g인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 iCVD 반응기에 황 공중합체가 코팅된 기판을 올려 놓고 고정시키고 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하여 상기 황 공중합체가 코팅된 기판 상에서 단량체의 중합을 통해 고분자를 증착시키는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 리튬 이차전지는 고에너지 밀도를 가지는 것으로부터 휴대전화나 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 기기뿐만 아니라 하이브리드(hybrid) 자동차, 전기 자동차, 전력 저장 축전 시스템 등에 다양하게 적용되고 있다. 이와 같은 리튬 이차전지의 하나로서, 최근 양극 활물질을 황(sulfur)으로 하고, 음극 활물질을 리튬으로 하여, 리튬과 황의 반응에 의해 충방전하는 리튬-황 이차전지가 주목 받고 있다.
- [0004] 리튬-황 이차전지에서는 황 1개에 반응하는 리튬 이온이 최대 2개이며, 황이 전이금속에 비해 가볍기 때문에, 리튬-황 이차전지의 비용량을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다. 그러나 리튬-황 이차전지는 기존의 리튬이온 전지에 비해 높은 에너지 저장용량을 지녔음에도 불구하고, 충/방전간에 황 전극에서 발생하는 S_x^{2-} 가 전해질로 용출되고 표면에 비가역적으로 석출되어 전기화학적 활성을 지닌 물질이 지속적으로 감소하는 현상이 나타난다. 이로 인해, 에너지용량이 급격히 감소하고, 수명이 매우 짧은 문제가 있어 상용화되지 못하고 있는 실정이다.
- [0005] 이를 해결하고자, 양극 활물질인 황을 나노미터 규모로 감싸서 S_x^{2-} 용출을 물리적으로 막거나, 화학적으로 흡착하는 기술이 기존에 많이 보고 되었지만, 제조공정이 복잡하고 비싸다는 단점이 있다. 상대적으로 저렴하고 단순한 공정으로서, 분자단위의 황과 화학적으로 결합된 고분자 공중합체 합성에 관한 연구가 진행되었다. Poly(S-*r*-DIB)를 이차전지 전극으로 활용하여 저장용량 및 수명을 획기적으로 향상시켰지만, S_x^{2-} 의 용출을 완전히 막지는 못하였다.
- [0006] 또한 황 전극과 분리막 사이에 확산방지막을 추가적으로 제조함으로써 S_x^{2-} 용출을 막는 기술에 대하여 연구되었지만, 황 전극과 확산방지막 사이의 접촉이 불균일하기 때문에, 틈 사이에 활물질이 확산되어 나온 후 석출됨으로써 발생하는 활물질 감소의 문제가 있다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 개시제를 이용한 기상증착 공정인 iCVD 공정을 이용하여 황 전극 표면에 고분자 막을 균일하게 접착하여 전극을 제조할 경우, 기존 리튬-황 이차전지의 문제점인 S_x^{2-} 의 확산 현상을 효과적으로 방지하면서 에너지용량 및 수명을 보장할 수 있는 리튬-황 이차전지용 전극을 경제적으로 제조할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 리튬-황 이차전지의 문제점인 S_x^{2-} 의 확산 현상을 효과적으로 방지하는 에너지용량 및 수명을 보장한 고분자 막, 특히 리튬-황 이차전지용 전극의 경제적인 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) iCVD 반응기에 황 공중합체가 코팅된 기판을 올려 놓고 고정시키는 단계; 및 (b) 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하여 상기 황 공중합체가 코팅된 기판 상에서 단량체의 중합을 통해 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 폴리(S-*r*-디이소프로페닐 벤젠)에 pDEGDA가 1nm~10 μ m의 두께로 코팅되어 있고, 100회의 사이클 이후 저장용량이 900~1500mAh/g인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 iCVD를 이용하여 고분자가 코팅된 리튬-황 이차전지용 전극은 S_x^{2-} 의 확산 현상을 효과적으로 방지함과 동시에 에너지용량 및 수명을 보장할 수 있으며, 경제적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 poly(S-*r*-DIB) 전극에 iCVD를 이용하여 고분자를 코팅하는 공정을 개괄적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 pDEGDA 고분자가 코팅된 웨이퍼(wafer)의 물 접촉각(water contact angle)을 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 DEGDA 단량체와 pDEGDA 고분자의 FT-IR 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 iCVD 공정을 통해 다양한 고분자를 SDIB 표면에 코팅한 후 측정된 물 접촉각을 도시한 도면이다(p4VP: poly 4-vinyl pyridine; pDEGDA: poly diethyleneglycoldiacrylate; pV4D4: poly 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane; pPFDMA: poly 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 heptadecafluorodecyl methacrylate)

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 SDIB 필름 위에 pMAA 고분자를 iCVD 공정을 통해 코팅을 실시하기 전/후에 측정된 물 접촉각을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 SDIB 필름 위에 pDMAEMA 고분자를 iCVD 공정을 통해 코팅을 실시하기 전/후, 물에 세척한 후 물 접촉각을 측정한 결과를 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 iCVD를 이용한 pEGDMA 코팅 후 테이프 테스트(tape test)로 고분자 박막과 SDIB 필름 간의 접착력을 확인한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 iCVD를 이용한 pDVB 코팅 후 테이프 테스트(tape test)로 고분자 박막과 SDIB 필름 간의 접착력을 확인한 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 pDEGDA가 코팅된 SDIB 필름과 베어(bare) SDIB 위에 클로로포름 스핀 코팅을 실시하기 전/후에 측정된 물 접촉각을 도시한 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 베어(bare) SDIB와 pDEGDA가 코팅된 SDIB 위에서의 DOL/DME 용매의 접촉각을 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 iCVD 코팅 전극의 성능을 측정한 결과이다.

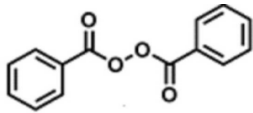
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0020] 본 발명에서는 개시제를 이용한 기상증착 공정인 iCVD 공정을 이용하여 황 전극 표면에 고분자 막을 균일하게 접착하여 전극을 제조할 경우, 기존 리튬-황 이차전지의 문제점인 S_x^{2-} 의 확산 현상을 효과적으로 방지하여 에너지 용량 및 수명을 보장한 리튬-황 이차전지를 경제적으로 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0022] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (a) iCVD 반응기에 황 공중합체가 코팅된 기판을 올려 놓고 고정시키는 단계; 및 (b) 단량체와 개시제를 iCVD 반응기에 투입하여 상기 황 공중합체가 코팅된 기판 상에서 단량체의 중합을 통해 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)를 이용한 고분자 막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명에서 이용되는 개시제를 사용하는 화학기상증착 반응기(iCVD)는 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150 전후에서 열 분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.
- [0025] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어나기 때문에 기존의 무기박막 증착용 CVD 공정과 크게 다를 것이 없어 보이지만, iCVD 공정은 200℃에서 350℃사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기판 표면의 온도가 10~50℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 표면 온도로 인해, iCVD는 종이나 옷감 같은 기계적 화학적 충격에 약한 여러 기판 위에 고분자 박막을 입히는 데에 유용하게 쓰일 수 있다. 그리고, 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.
- [0027] iCVD 기술은 건식공정으로서, 균일하고 우수한 품질의 코팅을 대규모로 수행할 수 있다. 특히 기존의 황 전극에

비해 우수한 성능을 지닌 poly(S-r-DIB) 전극 위에 코팅하였을 때, 코팅된 고분자와 공중합체간의 강한 인력으로 인해 더욱 뛰어난 접착 효과를 보인다.

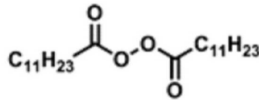
- [0029] 상기 황 공중합체가 코팅된 기판은 집전체에 황 공중합체, 탄소 도전재, 바인더, 및 용제를 포함하는 합제를 도포시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 (a) 단계 이전에 iCVD 반응기의 단량체 통에 단량체를 넣고 30~45로 가열하는 단계 및 iCVD 반응기의 개시제통에 개시제를 넣고 상온으로 유지하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0031] 상기 황 공중합체는 폴리(S-r-디이소프로페닐 벤젠)인 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 공정은 25~45℃의 온도 및 150~350mTorr의 압력에서 10분~12시간 동안 수행될 수 있다. 이때, 온도가 25℃ 미만인 경우 흐릿(foggy)하게 증착될 수 있고, 45℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있으며, 상기 반응기내 챔버의 압력이 150mTorr 미만이거나 350mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착시간이 10분~12시간을 벗어날 경우 증착두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 있어서, 단량체와 개시제의 투입온도는 각각 20~100℃ 및 20~100℃이고, 상기 기판 및 챔버 내의 필라멘트의 온도는 각각 10~100℃ 및 100~500℃일 수 있다. 상기 범위의 온도에서 적절한 유량을 흘려 증착할 수 있다.
- [0035] 본 발명에 있어서, 상기 단량체는 비닐기를 가진 단량체로서, 4-비닐피리딘(4-vinyl pyridine, 4VP), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane, V4D4), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate, PFDMA), 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 헥사비닐디실록산, 글리시딜메타크릴레이트, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 메타크릴산 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산, 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실 아크릴레이트, 퍼플루오로데실 메타크릴레이트, 도데카플루오로헵틸 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-헵타데카플루오로노닐 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-헵타데카플루오로노닐 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-트리데카플루오로옥틸 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-운데카플루오로헵틸 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,6-노나플루오로헥실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-노나데카플루오로운데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헤네이코사플루오로도데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트, 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-트리코사플루오로트리데실 아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트, 및 2-메틸-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-헵타코사플루오로테트라데실 아크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 4-비닐피리딘(4-vinyl pyridine, 4VP), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane, V4D4), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate, PFDMA), 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 또는 메타크릴산을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 (b) 단계에서 상기 단량체와 상기 개시제의 유량비는 1:1~4:1일 수 있다. 바람직하게는 1:1~3:1일 수 있으며, 상기 유량비 범위 내에서 증착 가능한 효과가 있다.
- [0037] 상기 개시제는 화학식 1 내지 화학식 5중에서 선택되는 과옥사이드(peroxide) 계열 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 화학식 4의 tert-부틸과옥사이드를 사용할 수 있다. 또한, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등도 사용할 수 있지만 이에 국한되는 것은 아니다.

[0038] [화학식 1]



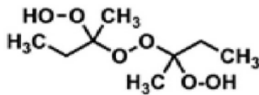
[0039]

[0040] [화학식 2]



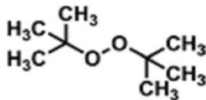
[0041]

[0042] [화학식 3]



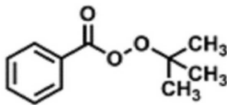
[0043]

[0044] [화학식 4]



[0045]

[0046] [화학식 5]



[0047]

[0049] 상기 고분자의 두께는 1nm~10 μ m, 바람직하게는 1nm~1 μ m, 더욱 바람직하게는 10~100nm일 수 있다.

[0050] 상기 기판은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리에테르설폰(polyethersulfone, PES), 폴리설폰(polysulfone, PSF) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidenedifluoride), PVDF)로 구성된 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0051] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 막은 리튬-황 이차전지용 전극으로 바람직하게 사용될 수 있다.

[0052] 기존의 황 전극보다 성능이 우수하고 iCVD를 이용한 전극코팅시 효과적인 고분자 흡착이 가능한 poly(S-r-DIB) 전극은 본 발명의 바람직한 일 실시예로서 다음과 같은 방법에 따라 제조할 수 있다. poly(S-r-DIB) 전극에 iCVD 고분자를 코팅하는 도면을 도 1에 나타내었다.

[0053] Poly(S-r-DIB)는 황과 디-이소프로페닐 벤젠(di-isopropenyl benzene, DIB)을 함유한 고분자 물질로서, 가열된 액체상의 황에 DIB를 첨가하여 가교반응에 의해 완전히 굳을 때까지 반응시켜 합성한다. poly(S-r-DIB) 전극은 Super P 탄소 도전재 및 PVDF 바인더를 NMP 용매와 함께 볼밀링으로 섞어 슬러리 제조 후, 닥터 블레이딩으로 초기 탄소층을 형성하고, 완전히 마른 후, 그 위에 poly(S-r-DIB), 탄소 도전재 및 PE 바인더를 클로로포름과 함께 섞어서 같은 방법으로 도포하여 제조한다.

[0054] iCVD를 이용한 전극코팅은 poly(S-r-DIB) 전극을 이용한다. iCVD코팅은 DEGDA 단량체와 개시제로 이용하여 진행할 수 있다. 챔버와 연결되어 있는 단량체 통에 DEGDA 단량체를 20~100 $^{\circ}$ C로 가열하고, 개시제 통의 개시제는 상온으로 유지한다. 기판 위에 S-r-DIB 전극을 올려 놓고 고정시킨 후, 단량체와 개시제를 1:1 비율로 챔버 안에 흐르게 하고, 챔버의 내부 압력을 50~300mTorr로, 기판의 온도는 10~100 $^{\circ}$ C로, 그리고 챔버 내의 필라멘트의 온도를 100~500 $^{\circ}$ C로 유지한다. 코팅된 pDEGDA 고분자의 두께(15~100nm)는 반응시간으로 조절할 수 있다.

[0056] 따라서, 본 발명의 다른 관점에서 폴리(S-r-디이소프로페닐 벤젠)에 pDEGDA가 1nm~10 μ m의 두께로 코팅되어 있고, 100회의 사이클 이후 저장용량이 900~1500mAh/g인 것을 특징으로 하는 리튬-황 이차전지용 전극에 관한 것이다.

- [0057] iCVD 공정을 통해 pDEGDA 고분자 외에도 다양한 고분자들을 poly(S-r-DIB)위에 코팅할 수 있다.
- [0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0061] [실시예]
- [0062] 제조예 1: pDEGDA이 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0063] (1) poly(S-r-DIB)의 제조
- [0064] Poly(S-r-DIB)는 황 90wt%, 디-이소프로페닐 벤젠(di-isopropenyl benzene, DIB) 10wt%를 함유한 고분자 물질로서, 180℃로 가열된 액체상의 황에 DIB를 첨가하여 가교반응에 의해 완전히 굳을 때까지 반응시켜 합성하였다. poly(S-r-DIB) 전극은 Super P 탄소 도전재 80wt%, PVDF 바인더 20wt%를 NMP 용매와 함께 볼밀링으로 섞어 슬러리 제조 후, 닥터 블레이딩으로 초기 탄소층을 형성하고, 완전히 마른 후, 그 위에 poly(S-r-DIB) 75wt%, 탄소 도전재 20wt%, PE 바인더 5wt%를 클로로포름과 함께 섞어서 같은 방법으로 도포하여 제조하였다.
- [0066] (2) iCVD를 이용한 전극 코팅
- [0067] iCVD를 이용한 전극코팅은 poly(S-r-DIB) 전극을 이용하여 실험하였다. iCVD코팅은 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate, DEGDA)를 단량체로, tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 개시제로 활용하여 진행하였다. 챔버와 연결되어 있는 단량체 통에 DEGDA를 넣고 90℃로 가열하였고, 개시제 통의 TBPO는 상온으로 유지하였다. 기관 위에 S-r-DIB 전극을 올려 놓고 고정시킨 후, 단량체와 개시제를 1:1 비율로 챔버 안에 흐르게 하였고, 챔버의 내부 압력을 60mTorr로, 기관의 온도는 30℃로, 그리고 챔버 내의 필라멘트의 온도를 180℃로 유지하였다. 코팅된 고분자의 두께(15nm, 50nm, 100nm)는 반응시간으로 조절하였다.
- [0069] 제조예 2: p4VP가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0070] 제조예 1에서 단량체로 4-비닐 피리딘(4-vinyl pyridine)을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 p4VP가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0072] 제조예 3: pDEGDA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0073] 제조예 1에서 단량체로 디에틸렌글리콜디아크릴레이트(diethyleneglycoldiacrylate)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 pDEGDA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0075] 제조예 4: pV4D4가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0076] 제조예 1에서 단량체로 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐사이클로실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 pV4D4가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0078] 제조예 5: pPFDMA 가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0079] 제조예 1에서 단량체로 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 heptadecafluorodecyl methacrylate)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 pPFDMA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0081] 제조예 6: pMAA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0082] 제조예 1에서 단량체로 메타크릴산(methacrylic acid)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 pPFDMA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0084] 제조예 7: pDMAEMA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0085] 제조예 1에서 단량체로 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(dimethylaminoethylmethacrylate)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 pDMAEMA가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조하였다.
- [0087] 비교예: bare(베어) poly(S-r-DIB) 전극의 제조
- [0088] 180로 가열된 액체상의 황에 DIB를 첨가하여 가교반응에 의해 완전히 굳을 때까지 반응시켜 황 90wt%, 디-이소

프로페닐 벤젠(di-isopropenyl benzene, DIB) 10wt%를 함유한 Poly(S-r-DIB)를 합성하였다. poly(S-r-DIB) 전극은 Super P 탄소 도전재 80wt%, PVDF 바인더 20wt%를 NMP 용매와 함께 볼밀링으로 섞어 슬러리 제조 후, 닥터 블레이딩으로 초기 탄소층을 형성하고, 완전히 마른 후, 그 위에 poly(S-r-DIB) 75wt%, 탄소 도전재 20wt%, PE 바인더 5wt%를 클로로포름과 함께 섞어서 같은 방법으로 도포하여 제조하였다.

[0090] 실시예 1: 물 접촉각 측정

[0091] 제조예 1에서 제조한 pDEGDA 고분자가 코팅된 poly(S-r-DIB) 전극 위에 증류수 한 방울($10\mu\text{l}$) 떨어뜨리고 접촉각 분석기(DSA, KRUSS)로 접촉각을 측정하고 이를 촬영한 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 pDEGDA 고분자가 코팅된 웨이퍼(wafer)의 물 접촉각(water contact angle)을 도시한 단면도이다.

[0092] 증착된 pDEGDA 리튬-황 이차전지용 전극은 물 접촉각이 약 45도로 친수성(hydrophilic) 성질을 가지고 있다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 DEGDA 단량체와 pDEGDA 고분자의 FT-IR 그래프인 도 3에 나타난 바와 같이, 증착된 pDEGDA 리튬-황 이차전지용 전극은 단량체인 DEGDA와 비교하여 FT-IR 그래프상에서 증착 후에 카보닐기(carbonyl group)는 그대로 남아있는 반면 비닐기(vinyl group)는 줄어들었음을 확인할 수 있다.

[0095] 제조예 2~5에서 iCVD 공정을 통해 제조한 각각의 다양한 고분자를 SDIB 표면에 코팅한 후 측정된 물 접촉각을 도 4에 나타내었다(p4VP: poly 4-vinyl pyridine; pDEGDA: poly diethyleneglycoldiacrylate; pV4D4: poly 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl cyclotetrasiloxane; pPFDMA: poly 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 heptadecafluorodecyl methacrylate).

[0096] 도 4로부터 iCVD 공정을 통해 다양한 고분자를 SDIB 표면에 코팅을 실시하여 고분자가 증착된 poly(S-r-DIB) 전극을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0098] iCVD 공정을 통해 pMAA(poly methacrylic acid, 제조예 6) 증착 후 물에 세척한 후 SDIB와 강하게 접착(adhesion)된 부분이 남아 코팅 전과 비교하여 낮은 접촉각을 보였다.

[0100] 도 5는 SDIB 필름 위에 pMAA 고분자를 iCVD 공정을 통해 코팅 전/후의 물 접촉각을 도시하였다. 제조예 7에 의한 pDMAEMA(poly dimethylaminoethylmethacrylate)를 코팅한 경우도 마찬가지로 pDMAEMA를 코팅하고 세척(washing)한 후에 비교예보다 낮은 접촉각을 보였다.

[0101] 도 6은 SDIB 필름 위에 pDMAEMA 고분자(제조예 7)를 iCVD 공정을 통해 코팅 전/후 물에 세척 후 접촉각 측정하여 비교예와 비교하였다.

[0103] 실시예 2: 테이프 테스트(tape test)

[0104] 테이프 테스트 후 웨이퍼(wafer)에서는 접촉각(contact angle)의 변화가 있으나 SDIB 샘플 상에서는 큰 변화가 없었다.

[0105] iCVD를 이용한 pEGDMA 코팅 후 테이프 테스트로 리튬-황 이차전지용 전극과 SDIB 필름 간의 접착력을 확인하여 도 7에 도시하였다. 도 7에 나타난 바와 같이, 기관과의 접착력(adhesion)이 좋지 않은 pDVB를 웨이퍼(wafer)와 S-r-DIB 샘플에 코팅하여 테이프 테스트를 실시하였다. 웨이퍼는 접촉각이 크게 변한 반면, SDIB는 약간의 변화만 발생하여 SDIB에서는 고분자가 거의 떨어지지 않는 것을 확인하였다.

[0106] 도 8은 iCVD를 이용한 pDVB 코팅 후 테이프 테스트로 리튬-황 이차전지용 전극과 SDIB 필름 간의 접착력을 확인하였다. 웨이퍼는 접촉각이 크게 변한 반면, SDIB는 약간의 변화만 발생하여 SDIB에서는 고분자가 거의 떨어지지 않는 것을 확인하였다.

[0108] 실시예 3: 용매의 접촉각

[0109] 클로로포름(chloroform)을 스핀 코팅(spin coating) 한 후, pDEGDA는 접촉각(contact angle) 비슷하게 유지되는 반면 베어(bare) SDIB는 접촉각이 감소하였다. 도 9는 pDEGDA가 코팅된 SDIB 필름과 베어(bare) SDIB 위에 클로로포름 스핀 코팅 전/후의 접촉각을 측정하여 도시하였다.

[0110] 물 접촉각뿐만 아니라 DOL/DME 접촉각에서도 친용매성(philic) 성질을 나타내었다. 도 10은 베어(bare) SDIB와 pDEGDA가 코팅된 SDIB 위에서의 DOL/DME 용매의 접촉각을 도시한 것이다.

[0112] 실시예 4: 이차전지 셀의 제조 및 전지성능평가

[0113] iCVD 방법으로 코팅된 황 전극은 글러브박스 안에서 리튬 음극, 분리막, 전해질과 함께 원형 이차전지 셀로 구

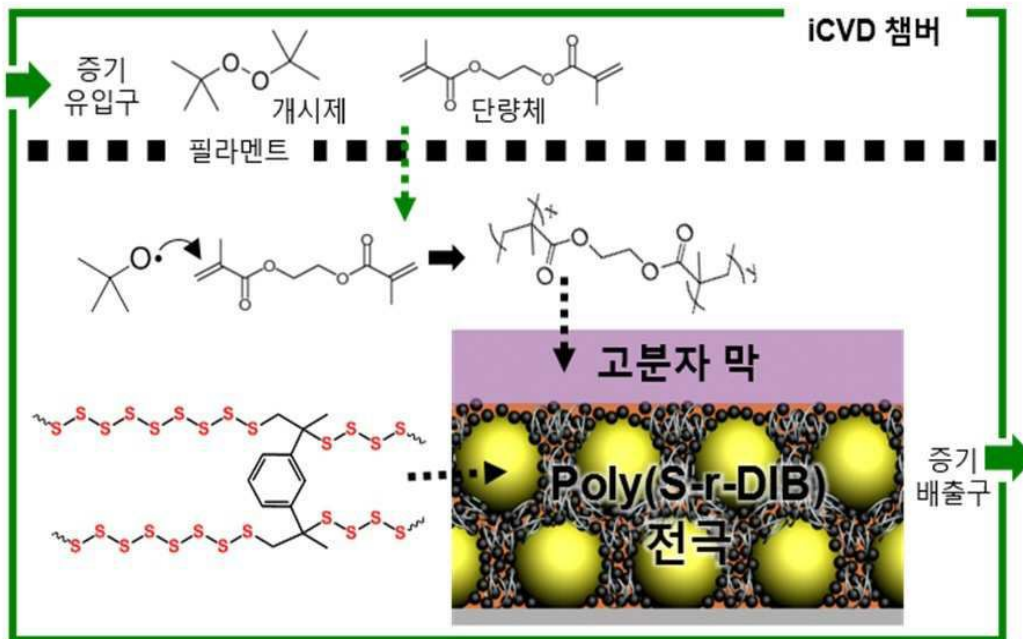
성하였다. 리튬 음극은 니켈 조각과 결합하여 원형 셀의 바닥에 고정되었고, 폴리프로필렌 분리막을 그 위에 올린 후, 질산리튬(LiNO_3 , 0.38M), LiTFSI (0.38M), 디글리콜메틸에테르/디옥솔란(diglycolmethylether/dioxolane, 1:1)로 구성된 전해질 용액 0.01mL를 첨가하고 황 전극을 그 위에 덮어 밀봉하였다.

[0115] iCVD 방법으로 코팅된 poly(S-r-DIB) 전극의 전지 성능 평가도 같은 조건에서 실시하여 도 11에 도시하였다. 코팅하지 않은 poly(S-r-DIB) 전극의 경우 100회의 싸이클 이후 910mAh/g의 저장용량을 기록한 반면, 15nm와 50nm의 p(DEGDA)를 iCVD로 코팅한 전극은 951mAh/g 및 1000mAh/g으로 각각 용량이 증가하였다. 100nm 코팅의 경우, 충/방전 과전압이 증가하여, 코팅으로 인한 저장용량 증가가 상쇄된 것으로 판단된다.

[0117] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

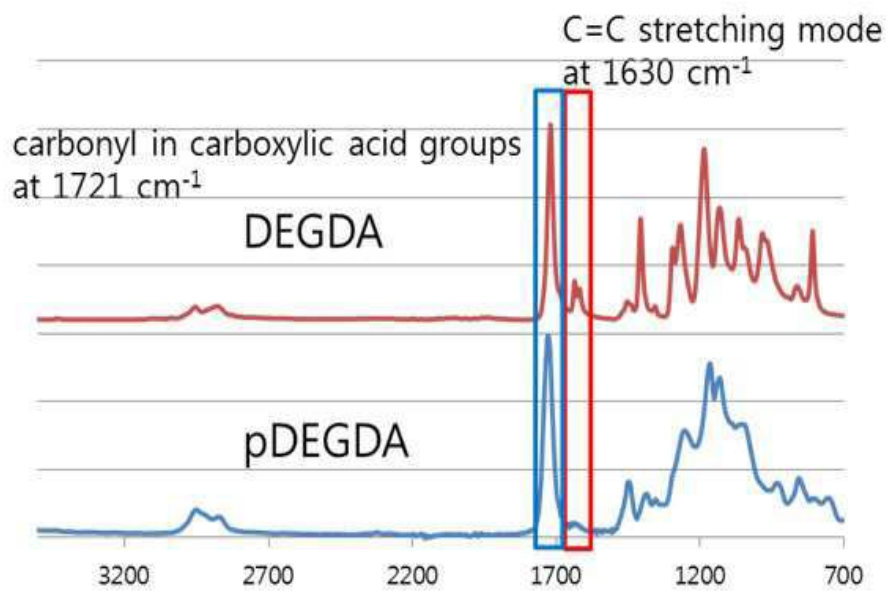
도면1



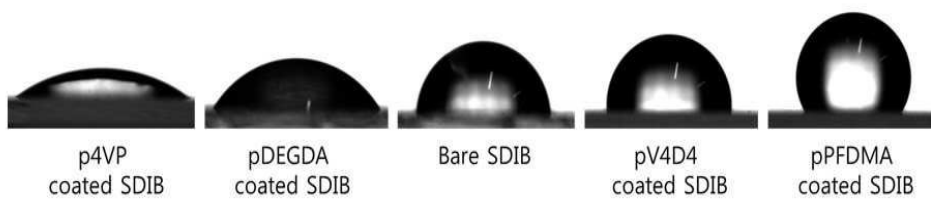
도면2



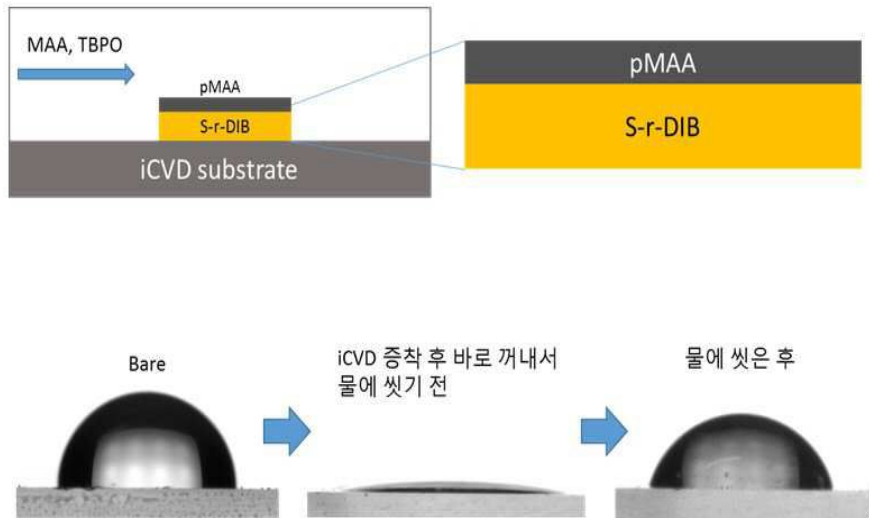
도면3



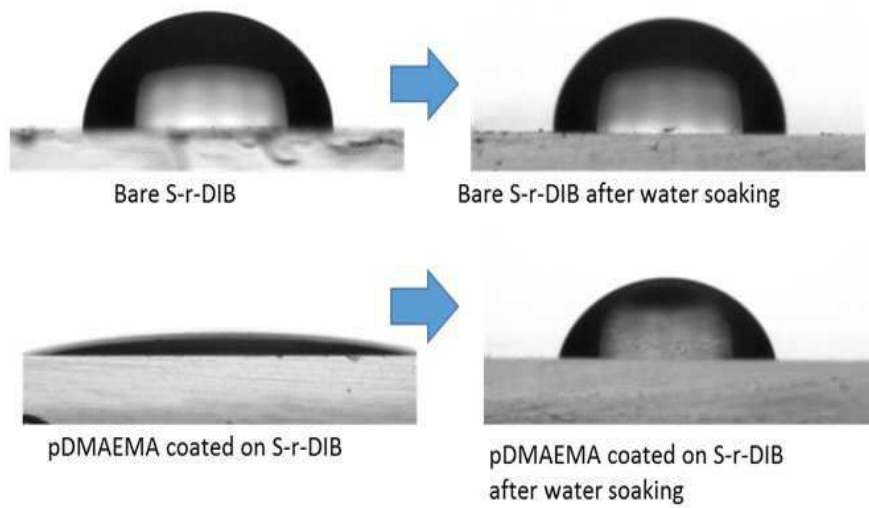
도면4



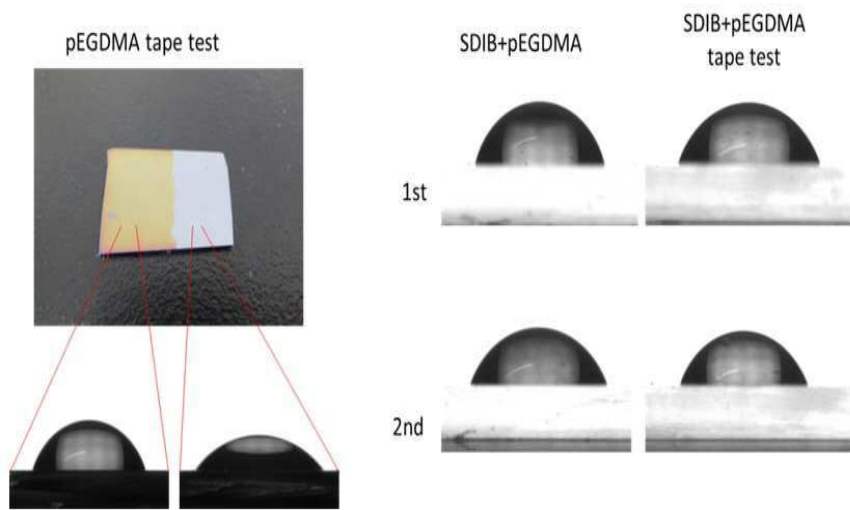
도면5



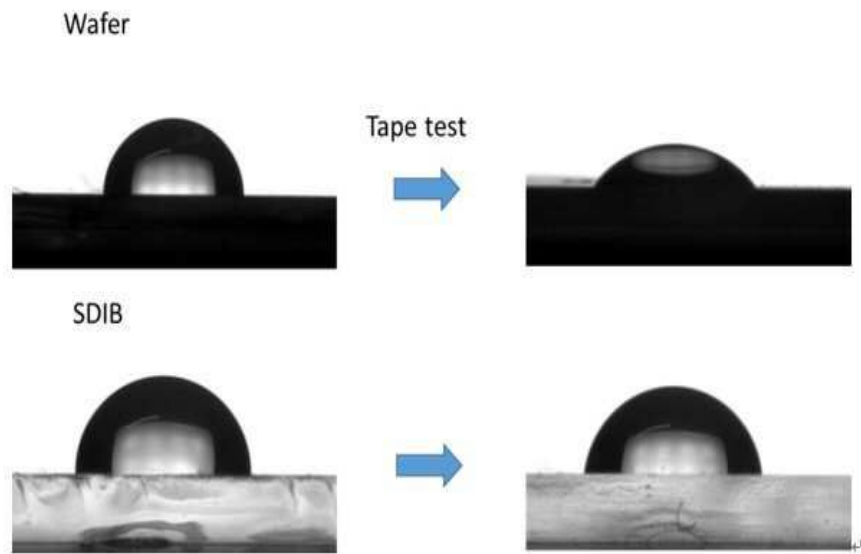
도면6



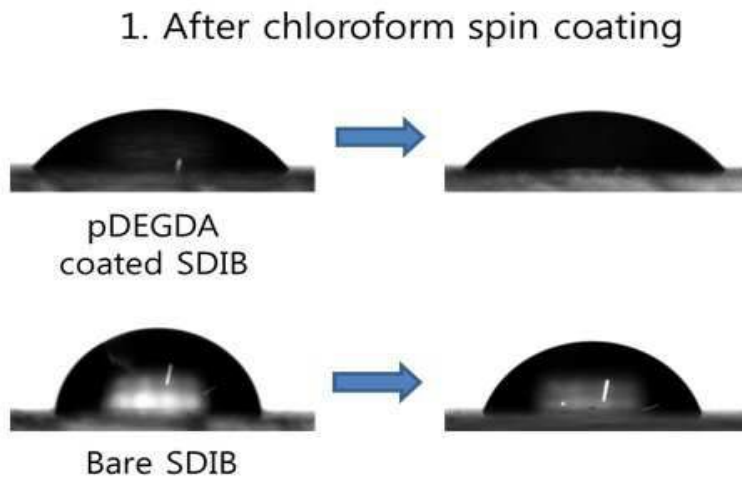
도면7



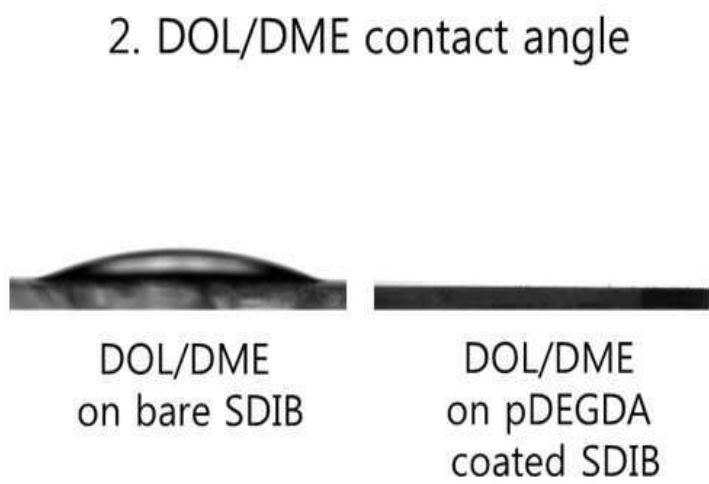
도면8



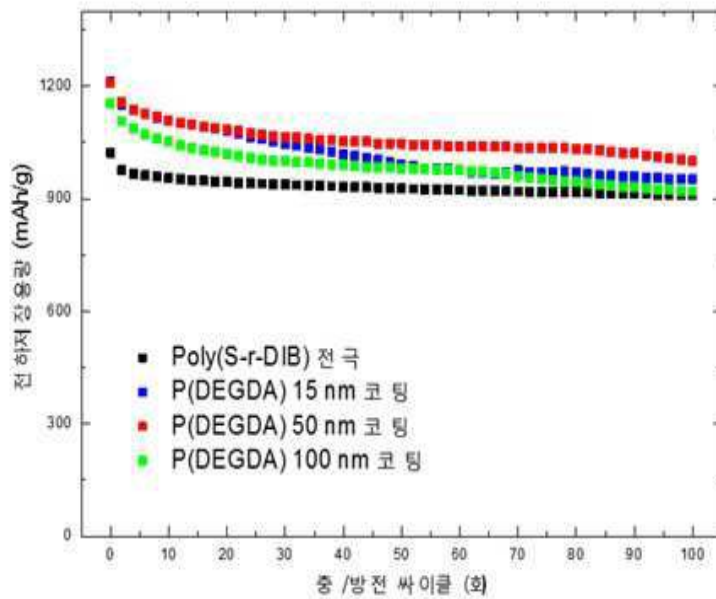
도면9



도면10



도면11



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0036

【변경전】

상기 (a) 단계에서

【변경후】

상기 (b) 단계에서

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

상기 (a) 단계에서

【변경후】

상기 (b) 단계에서