



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022688
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0098603
(22) 출원일자 2018년08월23일
심사청구일자 2018년08월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 401호(반포
동, 서초그린빌라)
손병대
서울특별시 동대문구 안암로18길 16, 302호(제기
동)
(74) 대리인
김연권

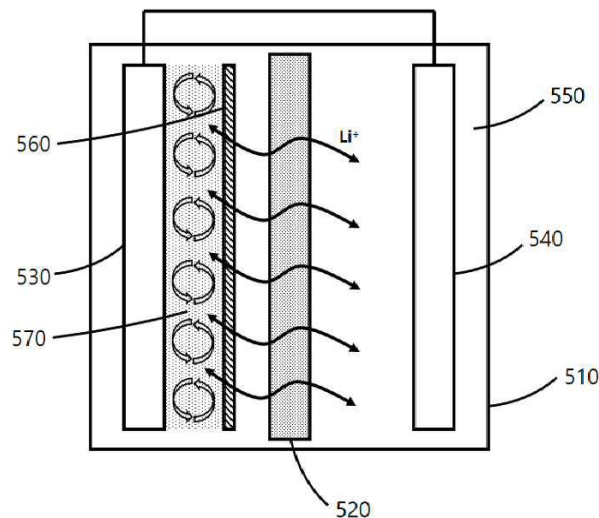
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트, 그 제조방법 및 이를 이용한
리튬 황 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브-타이타늄산바륨 복합체 시트의 제조방법 및 이를 이용한 리튬 황 이차전지를 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 황 전지의 반응 중 폴리설파이드의 용출을 억제할 수 있는 탄소나노튜브-타이타늄산바륨 복합체 시트 및 이를 이용한 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018041922

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원사업

연구과제명 금속 음극소재 연구를 통한 고용량 리튬 이차전지 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 황 이차전지에서 양극과 분리막 사이에 위치한 시트에 있어서,
상기 시트는 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO_3)인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 시트.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 리튬 황 이차전지용 시트는,
나노 스케일의 타이타늄산바륨 입자가 탄소나노튜브의 공극에 균일하게 분포된 구조를 갖는 다공성 시트인 것을
특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 시트.

청구항 4

탄소나노튜브 및 강유전성 물질을 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계;
상기 혼합 용액을 교반 후 초음파 처리하는 단계; 및
상기 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계
를 포함하는 리튬 황 이차전지용 시트의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO_3)인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 시트의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
상기 용매는 증류수(distilled water)인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 시트의 제조방법.

청구항 7

황(Sulfur)을 포함하는 양극;
리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층;

상기 전해질층 내에 구비되어 상기 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하는 분리막; 및

상기 양극과 분리막 사이에 형성되며, 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트를 포함 하는 리튬 황 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 시트는 상기 리튬 황 이차전지의 충전 및 방전 반응에 있어,

상기 황과 상기 리튬이 반응하여 생성된 리튬 폴리설파이드(LiS_x)가 전해질로 용출되는 것을 억제하는 역할을 하는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 시트는 집전체의 역할을 수행하여 과전압을 억제하는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트, 그 제조방법 및 이를 이용한 리튬 황 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 시트를 포함하는 리튬 황 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 황(Lithium sulfur battery)은 전지 내에서 리튬 이온과 황의 전기화학반응에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차전지의 일종으로, 방전 시에 음극(anode) 쪽에서 양극(cathode) 쪽으로 이동한 리튬 이온이 양극의 황과 만나 리튬 폴리설파이드(LiS_x , $x = 4, 6, 8$)를 연속적으로 형성하는 반응을 거쳐 최종적으로 Li_2S 혹은 LiS 를 형성하는 반응을 한다.

[0004] 이와 같은 반응으로 리튬 황 전지는 1672 mAh/g 이라는 높은 용량을 내며, 에너지 밀도 또한 2,600 Wh/kg으로 기존의 리튬이온전지에 비해 약 7배의 높은 값을 가진다. 이러한 높은 고용량, 고에너지 특성을 가진 리튬 황 전지는 전기자동차, 대용량 에너지 저장 시스템으로의 적용이 기대된다.

[0005] 상기 리튬 황 전지는 통상 음극, 양극, 분리막(separator) 및 전해질로 구성된다. 음극은 리튬 이온을 내보낼 수 있는 물질을 사용하며, 양극은 황, 그리고 전기전도성이 낮은 황을 전기적으로 이어주기 위한 도전재와 바인더 물질이 결합된 전극을 사용한다.

[0006] 분리막은 양극과 음극의 물리적인 전기적 접촉을 막음과 동시에 이온의 이동을 돕는 역할을 하며, 전해질은 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로역할을 한다.

[0007] 한편, 이와 같은 리튬 황 전지의 경우 방전시에 위에 언급한 리튬 폴리설파이드를 형성하는 과정을 필연적으로 겪게 되는데, 이 과정에서 리튬 폴리설파이드가 전해질에 녹아 나오는 문제점이 발생한다.

[0008] 이로 인하여 양극에서는 활물질이 손실되는 현상과 더불어 전극의 손상을 입게 되는 한편, 전해질에서는 리튬 폴리설파이드들의 용출로 인하여 이온전도성이 저해되고 이렇게 용출된 리튬 폴리설파이드들이 음극 쪽으로까지

도달하여 리튬메탈 음극의 경우 황화리튬(Li₂S) 성분의 패시베이션층(passivation layer)을 형성하여 반응을 저해하다 갑자기 전지가 죽는 현상을 유도하기까지 한다.

- [0009] 이와 같은 폴리설퍼아이드의 형성 및 이동 과정을 셔틀현상(Shuttle reaction)이라고 하며, 리튬 황 전지에 있어 가장 큰 문제점으로 꼽힌다.
- [0010] 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 시도로 다공성 중간층(interlayer)을 제작하여 폴리설퍼아이드의 용출을 막는 연구가 주목받고 있다.
- [0011] 중간층은 주로 탄소 소재로 제작되며 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide)나 탄소 나노튜브(Carbon Nanotube) 등으로 제작된다. 이러한 중간층은 양극인 황 전극과 분리막 사이에 위치하게 되는데, 이는 폴리설퍼아이드의 용출을 물리적으로 막는 역할을 할뿐만 아니라 제 2의 집전체의 역할을 하여 용출될 폴리설퍼아이드들을 전지반응에 다시 참여하게 한다.
- [0012] 또한 전기전도성을 높여주어 전하의 이동도 또한 향상시켜 전기화학반응을 돕게 되어 결과적으로 리튬 황 전지의 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- [0013] 하지만 해당 기술의 경우 주로 탄소 소재로의 중간층을 도입했다는 한계가 있다. 이러한 탄소소재는 균일한 전하분포를 갖고 있는데 반해, 폴리설퍼아이드의 경우 분극을 띄고 있기 때문에 상호간 인력이 부족하다.
- [0014] 때문에 보다 효과적으로 폴리설퍼아이드를 잡아두기 위하여 폴리설퍼아이드와의 친화력이 좋은 물질을 통한 중간층 연구가 필요한 시점이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1858729호, "리튬 금속 황 화합물을 포함하는 양극 합제 및 그로부터 제조된 양극"
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2018-0033677호, "리튬-황 이차전지 양극용 아크릴 바인더 및 이의 용도"
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2018-0032986호, "리튬이차전지용 음극 활물질 및 이를 포함한 음극을 함유한 리튬이차전지"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 리튬 폴리설퍼아이드의 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 시트를 포함 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트, 그 제조방법 및 이를 이용한 리튬 황 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트는, 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트에서, 상기 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO₃)인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트에서, 상기 리튬 황 이차전지용 시트는 나노 스케일의 타이타늄산바륨 입자가 탄소나노튜브의 공극에 균일하게 분포된 구조를 갖는 다공성 시트인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법은,

탄소나노튜브 및 강유전성 물질을 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액을 교반 후 초음파 처리하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법에서, 상기 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO_3)인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법에서, 상기 용매는 증류수(distilled water)인 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지는, 황(Sulfur)을 포함하는 양극; 리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층; 상기 전해질층 내에 구비되어 상기 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하는 분리막; 및 상기 양극과 분리막 사이에 형성되며, 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트를 포함한다.

[0026] 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지에서, 상기 시트는 상기 리튬 황 이차전지의 충전 및 방전 반응에 있어, 상기 황과 상기 리튬이 반응하여 생성된 리튬 폴리설파이드(LiS_x)가 전해질로 용출되는 것을 억제하는 역할을 하는 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지에서, 상기 시트는 집전체의 역할을 수행하여 과전압을 억제하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 폴리설파이드와 친화력이 좋은 강유전성 물질을 포함하는 시트를 이용하여 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 전지의 충전 및 방전 반응 시에 리튬 폴리설파이드가 형성 및 이동되는 셔틀현상(Shuttle reaction)을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 이차전지 내부에 집전체의 역할을 하는 강유전성 물질을 포함하는 시트를 이용하여, 과전압 현상을 현저하게 줄일 수 있는 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

[0032] 본 발명의 실시예에 따르면, 강유전성 물질을 포함하는 시트를 이용함으로써 상기와 같이 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하고, 셔틀현상(Shuttle reaction)을 효과적으로 억제하며, 과전압 현상을 현저하게 줄일 수 있어 리튬 황 이차전지의 성능을 향상시키고 수명을 연장할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 에너지 분산 분광계(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)로 분석한 이미지이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법 중 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계(S330)를 순차적으로 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지를 도시한 단면도이다.

도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질이 첨가된 탄소나노튜브 시트의 집전체 특성을 모식화한 도면

이고, 도 6b는 종래의 강유전성 물질이 첨가되지 않은 탄소나노튜브 시트의 집전체 특성을 모식화 한 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 황 이차전지를 0.2C의 전류밀도 환경에서 각각 테스트 한 결과를 도시한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 황 이차전지의 전압 프로파일 중, 20번째 사이클에서의 방전 프로파일을 도시한 그래프이다.

도 9a 내지 9d는 본 발명의 실시예 및 비교예 1에 따른 시트를 이론용량기준 0.2C의 전류밀도로 200 사이클을 진행한 후 주사전자현미경(SEM)을 통하여 각각 1,000배 및 10,000배의 배율로 관찰한 이미지를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에서 사용되는 "포함하다", "가지다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0038] 또한, 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0039] 또한, 본 명세서에서 사용되는 "또는"이라는 용어는 배타적 논리합 "exclusive or"이기보다는 포함적인 논리합 "inclusive or"를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, "x가 a 또는 b를 사용한다"라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0040] 또한, 본 명세서에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0041] 또한, 본 명세서에서 막, 층, 영역, 구성요소 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 또한, 본 명세서에서 "제1" 또는 "제2" 등의 용어를 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만, 예를 들어 본 발명의 개념에 따른 권리범위로부터 이탈되지 않은 채, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제1 구성요소로도 명명될 수 있다.
- [0043] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0045] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상이 그와 같은 실시예에 제한되지 않고, 본 발명의 사상은 실시예를 이루는 구성요소의 부가, 변경 및 삭제 등에 의해서 다르게 제안될 수 있을 것이나, 이 또한 발명의 사상에 포함되는 것이다.
- [0047] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트는 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 미세 구조를 갖는다.

- [0049] 강유전성 물질은 자체 분극을 띄고 있는 물질로, 이러한 자체 분극 특성을 이용하여 전지 반응중 필연적으로 생성되는 극성 물질인 리튬 폴리설파이드를 끌어당겨 리튬 폴리설파이드가 전해질에 용출되는 것을 방지할 수 있게 된다.
- [0050] 도 1을 참조하면, 주사전자현미경 이미지에서 밝은 점(dot)으로 표현되는 200 nm 내지 300 nm 정도 크기의 강유전성 물질이 주사전자현미경 이미지에서 어두운 색으로 표현되는 탄소나노튜브에 고르게 분포되어 있는 미세 구조를 확인할 수 있다.
- [0051] 도 1a 및 도 2b에서 밝은 점으로 표현되는 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO_3)이다. 하지만, 강유전성 물질은 타이타늄산바륨에 한정되지 않고 타이타늄산지르콘산염($(\text{PbZr})\text{TiO}_3$), 타이타늄산염(PbTiO_3) 등을 사용할 수 있다.
- [0052] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 3000배 배율로 SEM 장비를 통하여 관찰한 이미지이며, 도 1b는 70000배 확대하여 타이타늄산바륨 입자를 관찰한 이미지이다.
- [0053] 이를 참조하면 200nm 내지 300 nm 크기의 강유전성 물질이 고르게 탄소나노튜브시트 전반에 걸쳐 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트는 다공성 표면 구조를 갖는 시트이며, 상기 다공성 표면 구조의 공극에 타이타늄산바륨과 같은 강유전성 물질이 균일하게 분포된 표면 구조를 갖는다.
- [0055] 타이타늄산바륨과 같은 강유전성 물질이 탄소나노튜브 시트에 균일하게 분포되어 있어야 전도성이 있는 탄소나노튜브를 집전체로 하여 리튬 황 이차전지의 충전 및 방전 반응에서 형성되는 리튬 폴리설파이드가 탄소나노튜브 주변에서 최종 반응 생성물인 Li_2S 혹은 Li_2S_2 로의 환원반응, 혹은 S로의 산화반응이 일어날 수 있게 된다.
- [0056] 만일 타이타늄산바륨과 같은 강유전성 물질이 탄소나노튜브 시트에 불균일하게 분포되어 있으면 상대적으로 타이타늄산바륨이 집중된 곳에서 불균일하게 반응이 일어나거나, 타이타늄산바륨의 낮은 전도성 때문에 오히려 산화환원반응을 해치는 결과가 일어날 수 있다.
- [0057] 결론적으로, 타이타늄산바륨은 리튬 황 이차전지의 충전 및 방전 반응에서 형성되는 리튬 폴리설파이드와 높은 친화력을 가져, 이차전지의 반응 중 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 에너지 분산 분광계(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)로 분석한 이미지이다.
- [0060] 도 2를 참조하면, 5 μm x 5 μm 영역에서 2 nm 내지 300 nm 크기의 직경을 가진 BaTiO_3 입자들이 평균적으로 15 ± 3 정도의 수를 가지고 분포하고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 전체 면적에서 확인되기 때문에 고르게 분포되어 있다고 판단할 수 있다.
- [0062] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- [0063] 도 3을 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법은, 탄소나노튜브 및 강유전성 물질을 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S310), 혼합 용액을 교반 후 초음파 처리하는 단계(S320) 및 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계(S330)를 포함한다.
- [0065] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법 중 탄소나노튜브 및 강유전성 물질을 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S310)는 증류수를 용매로 하여 탄소나노튜브와 강유전성 물질을 혼합하여 혼합 용액을 제조한다.

- [0066] 이때, 상기 강유전성 물질은 타이타늄산바륨(BaTiO_3)일 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 혼합 용액에는 트리톤 X-100(Triton X-100)이 추가적으로 첨가될 수 있다.
- [0068] 트리톤 X-100은 비 이온 계면활성제의 일종으로, 탄소나노튜브를 용매에 분산할 때, 탄소나노튜브의 응집 현상을 차단하여 용매 내에 고르게 분산시키는 역할을 한다. 탄소나노튜브가 용매에 잘 분산된 상태여야지만 추가적으로 첨가되는 타이타늄산바륨 또한 잘 혼합되어 고르게 분포된 탄소나노튜브 시트를 제작할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법 중 혼합 용액을 교반 후 초음파 처리하는 단계(S320)는 상기 탄소나노튜브 및 강유전성 물질을 용매에 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(S310)에서 제조된 혼합 용액을 고르게 분포하는 단계이다.
- [0071] 먼저, 400 rpm 조건에서의 마그네틱바를 활용한 교반(stirring) 공정을 통해 혼합 용액을 24시간 교반한 후, 교반된 혼합 용액을 초음파분산장비(ultrasonicator)에서 초음파 처리하는 공정을 포함한다.
- [0072] 교반된 혼합 용액을 초음파 처리 시, 혼합 용액 내 분산되어 있는 탄소나노튜브와 강유전성 물질을 보다 고르게 분산할 수 있다.
- [0073] 결과적으로, 혼합 용액 상태에서 높은 분산도를 가지면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트에서, 강유전성 물질이 더욱 고르게 분포된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 제조할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법 중 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계(S330)는, 상기 혼합 용액을 교반 후 초음파 처리하는 단계(S320)에서 제조된 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계이다.
- [0076] 진공 필터 처리는 필터 멤브레인을 경계로 상부 공간과 하부 공간으로 형성된 구조를 갖는 진공 필터 장치의 상부 공간에 혼합 용액을 인입하고, 하부 공간에 연결되어 설치된 진공 펌프를 작동시켜 용액 중 필터 멤브레인을 통과하는 물질은 하부 공간으로 이동하고 통과하지 못한 물질은 필터 멤브레인 상부에 남게 되어 시트를 형성하는 공정이다.
- [0077] 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계(S330)는 후술할 도 3a 내지 도 3d에서 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0079] 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트의 제조방법 중 혼합 용액을 진공 필터 처리하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질이 분산되어 있는 시트를 형성하는 단계(S330)를 순차적으로 도시한 것이다.
- [0081] 도 4a는 진공 필터 장치(410) 내에 혼합 용액(420)이 인입된 상태를 도시한 것이다.
- [0082] 도 4a를 참조하면, 진공 필터 장치(410) 내에 혼합 용액(420)이 인입된 상태에서 진공 펌프를 동작시켜 진공 필터 처리를 수행하게 된다.
- [0084] 도 4b는 진공 필터 장치(410)의 진공 펌프를 동작시켜 진공 필터 처리를 통해 제작된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트(430)를 도시한 것이다.
- [0085] 도 3b를 참조하면, 진공 처리 후 형성된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트(430)를 확인할 수 있고, 이때 제조되는 탄소나노튜브 시트(430)의 두께는 30 μm 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0087] 도 4c 및 도 4d는 상기 도 3의 S330 단계에서 전술한 증류수 및 메탄올을 통한 추가적인 진공 필터 처리를 통하

여 잔류하는 트리톤 X-100을 제거하는 세척 공정을 도시한 것이다.

- [0088] 도 4c 및 도 4d를 참조하면, 제조된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트(430)에 잔류할 수 있는 트리톤 X-100을 제거하기 위하여, 증류수(440) 및 메탄올(450)을 진공 필터 장치에 인입 후 추가적인 진공 필터 처리를 통하여 잔류하는 트리톤 X-100가 제거된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트(430)을 제조할 수 있다.
- [0089] 상기 도 4c의 증류수를 이용한 진공 필터 처리와, 상기 도 4d의 메탄올을 이용한 진공 필터 처리는 수 회 반복 될 수 있다.
- [0091] 도 5는 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지를 도시한 단면도이다.
- [0092] 도 5를 참조하면, 본 발명의 또다른 실시예에 따른 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지는 황을 포함하는 양극(530), 리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극(540), 상기 양극(530)과 음극(540) 사이에 개재되어 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하는 분리막(520) 및 양극과 분리막 사이에 형성되며, 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트(560)를 포함하는 전극 조립체를 전지 케이스(510) 내부에 위치시키고 상기 전지 케이스(510) 내부에 전해질(550)이 주입된 구조를 갖는다.
- [0093] 이때, 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트(560)는 리튬 황 이차전지의 충전 및 방전 반응에 있어 황과 상기 리튬이 반응하여 생성된 리튬 폴리설파이드(LiS_x)(570)가 전해질로 용출되는 것을 억제(회전형 화살표 참조)하는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 추가적으로, 시트(560)는 집전체의 역할을 수행하여 과전압을 억제하는 역할을 한다.
- [0095] 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트(560)가 양극과 분리막 사이에 위치하게되면 반응중에 생성되는 폴리설파이드류가 용출되어 분리막에 도달하기전에 시트에 먼저 닿게 되는데, 이때 시트의 경우 구성물질이 탄소나노튜브이고 전극과 전기적인 접촉이 이루어져있는 상태이므로 폴리설파이드들이 닿게 될 경우 용출되기전 전극에서 미처 진행되지 못한 환원반응이 시트표면에서 계속해서 진행되게 된다.
- [0096] 이에 따라, 용출로 인해 놓칠 수 있었던 황성분이 리튬과의 반응을 계속해서 진행하게되어 시트가 없을때에 대비하여 전지의 용량이 증대되는 효과를 갖는다.
- [0097] 종래의 탄소나노튜브만을 이용한 시트를 사용한다면, 종래의 시트는 극성을 띄지 않은 무극성 물질이기 때문에 폴리설파이드와의 친화력(affinity)이 부족한 문제점을 갖지만, 본 발명의 실시예와 같이 강유전성 물질을 시트에 도입할 경우, 자체분극특성으로 인하여 폴리설파이드들을 잡는(holding) 역할을 하게 된다.
- [0098] 또한, 나노단위에서의 고르게퍼진 강유전성물질은 시트에 전반적인 분극을 조성해주어, 결국 강유전체시트는 탄소나노튜브로만 이루어진 시트에 대비하여 폴리설파이드와의 친화력이 향상되는 차별성을 갖게 된다.
- [0099] 결론적으로 폴리설파이드의 용출을 억제하면서 활물질의 손실을 줄이며 동시에 그러한 폴리설파이드들의 반응을 지속함으로써 좋은 충방전 사이클 특성을 보일 수 있다.
- [0101] 도 6a는 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질이 첨가된 탄소나노튜브 시트의 집전체 특성을 모식화 한 도면이고, 도 6b는 종래의 강유전성 물질이 첨가되지 않은 탄소나노튜브 시트의 집전체 특성을 모식화 한 도면이다.
- [0102] 도 6a를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질이 첨가된 탄소나노튜브 시트는 분극현상에 의하여 시트전반에 폴리설파이드와의 친화력이 좋아졌고, 때문에 반응 후에 황이 탄소나노튜브 전반에 고르게 퍼져있는 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 반면, 도 6b를 참조하면, 강유전성 물질이 첨가되지 않은 탄소나노튜브 시트의 경우에는 충방전시에 생성되는 폴리설파이드와의 친화력이 좋지못하여 결국 최종 생성물인 활물질과 집전체와의 접촉이 좋지 않게 되고, 결과적으로 탄소나노튜브 전반에 고르게 황이 퍼지지 않아 군데군데 서로 뭉친 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0107] [실시예]
- [0108] 증류수 50 ml에 트리톤 X-100(Triton X-100)을 1 중량% 첨가한 후 다층탄소나노튜브(Multiwalled carbon nanotube) 20 mg 및 타이타늄산바륨(BaTiO_3) 20 mg을 첨가한 용액을 제조한다.
- [0109] 이후, 24시간동안 교반하고 1시간동안 초음파 공정을 시행한다.
- [0110] 교반된 용액의 추출 전 마그네틱바를 이용하여 용액이 유동하고 있는 상태에서 교반된 용액 10 ml를 추출하여 진공 필터 장치에 인입한 후 진공 필터 공정을 수행하여 탄소나노튜브 시트를 제조한다.
- [0111] 탄소나노튜브 시트가 제조된 이후, 증류수 20 ml를 진공 필터 장치에 인입한 후 진공 필터 공정을 통하여 세척 공정을 수행하고, 증류수를 통한 세척 공정 후 메탄올 20 ml를 진공 필터 장치에 인입한 후 진공 필터 공정을 통하여 세척 공정을 수행한다.
- [0112] 상기 세척 공정은, 증류수 15 ml를 통한 세척 공정 1회 및 메탄올 10 ml를 통한 세척 공정 1회를 1 사이클(cycle)로 하여 총 2 사이클의 세척 공정을 수행한 후, 마지막으로 증류수 15 ml를 통한 세척 공정을 수행한다.
- [0113] 세척 공정이 끝난 탄소나노튜브 시트를 오븐에서 50 °C의 온도로 건조하여 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트가 제조된다.
- [0114] 제조된 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용하여 도 4의 구조와 같은 리튬 황 이차전지를 제조하였다.
- [0115] 리튬 황 이차전지는 황을 포함하는 양극, 리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하는 분리막 및 양극과 분리막 사이에 형성되며, 탄소나노튜브에 타이타늄산바륨이 분산되어 있는 시트를 포함하는 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 위치시키고 상기 전지 케이스 내부에 전해질을 주입하여 형성한다.
- [0117] [비교예 1]
- [0118] [비교예 1]은 [실시예]의 리튬 황 이차전지에서, 타이타늄산바륨을 포함하지 않는 탄소나노튜브 시트를 이용한 것을 제외하고는 [실시예]와 동일하다.
- [0120] [비교예 2]
- [0121] [비교예 2]는 [실시예]의 리튬 황 이차전지에서 탄소나노튜브 시트를 제거한 것을 제외하고는 [실시예]와 동일하다.
- [0123] 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에 관하여 하기의 표로 작성하였다.

표 1

	실시예	비교예 1	비교예 2
탄소나노튜브 시트	0	0	X
강유전성 물질	0	X	X

- [0126] 이하에서는, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 황 이차전지용 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트를 이용한 리튬 황 이차전지의 특성을 도면을 참조하여 상세히 설명하도록 한다.
- [0128] 도 7은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 황 이차전지를 0.2C의 전류밀도 환경에서 각각 테스트

한 결과를 도시한 그래프이다.

- [0129] 도 7의 그래프에서 내부가 채워진 원은 충전 용량을 나타내고, 내부가 비어있는 원은 방전 용량을 나타낸다.
- [0130] 도 7을 참조하면, 비교예 2의 리튬 황 이차전지는 100 cycle에서 494 mAh/g 의 용량을 유지하였고, 비교의 1의 리튬 황 이차전지의 경우 801 mAh/g의 용량을 유지하였다.
- [0131] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 황 이차전지의 경우 1004 mAh/g의 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 이는, 비교예 2, 비교예 1 및 실시예의 초기용량 대비 각각 60%, 73%, 83.6%에 해당하는 수치이며, 탄소나노튜브 브 시트를 사용한 경우 사용하지 않았을 때 보다 상대적으로 더 높은 용량과 유지율을 보여주고, 본 발명의 실시예에 따른 강유전성 물질을 포함하는 탄소나노튜브 시트를 사용한 경우에는 경우 더욱 향상된 성능을 이끌어 낼 수 있음을 보여준다.
- [0134] 도 8은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 황 이차전지의 전압 프로파일 중, 20번째 사이클에서의 방전 프로파일을 도시한 그래프이다.
- [0135] 도 8을 참조하면, 비교예 2에 대비하여, 비교예 1의 리튬 황 이차전지에서, 0.05 V 가량 더 높은 전압을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 그리고, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 황 이차전지의 경우, 비교예 1에 대비하여 0.007 V 가량 높은 전압에서 반응이 진행됨을 확인할 수 있다.
- [0137] 이러한 전압 상승은 강유전성 물질에 의한 분극 현상이 시트 전반에서 이루어졌기 때문이며, 그 결과로 폴리설퍼이드들이 향상된 친화력으로써 카본나노튜브 전반에 고르게 나머지 전기화학 반응이 일어나기 때문이다.
- [0138] 이러한 전하 전달력의 향상으로 반응 과전압이 감소하여 반응 전압이 상승하게 되었고, 추가로 폴리설퍼이드들의 고른 분산 및 활물질반응으로 인하여 용량 상승 및 안정적인 반응을 지속할 수 있는 효과 또한 얻을 수 있다.
- [0140] 도 9a 내지 9d는 본 발명의 실시예 및 비교예 1에 따른 시트를 이론용량기준 0.2C의 전류밀도로 200 사이클을 진행한 후 주사전자현미경(SEM)을 통하여 각각 1,000배 및 10,000배의 배율로 관찰한 이미지를 도시한 것이다.
- [0141] 먼저 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 실시예에 따른 시트의 주사전자현미경 이미지로써, 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 시트의 경우 상대적으로 고르게 카본나노튜브를 감싸는 형태로 황이 분산되어있는 것을 확인할 수 있다.
- [0142] 도 9c 및 도 9d는 본 발명의 비교예 1에 따른 시트의 주사전자현미경 이미지로써, 도 9c 및 도 9d를 참조하면 본 발명의 비교예 1에 따른 시트의 경우 황이 고르게 분산 되어있지 않고 일부 영역에서 뭉쳐져 있는 형상을 띄고 있음을 확인할 수 있다.
- [0143] 이 같은 뭉쳐진 황성분의 경우 높은 저항으로 인하여 반응에도 참가하지 못하며 전하전달에도 악영향을 미칠뿐더러 용량감소의 원인으로 판단된다.
- [0144] 도 9a 내지 도 9d의 주사전자현미경 이미지를 통하여 확인해 볼 때, 본 발명의 실시예에 따른 시트가 더욱 향상된 효과를 갖는 집전체로서 작용 했다는 것을 확인할 수 있다.
- [0146] 본 발명에 따르면, 폴리설퍼이드의 용해현상을 억제하기 위하여 탄소나노튜브에 강유전성 물질을 탄소나노튜브와 함께 균일하게 분산하여 만든 시트를 양극과 분리막 사이에 위치시킨다.
- [0147] 이렇게 형성된 시트는 기존 탄소만으로 이루어진 전지들에 비하여 리튬 폴리설퍼이드의 용출을 효과적으로 억제할 뿐 아니라 제2의 집전체의 역할도 유지하여 과전압을 줄여주게 된다. 결과적으로 리튬 황 전지의 성능을 향상시키고 수명을 연장할 수 있다.

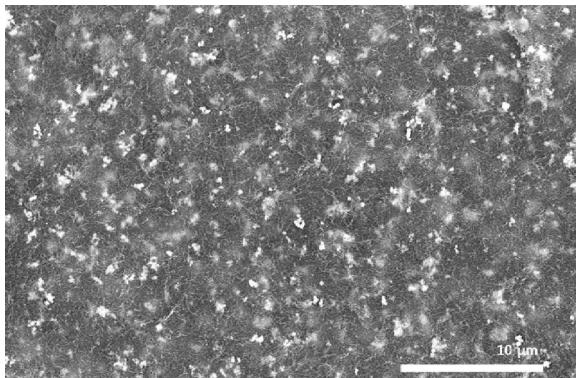
[0149] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

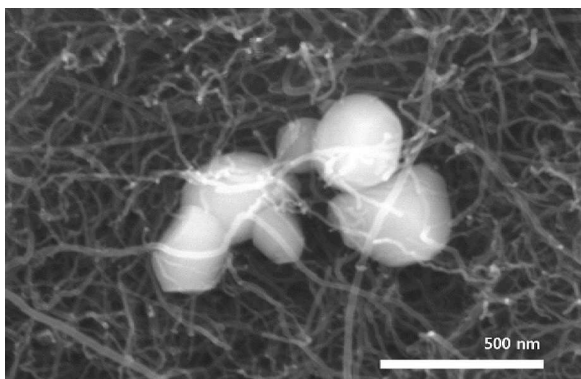
[0151] 410: 진공 필터 장치 420: 혼합 용액
430: 강유전성 물질을 첨가한 탄소나노튜브 시트
440: 증류수 450: 메탄올
510: 전지 케이스 520: 분리막
530: 양극 540: 음극
550: 전해질 560: 시트
570: 리튬 폴리설파이드

도면

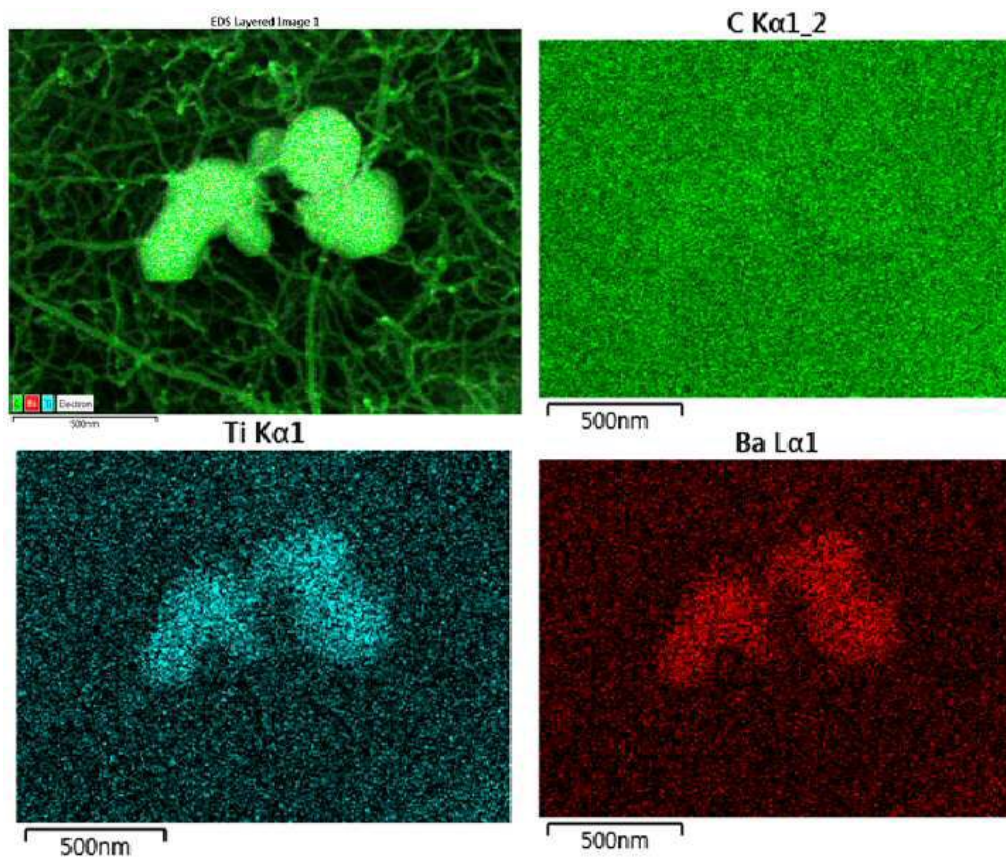
도면1a



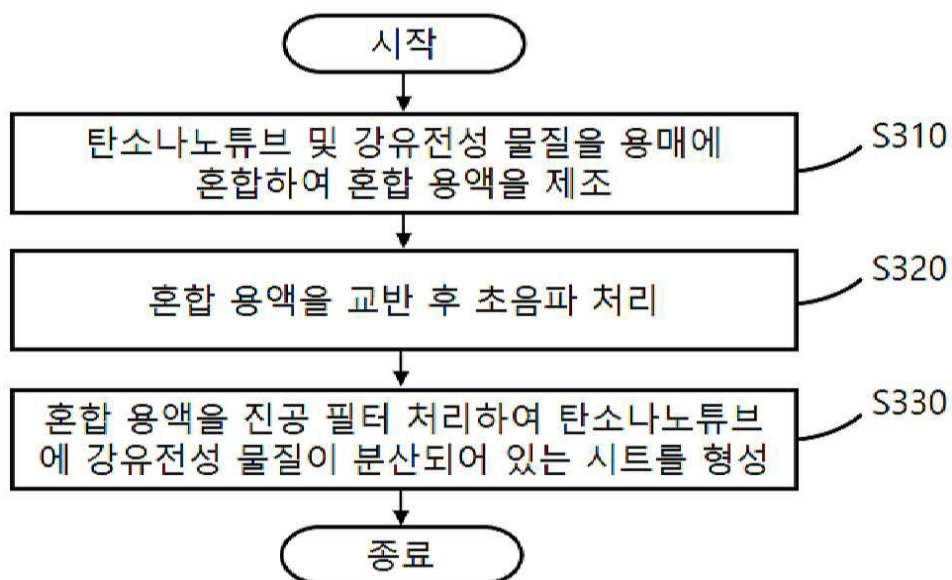
도면1b



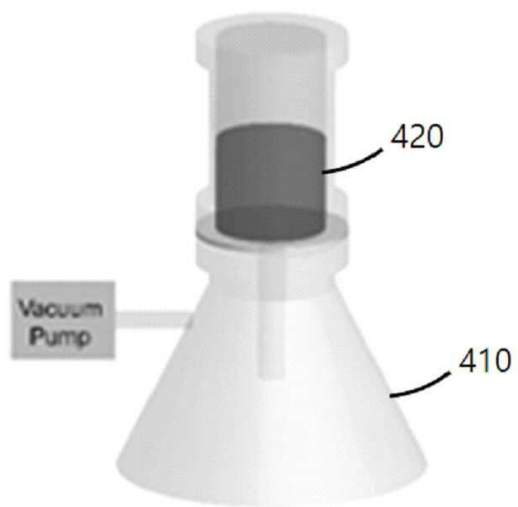
도면2



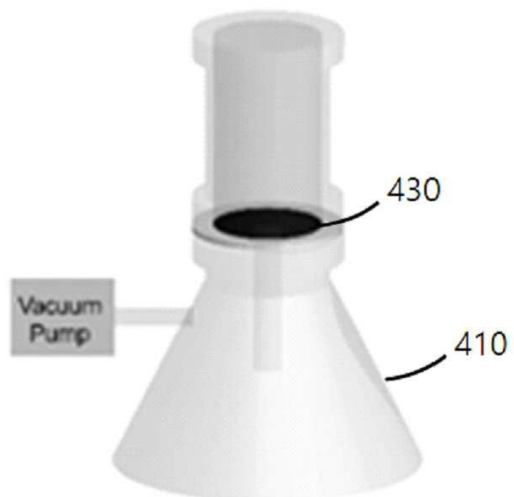
도면3



도면4a



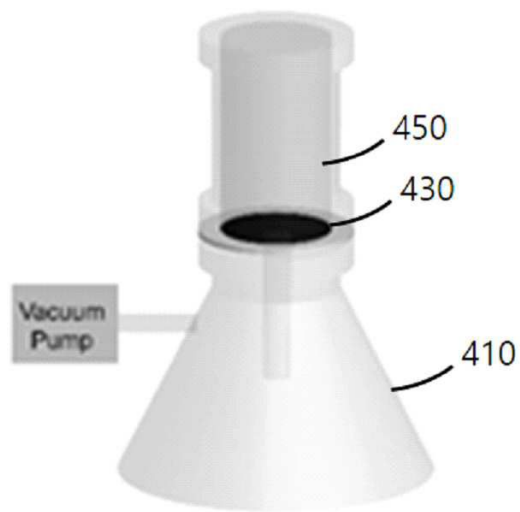
도면4b



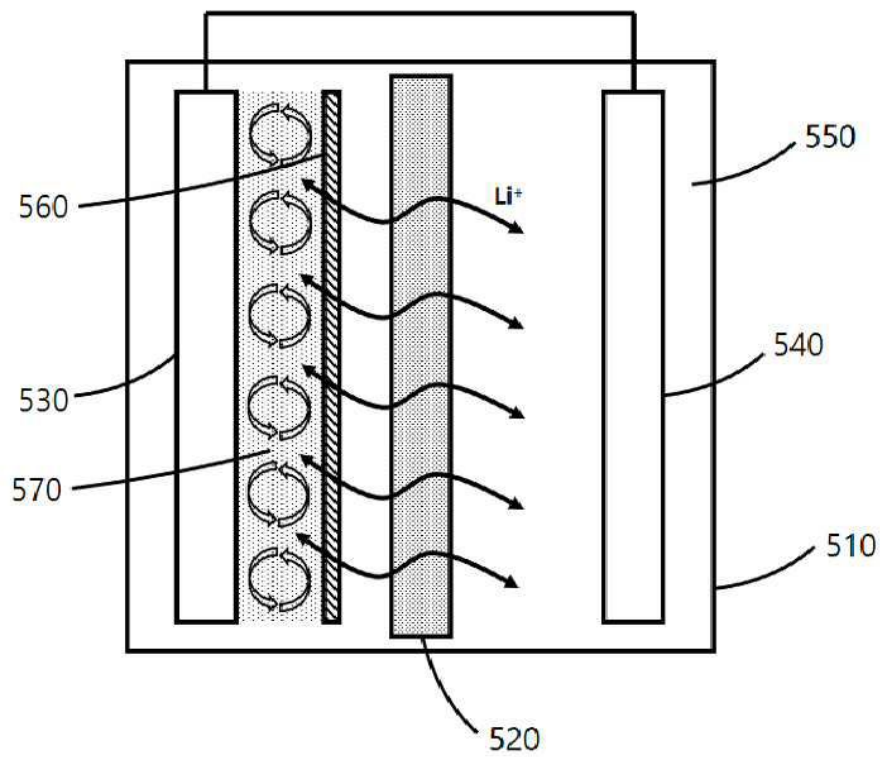
도면4c



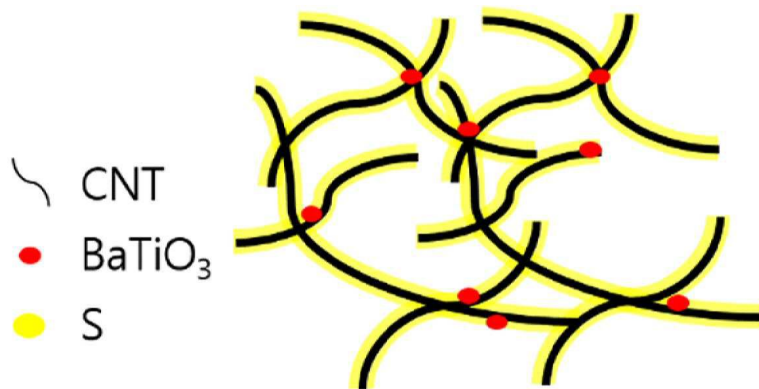
도면4d



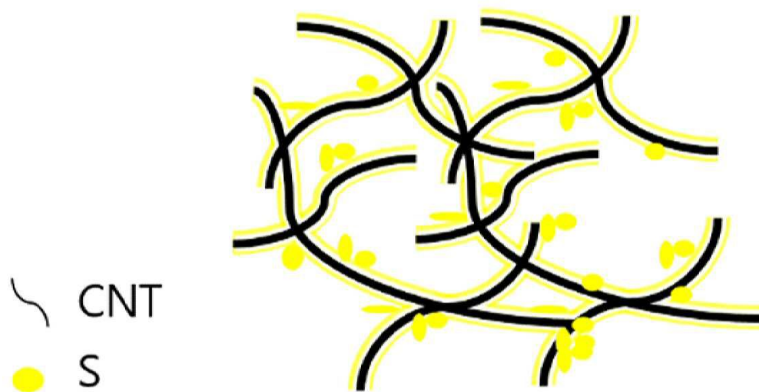
도면5



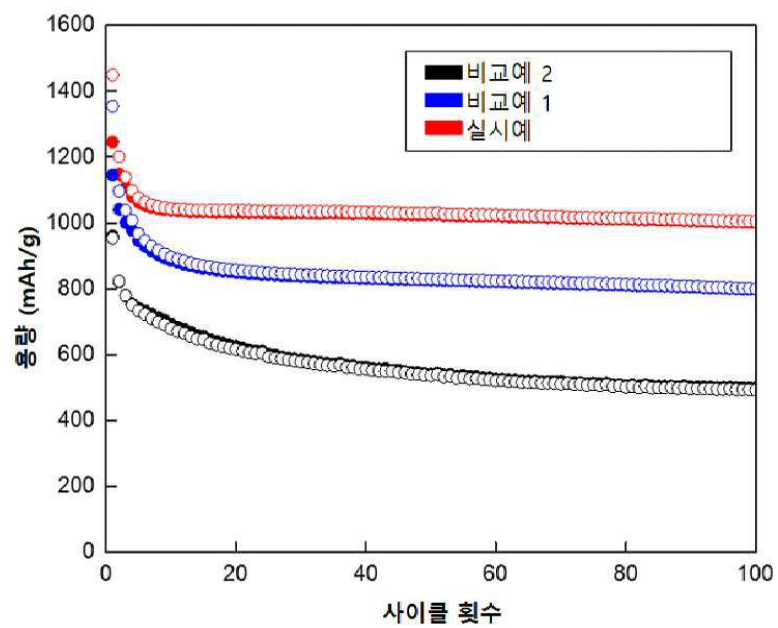
도면6a



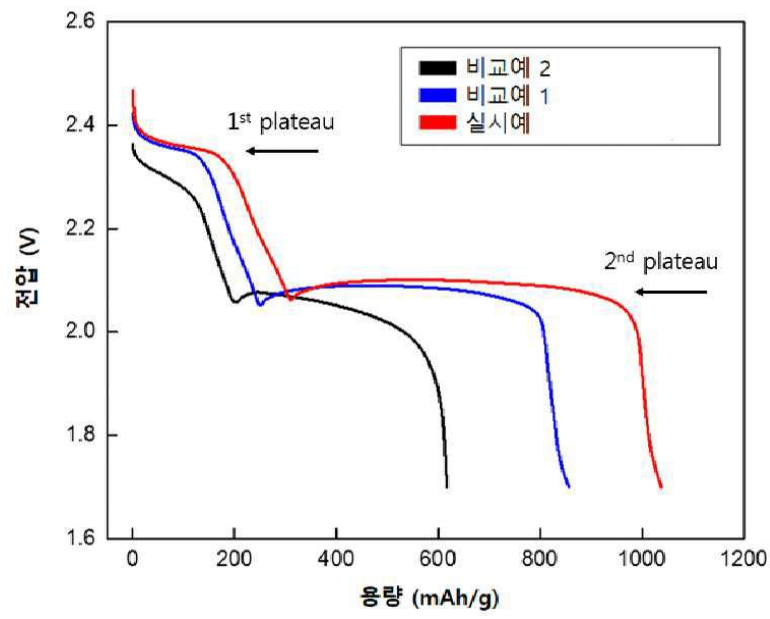
도면6b



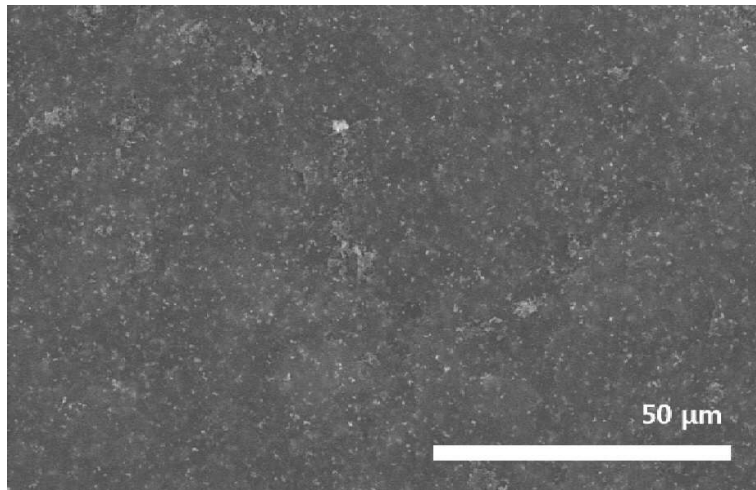
도면7



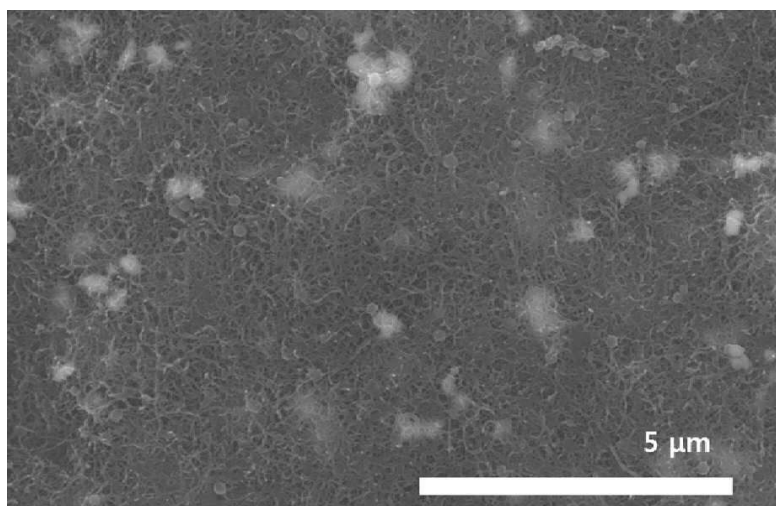
도면8



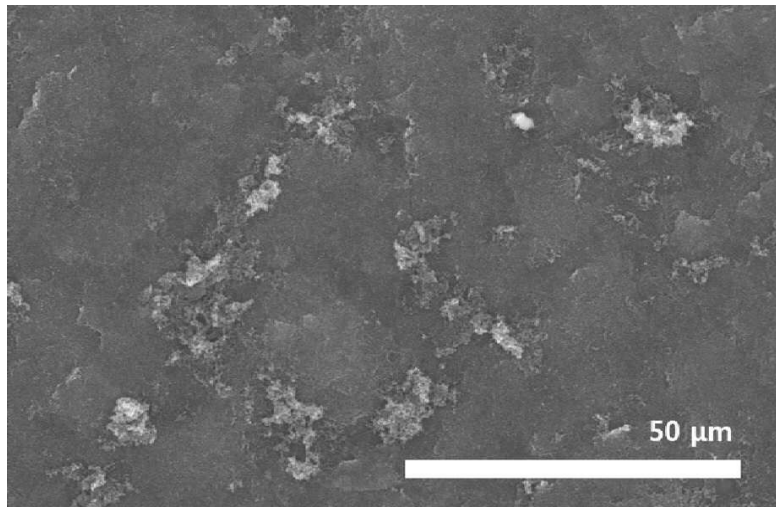
도면9a



도면9b



도면9c



도면9d

