



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월27일
(11) 등록번호 10-1745974
(24) 등록일자 2017년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0469 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0004425
(22) 출원일자 2016년01월13일
심사청구일자 2016년01월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150048069 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안주현
경상남도 진주시 충의로 67번길 502동 1401호 (충무공동 LH5단지아파트)
조권구
경상남도 진주시 평거로 39번길 17 들말한보아파트 105동 207호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정병홍

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김영재

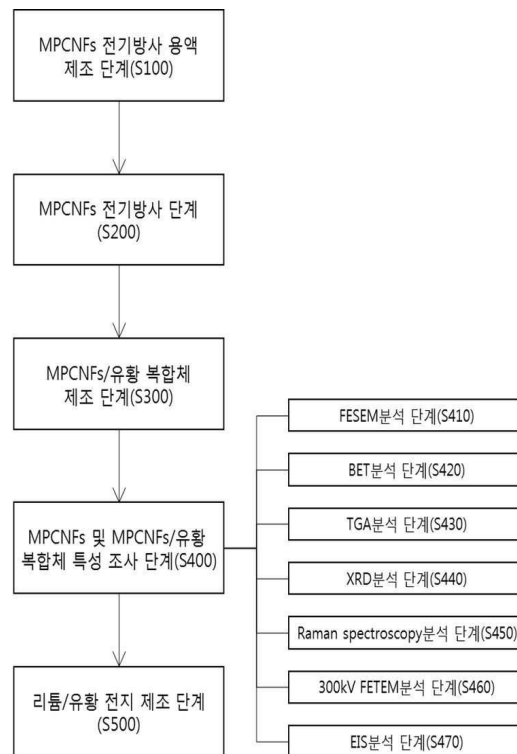
(54) 발명의 명칭 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노섬유를 탄소/유황 복합체용 다공성 탄소로 이용하여 서틀 현상을 개선하고 전극에 바인더, 도전제 및 집전체가 없어도 우수한 사이클 특성과 높은 용량 유지율을 나타내는 리튬/유황 전지용 바인더가 없는 유황전극의 구현 기술

(뒷면에 계속)

대표도 - 도10



에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법은 전기방사를 위한 용액을 제조하는 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계; 상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계에서 제조된 전기방사 용액을 전기방사시키는 MPCNFs 전기방사 단계; 리튬 유황 전지용 MPCNFs/유황 복합체 제조 단계; 리튬 유황 전지용 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계; 리튬전극, 유황전극 및 MPCNFs/유황 복합체를 이용한 리튬/유황 전지 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30번길 113동 304호 (평거동 엠코타운더프라하)

안효준

경상남도 진주시 진주대로 829번길 102동 1402호 (주약동 삼환나우빌)

남대현

경상남도 진주시 신안들말길 47번길 주공 2차 아파트 205-1107

조효휘

경상남도 진주시 내동로 348번길 111동 401호 (가좌동 그린빌주공아파트)

조규봉

경상남도 진주시 진주대로 805 주약동 현대아파트 105동 1702호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A2A04016075

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 고용량 Li/S 전지용 맞춤형 3차원 황복합 전극 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법에 있어서,

전기방사를 위한 용액을 제조하는 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100);

상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)에서 제조된 전기방사 용액을 전기방사 시키는 MPCNFs 전기방사 단계(S200);

리튬 유황 전지용 MPCNFs/유황 복합체 제조 단계(S300);

리튬 유황 전지용 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계(S400);

리튬전극, 유황전극 및 MPCNFs/유황 복합체를 이용한 리튬/유황 전지 제조 단계(S500);를 포함하고,

상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)는 Pluronic P123($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$), 3.0g을 에틸 알코올 35.0 g에 녹인 후, 교반 상태에서 0.3 g의 2M의 염산 수용액과 5.66 g의 Polyvinylpyrrolidone를 첨가하고, 30분 후 11.5 g의 Tetraethyl orthosilicate를 교반하면서 첨가하고, 3시간 더 교반하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 MPCNFs 전기방사 단계(S200)는 상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)에서 제조가 완료된 MPCNFs 전기방사 용액을 분사노즐이 20G인 60ml 실린지에 주입하고; 고전압 전원장치를 이용하여 18 kV의 전압을 인가하며; 이 때 상기 분사노즐과 회전식 집진장치와의 거리는 15cm로 설정하고; 실린지 펌프를 이용하여 0.1 ml/min의 속도로 상기 MPCNFs 전기방사 용액을 상기 회전식 집진장치에 주사하며; 전기 방사된 섬유를 대기 중에서 최소 6시간 이상 건조 한 후, 100 °C에서 12시간 건조하고; 튜브형 전기로를 이용하여 질소분위기 하에서 350 °C에서 3시간, 800 °C에서 4시간 탄화시키며; 탄화 된 탄소섬유 내의 실리카를 제거하기 위해 10 wt%의 불산 수용액에 넣어 최소 1시간 이상 초음파 분산을 시키고; pH가 7이 될 때까지 세척하여 건조하고; 상기 탄소 섬유는 10 mm 직경으로 편칭하여 전극으로 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계(S400)에 포함되는 세부 분석 내용은 FESEM분석 단계(S410); BET분석 단계(S420); TGA분석 단계(S430); XRD분석 단계(S440); Raman spectroscopy분석 단계(S450); 300kV FETEM분석 단계(S460); EIS분석 단계(S470);가 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리튬/유황 전지 제조 단계(S500)는 300 μm 두께와 10mm 직경을 갖는 원형 리튬금속을 음극으로 사용하고, 양극은 MPCNFs/유황 복합체를 추가적인 도전제와 바인더 없이 10mm 직경의 원형으로 편칭하여 전극을 제조하는 과정이 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬/유황 전지 제조 단계(S500)는 유황 60 wt%, PVdF 10 wt%, Super-P 30 wt%를 NMP 용매 하에 1시간가량 볼 밀링하여 알루미늄 포일 위에 박막 도포한 후 60 ℃ 오븐에서 12시간 건조하여 10 mm 직경의 원형으로 펀칭하여 유황전극을 제조하는 과정이 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 리튬/유황 전지 제조 단계(S500)는 Polypropylene 소재를 사용하고, 전해질은 Dimethyl ether와 1,3-Dioxolane을 2:8의 부피비의 용액에 1M의 Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(LiTFSI) salt와 0.1M의 Lithium nitrate(LiNO₃)를 첨가하여 분리막을 제조하는 과정이 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 리튬/유황 전지 제조 단계(S500)는 전체 제조 공정이 아르곤가스로 채워진 글러브박스 내에서 수행되고 전지는 음극/전해질/분리막/전해질/양극 순으로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노섬유를 탄소/유황 복합체용 다공성 탄소로 이용하여 셔틀 현상을 개선하고 전극에 바인더, 도전제 및 집전체가 없어도 우수한 사이클 특성과 높은 용량 유지율을 나타내는 리튬/유황 전지용 바인더가 없는 유황전극의 구현 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

한 번의 방전만이 가능한 일차전지와는 달리 이차전지는 전기화학적 산화·환원반응을 통해 반복적으로 충·방전이 가능하다. 이차전지는 음극(Anode)과 양극(Cathode)으로 구성되어 있으며, 음극과 양극사이에 전기적 단락을 방지하기 위한 분리막(Separator)이 존재한다. 이들 구성성분들 사이에는 이온전달을 위한 전해질(Electrolyte)이 존재하며 도 1에 이차전지의 개략도를 나타내었다. 이차전지에는 소듐이온전지, 소듐/유황전지, 리튬이온전지, 리튬/유황전지 등이 있다. 소듐은 자원이 풍부하고 값이 저렴하며 리튬에 비해 경제성이 높기 때문에, 소듐이온전지는 리튬이온전지를 대체할 전지로 각광받고 있다. 그러나 소듐은 리튬에 비해 원자반지름이 약 1.14배 크기 때문에 음극인 탄소의 층상 구조 내에 잘 삽입되지 않아, 이를 대체할 다양한 음극물질이 연구 중에 있다. 소듐/유황전지는 음극인 소듐과 양극인 유황 모두 값이 저렴하며 비교적 높은 에너지밀도를 가진다. 그러나 상온에서 소듐과 유황은 고체 상태이고, 유황은 상온에서 전기전도성이 5^{-30} S/cm수준으로 매우 낮기 때문에 전기화학적 특성이 좋지 않아, 주로 300 ℃ 이상의 고온에서 사용되며 이때 유황과 소듐은 액상이다. 또 300 ℃ 이상의 고온에서 액체 전해질은 사용하기 어려우므로 세라믹 소재의 고체전해질을 사용하는 것이 일반적이다. 리튬은 3,860 mAh/g의 높은 이론용량을 가지며, 무게가 가벼워 중량 당 에너지밀도가 높고, 표준환원전위가 낮아 높은 기전력을 얻을 수 있다. 이러한 장점 때문에 휴대용 전자기기용 이차전지뿐만 아니라 에너지저장장치, 전기자동차 등과 같은 대용량 에너지 저장장치에 대한 유력한 후보로 주목받고 있다.

[0003]

리튬이온전지는 양극으로 전이금속산화물(Transition metal oxide)을 사용하고 LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiFePO₄, NCM(Li[Ni_xCo_yMn_z]O₂) 등이 있다. 이들 양극 활물질은 충·방전 시 리튬이온이 음극인 탄소로 탈리·삽입되면서 화학에너지와 전기에너지를 발생시키며 이 반응은 가역적으로 일어난다. 그러나 여러 가지 문제점들로 인해 LiNiO₂와 LiMn₂O₄보다는 LiCoO₂와 LiFePO₄가 먼저 상용화되었고 LiNiO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄

의 장점을 모두 가진 NCM이 개발되면서 리튬이차전지용 양극 활물질로 많이 사용되었다. 그러나 LiFePO_4 는 전기 전도성이 낮아 제조 공정에 탄소물질을 첨가하거나, 전극 제조 시 탄소함량을 늘려야 하므로 전극 내 활물질의 함량이 낮다는 단점이 있고, LiCoO_2 는 전기전도성은 우수하지만, 코발트의 가격인상으로 인해 점차 지양하고 있으며 Co를 회수하여 재사용하고자 하고 있다. NCM은 기존의 Co함량을 낮추고 Ni과 Mn을 첨가하여 비교적 경제적이면서 높은 가역성과 우수한 사이클 특성을 가지기 때문에 현재 다양한 전자기기용 이차전지에 사용되고 있다. 그러나 차세대에 요구되는 대용량에너지저장장치나 전기자동차용에 쓰이기에는 이론용량($\sim 170 \text{ mAh/g}$)과 에너지 밀도(150 Wh/kg)가 턱없이 모자란 수준이기 때문에 차세대 높은 에너지밀도의 양극활물질에 대한 기술 개발이 필요하다.

[0004] 리튬/유황전지는 음극으로 리튬금속을, 양극으로 유황을 사용한다. 도 2에 리튬/유황전지의 개략도를 나타내었다. 유황은 S원소 8개로 이루어진 팔각형 고리구조로 이루어져있고, 전기전도성(5^{-30} S/cm)이 매우 낮기 때문에 단독으로 전극에 적용하기엔 어려움이 많아 도전체인 탄소와 유황, 탄소 간의 접촉을 위한 바인더를 혼합하여 전극으로 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 기존의 리튬이온전지에서 사용하던 Carbonate계 전해질은 친핵성의 sulfide 음이온과 반응하여 전해질로써의 기능이 상실되어 매우 좋지 않은 특성을 나타낸다. 따라서 리튬/유황전지에서는 Ether계 전해질이 주로 사용되며 도 2에서와 같이 8개의 원소로 이루어진 유황은 방전 시 리튬과 반응하여 리튬폴리설파이드(Li_2S_x , $8 \leq x \leq 8$)라고 하는 중간생성물들을 거쳐 황화리튬(Li_2S)를 생성하고 그 관계는 화학식 1과 같다.

[0005] $8\text{S} + 16\text{Li} \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ 화학식(1)

[0006] 이들 물질은 도 3의 충/방전 곡선에서와 같이 두 개의 평탄전압을 나타내게 된다. 이때 Li_2S_8 부터 Li_2S_3 까지는 전해액에 용해성을 가지고, Li_2S_2 와 Li_2S 는 전해액에 불용성을 가지게 되는데, Li_2S_8 부터 Li_2S_3 까지의 조성들은 방전이 진행되는 동안 전해액에 녹아나와 분리막 사이를 넘나드는 셔틀현상(Shuttle phenomenon)을 유발한다. 그 결과 양극에서만 머물러야 할 물질들이 음극으로 넘어가 Li_2S_2 와 Li_2S 를 생성하여 양극 활물질의 손실을 일으키며, 또 이들 물질은 전기전도성이 매우 낮기 때문에 전기화학적 반응이 일어나는 리튬 표면을 막아 결과적으로 전지의 성능을 악화시키게 된다. 그러던 중 2009년도에 Nazar교수 연구실에서 메조크기의 기공을 가진 CMK-3 탄소 속에 황을 함침시켜 만든 탄소/유황 복합체를 이용하여 리튬폴리설파이드 셔틀현상을 개선하였으며 이후 다양한 형태의 탄소/유황 복합체가 개발되었다. 1차원부터 3차원까지 다양한 형태의 탄소/유황 복합체가 합성되면서 기존의 리튬/유황 전지의 문제점들이 많이 개선되긴 하였으나, 대부분의 경우 양극의 단위면적 당 질량이 2.0 mg/cm^2 이하이다. 그러나 바인더와 도전체의 첨가로 양극 내의 활물질의 함량은 평균 $55 \text{ wt\%}$ 정도이며, 유황의 단위면적 당 질량은 약 $1.1 \text{ mg}_\text{S}/\text{cm}^2$ 수준으로 매우 낮다. 대용량 에너지 저장장치용 리튬이차전지는 높은 에너지밀도를 요구하므로 최근에는 바인더를 사용하지 않고, 그대로 전극으로 사용하여 $5.0 \text{ mg}_\text{S}/\text{cm}^2$ 이상의 높은 활물질의 단위면적 당 질량을 가지는 양극에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

[0007] 리튬/황전지의 여러 문제점들을 해결하기 위해 여러 방안들이 모색되었는데, 그 중 하나가 도전성의 다공성 탄소 내에 부도체인 유황을 함침시켜 복합체를 만드는 것이다. 탄소 기공 크기(도 4)는 50 nm 이상인 매크로(Macro), 2~50 nm의 메조(Meso), 2 nm 이하의 마이크로(Micro)로 나뉜다. 다공성 탄소의 제조에는 다양한 방법이 있지만 그 중에서도 특정한 형태의 무기물질을 템플릿으로 하는 방법이 가장 많이 사용된다. 이는 무기물질과 탄소 전구체를 혼합한 다음 열처리를 통해 탄소화 한 후, 무기물질을 제거함으로써 기공을 만드는 방법이다. 이러한 물질에는 AAO(Anodic aluminum oxide), 실리카 나노입자 등이 사용되며, 이들 물질을 하드 템플릿(Hard template)이라 하고 이들의 형태는 그대로 탄소의 기공으로 나타난다. 이와는 달리 실리카 전구체를 이용하는 경우도 있는데, 이는 탄소 전구체와의 혼합과정에서 실리카 나노입자와 같은 템플릿을 생성시키는 방식으로 이들 물질을 소프트 템플릿(Soft template)이라 한다. 매크로크기의 탄소는 유황을 가두어두기엔 비교적 기공크기가 크기 때문에 주로 메조크기와 마이크로크기의 기공을 지니는 구형부터 섬유형까지 다양한 형태의 탄소가 제조되어 리튬/유황 전지용 양극에 적용되었다. 그러나 탄소/유황 복합체를 제조하였음에도 불구하고 많은 연구진들은 양극 내에 도전체를 추가적으로 첨가하고, 또 이들 물질을 혼합하기 위해 바인더를 첨가한다. 그 결과 양극 내의 활물질 함량은 탄소/유황 복합체 내의 유황 함량보다 낮아지게 되고, 이는 에너지밀도의 감소를 유발한다. 따라서 최근에는 양극 내의 활물질 함량을 높이기 위해 다양한 연구들이 진행 중에 있으며, 그 중 하나가 추가적인 도전체와 바인더를 전극에 사용하지 않고 탄소/유황 복합체를 바로 양극으로 사용하는 것이다. 이때 탄소지지체는 그 스스로가 형태를 유지하여야 하기 때문에 파우더형이 아닌 섬유나 시트형이 많이 사용된

다. Fengyu Qu 연구진이 개발한 메조기공의 탄소섬유는 소프트 템플릿으로 Tricopolymer Pluronic P-123과 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를, 탄소 전구체로 Phenolic resins과 Polyvinylpyrrolidone(PVP)를 이용하여 제조되었고 매우 우수한 흡착능을 보인다. 본 발명에서는 Fengyu Qu연구진이 개발한 메조기공의 탄소섬유를 개선하여 메조 기공뿐만 아니라 매크로 기공과 마이크로 기공을 모두 가지는 탄소섬유(Multi-porous carbon nanofibers)를 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 탄소섬유 내부의 매크로기공은 많은 양의 유황을 함침시킬 수 있고, 탄소섬유 외부의 마이크로기공은 탄소섬유 내의 유황의 유실을 방지함으로써 리튬/유황 전지의 문제점을 극복하고자 하였다. CS₂용매에 유황을 용해시킨 용액에 탄소섬유를 담근 후 대기 중에서 CS₂용매를 날려 보냄으로써 탄소섬유에 유황이 골고루 분포할 수 있게 하였다. 그런 다음 155 °C에서 가열하여 탄소 기공 내에 유황을 함침시켜 탄소/유황 복합체를 제조하여 물리화학적 특성을 분석하였으며, 단위면적당 질량에 따른 전기화학적 특성을 분석하였다. 또한, 본 발명에서는 전술한 종래 기술의 문제를 해결하고자 탄소섬유 내부에는 매크로크기(>50 nm)의 큰 기공을 가짐으로써 많은 양의 유황을 함침시킬 수 있고, 탄소섬유 외부에는 마이크로크기(<2 nm)의 작은 기공을 가짐으로써 전해액 내로 리튬폴리설파이드가 유출되는 것을 방지하여 셔틀현상을 개선하고자 하였다. 또 전극 내에 바인더를 사용하지 않아 전극 내의 활물질의 함량을 더욱 높였으며, 탄소/유황 복합체 자체가 바로 전극으로 사용되기 때문에 추가적인 도전재와 바인더 없이도 좋은 특성이 나타나는 제조방법을 제안하였다. 뿐만 아니라 높은 전극의 단위면적 당 질량에도 불구하고 우수한 사이클 특성과 높은 용량을 나타내는 제조방법을 제안하였다.

[0008] 본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법을 개시하려는 유사 선행기술에는 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0062083호 ‘리튬 설퍼 전지용 전극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 설퍼 전지’가 있다. 상기 유사 선행기술은 양극활물질 표면에 S-S 결합을 포함하는 올리고머 또는 폴리머 화합물에 의한 표면 코팅층이 형성되어, 이를 포함하는 리튬 설퍼 전지에서 리튬폴리설파이드의 전해액으로의 용출을 방지하여 초기 충방전 효율 및 수명 특성을 향상시키기 위한 기술로, 양극활물질 조성물을 형성하는 제1단계; 상기 양극활물질 조성물을 집전체에 도포하는 제2단계; 열처리에 의하여 화합물을 활성화시키는 제3단계;를 포함하는 기술을 개시하는 특징이 있다.

[0009] 다른 유사 선행기술에는 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0046861호 ‘리튬-황 전지용 양극 및 이를 제조하는 방법’이 있다. 상기 유사 선행기술은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 평균 입경이 1~20 μ m인 비다공성 첨가제를 혼합하고 건조시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 슬러리를 집전체에 도포하고 압연하는 단계;를 포함하는 기술을 개시하는 특징이 있다.

[0010] 또 다른 유사 선행기술에는 대한민국 등록특허공보 제10-1365679호 ‘리튬-설퍼 전지용 양극의 제조 방법 및 리튬 설퍼 전지’가 있다. 상기 유사 선행기술은 탄소 원료 물질 및 바인더를 혼합하는 단계; 상기 바인더와 혼합된 탄소 원료 물질을 막(layer) 형태로 제조하여 탄소 막을 수득하는 단계; 상기 탄소 막을 건조시키는 단계; 상기 건조된 탄소 막을 압착하여 탄소 박막을 제조하는 단계; 및 리튬-설퍼 전지용 양극 상에 상기 탄소 박막을 적층하는 단계;를 포함하는 기술을 개시하는 특징이 있다.

[0011] 그러나 전술한 종래의 유사 선행 기술은 탄소나노섬유를 탄소/유황 복합체용 다공성 탄소에 이용하여 셔틀 현상을 개선하고 전극에 바인더, 도전재 및 집전체가 없어도 우수한 사이클 특성과 높은 용량 유지율을 나타내는 리튬/유황 전지용 바인더가 없는 유황전극의 구현 기술을 제공하지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) KR10-2015-0062083(A)
(특허문헌 0002) KR10-2015-0046861(A)
(특허문헌 0003) KR10-1365679(B1)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기한 발명의 배경으로부터 요구되는 기술적 필요성을 충족하는 것을 목적으로 한다. 구체

적으로, 본 발명의 목적은 메조기공의 탄소섬유를 개선하여 메조 기공뿐만 아니라 매크로 기공과 마이크로 기공을 모두 갖는 탄소섬유를 전기방사법 기반으로 제조하는 기술을 구현하는 것에 그 목적이 있다. 또한 이 제조방법을 이용하여 탄소섬유 내부의 매크로기공은 많은 양의 유황을 함침시킬 수 있고, 탄소섬유 외부의 마이크로기공은 탄소섬유 내의 유황의 유실을 방지함으로써 종래 리튬/유황 전지의 문제점을 극복하는 것에 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법은 전기방사를 위한 용액을 제조하는 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계; 상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계에서 제조된 전기방사 용액을 전기방사 시키는 MPCNFs 전기방사 단계; 리튬 유황 전지용 MPCNFs/유황 복합체 제조 단계; 리튬 유황 전지용 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계; 리튬전극, 유황전극 및 MPCNFs/유황 복합체를 이용한 리튬/유황 전지 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 이상과 같이 본 발명은 종래의 유황전극에 바인더가 구비된 리튬/유황 배터리보다 전극 내 활물질의 함량을 증가시킬 수 있고 탄소/유황 복합체 자체가 전극으로 사용되어 도전재와 바인더 없이도 전기화학적 효율이 증대되는 효과가 있다. 또한, 활물질의 단위면적 당 질량이 증가하여도 우수한 사이클 특성과 높은 용량유지율을 구현할 수 있는 효과가 있어서 휴대용 전자기기 및 대용량 에너지저장장치 분야 등 광범위한 분야에 적용 및 응용이 가능한 특징이 있다.

[0017] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 기술적 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 청구범위의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 이차전지 구성에 대한 개략도;
 도 2는 리튬/유황전지 구성에 대한 개략도;
 도 3은 리튬/유황전지의 충/방전 경향의 예시도;
 도 4는 탄소 기공 크기 분류의 예시도;
 도 5는 MPCNFs 전기방사 단계에서 활용되는 제조장치의 구성도;
 도 6은 MPCNFs 전기방사 단계의 실시 흐름에 대한 순서도;
 도 7은 탄소섬유는 전극으로 사용하기 위해 10 mm 직경으로 펀칭된 상태의 예시도;
 도 8은 MPCNFs/유황 복합체의 예시도;
 도 9는 음극/전해질/분리막/전해질/양극 순으로 배치된 전지의 개략적인 구성도;
 도 10은 본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법의 전체 실시 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서는, 본 발명의 목적이 구체적으로 실현될 수 있는 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한 본 실시예를 설명함에 있어서, 동일 구성에 대해서는 동일 명칭 및 동일 부호가 사용되며 이에 따른 부가적인 설명은 생략하기로 한다.

[0020] 본 발명의 각 구성 단계에 대한 상세한 설명에 앞서, 본 명세서 및 청구 범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으

로 설명하기 위하여 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0021] 본 발명에서는 Fengyu Ou연구진이 개발한 메조기공의 탄소섬유를 개선하여 메조 기공뿐만 아니라 매크로 기공과 마이크로 기공을 모두 갖는 탄소섬유(Multi-porous carbon nanofibers)를 전기방사법을 이용하여 제조하는 방법을 제안하였다. 이를 통해서 탄소섬유 내부의 매크로기공은 많은 양의 유황을 함침시킬 수 있고, 탄소섬유 외부의 마이크로기공은 탄소섬유 내의 유황의 유실을 방지하고자 하였다. 또한, CS₂용매에 유황을 용해시킨 용액에 탄소섬유를 담근 후 대기 중에서 CS₂용매를 날려 보냄으로써 탄소섬유에 유황이 골고루 분포할 수 있게 하였다. 그런 다음 155 ℃에서 가열하여 탄소 기공 내에 유황을 함침시켜 탄소/유황 복합체를 제조하여 물리화학적 특성을 분석하였으며, 단위면적당 질량에 따른 전기화학적 특성을 분석하여 본 발명에서 제시한 제조 방법의 유효성을 검증하였다.

[0022] 본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법에 사용되는 재료는 다음과 같다.

[0023] -Pluronic P123($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$, Mw=5,800)

[0024] -Polyvinylpyrrolidone($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, Mw=1,300,000),

[0025] -Tetraethyl orthosilicate($\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})_4$, reagent grade, 98%),

[0026] -유황(Sulfur)

[0027] -에틸 알코올(Ethyl alcohol, 99.9%),

[0028] -Carbon disulfide(CS_2 , extrapure grade),

[0029] -염산(HCl, 35~37%)용액

[0030] 상기 Pluronic P123($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$,) 3.0g을 에틸 알코올 35.0 g에 녹인 후, 교반하면서 0.3 g의 2M의 염산 수용액과 5.66 g의 상기 Polyvinylpyrrolidone(PVP)를 첨가한다. 30분 후 11.5 g의 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 빠르게 교반하면서 첨가하고, 3시간 더 교반하여 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)를 수행한다.

[0031] 상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)가 완료되면 MPCNFs 전기방사 단계(S200)를 수행하게 되는 데 이에 대한 세부 수행 과정은 다음과 같다. 상기 MPCNFs 전기방사 용액 제조 단계(S100)에서 제조가 완료된 MPCNFs 전기방사 용액을 60ml 실린지에 주입하고 분사노즐은 20G를 사용하여 고전압 전원장치 (High voltage power supply)를 이용하여 18 kV의 전압을 인가한다. 이 때 상기 분사노즐과 회전식 집진장치(collector)와의 거리는 15cm로 하는 것이 바람직하며 0.1 ml/min의 속도로 실린지 펌프를 이용하여 상기 MPCNFs 전기방사 용액을 상기 회전식 집진장치에 주사하는 것을 특징으로 한다. 상기 MPCNFs 전기방사 단계(S200)에 활용되는 장치의 구성은 도 5와 같다. 이렇게 전기 방사된 섬유는 대기 중에서 약 6시간 이상 건조 한 후, 100 ℃에서 12시간 건조한다. 그런 다음 튜브형 전기로를 이용하여 질소분위기 하에서 350 ℃에서 3시간, 800 ℃에서 4시간 탄화(Carbonization)한다. 탄화 된 탄소섬유 내의 실리카를 제거하기 위해 10 wt%의 불산(HF) 수용액에 넣어 1시간 가랑 초음파 분산(Sonication)을 한 후 pH가 7이 될 때까지 세척하여 건조한다. 전술한 제조과정에 대한 순서도는 도 6과 같으며 제조된 탄소섬유는 전극으로 사용하기 위해 10 mm 직경으로 편칭하는 것이 바람직하다(도 7).

[0032] 상기 MPCNFs 전기방사 단계(S200)가 완료되면 MPCNFs/유황 복합체 제조 단계(S300)을 수행하게 되는 데 이에 대한 세부 수행 과정은 다음과 같다. 상기 CS₂용매에 7 wt%, 15 wt%의 유황을 용해시킨 용액에 MPCNFs를 담근 후 대기 중에서 상기 CS₂용매를 날려 보냄으로써 상기 MPCNFs에 유황이 골고루 분포할 수 있게 한다. 그런 다음 유황의 점도가 가장 낮을 때의 온도인 155 ℃에서 12시간 가열하여 탄소 기공 내에 유황을 함침시켜 MPCNFs/유황 복합체를 제조하는 것을 특징으로 하며 전술한 과정에 대한 모식도는 도 8과 같다.

[0033] 상기 MPCNFs/유황 복합체 제조 단계(S300)까지 수행이 완료되면 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계(S400)를 수행한다. 상기 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계(S400)에 포함되는 세부 분석 내용은 FESEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)분석 단계(S410); BET(Brunauer-Emmett-Teller)분

석 단계(S420); TGA(Thermogravimetric analysis)분석 단계(S430); XRD(X-ray diffraction)분석 단계(S440); Raman spectroscopy분석 단계(S450); 300kV FETEM(Field Emission Transmission Electron Microscope)분석 단계(S460); EIS(Electrochemical impedance spectra)분석 단계(S470)가 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 FESEM분석 단계(S410)에서는 MPCNFs와 MPCNFs/유황 복합체의 형상 및 기공관찰을 수행하는 것을 특징으로 한다. 또한, 샘플의 단면을 관찰하기 위해 물, 액체질소에 차례로 담근 후 부러뜨리고, 건조 후 단면을 관찰하며 모든 시편은 관찰 전 2 nm두께로 백금(Pt)코팅 하여 15 kV에서 분석하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 BET분석 단계(S420)에서는 상기 MPCNFs와 MPCNFs/유황 복합체 표면에 온도 및 압력을 변화시켜 상기 표면에 물리적으로 흡착하는 기체(질소가스)의 분자 개수를 BET공식을 이용하여 계산함으로써 시료의 비표면적을 측정하고, BJH공식에 근거하여 액체질소의 온도에서 압력 변화에 따른 수십 개의 각각의 점에서 시료에 흡착된 흡착량으로부터 기공의 분포 등을 분석하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 비표면적 분석기로 전처리 과정을 거친 후 BET 분석을 실시하여 MPCNFs의 비표면적, 기공의 분포도, 기공의 부피를 산출하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 상기 TGA분석 단계(S430)에서는 MPCNFs 내에 함침된 유황의 함량을 산출하기 위하여 온도 및 시간에 따른 시료의 무게변화를 측정하게 되며 질소분위기 하에서 상온에서부터 700 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온하여 분석하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 상기 XRD분석 단계(S440)에서는 탄소섬유의 결정성을 알아보기 위해 Target은 Cu Ka 선을 이용하고 10 ° 부터 90 ° 까지의 2θ범위를 3° 의 주사속도로 분석하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 Raman spectroscopy분석 단계(S450)에서는 제조 된 MPCNFs내의 결정질 탄소와 비정질 탄소를 상대적으로 비교 분석하고, MPCNFs/유황 복합체의 기공 속이 아닌 표면에 존재하는 유황의 유무를 분석하기 위해 Raman spectroscopy분석을 수행하는 것을 특징으로 하며 이때 514.5 nm의 Ar ion 레이저를 이용하여 노출시간은 30초로 동일하게 하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 300kV FETEM분석 단계(S460)는 탄소섬유내부의 기공을 확인하기 위해 FETEM분석을 수행하는 것으로 EDS분석을 통해 MPCNFs/유황 복합체의 탄소와 유황원소를 분석하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 EIS분석 단계(S470)는 전지 내부 저항을 측정하기 위해, 100mHz부터 2MHz까지 OCV(Open circuit voltage)상태에서 진폭 10mV로 측정하는 것을 특징으로 한다.

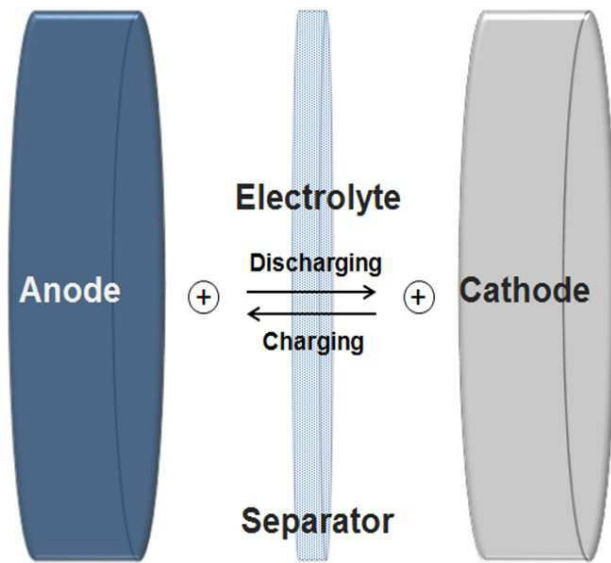
[0041] 상기 MPCNFs 및 MPCNFs/유황 복합체 특성 조사 단계(S400)가 완료되면 리튬/유황 전지 제조 단계(S500)을 수행하게 된다. 리튬/유황 전지를 제조하기 위하여 음극으로 300 μm 두께의 리튬금속을 사용하고, 10 mm 직경의 원형으로 편칭하며 양극은 MPCNFs/유황 복합체를 추가적인 도전제와 바인더 없이 10 mm 직경의 원형으로 편칭하여 바로 전극으로 사용하는 것을 특징으로 한다. 유황전극은 유황 60 wt%, PVdF 10 wt%, Super-P 30 wt%를 NMP 용매 하에 1시간가량 볼 밀링(Ball-milling)하여 알루미늄 포일위에 얇게 편 후 60 °C 오븐에서 약 12시간 건조하여 10 mm 직경의 원형으로 편칭하여 전극으로 사용하는 것을 특징으로 한다. 분리막은 Polypropylene(PP) 소재를 사용하고, 전해질은 Dimethyl ether(DME)와 1,3-Dioxolane(DIOX)을 2:8의 부피비의 용액에 1M의 Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(LiTFSI) salt와 0.1M의 Lithium nitrate(LiNO3)를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 한다. 전지 제조의 모든 과정은 아르곤가스로 채워진 글러브박스 내에서 수행되는 것을 특징으로 한다. 전지는 음극/전해질/분리막/전해질/양극 순으로 구성하는데, 이에 대한 개략적인 구성도를 도 9에 도시하였다. 충·방전 실험은 정전류(Constant current)방법으로 중지전압 (cut-off voltage) 1.2 ~ 2.8 V, 1.5 ~ 2.7 V, 1.8 ~ 2.7 V 구간에서 수행하는 것을 특징으로 하고 전기화학적 분석은 양극, 음극, 분리막이 충분히 전해질에 함침 될 수 있도록 전지 조립 후 5시간 후에 측정하는 것이 바람직하다.

[0042] 전술한 본 발명에 따른 리튬 유황 전지용 무바인더 유황전극 제조방법의 전체 실시 흐름도는 도 10과 같다.

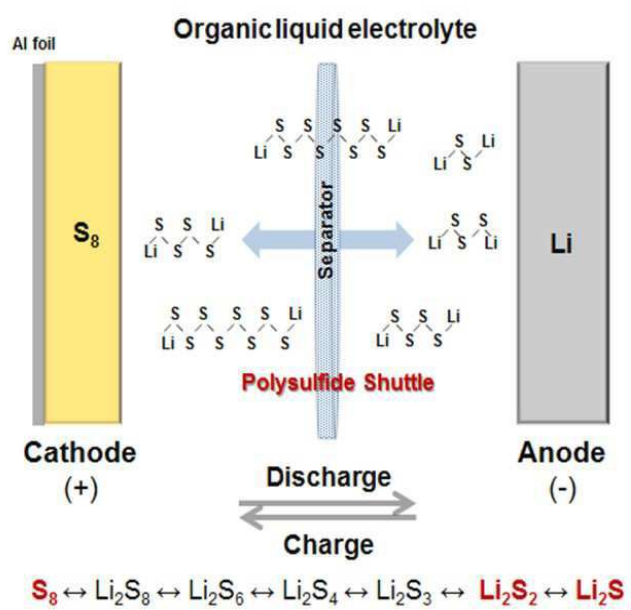
[0043] 이상 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용, 변형 및 개작을 행하는 것이 가능할 것이다. 이에, 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구 범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

도면

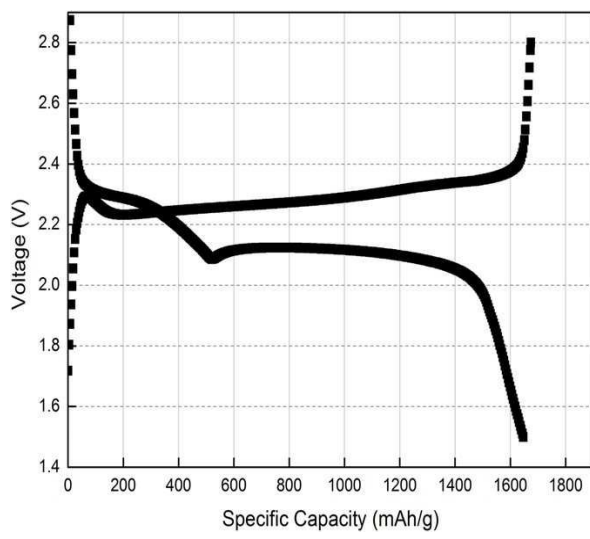
도면1



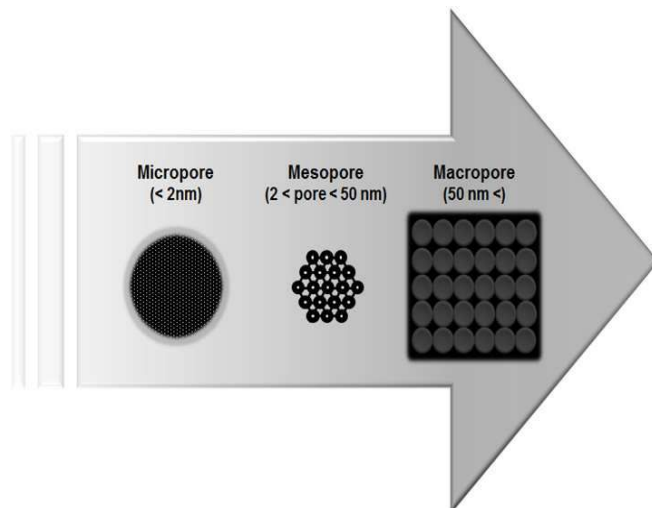
도면2



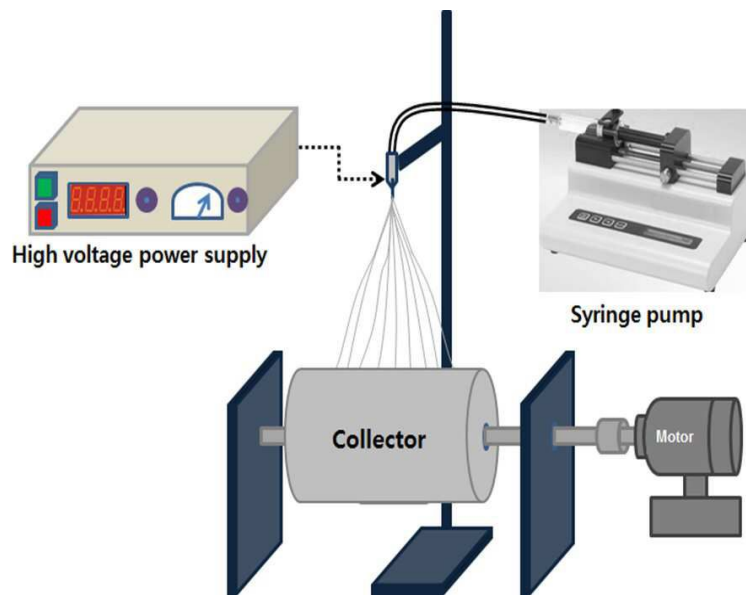
도면3



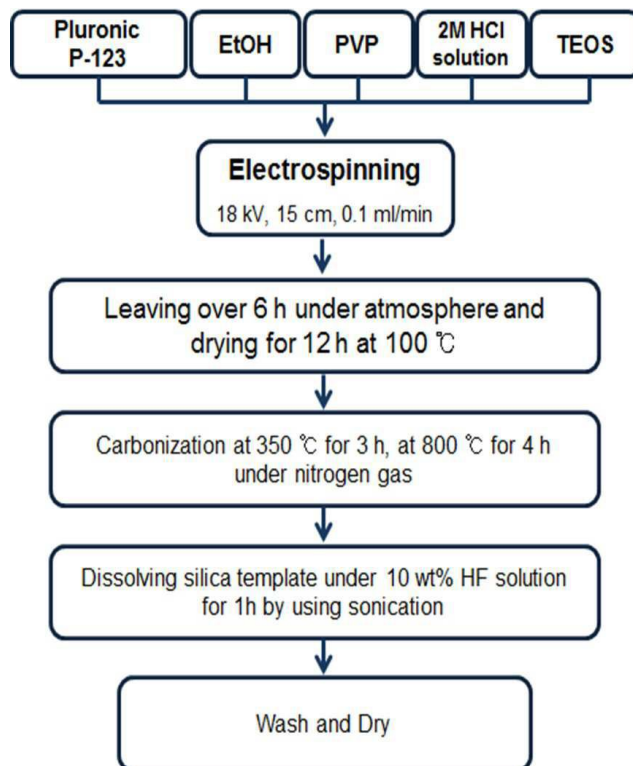
도면4



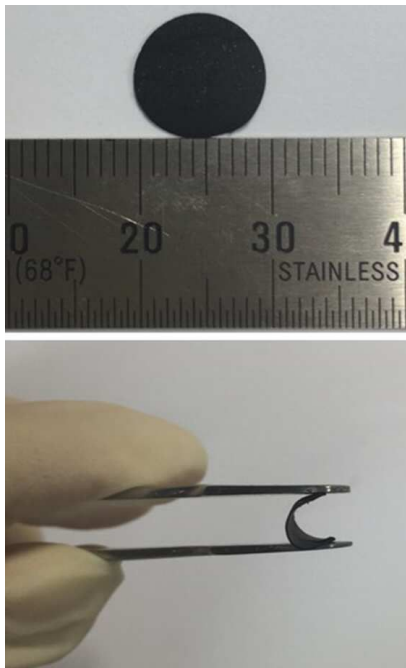
도면5



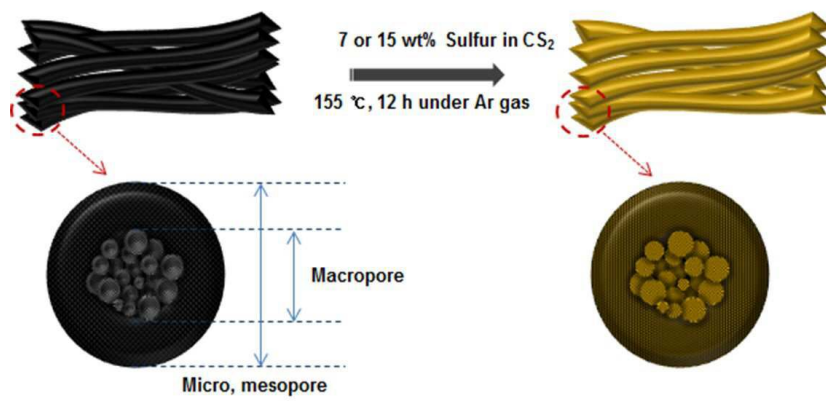
도면6



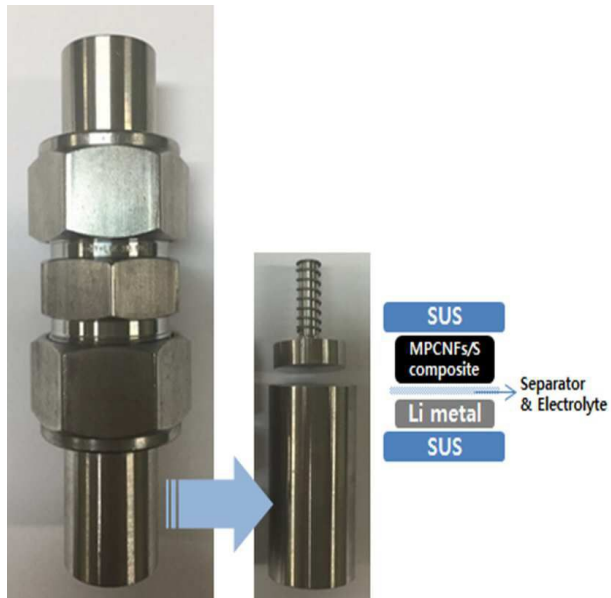
도면7



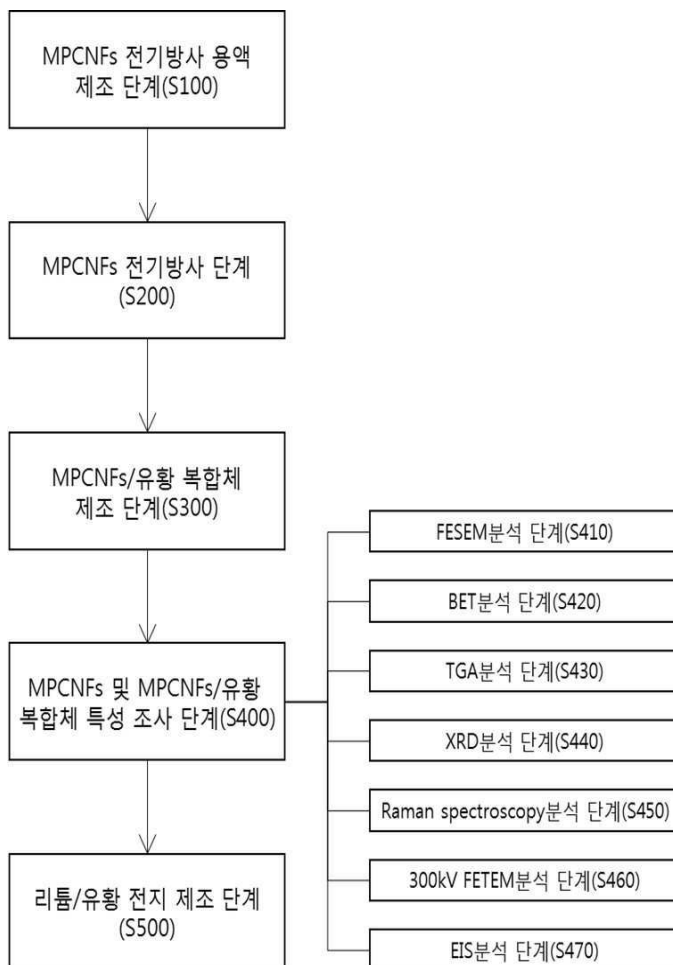
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

300 μ m 두께의 리튬금속을 사용하고, 10mm 직경의 원형으로 펀칭하며 양극은 MPCNFs/유탄 복합체를 추가적인 도전재와 바인더 없이 10mm 직경의 원형으로 펀칭하여 음극을

【변경후】

300 μ m 두께와 10mm 직경을 갖는 원형 리튬금속을 음극으로 사용하고, 양극은 MPCNFs/유탄 복합체를 추가적인 도전재와 바인더 없이 10mm 직경의 원형으로 펀칭하여 전극을