(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0118732
(43) 공개일자 2019년10월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/70 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0041954
(22) 출원일자 2018년04월11일
심사청구일자 2018년04월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
대한민국(산림청 국립산림과학원장)
서울특별시 동대문구 회기로 57 (청량리동)
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김정환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

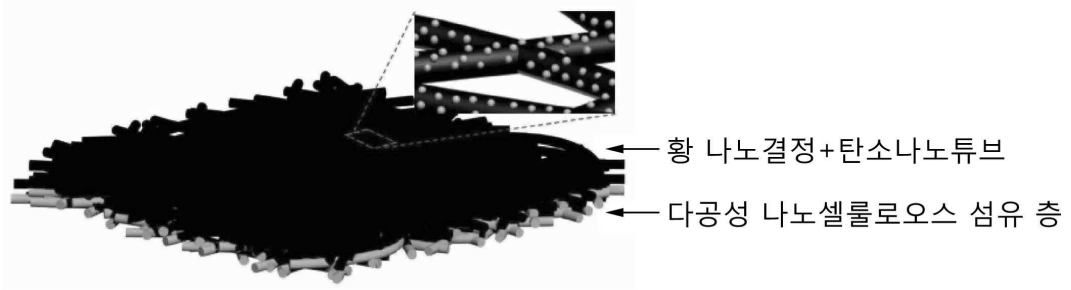
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-황 전지용 종이 전극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬-황 전지용 종이 전극 및 그 제조방법과 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극은, 고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 포함하고, 상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성되는 것을 포함하는 것이고, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법은, 고분자 섬유를 포함하는 고분자 섬유 분산 용액을 이용하여, 다공성 고분자 섬유층을 형성하는 단계, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 전극 분산 용액을 준비하는 단계 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에, 상기 전극 분산 용액을 감압 여과하여, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 형성하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0402 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/66 (2013.01)
H01M 4/70 (2013.01)
(72) 발명자
이선영
서울특별시 은평구 진관4로 47, 707동 305호 (진관동, 현대아이파크)

권재경
서울특별시 강남구 개포로 516, 608동 501호 (개포동, 주공아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1405003352
부처명 산림청
연구관리전문기관 국립산림과학원
연구사업명 산림과학연구
연구과제명 나노셀룰로오스 기반 차세대 종이 배터리 제조기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립산림과학원
연구기간 2017.03.22 ~ 2017.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층; 및

상기 다공성 고분자 섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층;

을 포함하고,

상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성된 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층의 섬유는, 직경이 10 nm 내지 100 nm 이고,

상기 다공성 고분자 섬유층의 기공률은, 40 % 내지 80 % 인 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층은,

폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스(cellulose), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 셀룰로오스 유도체, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol, PVA), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐풀루오라이드, 폴리비닐리덴풀루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층은,

상기 고분자 섬유가 무작위로 분포되어 그물망 구조의 형태를 가지는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 황 나노입자는,

10 ㎚ 내지 100 ㎚ 의 크기인 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 황 나노입자는,

상기 단일벽 탄소나노튜브의 외표면 및 내표면에 형성된 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층의 두께는 5 ㎛ 내지 20 ㎛ 이고,

상기 전극층의 두께는 10 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된, 음의 표면 전하를 가지는 작용기를 포함하는 기능성 고분자 섬유층;을 더 포함하는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기능성 고분자 섬유층의 두께는 1 ㎛ 내지 5 ㎛ 이고,

상기 기능성 고분자 섬유층은, 전해액에서의 다황화물(Polysulfides) 음이온의 용출을 억제하는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된 중간층;을 더 포함하고,

상기 중간층은, 고분자 섬유, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 모두 포함하는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전극층 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 중량비는, 70:30 내지 95:5 인 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극.

청구항 12

고분자 섬유를 포함하는 고분자 섬유 분산 용액을 이용하여, 다공성 고분자 섬유층을 형성하는 단계;

황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 전극 분산 용액을 준비하는 단계; 및

상기 다공성 고분자 섬유층 상에, 상기 전극 분산 용액을 감압 여과하여, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 형성하는 단계;

를 포함하는,

리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전극 분산 용액을 준비하는 단계는, 비용매를 적하하는 단계를 더 포함하는 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 전극 분산 용액 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 혼합 중량비는 70:30 내지 95:5 인 것인,

리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법.

청구항 15

제1항의 종이 전극;

전해액; 및

리튬 음극;

을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 종이 전극은, 제12항의 방법으로 제조된 것인,

리튬-황 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-황 전지용 종이 전극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 양극 및 음극의 전극과 전해질, 분리막으로 구성되며, 양극과 음극에서의 산화, 환원 반응으로 전지를 재충전할 수 있다. 이차전지는 이동통신 서비스의 발달 등과 함께 폭넓게 이용되고 있으며, 근래에는, 리튬-이온 이차전지 등이 에너지 우수한 에너지 효율성 등의 장점으로 인해 다방면으로 사용되고 있다.

[0003] 이차전지의 용량과 출력, 수명 등은 이차전지의 성능을 판단하는 중요한 요소가 되는데, 이는 양극과 음극의 소재 선택에서 영향을 받는다. 리튬-황 이차전지는 기존의 리튬-이온 이차전지의 경우와 마찬가지로 양극과 음극 사이에 개재된 전해질 내에서 이동하는 리튬 이온에 의하여 동작되지만, 기존의 리튬-이온 이차전지와 달리, 전극 구조에 대한 제약이 적어 이론적으로 같은 부피에서 더 큰 용량을 가질 수 있는 점에서 차세대 전지로 활발히 연구되고 있다.

[0004] 리튬-황 이차전지는 기존의 전지보다 더 높은 에너지 밀도를 보이는 등 여러 장점들을 갖고 있지만, 유황 자체의 특성상 이온 부도체, 전기적 부도체이기 때문에, 유황 전극 제작 시 리튬 이온을 유황까지 이동시켜 반응하게 하는 경로를 제공하여야 하고, 집전체와 유황 사이의 전자 이동 경로로도 사용될 수 있도록 전도체를 가지는 도전재를 필수적으로 첨가해야 한다.

[0005] 또한, 황은 자연계에 풍부하게 존재하고, 환경 친화적이며, 가격도 1톤에 150불 정도로 저렴하기 때문에, 대용량 에너지 저장장치로 그 활용 가치가 높은 반면, 전해질에 리튬-황의 중간 생성물인 폴리설파이드가 용출되어 녹아나는 문제로 인하여, 용량 감소가 빠르게 일어날 수 있다.

[0006] 종래의 경우, 리튬-황 이차전지의 이와 같은 용량 감소 문제를 해결하고, 용량을 높이기 위해서 알루미늄 집전체 위에 유황 활물질을 두껍게 제작하여 단위면적당 유황의 양을 최대한 많이 적층하는 방법을 사용하였는데, 이러한 방법은 충방전이 반복됨에 따라 집전체에서 멀리 떨어진 전극 표면에서 일부 활물질이 떨어져 나가 수명이 단축되거나, 전도성 경로가 줄어들어 도전성이 떨어지고 전지의 출력이 저하되는 문제를 야기할 수 있었다. 그 뿐만 아니라, 높은 단위면적당 로딩양을 확보하기 위하여 유황을 많이 적층함에 따라, 크기 및 두께가 증가하여 휴대성이 떨어지는 단점을 초래하였다.

[0007] 또한, 휴대성과 관련한 문제를 해결하기 위한 종래의 기술 가운데, 2007년 미국 렌셀러 폴리테크닉대학 연구진이 개발한 탄소나노튜브를 입힌 종이 배터리 등은 지나치게 얇기만 할 뿐 전기의 흐름이 원활하지 않아 활용이 어려운 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 포함하고, 상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성된 것인, 가볍고, 에너지 밀도가 높으며, 플렉서블하게 휘어지는 형태의 리튬-황 전지용 종이 전극 및 이를 포함하는 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 보다 구체적으로, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극은, 황 나노입자 및 탄소나노튜브의 복합화된 전극과 다공성 나노 셀룰로오스 섬유층이 일체화된 종이 전극의 제조를 통해 기존의 황 전극 대비 높은 전자 전도도를 갖는 종이 전극을 제공할 수 있다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극은, 고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 포함하고, 상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성되는 것을 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층의 섬유는, 직경이 10 nm 내지 100 nm 이고, 상기 다공성 고분자 섬유층의 기공률은 40 % 내지 80 % 인 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스(cellulose), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 셀룰로오스 유도체, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol, PVA), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐풀루오라이드, 폴리비닐리덴풀루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 상기 고분자 섬유가 무작위로 분포되어 그물망 구조의 형태를 가지는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 황 나노입자는, 10 nm 내지 100 nm 의 크기인 것 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 황 나노입자는, 상기 단일벽 탄소나노튜브의 외표면 및 내표면에 형성된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층의 두께는 5 ㎛ 내지 20 ㎛ 이고, 상기 전극층의 두께는 10 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된, 음의 표면 전하를 가지는 작용기를 포함하는 기능성 고분자 섬유층을 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기능성 고분자 섬유층의 두께는 1㎛ 내지 5 ㎛이고, 상기 기능성 고분자 섬유층은, 전해액에서의 다황화물(Polysulfides) 음이온의 용출을 억제하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된 중간층을 더 포함하고, 상기 중간층은, 고분자 섬유, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극층 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 중량비는, 70 : 30 내지 95 : 5인 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법은, 고분자 섬유를 포함하는 고분자 섬유 분산 용액을 이용하여, 다공성 고분자 섬유층을 형성하는 단계, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 전극 분산 용액을 준비하는 단계 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에, 상기 전극 분산 용액을 감압 여과하여, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 분산 용액을 준비하는 단계는, 비용매를 적하하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 분산 용액 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 혼합 중량비는 70 : 30 내지 95 :5 인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 리튬-황 전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 종이 전극, 전해액 및 리튬 음극을 포함한다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 종이 전극은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 리튬-황 전지용 종이 전극은, 고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층 및 상기 다공성 고분자

섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 포함하고, 상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성된 것으로, 황 나노입자와 탄소나노튜브의 복합화로 높은 전자전도도를 확보한 플렉서블하게 휘어질 수 있는 유연성 있는 종이 전극을 제공할 수 있다.

[0028] 보다 구체적으로는, 나노셀룰로오스 섬유와의 일체화를 통해 유연성을 확보하고, 황 나노입자와 탄소나노튜브의 복합화를 통해 전자전도도를 확보한 리튬-황 전지용 종이 전극에 관한 것으로서, 기존의 황 전극과 대비할 때, 다양한 분야에 활용할 수 있는 종이 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극의 구조를 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극으로서, 비용매 첨가를 더 포함하는 종이 전극의 황 나노입자 분산을 확인한 결과이다.

도 3은 본 발명의 초음파 처리를 하지 않은 상용 마이크미터 크기의 황 파우더를 통해 제조된 리튬-황 전지용 전극의 표면 이미지이다.이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극의 표면 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극 및 기존 리튬-황 전지용 전극의 전자 전도도를 비교한 결과이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극 및 기존 리튬-황 전지용 전극의 기계적 변형에 따른 저항 증가를 비교한 결과이다.

도 7는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬-황 전지용 종이 전극 및 기존 리튬-황 전지용 전극 전기화학 성능을 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0031] 이하에서 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 발명의 범위를 설명된 실시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 출원을 통해 권리로서 청구하고자 하는 범위는 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0034] 구성 요소(element) 또는 층이 다른 요소 또는 층 "상에(on)", "에 연결된(connected to)", 또는 "에 결합된(coupled to)" 것으로서 나타낼 때, 이것이 직접적으로 다른 구성 요소 또는 층에 있을 수 있거나, 연결될 수 있거나 결합될 수 있거나 또는 간섭 구성 요소 또는 층(intervening elements and layer)이 존재할 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 리튬-황 전지용 종이 전극에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극은, 고분자 섬유를 포함하는 다공성 고분자 섬유층 및 상

기 다공성 고분자 섬유층 상에 형성된, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 포함하고, 상기 황 나노입자는 상기 단일벽 탄소나노튜브 표면에 형성되는 것을 포함한다.

[0038] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지는 양극 소재로 황을 사용하고, 음극 소재로 리튬 금속을 사용한 것을 의미하고, 상기 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극에서는 리튬의 산화반응이 일어나고, 양극에서는 황의 환원 반응이 발생할 수 있다.

[0039] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지는 기존의 리튬-이온 전지에 비해 질량당 4배 정도 더 많은 에너지를 저장하는 것일 수 있다.

[0040] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지는, 상기 방전 반응 중, 각 리튬 폴리 설파이드로 환원되는 과정에 의해 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것일 수 있다.

[0041] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 바람직하게는 고분자 나노섬유 일 수 있으며, 상기 나노섬유는 직경이 나노미터의 단위로 표현되는 극세 섬유로서 통상 수 내지 수천 nm 정도의 직경을 갖는 것을 의미한다.

[0042] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 고분자 섬유층의 나노섬유는 3차원적으로 산포되고 하나의 군을 이루어 그 내부와 표면에 기공을 형성하는 다공성 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0043] 일 측에 따를 때, 상기 나노섬유는 균일한 두께를 갖는 것일 수 있으며, 유연성을 가지는 것일 수 있다.

[0044] 일 측에 따를 때, 상기 나노섬유는 다공성 고분자 섬유층을 구성하면서, 양극 활물질간 또는 양극 활물질과 집전체간 결착력 개선효과가 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0045] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극의 전극층은, 황 자체로 낮은 전기 전도도를 보완하기 위하여, 탄소, 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 전도성 소재와 복합체를 제조하여 전기화학적 성능 및 전도성을 향상시킨 것일 수 있으며, 바람직하게, 상기 전도성 소재는 탄소나노튜브일 수 있다.

[0046] 일 측에 따를 때, 상기 탄소나노튜브는 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 관 모양으로 연결된 원통 모양의 신소재를 의미하며, 상기 전극층에서 전도성 필터로서 가장 효율적인 것일 수 있으며, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 이중벽 나노튜브(DWCNT) 및 단일벽 탄소나노튜브(SACNT)를 포함할 수 있고, 바람직하게는 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다.

[0047] 일 측에 따를 때, 상기 탄소나노튜브는 분자 구조의 1% 내지 15%가 변형되어도 끊김 없이 견뎌내는 것일 수 있다.

[0048] 일 측에 따를 때, 상기 단일벽 탄소나노튜브는 탄소원자로 구성된 벽이 하나인 튜브 형태를 의미하며, 전기전도성, 열전도성이 다중벽 나노튜브 및 이중벽 나노튜브에 비해 뛰어날 수 있다.

[0049] 일 측에 따를 때, 상기 단일벽 탄소나노튜브는, 바람직하게는, 지름이 1.2 nm 내지 3 nm이고, 높은 전자이동도, 낮은 전기저항을 갖는 것일 수 있다.

[0050] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극의 전극층은, 황의 낮은 전기 전도도를 해결하기 위해서 상기 단일벽 탄소나노튜브 등의 전도성 소재를 코팅하거나, 혼합하여 복합체를 제조하는 것일 수 있다.

[0051] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지용 종이 전극의 전극층은, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자가 혼재된 복합체 형태일 수 있으며, 상기 복합체는, 양극 내 황 대신 다른 전도성 소재인 탄소나노튜브가 포함되기 때문에 양극 활물질의 반응성에 영향을 주고 전지의 에너지 밀도를 저하시킬 수 있으므로, 상기 다공성 고분자 섬유층과 결합시켜, 분포를 균일화 함으로써 보완할 수 있다.

[0052] 일 측에 따를 때, 상기 황 나노입자는, 기존의 리튬-황 전지에서 수 내지 수천 ㎛의 황 입자를 사용하는 것과 달리, 직경이 나노미터의 단위로 표현되는 극세 입자를 포함하여 높은 전자 전도도를 확보하고, 탄소나노튜브와의 복합화를 용이하게 하며, 다공성 고분자 섬유와 일체화가 용이한 것일 수 있다.

[0053] 일 측에 따를 때, 상기 황 나노입자는, 원소로서의 황뿐만 아니라 황 화합물도 포함할 수 있으며, 상기 황 화합물의 예로는, 디설파이드, 폴리(디설파이드), 폴리설파이드, 티올 및 이들의 변성물일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층의 섬유는, 직경이 10 nm 내지 100 nm이고, 상기 다공성 고분자 섬유층의 기공률은, 40 % 내지 80 % 인 것일 수 있다.

[0056] 일 측에 따를 때, 상기 섬유의 직경이 상기 수치 범위 내에 해당할 경우, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 전극층과의 일체화가 용이할 수 있으며, 유연성이 개선될 수 있다.

[0057] 일 측에 따를 때, 상기 수치범위 내의 직경을 갖는 고분자 섬유 사이에 형성되는 기공의 상당 부분을 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층이 채워줌으로써, 황과의 복합체를 구성할 때, 더욱 단단한 구조체를 제공할 수 있게 되며, 절연체인 황이 리튬과 전기화학 반응을 진행함에 있어서, 전하의 빠른 이동을 도와 고출력 특성을 가지는 역할을 할 수 있다. 즉, 상기 크기의 다공성 고분자 섬유층 구조로 인하여, 전자의 전달이 빠르게 일어날 수 있어서 전체 전지 셀 저항을 크게 낮출 수 있으며, 우수한 고출력 특성을 제공할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스(cellulose), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 셀룰로오스 유도체, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol, PVA), 폴리퍼퓨릴알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐풀루오라이드, 폴리비닐리덴풀루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0060] 일 측에 따를 때, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 바람직하게는 셀룰로오스를 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 나노 셀룰로오스일 수 있다.

[0061] 일 측에 따를 때, 상기 나노 셀룰로오스는, 상기 다공성 고분자 섬유층의 유연성을 개선시키면서, 상기 전극층과의 일체화가 더욱 용이할 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층은, 상기 고분자 섬유가 무작위로 분포되어 그물망 구조의 형태를 가지는 것일 수 있다.

[0064] 일 측에 따를 때, 상기 그물망 구조의 다공성 고분자 섬유층은, 전자의 전달이 빠르게 일어날 수 있어서, 고출력 특성이 개선될 수 있으며, 반복적인 충방전 사이클에서 황의 탈리(elimination)을 막아주는 역할을 수행하여 전지의 수명을 개선할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 황 나노입자는, 10 nm 내지 100 nm 의 크기인 것 것일 수 있다.

[0067] 일 측에 따를 때, 상기 황 나노입자의 크기가 10 nm 미만일 경우에는, 지나치게 작은 크기로 인하여 황 나노 분말이 물이나 알코올 등의 분산 용매에 쉽게 분산되지 않을 수 있으며, 100 nm를 초과할 경우에는, 전자전도도가 낮아져서, 성능 향상에 한계가 있을 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 황 나노입자는, 상기 단일벽 탄소나노튜브의 외표면 및 내표면에 형성된 것일 수 있다.

[0070] 일 측에 따를 때, 상기 황 나노입자는, 상기 단일벽 탄소나노튜브와 혼합되어, 상기 단일벽 탄소나노튜브의 외표면, 내표면 또는 이 둘 모두에 형성되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 외표면뿐만 아니라 내표면에도 형성되어 황 나노입자가 전해액에 쉽게 녹아 용량을 감소시키는 단점을 보완하는 것일 수 있다.

[0071] 일 측에 따를 때, 상기 황 나노입자가 단일벽 탄소나노튜브의 표면에 형성되거나, 연통하는 튜브 구조 내부에 위치하면, 전해질의 확산이나 마이그레이션이 향상될 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층의 두께는 5 ㎛ 내지 20 ㎛ 이고, 상기 전극층의 두께는 10 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것 일 수 있다.

[0074] 일 측에 따를 때, 상기 수치범위 두께의 다공성 고분자 섬유층 및 전극층은, 높은 전자전도도를 확보하면서도, 섬유층과의 일체화를 통해 유연한 종이 전극의 제조에 용이할 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된, 음의 표면 전하를 가지는 작용기를 포함하는 기능성 고분자 섬유층을 더 포함할 수 있다.

[0077] 일 측에 따를 때, 상기 기능성 고분자 섬유층은, 선택적인 리튬 이온 이동을 저하시키지 않는 범위 내에서 다황화물(Polysulfides) 용출을 효율적으로 막을 수 있는 범위 내의 작용기라면 특별히 제한되지 않는다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기능성 고분자 섬유층의 두께는 1㎛ 내지 5 ㎛이고, 상기 기능성 고분자 섬유층은, 전해액에서의 다황화물(Polysulfides) 음이온의 용출을 억제하는 것일 수 있다.

[0080] 일 측에 따를 때, 상기 두께 범위 내의 기능성 고분자 섬유층은, 상기 다공성 고분자 섬유층과 적절한 기공도 및 기공 크기 조절을 통해 효과적으로 다황화물의 용출을 막을 수 있으며, 상기 범위 내의, 여러 크기의 작은 나노섬유들로 인하여, 표면적이 더욱 넓어졌기 때문에 리튬 이온과 도 훨씬 활성화된 계면 반응을 가질 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층 사이에 형성된 중간층을 더 포함하고, 상기 중간층은, 고분자 섬유, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0083] 일 측에 따를 때, 상기 중간층은, 상기 다공성 고분자 섬유층과 상기 전극층이 일체화된 형태일 수 있으며, 보다 상세하게는, 그물망 구조의 다공성 고분자 섬유층의 기공 사이에 전극층을 구성하는 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브가 그물구조로 얽혀서 혼재된 형태일 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극층 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 중량비는, 70 : 30 내지 95 : 5인 것일 수 있다.

[0086] 일 측에 따를 때, 상기 중량비 범위 내의 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브는, 전자 전도도를 확보하면서도, 전해질로부터 황의 대부분의 격리가 가능하고, 리튬 이온의 이동도 용이할 수 있다.

[0088] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법은, 고분자 섬유를 포함하는 고분자 섬유 분산 용액을 이용하여, 다공성 고분자 섬유층을 형성하는 단계, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 전극 분산 용액을 준비하는 단계 및 상기 다공성 고분자 섬유층 상에, 상기 전극 분산 용액을 감압 여과하여, 단일벽 탄소나노튜브 및 황 나노입자를 포함하는 전극층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0089] 일 측에 따를 때, 상기 고분자 섬유 분산 용액은, 상기 고분자 섬유 및 분산 용매의 혼합 용액일 수 있으며, 바람직하게는 상기 고분자 섬유는 나노 셀룰로오스일 수 있으며 분산 용매는 이소프로필 알코올, 에탄올 또는 물일 수 있다.

[0090] 일 측에 따를 때, 상기 전극 분산 용액의 분산 용매는, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브를 균일하게 혼합하고 분산할 수 있는 분산 용매라면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 알코올류, 물 또는 DMF 일 수 있으며 가장 바람직하게는 에탄올 일 수 있다.

[0091] 일 측에 따를 때, 상기 전극 분산 용액은, 황 나노입자 및 단일벽 탄소나노튜브의 균일한 분산을 위하여 고에너지 초음파 처리한 것일 수 있다.

[0092] 일 측에 따를 때, 상기 초음파 처리는, 상기 전극 분산 용액을 균일하게 분산하게 할 뿐만 아니라, 단일벽 탄소나노튜브 표면에 부착된 상기 황 나노입자를 단일벽 탄소나노튜브에 기능화하여, 가용성을 구현하는 동시에 단일벽 탄소나노튜브의 전기적 특성을 유지시키게 할 수 있다.

[0093] 일 측에 따를 때, 상기 감압 여과는, 상기 다공성 고분자 섬유 분산 용액 및 상기 전극 분산 용액의 연속적 감

압 여과를 통해, 분리막과 전극이 일체화된 종이 전극을 가능하게 할 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 분산 용액을 준비하는 단계는, 비용매를 적하하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0096] 일 측에 따를 때, 상기 비용매는 바람직하게는 물일 수 있으며, 상기 적하는 바람직하게는 드롭핑 방식으로 첨가되는 것일 수 있다.

[0097] 일 측에 따를 때, 상기 비용매는 2 질량% 내지 7질량%의 농도로 첨가될 수 있다.

[0098] 일 측에 따를 때, 상기 비용매의 첨가를 통해, 상기 전극 분산 용액의 분산 용매에 분산되어 있는 황 나노입자를 침전(precipitation)시켜서 단일벽 탄소나노튜브 위에 균일하게 코팅할 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전극 분산 용액 중, 상기 황 나노입자 : 상기 단일벽 탄소나노튜브의 혼합 중량비는 70 : 30 내지 95 :5 인 것일 수 있다.

[0102] 본 발명의 또 다른 측면의 일 실시예에 따른, 리튬-황 전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 종이 전극, 전해액 및 리튬 음극을 포함한다.

[0103] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지는, 전술한 전극 재료를 포함하는 것을 양극으로 할 수 있으며, 리튬을 흡방출하는 재료로 형성된 것을 음극으로할 수 있고, 다른 부재에 대해서는, 특별히 제한되지 않는다.

[0104] 일 측에 따를 때, 상기 리튬 음극은, 음극 활물질과 도전재 및 결합제가 집전체의 표면에 도포된 것을 사용할 수 있으며, 리튬을 흡방출하는 재료로서, 바람직하게는 금속 또는 금속 이온을 포함하는 것일 수 있다.

[0105] 일 측에 따를 때, 상기 리튬을 흡방출하는 재료는, 금속 리튬, 리튬 합금, 금속 산화물, 금속 황화물, 리튬을 흡장 방출하는 탄소질 물질 등일 수 있다.

[0106] 일 측에 따를 때, 상기 리튬 합금은, 리튬과 알루미늄이나 실리콘, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘 등과의 합금 등일 수 있다.

[0107] 일 측에 따를 때, 상기 금속 산화물은, 주석 산화물, 규소 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 니오븀 산화물, 텅스텐 산화물 등일 수 있다.

[0108] 일 측에 따를 때, 상기 금속 황화물은, 주석 황화물 또는 티타늄 황화물 일 수 있다.

[0109] 일 측에 따를 때, 상기 리튬을 흡방출하는 탄소질 물질은, 흑연, 코크스, 메소페이즈, 피치계 탄소섬유, 수지 소성 탄소 등일 수 있다.

[0110] 일 측에 따를 때, 상기 전해액은, 분리막을 포함하는 양극과 음극 사이에 개재되어 있으며, 양극에서 생성된 다황화물 이온이나 황화물 이온, 황 분자가 전해액 중에 용해될 수 있다.

[0111] 일 측에 따를 때, 상기 전해액은 활물질의 공급 효율을 개선하는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는, 용매에 리튬염을 용해한 용액일 수 있으며, 상기 리튬염은, 통상의 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(C_2F_5SO_2)_2N$, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$ 일 수 있다.

[0112] 일 측에 따를 때, 상기 전해액의 용매로는, 비프로톤 공여성이면서, 통상의 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 에테르류 일 수 있다.

[0113] 일 측에 따를 때, 상기 리튬-황 전지의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 종이 전극을 포함하는 시트형일 수 있다.

[0115] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 종이 전극은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

[0116] 일 측에 따를 때, 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극은 3 S cm^{-1} 내지 400 S cm^{-1} 의 전자 전도도를 갖는 것일 수 있다.

[0117] 일 측에 따를 때, 상기 전자 전도도 범위는, 기존의 리튬-황 전지용 전극의 전자 전도도가 10 S cm^{-1} 내지 50 S cm^{-1} 를 갖는 것에 비해서 개선된 것이고, 황의 용출에 따라 감소되는 전자 전도도를 개선하는 것일 수 있다.

[0119] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0120] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0122] 실시예 . 리튬-황 전지용 종이 전극의 제조

[0124] 1. 전극 분산 용액의 제조

[0125] 0.65 mg/ml 농도의 황을 에탄올 용액에 용해시킨 후, 750 W로 60분 내지 120분동안 초음파처리하여, 황 나노입자를 포함하는 분산 용액을 제조하였다.

[0126] 이 후 단일벽 탄소나노튜브 0.12 mg/ml 농도를 첨가하였으며, 이때 단일벽 탄소나노튜브는 황 나노입자 : 단일벽 탄소나노튜브의 중량비가 85 :15가 되게 하였다. 보다 구체적으로, 황(S)/ 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)가 0.8mg/ml가 되게 하고, 750 W 에서 60분동안 초음파 처리하여 전극 분산 용액을 제조하였다. 이 때, 5 vol%로 물을 드롭핑 첨가하였다.

[0128] 2. 다공성 고분자 섬유층의 제조

[0129] 0.5 중량비의 나노 셀룰로오스 물 분산 용액을 감압 여과하여 다공성 나노 셀룰로오스 섬유층을 제조하였다.

[0131] 3. 종이 전극의 제조

[0132] 상기 다공성 고분자 섬유층 위에 앞서 제조한 전극 분산 용액을 연속적으로 감압 여과하여 일체화된 구조의 황 나노입자 기반의 종이 전극을 제조하였다.

[0134] 본 발명의 실시예에 따른 리튬-황 전지용 종이 전극은, 기존의 리튬-황 전지용 전극에서 황이 물이나 유기 용매에 분산이 어려워 탄소나노튜브와 복합화하지 못하고, 황 입자끼리 응집(arregation)하는 것에 비해서, 균일하게 전극을 형성하는 것을 확인하였다.

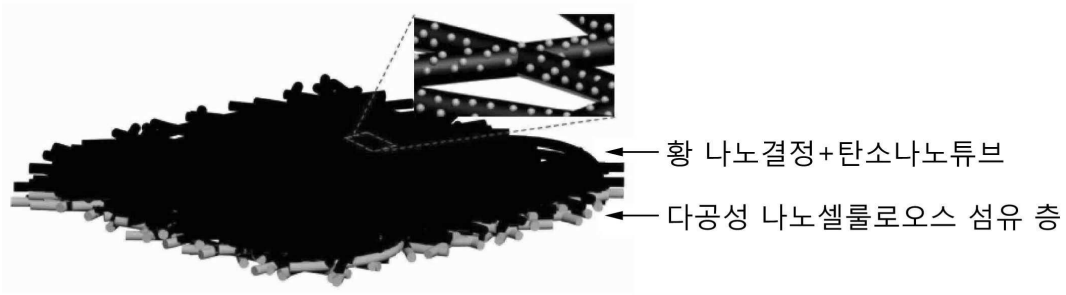
[0135] 또한, 전극 분산 용액의 제조 단계에서 비용매인 물의 드롭핑 첨가를 통하여, 에탄올에 분산되어 있던 황 나노입자를 침전시키고, 이를 탄소나노튜브의 외표면에 균일하게 코팅시키는 것을 확인하였다.

[0137] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

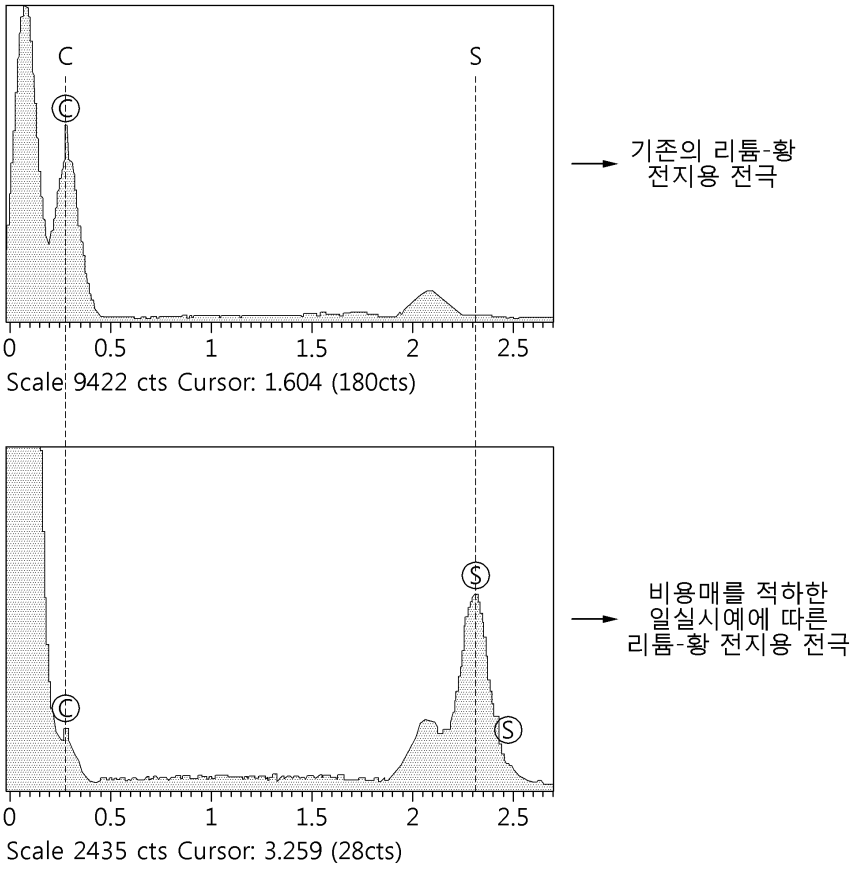
[0138] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

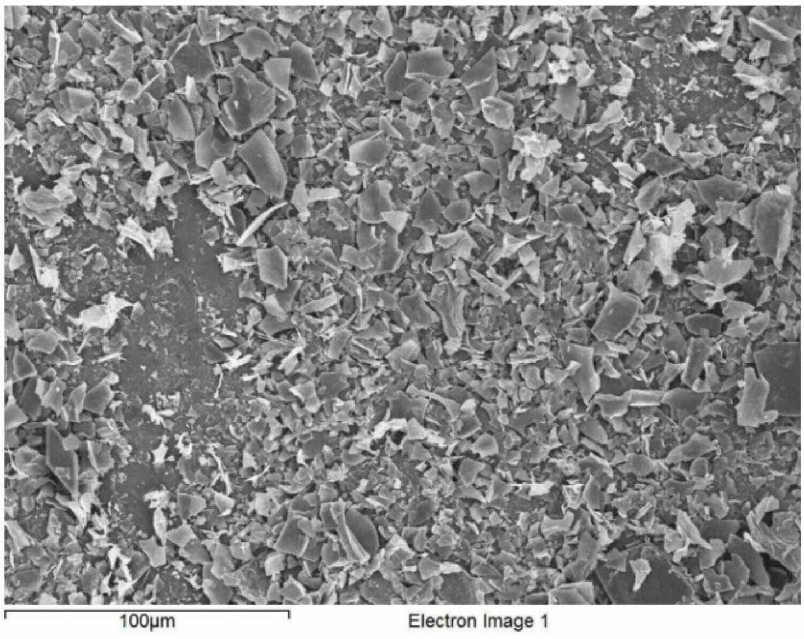
도면1


황 나노결정+탄소나노튜브
다공성 나노셀룰로오스 섬유 층

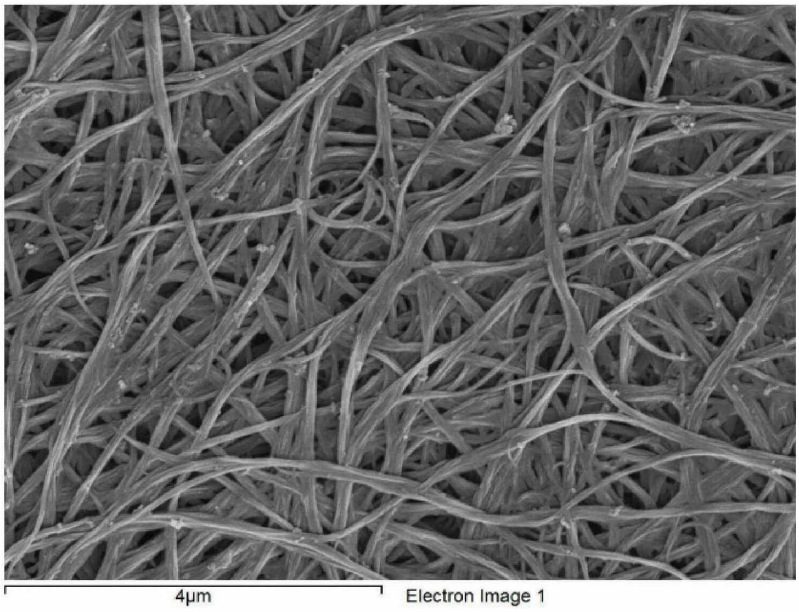
도면2


C
S
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Scale 9422 cts Cursor: 1.604 (180cts)
기존의 리튬-황
전지용 전극
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Scale 2435 cts Cursor: 3.259 (28cts)
비용매를 적하한
일실시예에 따른
리튬-황 전지용 전극

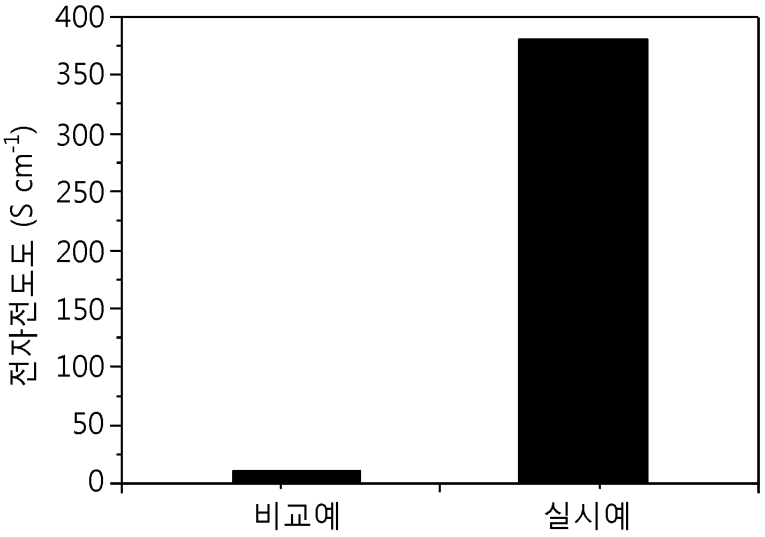
도면3



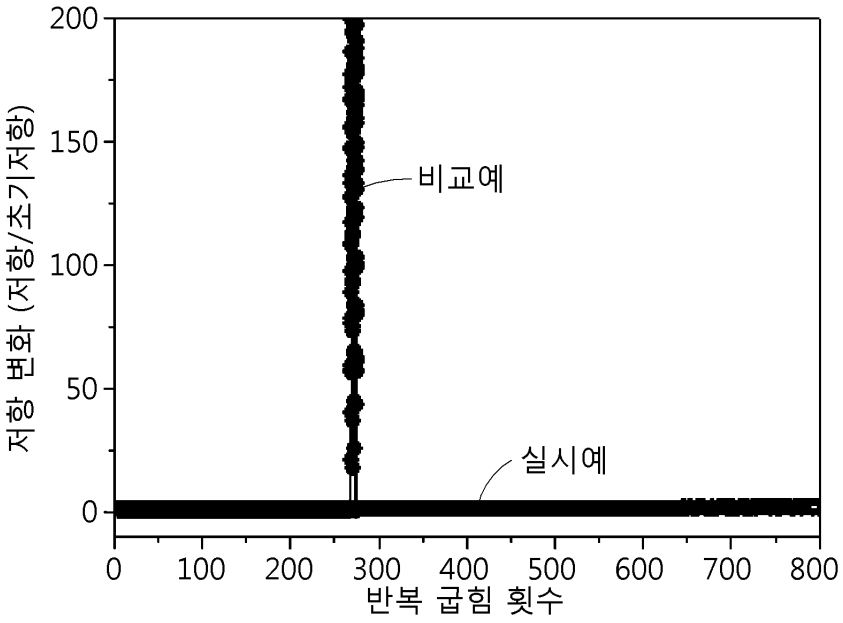
도면4



도면5


400
350
300
250
200
150
100
50
0
전자전도도 (S cm-1)
비교예
실시예

도면6


200
150
100
50
0
저항 변화 (저항/초기저항)
비교예
실시예
0
100
200
300
400
500
600
700
800
반복 굽힘 횟수

도면7

