



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116368645 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 30

(21) 申请号 202180069290.3

(22) 申请日 2021.08.04

(30) 优先权数据

10-2020-0130553 2020.10.08 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/010203 2021.08.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/075565 KO 2022.04.14

(71) 申请人 高丽大学校产学协力团

地址 韩国首尔

(72) 发明人 赵镇汉 申东烨 宋容权

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

专利代理师 陈万青 李雪

(51) Int.Cl.

H01M 4/74 (2006.01)

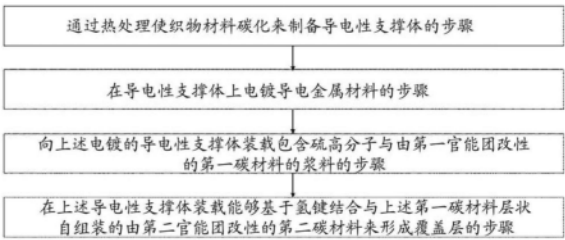
权利要求书1页 说明书8页 附图16页

(54) 发明名称

利用织物材料的锂硫电池正极、包含其的锂硫电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征子在于,包括:通过热处理使织物材料碳化来制备导电性支撑体的步骤;在上述导电性支撑体上电镀导电金属材料的步骤;在上述电镀的导电性支撑体装载包含上述硫高分子及由能够与上述硫高分子氢键结合的第一官能团改性的第一碳材料的步骤;以及在上述导电性支撑体装载能够与上述第一碳材料层状自组装的由第二官能团改性的第二碳材料来形成覆盖层的步骤。



1. 一种制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,包括:
通过热处理使织物材料碳化来制备导电性支撑体的步骤;
在上述导电性支撑体上电镀导电金属材料的步骤;
在上述电镀的导电性支撑体装载包含上述硫高分子及由能够与上述硫高分子氢键结合的第一官能团改性的第一碳材料的浆料的步骤;以及
在上述导电性支撑体装载能够与上述第一碳材料层状自组装的第二官能团改性的第二碳材料来形成覆盖层的步骤。
2. 根据权利要求1所述的制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,上述碳材料为碳纳米管,上述第一官能团为胺基,上述第二官能团为羧基。
3. 根据权利要求1所述的制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,上述热处理在600℃至2000℃的范围内进行,通过上述热处理制备的上述碳支撑体原样保持上述织物材料的网络结构。
4. 根据权利要求1所述的制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,上述导电材料包含选自自由镍、铜、铝组成的组中的一种以上。
5. 根据权利要求1所述的制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,上述织物材料为在主链中含有碳原子的织物。
6. 一种锂硫电池正极,其特征在于,包含:
碳支撑体,具有织物材料的网络结构;
导电金属材料,涂敷于上述碳支撑体上;
硫高分子,装载于上述导电金属材料;
第一碳材料,由与上述硫高分子结合的第一官能团改性;以及
第二碳材料,与上述第一碳材料结合来形成覆盖层。
7. 根据权利要求6所述的锂硫电池正极,其特征在于,上述锂硫电池正极通过权利要求1至5中任一项所述的方法来制备。
8. 根据权利要求6所述的锂硫电池正极,其特征在于,上述碳材料为碳纳米管,上述第一官能团为胺基,上述第二官能团为羧基。
9. 根据权利要求6所述的锂硫电池正极,其特征在于,上述导电材料包含选自自由镍、铜、铝组成的组中的一种以上。
10. 一种锂硫电池,其特征在于,包含权利要求6所述的锂硫电池正极。

利用织物材料的锂硫电池正极、包含其的锂硫电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用织物材料的锂硫电池正极、包含其的锂硫电池及其制备方法,更详细地,涉及具有多的硫装载量、优秀的电特性的利用织物材料的锂硫电池正极、包含其的锂硫电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 电极、催化剂、吸附剂、传感器等都具有在支撑体上含有金属等导电材料作为活性物质的结构。在此情况下,需要支撑体优秀的导电性、支撑体及导电活性物质的高的比表面积、便利的加工性等。

[0003] 为此,利用直接使用碳纳米管、石墨烯等碳支撑体作为支撑体的电极及其制备方法。

[0004] 例如,韩国公开专利第10-2009-0041637号公开了能够使碳纤维直径变小的聚酰亚胺碳纳米纤维电极,韩国公开专利第10-2017-0080159号公开了基于储能装置用碳纤维织物/金属氧化物类纳米线的电极及其制备方法。

[0005] 然而,这些直接使用碳支撑体的方式需要制备碳基支撑体,为此需要额外制备碳基材料。

[0006] 作为替代方案,正活跃地进行着使用织物材料作为支撑体的研究。例如,在用作电极的情况下,织物材料不仅可以基于高的气孔率和内部表面积来增加活性物质的装载量(loading),还可以成为用于顺畅的粒子移动的有效的结构体。因此,对绝缘性的织物材料赋予导电性来制备多孔性电极,并将其应用为高性能储能器件的研究已有报告。

[0007] 作为储能器件,锂硫电池因高的理论能量密度值而或作为新一代储能器件得到活跃的研究。然而,锂硫电池因作为正极物质的硫的低导电性、驱动中的体积膨胀以及由非可逆反应引起的硫的损失(shuttle effect)而具有驱动稳定性低的缺点。

[0008] 为了克服上述缺点,正活跃地进行着将与硫具有物理/化学结合力的导电性材料与硫混合来电极化的研究,但在平板上进行的研究示出硫的装载量有限。

[0009] 从这一点出发,为了克服集电体的活性物质装载量的增加引起的导电性及离子导电率的限制并实现单位体积/面积的高密度能量容量及输出特性,需要开发具有优秀的导电性和高的表面积的电极。

[0010] 在制备多孔集电体方面,虽然织物材料不仅能够基于高的气孔率和内部表面积来增加活性物质的装载量,还是用于顺畅的离子移动的有效的结构体,但却具有绝缘的特性。因此,对绝缘性的织物材料赋予导电性来制备多孔性电极,并将其应用为高性能储能器件的研究已有报告。

[0011] 然而,许多事例因如下原因而难以制备为用于高性能的储能器件的有效的多孔集电体,首先,虽然现有商用化的多孔性金属集电体具有高的导电性,但不仅在材料的轻量化上过重,而且气孔率和内部表面积受到限制。并且,因利用强酸的蚀刻过程和昂贵的成本使

电极的大量制备受到制约,在织物材料涂敷碳纳米管(CNT)或石墨烯等导电性碳材料的碳基多孔性电极则较金属材料不但导电性地,还具有电化学稳定性降低的缺点。

[0012] 另一方面,在利用无电解电镀(electroless deposition)法来涂敷织物材料的情况下,不仅难以均匀地涂敷织物材料内部的原纤维结构,还因结块现象而难以有效利用多孔性结构的表面积。并且,由于在表面处理及还原过程中包含杂质,因此最终使电极的导电性及机械稳定性受到限制。

[0013] 进而,在追加性地涂敷金属纳米粒子的情况下,由于有关粒子间界面处理的知识不足以及粒子间界面阻抗而难以赋予块体像金属一样的导电性,从而具有为了克服这个问题而追加的表面处理工序使整个电极制备的工序时间延长的缺点。

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 因此,本发明所要解决的技术问题在于,制备能够在使织物材料具有优秀的导电性、机械稳定性及高的比表面积的同时原样保持织物所具有的优秀网络特性的多孔集电体,并且提供通过能够在基于此增加硫的装载量的同时使用导电性覆盖层(保护层)涂敷电极来提高作为锂硫电池正极的痼疾问题的低导电性和利用效率的锂硫电池正极的制备方法。

[0016] 技术方案

[0017] 为了解决上述问题,本发明提供一种制备利用织物材料的锂硫电池正极的方法,其特征在于,包括:

[0018] 通过热处理使织物材料碳化来制备导电性支撑体的步骤;

[0019] 在上述导电性支撑体上电镀导电金属材料的步骤;在上述电镀的导电性支撑体装载包含上述硫高分子及由能够与上述硫高分子氢键结合的第一官能团改性的第一碳材料的浆料的步骤;

[0020] 以及在上述导电性支撑体装载能够与上述第一碳材料层状自组装的由第二官能团改性的第二碳材料来形成覆盖层的步骤。

[0021] 本发明一实例的特征在于,上述碳材料为碳纳米管,上述第一官能团为胺基,上述第二官能团为羧基。

[0022] 本发明再一实例的特征在于,上述热处理在600℃至2000℃的范围内进行,通过上述热处理制备的上述碳支撑体原样保持上述织物材料的网络结构。

[0023] 本发明另一实例的特征在于,上述导电材料包含选自由镍(Ni)、铜(Cu)、铝(Al)组成的组中的一种以上。

[0024] 本发明还有一实例的特征在于,上述织物材料为在主链中含有碳原子的织物。

[0025] 并且,本发明提供一种锂硫电池正极,包含:碳支撑体,具有织物材料的网络结构;导电金属材料,涂敷于上述碳支撑体上;硫高分子,装载于上述导电金属材料;第一碳材料,由与上述硫高分子结合的第一官能团改性;以及第二碳材料,与上述第一碳材料结合来形成覆盖层。

[0026] 本发明一实例的特征在于,上述锂硫电池正极通过上述方法制备。

[0027] 本发明再一实例的特征在于,上述碳材料为碳纳米管,上述第一官能团为胺基,上

述第二官能团为羧基。

[0028] 本发明另一实例的特征在于,上述导电材料包含选自Ni、Cu、Al组成的组中的一种以上。

[0029] 同时,本发明还提供包含上述锂硫电池正极的锂硫电池。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,可以在600℃水平的低温下热处理织物材料来制备具有优秀的导电性和高的多孔性的网络结构的碳支撑体后,通过简单的电镀方法涂敷金属活性物质来制备电/机械强度优秀且多孔性突出的多孔导电性结构体。尤其,根据本发明制备的电极体可以通过多孔性技术集电体的高表面积和优秀的电子传输特性来实现因硫装载量的增加带来的单位面积的高能量密度和快速的充放电速度,从而可以提高锂硫电池的能量密度和驱动稳定性。

[0032] 并且,通过多壁(multi-walled)碳纳米管(MWCNT)的表面改性来制备附有胺基(NH_2)的MWCNT后,在没有绝缘性高分子粘合剂的情况下将其与硫高分子(S-poly)制备混合浆料(HS)来装载于集电体内部。 NH_2 -MWCNT提高S-poly层的导电性, $-\text{NH}_2$ 基团通过与驱动中非可逆地移动的多硫化锂(lithium polysulfide)的结合力有效增加S-poly的利用效率,从而提高能量密度。然后制备附有羧基(COOH)的MWCNT,利用基于与 NH_2 -MWCNT的相互氢键结合力的层状自组装机法使装载在电极的混合浆料的表面涂敷为多层来形成覆盖层(capping layer(CL)),从而通过阻止驱动中S-poly的穿梭效应(shuttle effect)来进一步提高驱动稳定性。

[0033] 并且,本发明在基于因原样具有织物材料的网络结构的支撑体而具有的高气孔率和宽广的表面积来增加活性物质的装载量的同时确保顺畅的离子迁移率,从而使本发明的导电结构体不仅适用于储能器件,还可以适用于需要薄的多孔结构的多种电子器件(例如传感器)或催化剂等,而且,以简单的电镀制备导电结构体的本发明具有所要制备的结构体的大小或形状不受限制的优点。

附图说明

[0034] 图1为本发明一实施例的基于织物材料的多孔导电性结构体(EP-CT)的制备方法的步骤图。

[0035] 图2为上述本发明实施例的多孔导电性集电体的制备及其用作锂硫电池正极的示意图。

[0036] 图3为根据热处理温度形成的碳支撑体(C-CT)的表面阻抗值(图3a)和在700度的热处理后保持多孔结构的碳支撑体的扫描电子显微镜(SEM)图像(图3b)。

[0037] 图4为本实施例中使用的电镀装置和随着镀层时间由金属涂敷的支撑体的扫描电子显微镜(SEM)图像(图4a)以及镀层前/后的照片(图4b)。

[0038] 图5为本发明实施例的多孔导电性结构体和商用化的多孔性镍支撑体的X射线衍射(XRD)结果。

[0039] 图6为测定碳支撑体的电特性随电镀的时间变化的结果。

[0040] 图7及图8分别为本发明的电镀的多孔导电性结构体的扫描电子显微镜和元素分布(elemental mapping)图像(图7)、无电解电镀织物材料支撑体的导电结构体的扫描电子

显微镜和元素分布图像(图8)。

[0041] 图9及图10分别为本发明的多孔导电性结构体的扫描电子显微镜图像(图9)、商业化的多孔性镍支撑体的扫描电子显微镜图像(图10)。

[0042] 图11为通过浆料浸渍法在电镀的多孔导电性结构体(EP-CT)装载 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 的硫高分子(S-poly)的EP-CT/HS的扫描电子显微镜和元素分布图像。

[0043] 图12为以层间自组装方式在图11的EP-CT/HS涂敷导电性碳覆盖层来形成EP-CT/HS/CL的示意图和详细示出其结合的图。

[0044] 图13为EP-CT/HS/CL正极(S-poly装载量: $3\text{mg}/\text{cm}^2$)的循环伏安法(CV, cyclic voltametry)测定结果。

[0045] 图14至图15为在S-poly装载量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 的条件下比较C-CT/HS、EP-CT/HS以及EP-CT/HS/CL正极的充放电曲线速度特性的曲线图,图16为比较容量特性的表。

[0046] 图17为C-CT/HS、EP-CT/HS以及EP-CT/HS/CL正极(S-poly装载量: $3\text{mg}/\text{cm}^2$)的奈奎斯特图(Nyquist plots)分析结果。

[0047] 图18为C-CT/HS、EP-CT/HS、EP-CT/HS/CL正极(S-poly装载量: $3\text{mg}/\text{cm}^2$)的循环测试结果。

[0048] 参照图14、图15、图16、图17、图18,根据本发明,与碳支撑体(C-CT)相比,本发明的多孔导电性结构体EP-CT的电荷传输特性和反应效率优异,进而,可以通过在EP-CT结构上导入导电的覆盖层(CL)来进一步提高本发明电极物质的性能和稳定性。

[0049] 图19为随着S-poly装载量增加为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 来分析EP-CT/HS/CL正极的单位面积/质量的容量和性能稳定性的曲线图。

具体实施方式

[0050] 本发明可以施加多种变化并具有多个实施例,以下,参照附图详细说明特定实施例。但这不是要以特定的实施形态来限定本发明,应该理解的是,本发明的思想及技术范围中包括的所有变化、同等物以及替代物都应包括在本发明中。在说明本发明的过程中,相关公知技术的具体说明若被判断为可能混淆本发明的要旨,则将省略其详细说明。

[0051] 本发明为了解决上述问题,基于作为绝缘体的织物材料实施简单的电镀来制备加工性优秀的多孔性的导电结构体并示出可以用在电极、催化剂等,进而,确认到在用作电极的情况下可以应用为高性能电池的储能器件。

[0052] 尤其,本发明在 600°C 至 900°C 的温度下进行织物材料的热处理,通过这样的热处理而具有 sp^2 结合的六边形结构的织物材料(纤维素、蚕丝、聚丙烯腈、凯夫拉等)可以被碳化而保持具有织物材料自身的高气孔率的网络结构,热处理后的材料因碳化成为 sp^2 结合的六边形结构而具有优秀的导电性。进而在后续的电镀时,使在具有这样高的气孔率的支撑体上的金属活性物质的涂敷可以在不发生直接在织物材料本身镀层时发生的问题、不发生只在表面过度镀层而不镀层至内部的问题的情况下整体地在支撑体表面均匀地涂敷。

[0053] 图1为本发明实施例的基于织物材料的多孔导电性结构体(EP-CT)的制备方法的步骤图。

[0054] 参照图1,本发明一实施例的基于织物材料的导电结构体的制备方法首先通过热处理使织物材料碳化来制备碳支撑体。

[0055] 在本发明的一实施例中,上述热处理温度在确定使后续的电镀成为可能的表面阻抗方面至关重要,在本发明中,在700℃的温度下获得的织物材料的表面阻抗(361欧姆/sq)水平中获得了能够电镀的表面阻抗,因此,以在700℃以上的温度热处理为优选。通常,为了提高织物材料自身的导电性要将热处理的温度提高到2000度以上,在本发明中,只要确保用于后续电镀的最小的导电性即可,因此,以700度以上的温度热处理,优选地,以大于等于700℃且小于2000℃的温度热处理,更优选地,以700℃至1500℃的温度热处理,最优选地,以700℃至900℃的水平热处理。

[0056] 然后,在上述碳支撑体上实施电镀。在本发明的一实施例中,上述电镀以镀镍的方式进行,尤其在将表面阻抗降到能够电镀的水平的情況下保持高的气孔率,从而可以通过在具有sp²的六边形结构的碳支撑体实施电镀在短时间内赋予高的导电性来制备基于织物材料的多孔导电性结构体。本发明的导电结构体具有高的气孔率(这表示高的比表面积以及活性面积),从而可以增加硫的装载量。

[0057] 在本发明的一实施例中,上述导电材料为镍(Ni),但铜(Cu)、铝(Al)等能够电镀的导电材料都包括在本发明的范围中。

[0058] 然后,在上述多孔导电性结构体(EP-CT)装载硫高分子与由第一官能团(例如胺基)改性的第一碳材料的混合浆料(HS)。即,本发明具有可以在没有额外的粘合剂的情况下在形成多孔结构的导电结构体中直接一同装载如下物质的优点:1)提高导电性并提供与覆盖层(capping Layer, CL)的结合力的NH₂-碳材料(例如碳纳米管),2)硫物质。在本发明的一实施例中,使用了碳纳米管,但任意的有机物、石墨烯等都可以包括在本发明的范围中。

[0059] 然后,通过能够通过与上述第一碳纳米管的官能团氢键结合来层状自组装的由第二官能团(例如羧基)改性的第二碳材料形成作为保护层的覆盖层。

[0060] 通过上述方法提供的锂硫电池正极包含:具有织物材料的网络结构的碳支撑体;在上述碳支撑体上电镀的导电金属材料;在上述导电金属材料中装载的硫高分子;由与上述硫高分子结合的第一官能团改性的第一碳材料;以及与上述第一碳材料结合来形成覆盖层的第二碳材料。可以在没有额外的粘合剂的情况下装载大量的硫,从而具有优秀的导电性和反应效率。

[0061] 图2为上述本发明实施例的多孔导电性集电体的制备及将其用作锂硫电池正极的示意图以及说明其结合的图。

[0062] 更详细地,参照图12,通过第一官能团与第二官能团间的氢键,碳纳米管可以按层结合,这表示本发明的电极可以按照上述方式向电极支撑体导入所希望的官能团。

[0063] 制备方法及测定方法整理如下。

[0064] 1)通过热处理织物材料来形成赋予导电性的碳支撑体。

[0065] 2)通过在碳支撑体实施电镀来制备具有优秀的电导率的多孔导电性结构体。

[0066] 3)利用四探针(4-probe)测定电极的电特性。

[0067] 4)将硫聚合为高分子来合成硫高分子(S-poly)。

[0068] 5)使用-NH₂改性MWCNT的表面来与S-poly制备混合浆料。

[0069] 6)通过浸渍法在多孔金属及电极内部装载混合浆料。

[0070] 7)利用层间自组装使NH₂-MWCNT与COOH-MNWCNT之间形成氢键结合力来装载为多层。

[0071] 8)通过评估制备的锂硫电池正极的电化学特性来分析电极的储能特性。

[0072] 以下,通过更具体的实施例更为详细地说明本发明。

[0073] 实施例

[0074] 制备硫高分子(S-poly)

[0075] 在油浴中将硫粉(4.50g,17.6mmol)加热至185℃,向绿色的熔化的硫中加入1,3-二异丙烯基苯(0.5g,3.16mmol),搅拌10分钟后在常温中冷却。

[0076] 制备COOH-MWCNT及NH₂-MWCNT

[0077] 在H₂SO₄/HNO₃混合溶液中以70℃的温度使纯多壁碳纳米管(MWCNT)氧化3小时来制备COOH-MWCNT。然后,使用乙二胺(8.0mL)与1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基羰基二胺甲基碘(800mg)搅拌COOH-MWCNT悬混液6小时来制备NH₂-MWCNT。悬混液通过另3天的纯化(MWCO:12000-14000)来去除杂质和残留物。

[0078] 制备电镀Ni的多孔导电性结构体(EP-CT)

[0079] 使织物材料(棉花(Cotton))碳化后通过电镀来制备电镀的多孔导电性结构体(EP-CT)。为此,首先洗涤织物并干燥。然后,以每分钟2℃的速度升温至700℃来加热3小时。接着,在常温下冷却后,浸渍在瓦特浴中后,以镍为负极、织物为正极进行电镀。电镀时的电流密度为20分钟内216mA/cm²。然后在常温中洗涤后干燥。

[0080] 涂敷浆料的EP-CT电极的导电性覆盖(EP-CT/HS/CL)

[0081] 为了装载硫,在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中混合65重量百分比的上述S-poly、25重量百分比的碳黑以及10重量百分比的上述NH₂-MWCNT,在高输出功率的条件下对其进行1小时的超声波处理。然后,在上述硫浆料(HS)中浸渍上述制备的多孔导电性结构体(EP-CT)来装载其(EP-CT/HS)。尤其,本发明具有可以通过上述硫浆料的粘度来控制硫的装载量的优点,这可以根据溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮的量来控制。然后,利用真空泵在装载硫浆料的EP-CT/HS依次涂敷上述制备的COOH-MWCNT以及NH₂-MWCNT溶液来形成覆盖层(EP-CT/HS/CL)。

[0082] 实验例

[0083] 图3a为根据热处理的碳支撑体的表面阻抗数据。

[0084] 参照图3a和图3b,可知在700℃下出现能够电镀的361.2Ω/sq的表面阻抗。因此,可知在700℃以上的温度下热处理时可以制备本发明结构体的支撑体。

[0085] 图4a及图4b分别为本实施例中使用的电镀装置和随着镀层时间的支撑体的涂敷照片以及镀层前/后的照片。

[0086] 参照图4a及图4b,可知通过在图4a的电镀装置中镀镍来在支撑体涂敷镍,从而形成导电结构体。尤其,可知表面随着电镀时间形成隆起结构。

[0087] 图5为本发明一实施例的多孔导电性结构体和商用化的多孔性镍支撑体的X射线衍射结果。其中,商用化的多孔性镍支撑体为泡沫镍(Ni foam,顾特服(Goodfellow)公司,索引号(Index number):028-002-00-7,物质数字识别号码(CAS number):7440-02-0.)。

[0088] 参照图5,在本发明的基于织物材料的支撑体涂敷镍的情况下,可知具有不同的结晶性。即,通过图5的结果可知,根据本发明碳化-电镀的导电结构体(EP-CT)也可以同现有商用化的多孔性镍结构体一样形成优质的镍。

[0089] 图6为测定碳支撑体的电特性随电镀的时间变化的结果。

[0090] 参照图6,可知装载的阻抗随电镀时间减少。尤其,这种线型的阻抗减少与只在织物材料外部表面过度镀层且不向内部涂敷的现象,即,与初期以后阻抗不急速减少的现象不同,以上结果证明在本发明可以在不过度镀层的情况下均匀地镀层至织物材料内部。

[0091] 图7及图8分别为本发明的导电性结构体(EP-CT)的扫描电子显微镜和元素分布图像、对织物材料支撑体本身未进行碳化,无电解电镀织物材料支撑体的导电结构体的扫描电子显微镜和元素分布图像

[0092] 参照图7及图8,可以确认在本发明的镍的分布均匀,尤其可知,涂敷的金属材料的表面包括由纳米尺寸的突起隆起(protuberant structure)的结构,涂敷均匀。另一方面,可知在无电解镀层的情况下,涂敷的导电材料的均匀性显著降低,出现凝集现象、气孔阻塞等问题。

[0093] 图9及图10分别为本发明的多孔导电性结构体(EP-CT)的扫描电子显微镜图像、商用化的多孔性镍支撑体的扫描电子显微镜图像。

[0094] 参照图9及图10,可知与商用化的镍支撑体相比,本发明的多孔导电性结构体具有显著高的气孔率和活性面积。

[0095] 图11为在本发明的多孔导电性结构体(EP-CT)装载硫高分子(S-poly)的结果。

[0096] 参照图11,可知在本发明的情况下,硫高分子装载量达 3mg 以上至 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。即,可以确认在本发明的实施例(EP-CT)涂敷包含S-poly的混合浆料(S-poly、 $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ 、碳黑)的情况下,以S-poly装载量为基准,可以在不阻塞气孔的情况下涂敷至 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 多的量,这证明根据本发明制备的导电结构体可以通过保持初始织物材料原有的气孔和网络结构来装载更多量的活性物质。

[0097] 图12为通过在EP-CT/HS装载由第二官能团改性的碳材料和由第一官能团改性的碳材料形成覆盖层来制备EP-CT/HS/CL的方法的示意图以及说明其结合机制的图。

[0098] 参照图12,碳纳米管可以通过第一官能团与第二官能团间的氢键结合来以多层结合。这样基于官能团间的结合力形成的覆盖层不仅提高EP-CT/HS电极的导电性,还可以提高性能稳定性,这是因为本发明的电极可以通过上述方式向电极支撑体稳定地导入所希望的官能团。

[0099] 图13为在EP-CT/HS形成覆盖层的EP-CT/HS/CL正极(S-poly装载量: $3\text{mg}/\text{cm}^2$)的循环伏安法测定结果。

[0100] 参照图13,以 0.03mVs^{-1} 的速度扫描循环伏安法,在此情况下,电压范围为 $\text{Li}/\text{Li}+\text{vs}$ 1.7V 至 2.8V 。观察结果,正常状态的循环伏安法扫描结果应示出以 2.28V 及 1.98V 为中心的2个还原波峰,这是因为如下原因:(1)S-poly还原为更短的寡硫单元和多硫化锂(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)的有机硫-DIB(organoDIB);(2)S-poly转换为完全放电的有机硫-DIB生成物和不溶性的硫化锂(lithium sulfide)(Li_2S_2 及 Li_2S)。

[0101] 相反,氧化波峰出现在 2.31V 和 2.42V ,这是因为完全放电的短链长度的有机硫-DIB转换为长链长度的S-poly。

[0102] 图14为EP-CT/HS/CL正极(S-poly装载量: $3\text{mg}/\text{cm}^2$)的恒电流充放电(GCD, galvanostatic charge/discharge)的测定结果。

[0103] 参照图14,在未电镀的碳支撑体上装载硫浆料的C-CT/HS、没有覆盖层的EP-CT/HS以及形成覆盖层的EP-CT/HS/CL示出2个放电平台期(discharge plateaus),这与图13的循

环伏安法结果一致。

[0104] 即,在图14中将S-poly的量固定为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 时,EP-CT/HS(二次放电平台期: $1.9\text{mAh}/\text{cm}^2$ 及 $\Delta E:165\text{mV}$)和EP-CT/HS/CL($2.1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 及 156mV)显出比C-CT/HS($1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 以及 210mV)长得多的二次放电平台期和更小的电压差(ΔE)。这表示本发明的多孔导电性结构体(EP-CT)比碳化的支撑体(C-CT)的点及反应效率高,与活性物质的界面反应优秀。

[0105] 图15为在 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 的装载量下比较锂硫电池的速度特性的曲线图,图16为比较容量特性的表。

[0106] 参照图15至图16,可知在将本发明的多孔导电性结构体(EP-CT)用作电极并以层状自组装的方式导入覆盖层的情况下,具有快速的界面反应、突出的速度特性以及高容量。即,可知在以作为活性物质的S-poly的装载量为 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 为基准,没有覆盖层的情况下,EP-CT/HS(本发明)的性能值比C-CT/HS(比较例)高。这表示与C-CT相比,EP-CT能够在充放电时因硫的快速氧化还原反应而提高性能。并且,图15示出,随着充电率(C-rate)的增加,EP-CT因性能值比C-CT高而可能实现快速的充放电,通过图16可以定量地知道它们的差异,尤其可知充放电特性随着覆盖层的形成而提高。

[0107] 图17为有关各个电极的奈奎斯特图分析结果。

[0108] 参照图17,示出本发明的EP-CT/HS正极的电荷转移阻抗(R_{ct})值比C-CT/HS更低,这表示EP-CT(123Ω)具有比C-CT(164Ω)更快的电荷传递特性。并且,形成覆盖层的EP-CT/HS/CL正极示出更低的电荷转移阻抗值(81Ω),可知本发明的锂硫电池正极通过在EP-CT结构上导入导电性的覆盖层来表现出快速的氧化还原动力学特性。

[0109] 图18为示出本发明的电极具有极高的循环稳定性的循环测试结果。

[0110] 参照图18,可知本发明的装载导电性的覆盖层的电极具有更高的稳定性,保持高的面积容量。

[0111] 图19为在 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 的装载量下分析的锂硫电池正极性能的曲线图。

[0112] 参照图19,可知在将本发明的导电结构体用作电极的情况下,可以实现高的单位面积/质量的能量容量。

[0113] 通过图19可知,通过将S-poly的装载量增加至 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 来实现优秀的单位面积的性能和单位质量的性能,这样的结果最终证明作为金属的EP-CT的电荷转移特性优异,因多孔性结构而表现出高的装载量及由此带来的优秀的单位面积性能。

[0114] 即,本发明的电极结构体不仅可以用于储能器件,还可以基于其本身所具有的导电性和高的装载量等来固定化生物学活性物质(例如酶物质或探针),在此情况下,液体形态的样品可以被多孔性支撑体大量吸收来接触,因此,与使用玻璃等的基板结构的生物传感器相比,本发明可以开发即使少量样品也具有高敏感度的传感器电极。

[0115] 进而,本发明使用额外的覆盖层来提高正极的性能效率和稳定性,这表示可以将能够与传感器探针物质结合的任意官能团导入具有金属特性的导电性支撑体。

[0116] 以上,说明的本发明的导电结构体不仅用在储能器件的电极,还可以用在需要高比表面积、高气孔的例如催化剂、传感器等导电材料,这些都包括在本发明的范围中。

[0117] 产业上的可利用性

[0118] 本发明涉及电极器件,认为其具有产业上的可利用性。

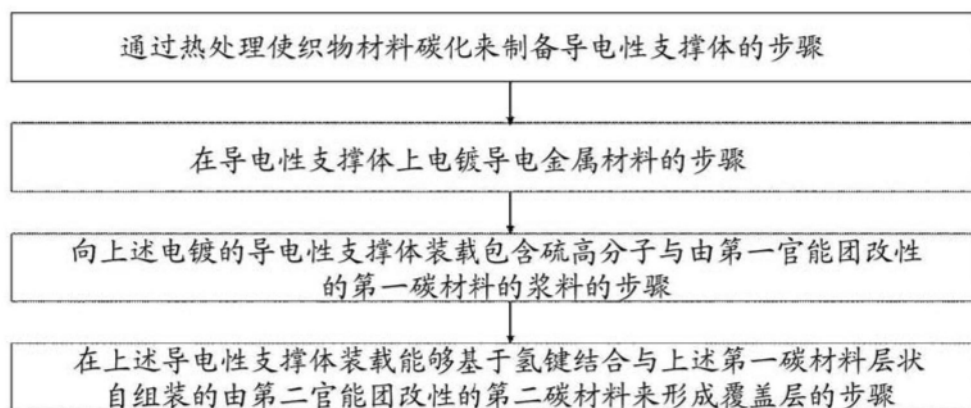


图1

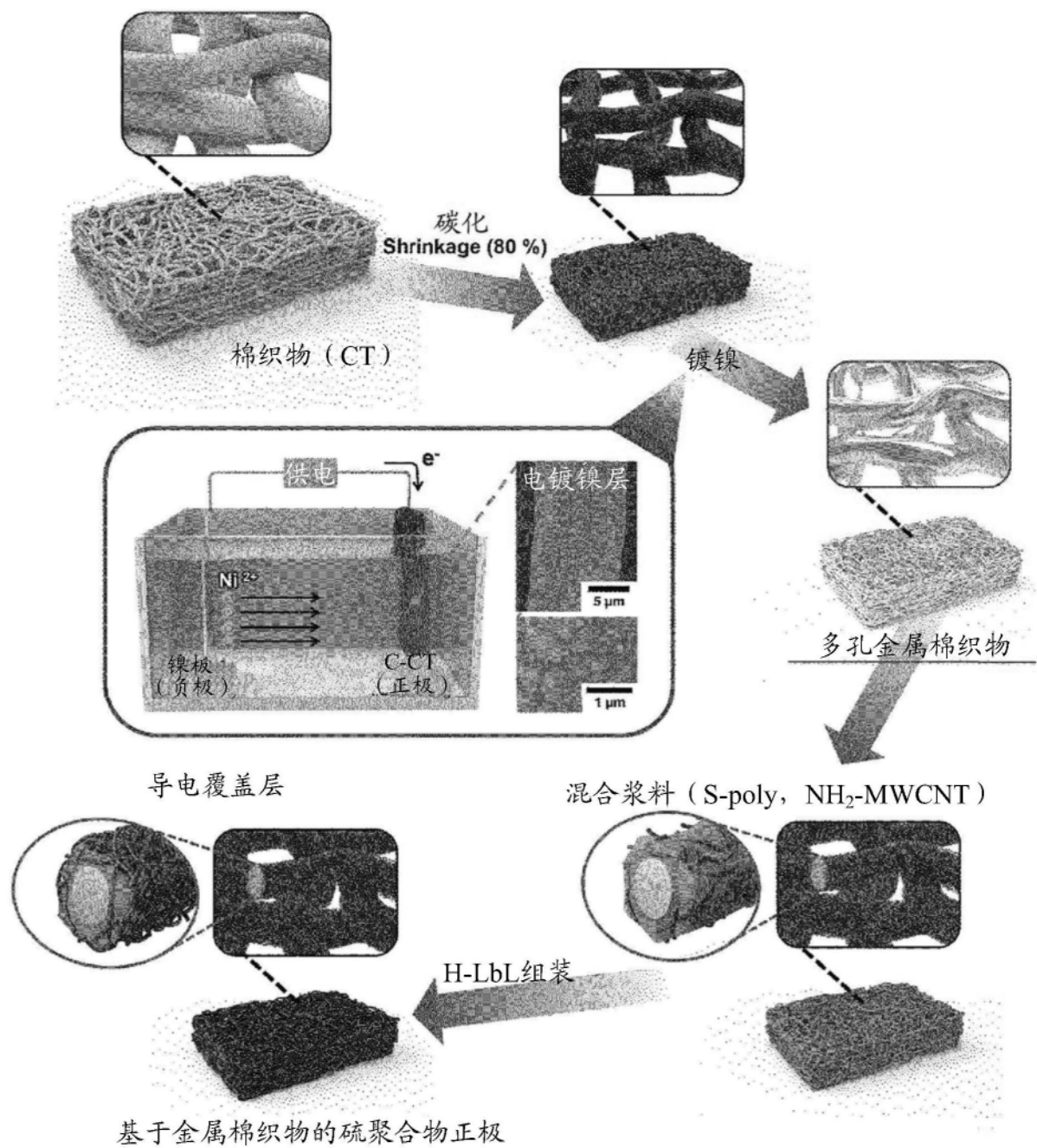


图2

碳化温度 (°C)	600	700	900
表面阻抗 ($\Omega \text{ sq}^{-1}$)	3.5×10^{-7}	361.2	58.3

图3a

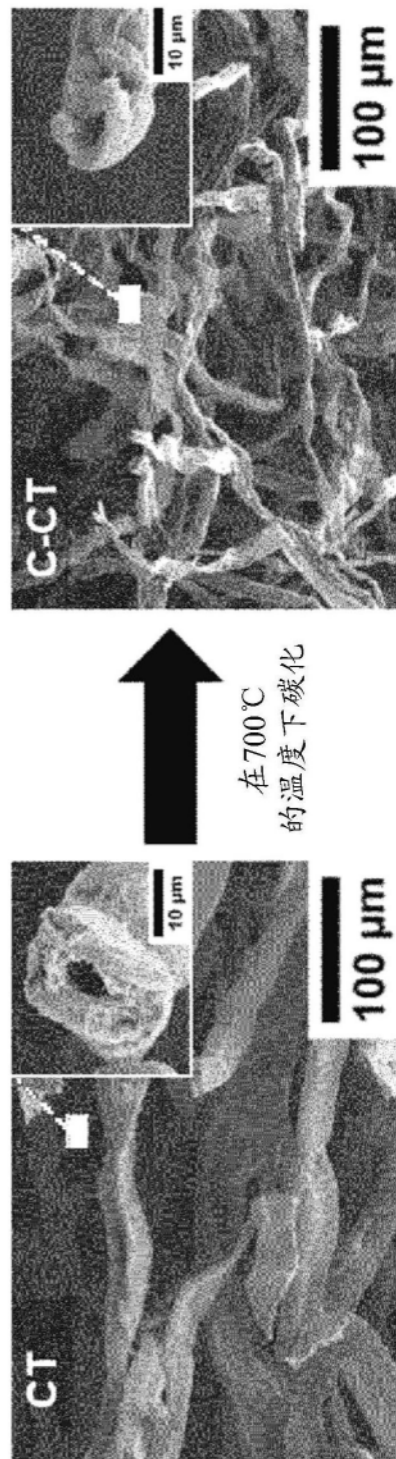


图3b

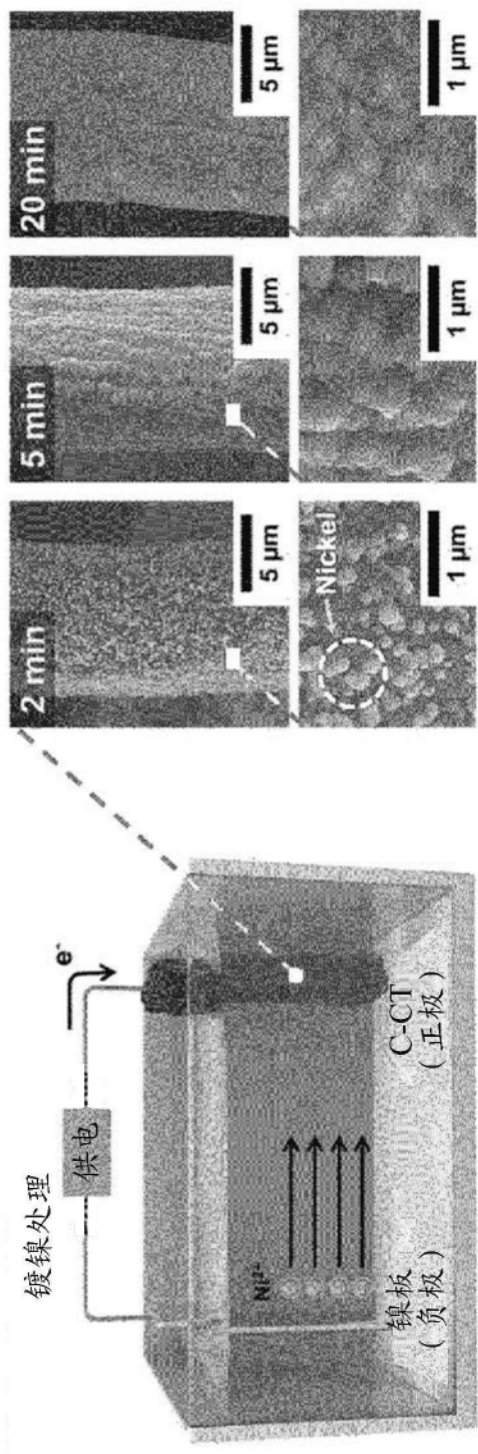


图4a

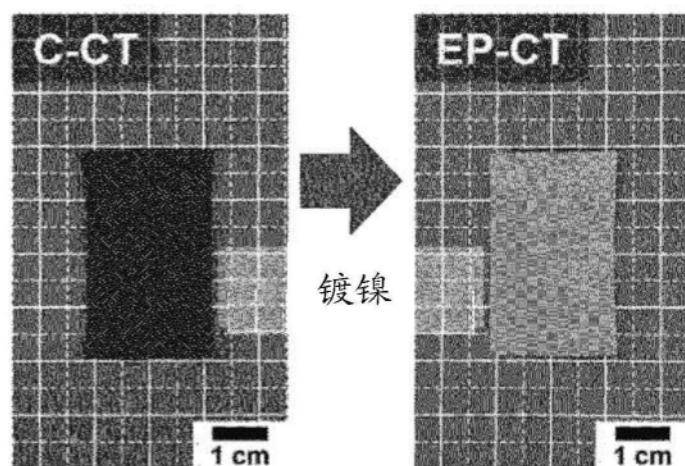


图4b

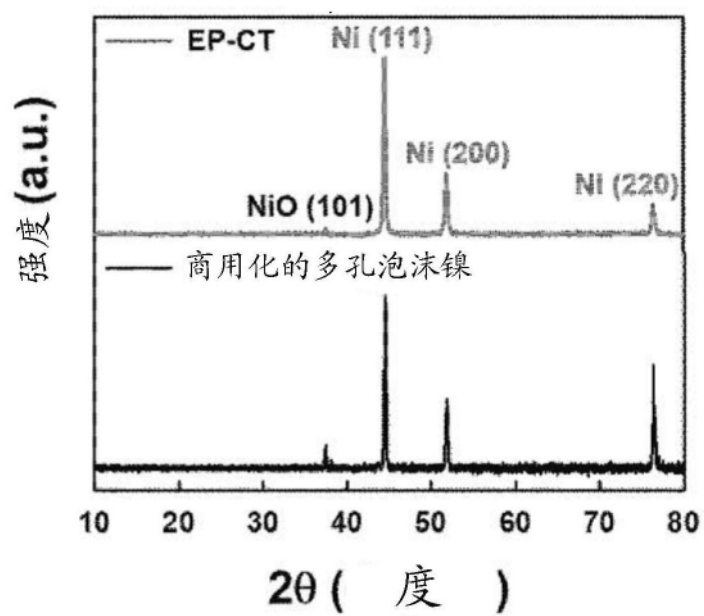


图5

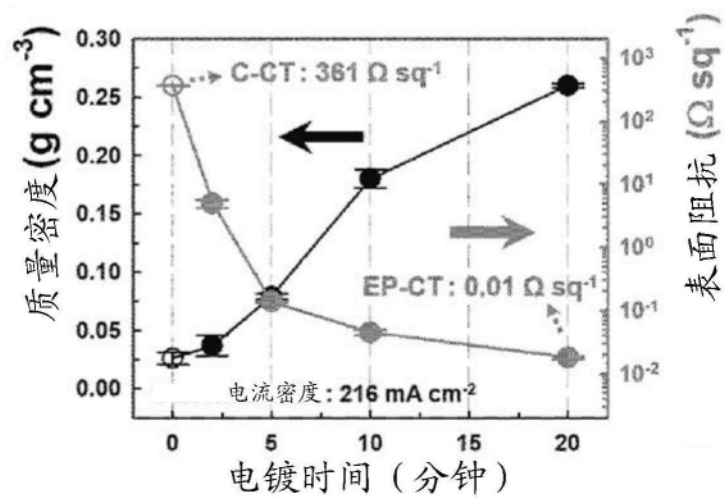


图6

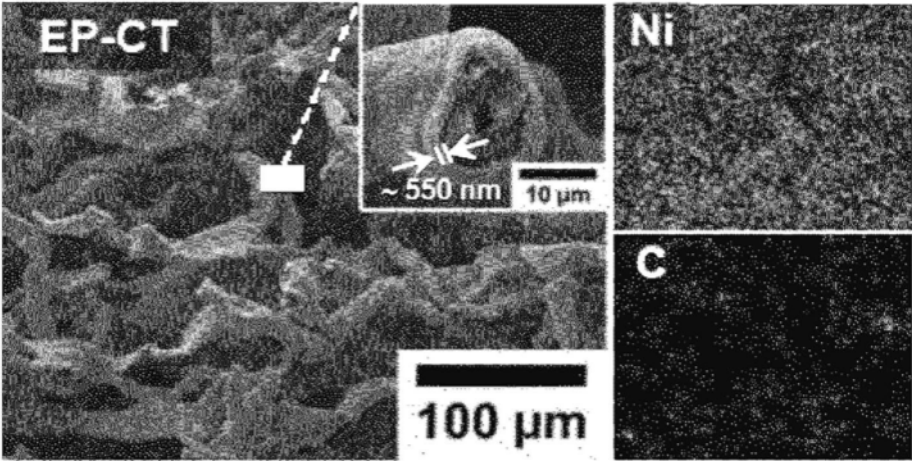


图7

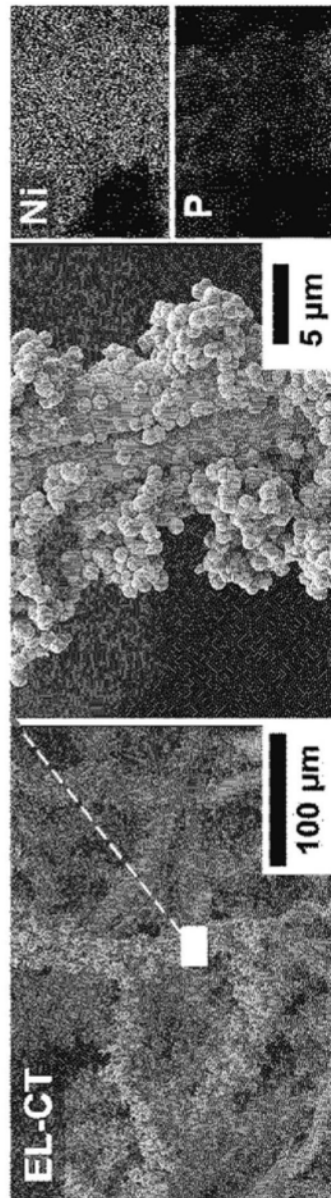


图8

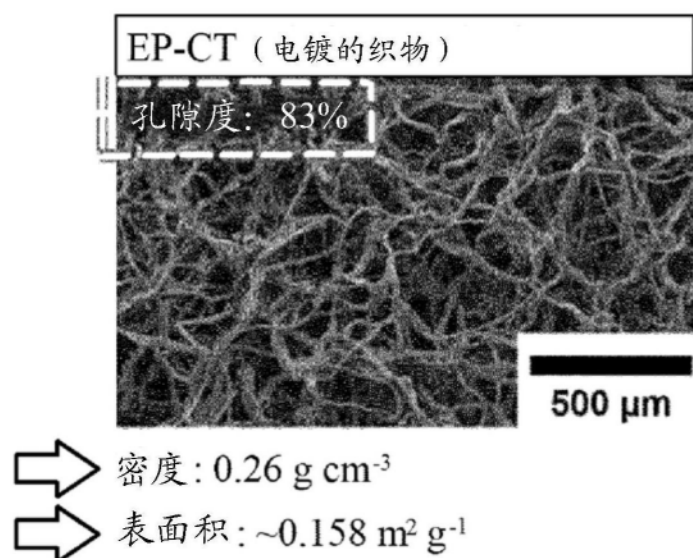


图9

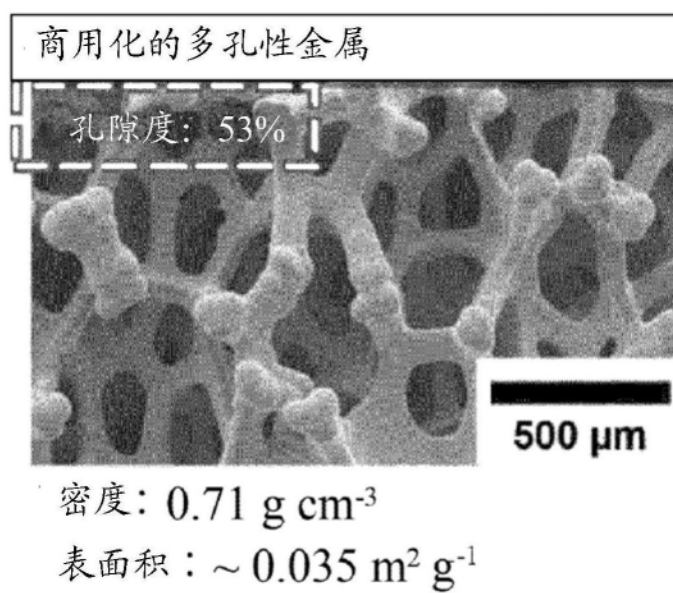


图10

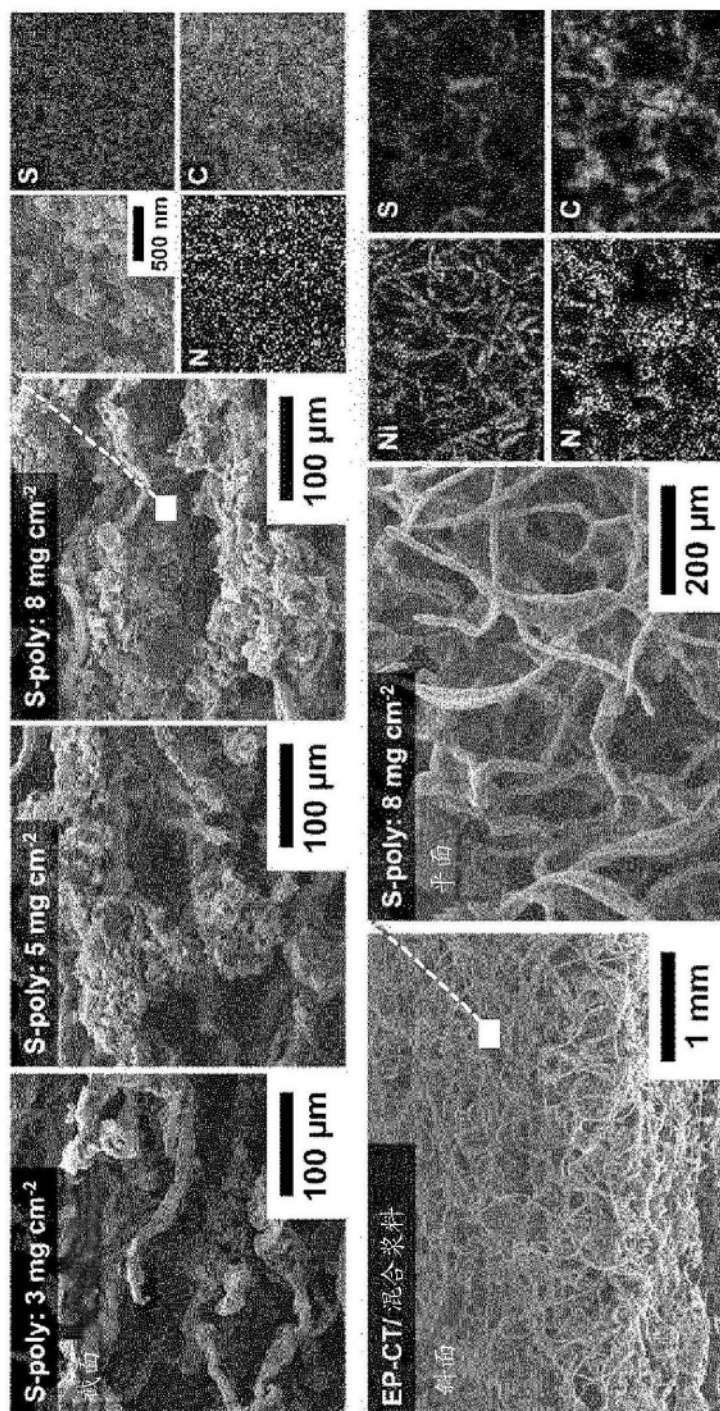


图11

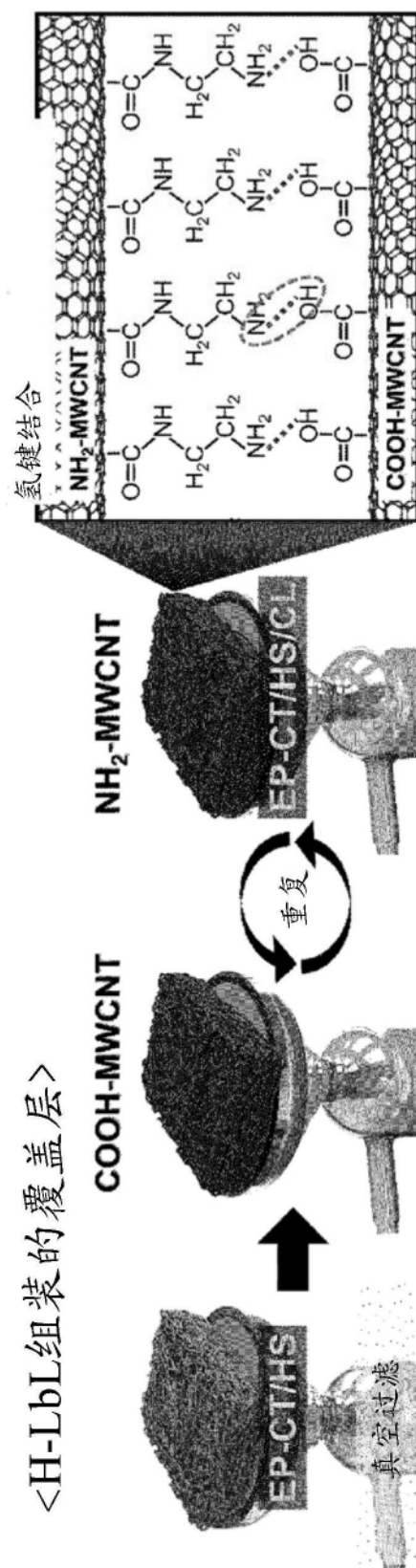


图12

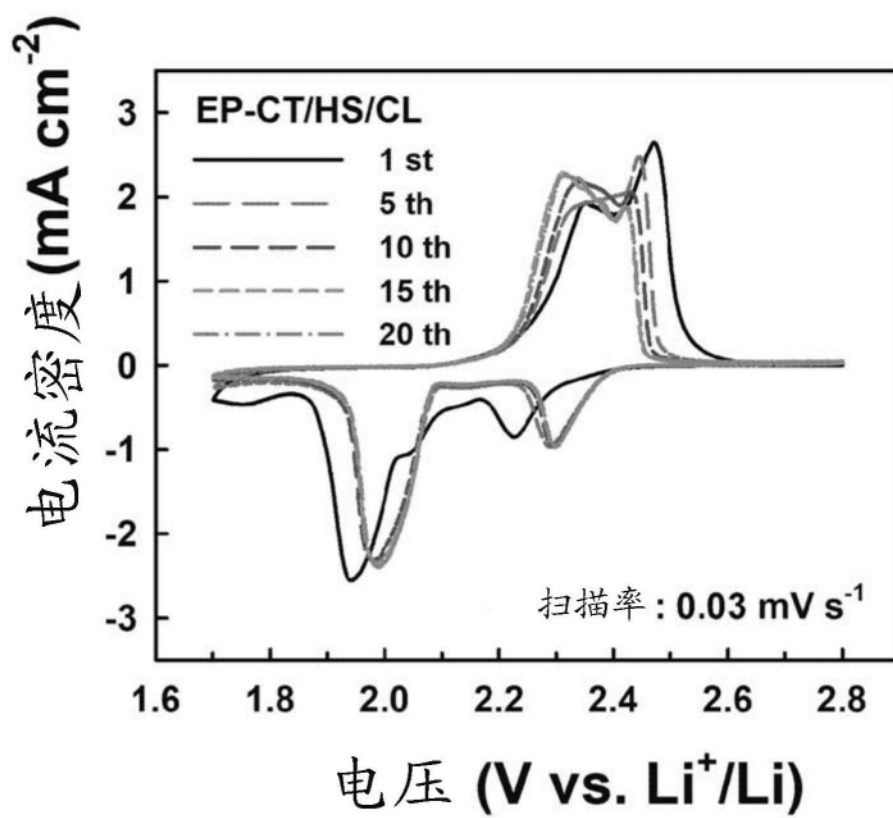


图13

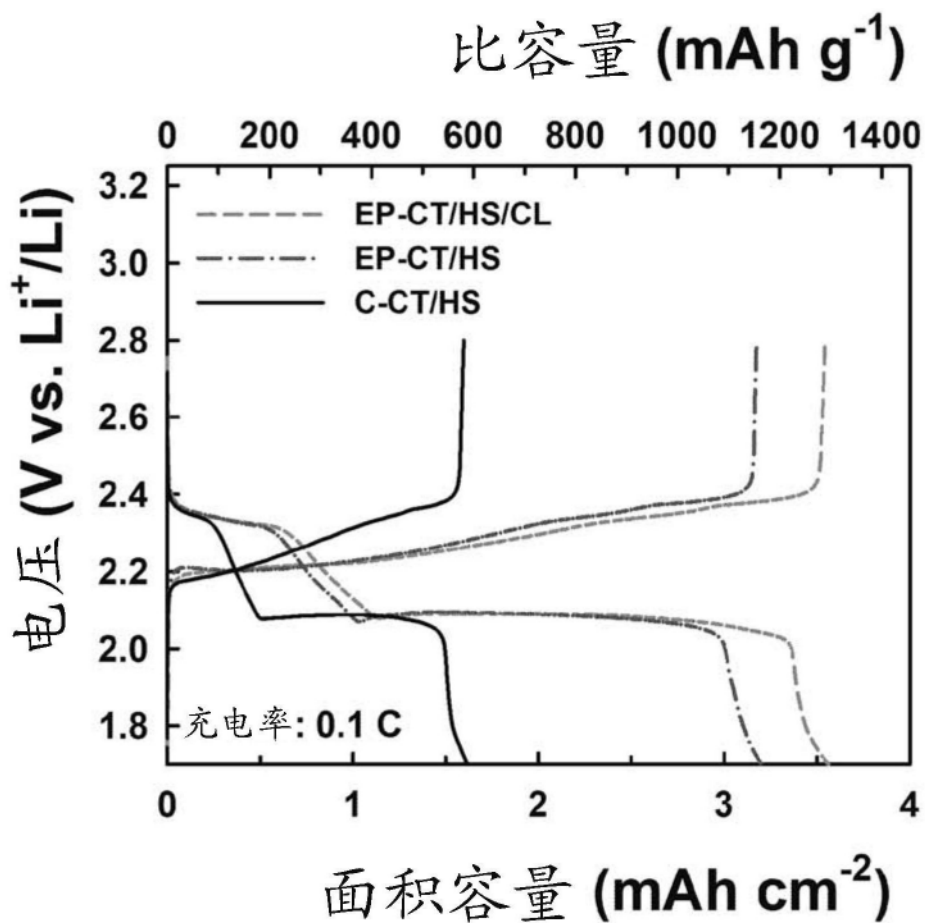


图14

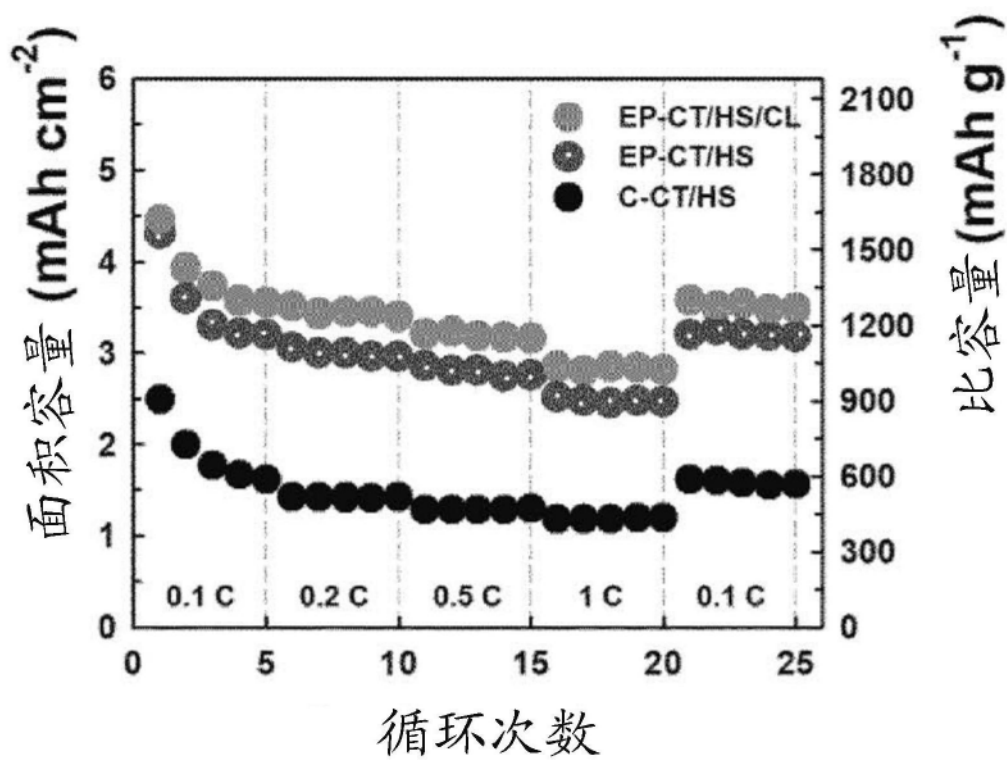


图15

S-poly: 3 mg cm ⁻²	0.1 C		0.2 C	0.5 C	1 C	0.1 C
	1 st	5 th				
EP-CT/HS/CL	4.4 mAh·cm ⁻² 1618 mAh·g ⁻¹	3.6 mAh·cm ⁻² 1299 mAh·g ⁻¹	3.4 mAh·cm ⁻² 1254 mAh·g ⁻¹	3.2 mAh·cm ⁻² 1169 mAh·g ⁻¹	2.8 mAh·cm ⁻² 1028 mAh·g ⁻¹	3.5 mAh·cm ⁻² 1287 mAh·g ⁻¹
EP-CT/HS	4.3 mAh·cm ⁻² 1546 mAh·g ⁻¹	3.2 mAh·cm ⁻² 1151 mAh·g ⁻¹	3 mAh·cm ⁻² 1078 mAh·g ⁻¹	2.8 mAh·cm ⁻² 1007 mAh·g ⁻¹	2.5 mAh·cm ⁻² 889 mAh·g ⁻¹	3.2 mAh·cm ⁻² 1151 mAh·g ⁻¹
C-CT/HS	2.5 mAh·cm ⁻² 909 mAh·g ⁻¹	1.6 mAh·cm ⁻² 588 mAh·g ⁻¹	1.4 mAh·cm ⁻² 516 mAh·g ⁻¹	1.3 mAh·cm ⁻² 468 mAh·g ⁻¹	1.2 mAh·cm ⁻² 432 mAh·g ⁻¹	1.5 mAh·cm ⁻² 564 mAh·g ⁻¹

图16

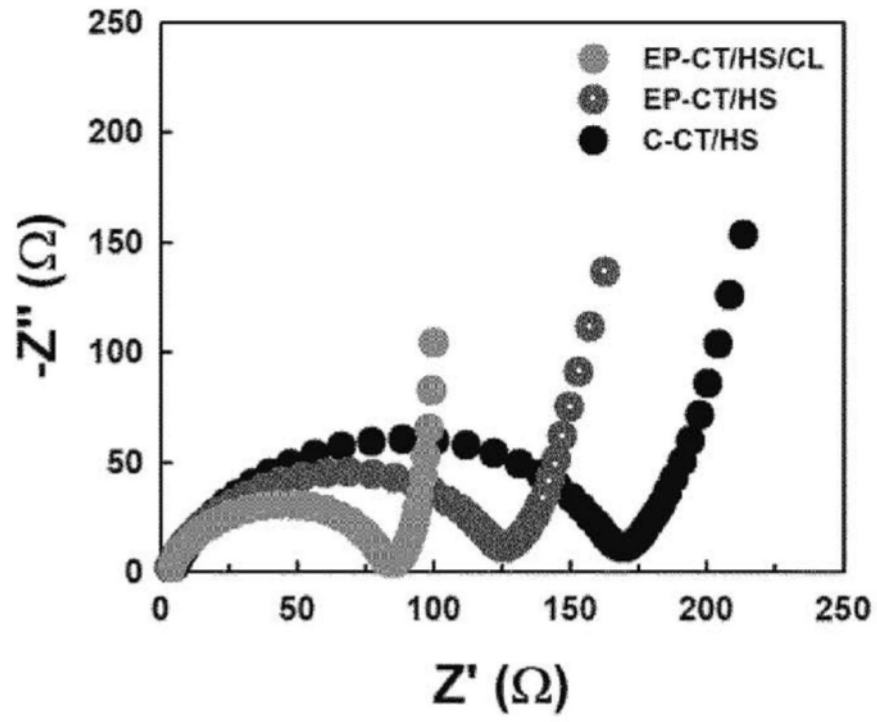


图17

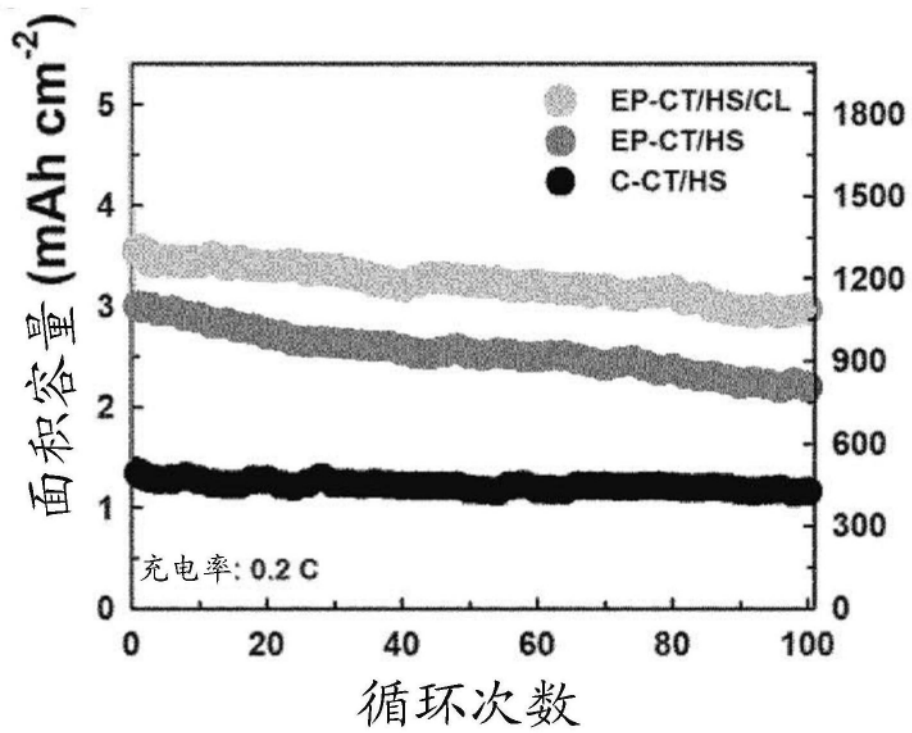


图18

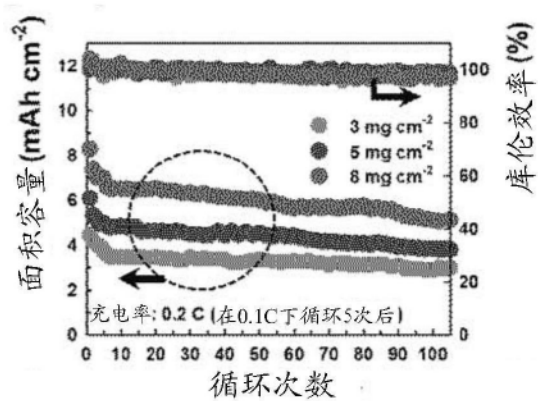


图19a

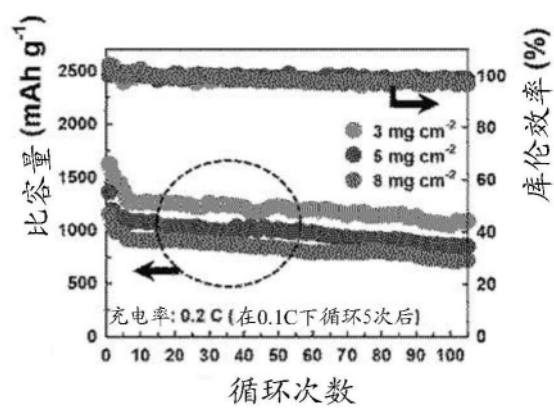


图19b