(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0094883
(43) 공개일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 17/02* (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01) *C01B 32/168* (2017.01)
C01B 32/174 (2017.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
C01B 17/0248 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0012099
(22) 출원일자 2019년01월30일
심사청구일자 2019년01월30일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
정용주
충청남도 아산시 배방읍 북수로 116, 105동 204호(배방자이2 북수마을)
강지훈
제주특별자치도 제주시 애월읍 봉성로3길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이성원

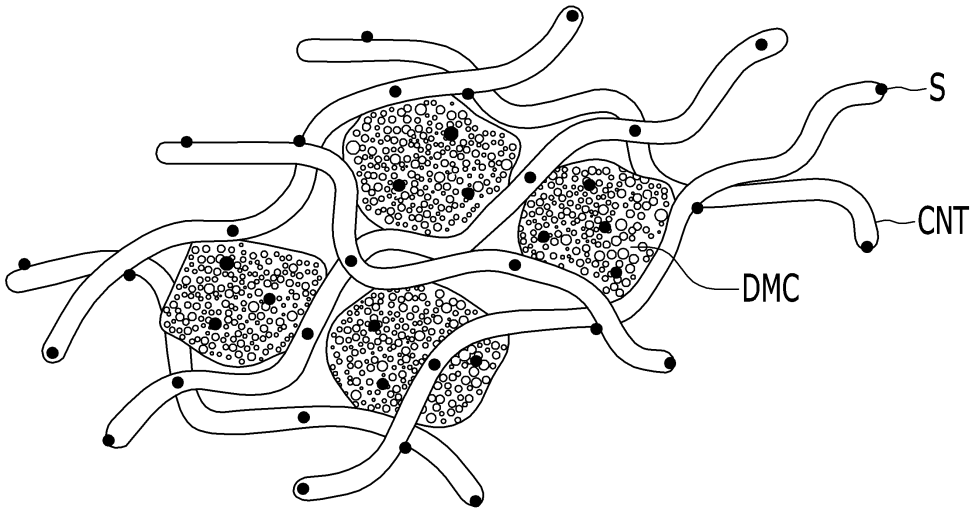
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 용량 유지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극에 관한 것으로, 카본나노튜브로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본을 포함하는 카본 복합체; 및 상기 카본 복합체 내외부 표면에 결합된 설퍼를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 32/168 (2017.08)
C01B 32/174 (2017.08)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자
박종원
경기도 광주시 오포읍 상태길 63, 102동 301호(현대맨션)
강진경
충청북도 청주시 서원구 천석로14번길 3, 가동 501호(사창동, 중앙아파트)
강주경
충청남도 천안시 서북구 업성3길 97(업성동)
윤의신
광주광역시 서구 월드컵4강로28번길 60, 102동 1412호(화정동, 신동아아파트)
이교영
충청북도 청주시 흥덕구 대신로74번길 21, 207동 902호(복대동, 금호어울림2단지아파트)
김지훈
경기도 화성시 송산면 송산포도로 196

명 세 서

청구범위

청구항 1

카본나노튜브로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본을 포함하는 카본 복합체; 및

상기 카본 복합체 내외부 표면에 결합된 설퍼

를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카본 복합체에서 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본은 2:1 내지 4:1 범위의 중량비를 갖는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서,

단위면적당 상기 카본 복합체 내 설퍼의 로딩량은 1 mg/cm^2 내지 3 mg/cm^2 범위를 갖는 리튬-설퍼 전지용 양극.

청구항 4

수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계;

상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본이 분산된 수용액으로부터 카본 복합체를 형성하는 단계;

상기 카본 복합체의 표면에 설퍼 파우더를 도포하는 단계; 및

핫프레싱 기법을 사용하여 상기 설퍼 파우더를 상기 카본 복합체 내부로 주입시켜 상기 카본 복합체 내외부에 설퍼를 결합시키는 단계

를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계에서 상기 수용액에 주입되는 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본은 2:1 내지 4:1 범위의 중량비를 갖는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 수용액은 계면활성제를 더 포함하고,

상기 계면활성제는 황산도데실나트륨(SDS)을 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계는 20분 내지 40분 동안 초음파 처리를 진행하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 카본 복합체를 형성하는 단계는,

상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본이 분산된 수용액을 진공여과하는 단계;

진공여과된 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본을 탈이온수로 세척하는 단계; 및

퍼니스에서 70℃ 내지 90℃ 범위의 온도로 건조시키는 단계

를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 핫프레싱 기법은 150℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서 진행하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 카본 복합체 내외부에 설퍼를 결합시키는 단계에서 단위면적당 상기 카본 복합체 내 설퍼의 로딩량이 1 mg/cm^2 내지 3 mg/cm^2 범위를 갖도록 상기 핫프레싱 공정조건을 제어하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬-설퍼 전지용 양극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전지의 용량 유지(capacity retention) 특성을 향상시키기 위해 카본나노튜브(carbon nanotube, CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본(mesoporous carbon, DMC)을 포함하는 카본 복합체(carbon complex)의 내외부 표면에 설퍼(sulfur, 원소기호 S)가 결합된 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이차전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 특히, 리튬-설퍼(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - Sulfur bond)을 갖는 설퍼 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 설퍼는 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한, 리튬-설퍼 전지의 이론 방전용량은 1675 mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600 Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지 : 450 Wh/kg, Li-FeS 전지 : 480 Wh/kg, Li-MnO_2 전지 : 1,000 Wh/kg, Na-S 전지 : 800 Wh/kg)

에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0004] 리튬-설퍼 전지의 방전 반응 중 음극(Anode or negative pole)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode or positive pole)에서는 설퍼의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 설퍼는 환형의 S_8 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(즉, 방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(즉, 충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다.

[0005] 상술한 반응 중 설퍼는 환형의 S_8에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, $Li2S_x$, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li_2S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-설퍼 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0006] 그러나, 종래기술에 따른 리튬-설퍼 전지의 경우, 설퍼의 낮은 전기 전도도, 충방전시 리튬 폴리설파이드의 용출 및 부피 팽창 문제로 인해 충방전을 거듭할수록 급격히 용량(capacity)이 감소하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 용량 유지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급한 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 관점에 따르면, 카본나노튜브로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본을 포함하는 카본 복합체; 및 상기 카본 복합체 내외부 표면에 결합된 설퍼를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극이 제공된다.

[0010] 본 발명에 있어서, 상기 카본 복합체에서 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본은 2:1 내지 4:1 범위의 중량비를 가질 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 단위면적당 상기 카본 복합체 내 설퍼의 로딩량은 1 mg/cm^2 내지 3 mg/cm^2 범위를 가질 수 있다.

[0012] 상기 본 발명의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계; 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본이 분산된 수용액으로부터 카본 복합체를 형성하는 단계; 상기 카본 복합체의 표면에 설퍼 파우더를 도포하는 단계; 및 핫프레싱 기법을 사용하여 상기 설퍼 파우더를 상기 카본 복합체 내부로 주입시켜 상기 카본 복합체 내외부에 설퍼를 결합시키는 단계를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극 제조방법이 제공된다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계에서 상기 수용액에 주입되는 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본은 2:1 내지 4:1 범위의 중량비를 가질 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 수용액은 계면활성제를 더 포함할 수 있고, 상기 계면활성제는 황산도데실나트륨(SDS)을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 수용액에 카본나노튜브와 메조포러스카본을 분산시키는 단계는 20분 내지 40분 동안 초음파 처리를 진행할 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 카본 복합체를 형성하는 단계는, 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본이 분산된 수용액을 진공여과하는 단계; 진공여과된 상기 카본나노튜브와 상기 메조포러스카본을 탈이온수로 세척하는 단계; 및 퍼니스에서 70℃ 내지 90℃ 범위의 온도로 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 핫프레싱 기법은 150℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서 진행할 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 카본 복합체 내외부에 설퍼를 결합시키는 단계에서 단위면적당 상기 카본 복합체 내 설

퍼의 로딩량이 1 mg/cm^2 내지 3 mg/cm^2 범위를 갖도록 제어할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과를 제공한다.

[0020] 본 발명은 카본나노튜브로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본을 포함하고 전자의 이동 통로로 작용하는 카본 복합체를 구비함으로써, 양극에서의 전자 이동도를 향상시킬 수 있고, 전극 용량을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 카본나노튜브 기반 양극은 내부에 충분한 기공을 포함하고 있어서 양극의 충방전 과정에서 일어나는 부피 변화를 충분히 수용할 수 있으므로 양극의 구조변화가 크지 않다. 결과적으로, 전지의 성능 특히, 용량 유지 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 전극의 기본 골격을 카본 복합체로 구성함에 따라 전극의 유연성을 향상시킬 수 있는 효과가 있으며, 플렉서블(flexible) 리튬-설퍼 전지에e도 적용이 용이하다는 이점이 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 단순하고 간단한 공정을 통해 카본 복합체 및 카본 복합체의 내외부 표면에 결합된 설퍼를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극을 손쉽게 제조할 수 있는 효과가 있다. 또한, 제조비용을 절감할 수 있고, 리튬-설퍼 전지용 양극의 재현성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0024] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 나타낸 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 구비한 리튬-설퍼 전지 충방전에 따른 용량 유지 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명에 관한 설명은 구조적 내지 기능적 설명을 위한 실시예에 불과하므로, 본 발명의 권리범위는 본문에 설명된 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 즉, 실시예는 다양한 변경이 가능하고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 본 발명의 권리범위는 기술적 사상을 실현할 수 있는 균등물들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 발명에서 제시된 목적 또는 효과는 특정 실시예가 이를 전부 포함하여야 한다거나 그러한 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 본 발명의 권리범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.

[0027] 한편, 본 출원에서 서술되는 용어의 의미는 다음과 같이 이해되어야 할 것이다.

[0028] "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위한 것으로, 이들 용어들에 의해 권리범위가 한정되어서는 아니 된다. 예를 들어, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0029] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어"있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결될 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어"있다고 언급된 때에는 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 한편, 구성요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.

[0030] 단수의 표현은 문맥상 명백히 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함하는 것으로 이해되어야 하고, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들

을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 각 단계들에 있어 식별부호(예를 들어, a, b, c 등)는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.

[0032] 여기서 사용되는 모든 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미를 지니는 것으로 해석될 수 없다.

[0033] 후술하는 본 발명의 실시예는 용량 유지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법을 제공하기 위한 것이다. 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극 및 그 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 개략적으로 도시한 도면이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 나타낸 SEM 이미지이다. 그리고, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 구비한 리튬-설퍼 전지 충방전에 따른 용량 유지 특성을 나타낸 그래프이다.

[0035] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극은 카본-설퍼 복합체(carbon-sulfur complex)일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극은 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본(DMC)을 포함하는 카본 복합체(carbon complex) 및 카본 복합체 내외부 표면에 결합된 설퍼(S)를 포함할 수 있다.

[0036] 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스는 수직방향 및 수평방향으로 복수의 카본나노튜브(CNT)가 얽히고 설계 형성된 볼륨체를 지칭하는 것으로 수십nm 내지 수백nm 범의의 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다. 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스의 기공들 사이에 메조포러스카본(DMC)이 위치할 수 있다. 리튬-설퍼 전지용 양극에서 수십nm 내지 수백nm 범의의 직경을 갖는 기공은 용량 유지 특성을 열화시키는 요소로 작용할 수 있으나, 상술한 기동들에 메조포러스카본(DMC)이 위치함에 따라 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스가 구현하는 우수한 전기적 특성을 가져감과 동시에 용량 유지 특성이 열화되는 것을 방지할 수 있다.

[0037] 카본나노튜브(CNT)는 리튬-설퍼 전지용 양극의 기본 골격을 제공함과 동시에 도전체로 작용할 수 있다. 카본나노튜브(CNT)는 단일벽 카본나노튜브(SWCNT) 또는 다중벽 카본나노튜브(MWCNT) 모두 사용 가능하며, 제조 방식에 따라 구형 타입, 자립형(free-standing), 얼기설기 얽힌(entangled) 타입 및 번들(bundle) 타입으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 형상을 가질 수 있다. 리튬-설퍼 전지용 양극의 기본 골격에 대응하는 3차원 매트릭스를 카본나노튜브(CNT)를 이용하여 형성함에 따라 종래 리튬-설퍼 전지용 양극에서 사용되었던 바인더 및 집전체를 사용할 필요가 없기 때문에 리튬-설퍼 전지의 에너지밀도를 향상시킬 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명의 실시예에서는 카본나노튜브(CNT)를 사용하였으나, 이에 한정되지는 않는다. 변형예로서, 카본나노튜브(CNT) 대신에 나노 구조를 갖는 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 카본 파이버(ACF) 등을 사용할 수도 있다.

[0039] 메조포러스카본(DMC)은 리튬-설퍼 전지용 양극의 표면적 및 기공 체적을 증가시켜 리튬-설퍼 전지의 용량 유지 특성을 향상시키는 역할을 수행하며, 직경 50nm 이하의 기공을 가질 수 있다. 구체적으로, 메조포러스카본(DMC)의 기공은 2nm 내지 50nm 범위의 직경을 가질 수 있다. 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 메조포러스카본(DMC)을 분산 배치함에 따라 리튬-설퍼 전지용 양극에서 균일한 설퍼(S)의 담지 및 전해질 침투를 용이하게 하여 높은 C-rate에서의 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

[0040] 카본 복합체에서 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)은 2:1 내지 4:1 범위의 중량비를 가질 수 있다. 이상적으로 카본 복합체에서 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)은 3:1의 중량비를 가질 수 있다. 카본나노튜브(CNT)의 중량비가 2미만인 경우, 즉, 카본 복합체에서 메조포러스카본(DMC)의 중량비가 설정된 값 이상인 경우에는 리튬-설퍼 전지용 양극은 전기적 특성이 열화되고, 별도의 바인더 및 집전체를 필요로 하기 때문에 에너지밀도가 저하될 수 있다. 반면, 카본나노튜브(CNT)의 중량비가 4 초과인 경우, 즉, 카본 복합체에서 메조포러스카본(DMC)의 중량비가 설정된 값 이하인 경우에는 요구되는 리튬-설퍼 전지용 양극의 표면적 및 기공 체적을 구현할 수 없어 전지의 용량 유지 특성이 저하될 수 있다.

[0041] 카본 복합체 내외부 표면에 결합되는 설퍼(S)로는 리튬-설퍼 전지에서 사용하는 다양한 설퍼가 사용될 수 있다. 구체적으로, 설퍼(S)는 설퍼 원소(Elemental sulfur, S_8), 설퍼 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 여기서, 설퍼 계열 화합물은 구체적으로, 고체 Li_2S_n(n ≥1)가 용해된 캐솔라이트(Catholyte), 유기설퍼 화합물 및 카본-설퍼 폴리머[$(C_2S_x)_n$, x= 2.5 내지 50, n ≥ 2]로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 참고로, 도 2에서 설퍼(S)는 카본 복합체의 표면을 코팅하는듯한 형태로 카본 복합체의 표면에 고루 결합된 것을 확인할 수 있다.

[0042] 리튬-설퍼 전지용 양극은 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본(DMC)을 포함하는 카본 복합체의 내외부 표면에 설퍼(S)가 결합됨에 따라 전극 내에 높은 함량으로 설퍼(S)를 담지할 수 있다. 아울러, 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 카본 복합체 내부에 위치할 수 있게 되며, 폴리설파이드의 용출 시에도 카본 복합체의 3차원 매트릭스 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 방지할 수 있다. 구체적으로, 충방전시 단위면적당 카본 복합체 내 설퍼(S)의 로딩량은 1 mg/cm^2 내지 3 mg/cm^2 범위를 가질 수 있다. 여기서, 설퍼(S)의 로딩량이 단위면적당 1 mg/cm^2 미만인 경우에는 리튬-설퍼 전지에서 요구되는 에너지밀도를 구현하기 어렵고, 설퍼(S)의 로딩량이 단위면적당 3 mg/cm^2 초과인 경우에는 양극 내에 설퍼 농도가 높아져서 전기화학 반응이 원활히 일어나지 않아서 설퍼 질량 당 용량(specific capacity)이 떨어진다. 일반적으로, 설퍼 질량 당 용량은 설퍼 로딩량에 반비례하는 경향이 있다.

[0043] 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극은 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본(DMC)을 포함하고 전자의 이동 통로로 작용하는 카본 복합체를 구비함으로써, 양극에서의 전자 이동도를 향상시킬 수 있고, 전극 용량을 향상시킬 수 있다. 아울러, 본 발명의 카본나노뷰브 기반 양극은 내부에 충분한 기공을 포함하고 있어서 양극의 충방전 과정에서 일어나는 부피 변화를 충분히 수용할 수 있어서 양극의 구조변화가 크지 않다. 결과적으로 전지의 성능 특히, 용량 유지 특성을 향상실 수 있다. 또한, 전극의 기본 골격을 카본 복합체로 구성함에 따라 전극의 유연성을 향상시킬 수 있으며, 플렉서블(flexible) 리튬-설퍼 전지에도 적용이 용이하다는 이점이 있다.

[0044] 한편, 도 3을 참조하면 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극을 구비한 리튬-설퍼 전지에서 초기 용량은 대략 1000mAh/g이며, 충방전을 100회 반복 실시한 이후에도 대략 92%의 용량을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 참고로, 도 3에서 점선은 최초 첫 번째 충방전 특성을 나타낸 그래프이고, 실선은 100 번째 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0045] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법에 대한 일례를 도 4를 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0046] 도 4에 도시된 바와 같이, 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)을 각각 준비한다. 카본나노튜브(CNT) 및 메조포러스카본(DMC)은 공지된 다양한 방법을 통해 제조할 수 있는 바, 여기서는 상세한 설명을 생략하기로 한다.

[0047] 다음으로, 계면활성제가 함유된 수용액에 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)을 2:1 내지 4:1 범위의 중량비로 혼합하여 주입한다. 예를 들어, 수용액에 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)을 3:1 중량비로 혼합하여 주입할 수 있다. 계면활성제는 분산안정성을 유지하기 위한 것으로, 황산도데실나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS)을 사용할 수 있으며, 수용액 내 계면활성제의 함유량은 0.5wt%일 수 있다.

[0048] 다음으로, 초음파 처리(ultrasonication)를 통해 수용액에 주입된 카본나노튜브(CNT)와 메조포러스카본(DMC)을 혼합 및 분산시킨다. 초음파 처리는 20분 내지 40분 동안 진행할 수 있으며, 이상적으로는 30분간 진행할 수 있다.

[0049] 다음으로, 진공여과(vacuum filtration), 세척 및 건조를 순차적으로 진행하여 카본나노튜브(CNT)로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본(DMC)을 포함하는 카본 복합체를 형성한다. 여기서, 세척은 탈이온수를 이용하여 진행할 수 있으며, 건조는 퍼니스를 사용하여 진행할 수 있다. 건조는 70℃ 내지 90℃ 범위의 온도에서 진행할 수 있으며, 이상적으로는 80℃에서 진행할 수 있다.

[0050] 다음으로, 카본 복합체 표면에 설퍼 파우더를 도포한다. 이때, 설퍼 파우더는 카본 복합체의 전면에 고루 도포될 수 있다.

[0051] 다음으로, 두 개의 스테인레스 강판 사이에 설퍼 파우더가 도포된 카본 복합체를 로딩하고, 고온고압으로 핫프레싱을 진행하여 카본 복합체 내부로 설퍼를 주입시킨다. 핫프레싱은 150℃ 내지 160℃ 범위의 온도에서 진행할 수 있으며, 이상적으로는 155℃에서 진행할 수 있다. 이때, 단위면적당 카본 복합체 내 설퍼의 로딩량이 1mg/cm^2 내지 3mg/cm^2 범위를 갖도록 핫프레싱 공정 조건을 제어할 수 있다. 한편, 핫프레싱 공정을 통해 카본 복합체 내부에 설퍼를 주입함에 따라 별도의 건조공정을 진행할 필요가 없기 때문에 재현성이 높은 전극을 제조할 수 있다.

[0052] 이로써, 카본나노튜브로 구성된 3차원 매트릭스 내에 분산 배치된 메조포러스카본을 포함하는 카본 복합체의 내외부 표면에 결합된 설퍼를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극을 제조할 수 있다.

[0053] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-설퍼 전지용 양극의 제조방법에 따르면, 단순하고 간단한 공정을 통해 카본 복합체 및 카본 복합체의 내외부 표면에 결합된 설퍼를 포함하는 리튬-설퍼 전지용 양극을 제조할 수 있다. 이를 통해, 제조비용을 절감할 수 있고, 리튬-설퍼 전지용 양극의 재현성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 본 명세서에서 설명되는 실시 예와 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 예시적으로 설명하는 것에 불과하다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시 예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로, 이러한 실시 예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아님은 자명하다. 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당업자가 용이하게 유추할 수 있는 변형 예와 구체적인 실시 예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

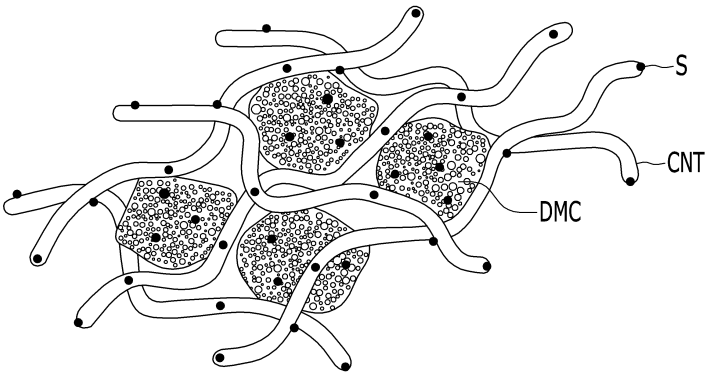
[0055] CNT : 카본나노튜브

DMC : 메조포러스카본

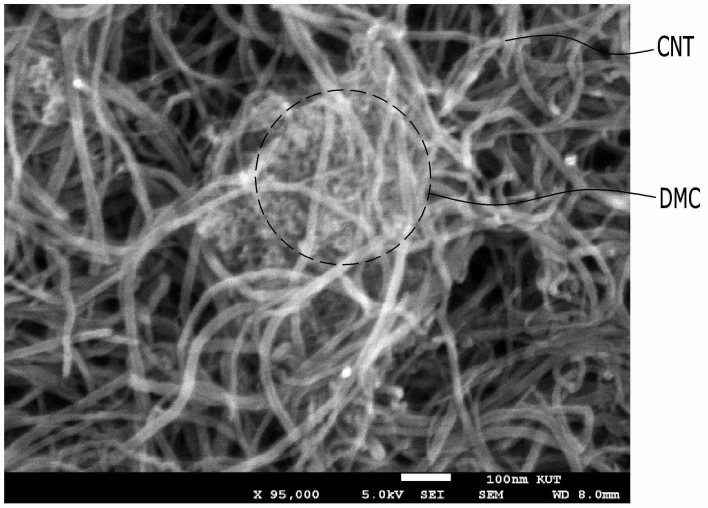
S : 설퍼

도면

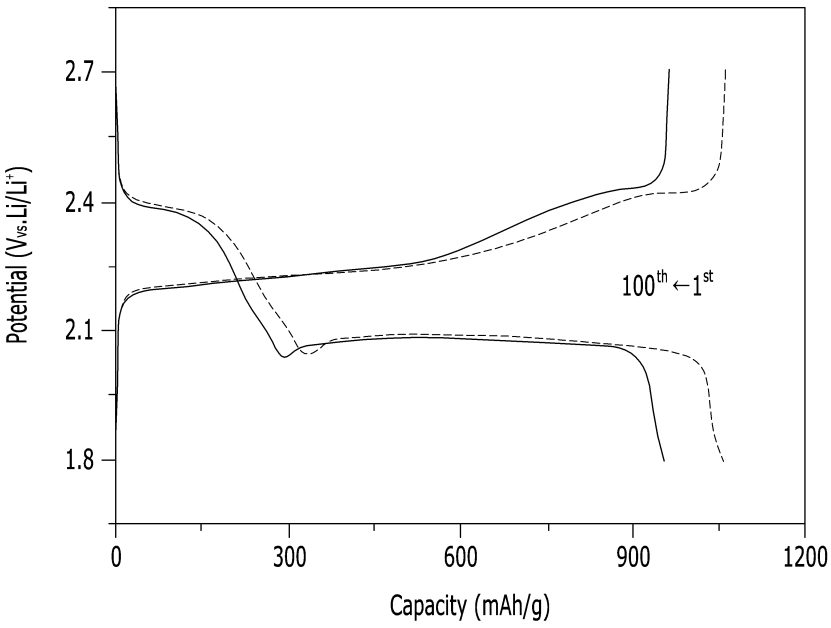
도면1



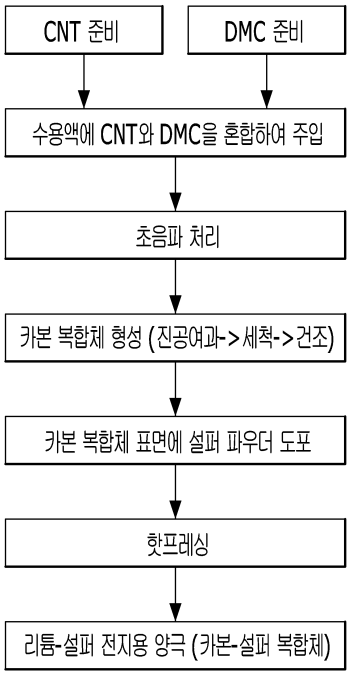
도면2


CNT
DMC
X 95,000
5.0kV SEI
100nm KUT
SEM
WD 8.0mm

도면3


2.7
2.4
2.1
1.8
Potential (Vvs.Li/Li+)
100th←1st
0
300
600
900
1200
Capacity (mAh/g)

도면4


CNT 준비
DMC 준비
수용액에 CNT와 DMC을 혼합하여 주입
초음파 처리
카본 복합체 형성 (진공여과->세척->건조)
카본 복합체 표면에 설퍼 파우더 도포
핫프레싱
리튬-설퍼 전지용 양극 (카본-설퍼 복합체)