



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0047070
(43) 공개일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/137 (2010.01) H01M 4/1399 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/663 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0130553

(22) 출원일자 2020년10월08일

심사청구일자 2020년10월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조진한

서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001호 (잠원동, 신반포2지구아파트)

신동엽

경기도 의왕시 보식골로 6, 106동, 1702호 (오전동, 성원1차이화아파트)

송용권

서울특별시 성북구 안암로9가길 9-27, 303호 (안암동4가)

(74) 대리인

특허법인 다해

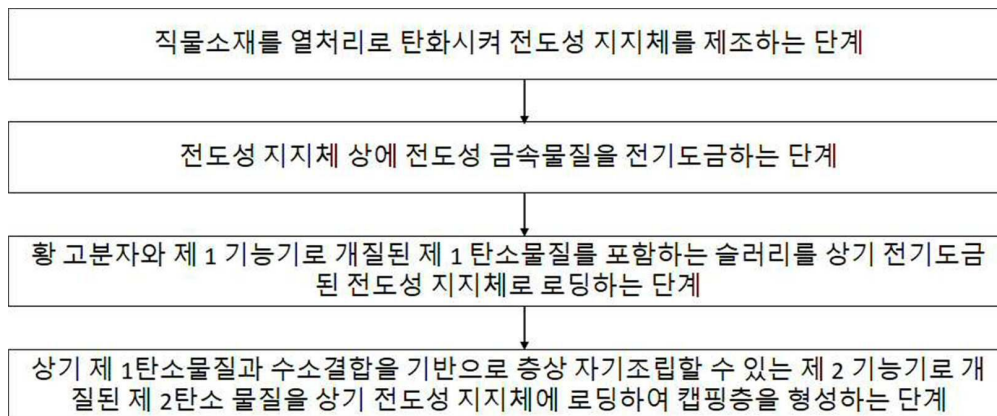
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 식물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극, 이를 포함하는 리튬-황 전지 및 그 제조방법

(57) 요약

식물소재를 열처리로 탄화시켜 전도성 지지체를 제조하는 단계; 상기 전도성 지지체 상에 전도성 금속물질을 전기도금 하는 단계; 황 고분자 및 상기 황 고분자와 수소결합할 수 있는 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질을 포함하는 슬러리를 상기 전기도금된 전도성 지지체에 로딩하는 단계; 상기 제 1 탄소물질과 층상 자기조립할 수 있는 제 2 기능기로 개질된 제 2 탄소물질을 상기 전도성 지지체에 로딩하여 캡핑층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극 제조방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/049 (2013.01)

H01M 4/137 (2013.01)

H01M 4/1399 (2013.01)

H01M 4/602 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 4/74 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

직물소재를 열처리로 탄화시켜 전도성 지지체를 제조하는 단계;

상기 전도성 지지체 상에 전도성 금속물질을 전기도금하는 단계;

상기 황 고분자 및 상기 황 고분자와 수소결합할 수 있는 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질을 포함하는 슬러리를 상기 코팅된 전도성 지지체에 로딩하는 단계;

상기 제 1 탄소물질과 층상 자기조립할 수 있는 제 2 기능기로 개질된 제 2 탄소물질을 상기 전도성 지지체에 로딩하여 캡핑층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소물질은 탄소나노튜브이며, 상기 제 1 기능기는 아민기 상기 제 2 기능기는 카르복실기인 것을 특징으로 하는 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 섭씨 600 도 내지 2000도 범위 내에서 진행되며, 상기 열처리에 따라 제조된 상기 탄소지지체는 상기 직물소재의 네트워크 구조를 그대로 유지하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 양극 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전도성 물질은 Ni, Cu, Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 양극 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 직물소재는 탄소원자를 주쇄에 함유하는 직물인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 양극 제조방법.

청구항 6

리튬-황 전지 양극은,

직물소재의 네트워크 구조를 갖는 탄소지지체; 및

상기 탄소지지체 상에 코팅된 전도성물질;

상기 전도성물질에 로딩된 황 폴리머;

상기 황 폴리머와 결합하는 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질; 및

상기 제 1 탄소물질과 결합하여 캡핑층을 형성하는 제 2 탄소물질을 포함하는 리튬-황 전지 양극.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 리튬-황 전지 양극은 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조된 것을 특징으로 하는

리튬-황 전지 양극.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 탄소물질은 탄소나노튜브이며, 상기 제 1 기능기는 아민기 상기 제 2 기능기는 카르복실기인 것을 특징으로 하는 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 전도성 물질은 Ni, Cu, Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 양극.

청구항 10

제 6항에 따른 리튬-황 전지 양극을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극, 이를 포함하는 리튬-황 전지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 많은 황 로딩량, 우수한 전기적 특성을 갖는 직물소재를 이용한 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극, 이를 포함하는 리튬-황 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전극, 촉매, 흡착제, 센서 등은 모두 지지체 상에서 금속과 같은 전도성 물질을 활물질로 함유한 구성을 갖는다. 이 경우, 지지체의 전도성, 지지체 및 전도성 활물질의 높은 비표면적, 용이한 가공성 등이 필요하다.

[0004] 이를 위하여 지지체로서 탄소나노튜브, 그래핀 등과 같은 탄소 지지체를 직접 사용한 촉매 및 그 제조방법이 활용되고 있다.

[0005] 예를 들어 대한민국 공개특허 10-2009-0041637호는 탄소섬유의 직경을 작게 할 수 있는 폴리이미드 탄소나노섬유 전극을 개시하고 있으며, 대한민국 공개특허 10-2017-0080159호는 에너지 저장 장치용 탄소섬유직물/금속산화물계 나노와이어 기반 전극 및 그의 제조 방법을 개시하고 있다.

[0006] 하지만, 이와 같은 탄소 지지체의 직접 사용은, 탄소기반 지지체의 제조를 필요로하며, 이를 위하여 별도의 탄소기반 소재의 제조가 요구된다는 문제가 있다.

[0007] 이를 대체하고자 직물소재를 지지체로 사용하는 연구가 활발하다. 이 경우, 예를 들어 전극으로 사용하는 경우 직물소재는 높은 기공률과 내부 표면적으로 활물질의 로딩(loading) 양을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 원활한 이온 이동을 위해 효과적인 구조체가 된다. 따라서, 절연성의 직물소재에 전도성을 부여하여 다공성 전극을 제작하고, 이를 고성능 에너지 저장 소자로 적용하는 연구가 보고되고 있다.

[0008] 에너지 저장 소자로서 Li-S 배터리는, 높은 이론적 에너지 밀도 값으로 인해 차세대 에너지 저장 소자로 활발하게 연구가 진행되고 있다. 하지만, Li-S 배터리가 상용화되기 위해서는 양극 물질인 황의 낮은 전기전도성, 구동 중 부피 팽창, 그리고 비가역적인 반응으로 인한 황의 손실(Shuttle effect)로 인해 구동 안정성이 낮다는 단점이 있다.

[0009] 이를 극복하기 위해서 황과 물리적/화학적 결합력을 갖고 전도성을 갖는 재료를 황과 혼합하여 전극화 하는 연구가 활발히 진행되고 있지만, 평판에서 이루어진 연구들로 황의 로딩량 한계를 보인다.

[0010] 이러한 점에서 집전체의 활물질 로딩 양 증가에 따른 전기전도성 및 이온전도도 한계를 극복하고 단위 부피/면적당 고밀도 에너지 용량 및 출력 특성을 구현하기 위해서는 우수한 전기전도성과 높은 표면적을 갖는 다공성 전극에 대한 개발이 필수적으로 이루어져야 한다.

- [0011] 다공성 집전체를 제작하는데 있어 직물소재는 높은 기공률과 내부 표면적으로 활물질의 로딩 양을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 원활한 이온 이동을 위해 효과적인 구조체이지만, 절연성의 직물소재에 전도성을 부여하여 다공성 전극을 제작하고, 이를 고성능 에너지 저장 소자로 적용하는 연구가 보고되고 있다.
- [0012] 하지만, 이러한 다양한 사례들은 아래와 같은 이유로 고성능 에너지 저장 소자를 위한 효과적인 다공성 집전체 제작에 어려움이 있는데, 그 이유는 우선 기존 상용화된 다공성 금속 집전체는 높은 전기전도성을 갖지만, 소자의 경량화에 있어 무거울 뿐만 아니라 기공률과 내부 표면적이 제한된다. 또한, 강산을 이용한 에칭 과정과 비싼 가격으로 대량의 전극으로 사용하는데 제약이 있으며, CNT 또는 그래핀과 같이 전도성 탄소재료를 직물소재에 코팅한 탄소재료 기반의 다공성 전극의 경우 금속재료보다 전도성이 낮을 뿐만 아니라 전기화학적으로 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.
- [0013] 한편 무전해 전기도금 (electroless deposition)법을 이용해 직물소재를 코팅하는 경우, 직물소재의 내부 피브릴 구조를 균일하게 코팅하기 어려울 뿐 아니라 뭉침현상으로 다공성 구조의 표면적을 효과적으로 활용하기 어렵다. 또한, 표면처리 및 환원과정에서 불순물이 형성되어 최종 전극의 전기전도성 및 기계적 안정성에 한계를 가져온다.
- [0014] 더 나아가, 추가적으로 금속 나노입자를 코팅하는 경우, 입자 간 계면 처리에 대한 지식의 부족은 입자 간 계면 저항으로 인해 벌크 금속과 같은 전기전도성 부여가 어려우며, 이를 극복하기 위한 추가 표면처리 공정은 전체 전극 제작을 위한 공정 시간에 장기화를 가져온다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 직물 소재로부터 우수한 전도성, 기계적 안정성 높은 비표면적의 전도성 활물질을 가지면서도 직물소재가 가지는 우수한 네트워크 특성을 그대로 유지할 수 있으며, 또한 황의 로딩량을 증가시키고 동시에 전도성 캡핑층(보호층)으로 전극을 코팅함으로써 황 양극의 고질적인 문제인 낮은 전기전도성과 이용효율을 향상시키는 리튬-황 전지 양극 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 직물소재를 열처리로 탄화시켜 전도성 지지체를 제조하는 단계;
- [0019] 상기 전도성 지지체 상에 전도성 금속물질을 전기도금하는 단계;
- [0020] 상기 황 고분자 및 상기 황 고분자와 수소결합할 수 있는 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질을 포함하는 슬러리를 상기 코팅된 전도성 지지체에 로딩하는 단계;
- [0021] 상기 제 1 탄소물질과 층상 자기조립할 수 있는 제 2 기능기로 개질된 제 2 탄소물질을 상기 전도성 지지체에 로딩하여 캡핑층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직물소재를 이용한 리튬-황 전지 양극 제조방법을 제공한다.
- [0022] 본 발명의 일 구현예로서, 상기 탄소물질은 탄소나노튜브이며, 상기 제 1 기능기는 아민기 상기 제 2 기능기는 카르복실기인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 열처리는 섭씨 600 도 내지 2000도 범위 내에서 진행되며, 상기 열처리에 따라 제조된 상기 탄소지지체는 상기 직물소재의 네트워크 구조를 그대로 유지하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 전도성 물질은 Ni, Cu, Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 직물소재는 탄소원자를 주축에 함유하는 직물인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 본 발명은 리튬-황 전지 양극은,
- [0027] 직물소재의 네트워크 구조를 갖는 탄소지지체; 및

- [0028] 상기 탄소지지체 상에 코팅된 전도성물질;
- [0029] 상기 전도성물질에 로딩된 황 폴리머;
- [0030] 상기 황 폴리머와 결합하는 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질; 및
- [0031] 상기 제 1 탄소물질과 결합하여 캡핑층을 형성하는 제 2 탄소물질을 포함하는 리튬-황 전지 양극을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 일구현예로서, 상기 리튬-황 전지 양극은 상기 방법에 의하여 제조된 것을 특징으로 한다.
- [0033] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 탄소물질은 탄소나노튜브이며, 상기 제 1 기능기는 아민기 상기 제 2 기능기는 카르복실기인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 또다른 구현예로서, 상기 전도성 물질은 Ni, Cu, Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 아울러, 본 발명은 상기 리튬-황 전지 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면, 직물소재를 섭씨 600도 수준의 저온에서 열처리하여 우수한 전도성과 높은 다공성을 갖는 네트워크 구조의 지지체를 제조한 후, 간단한 도금방법으로 금속 활물질을 코팅함으로써 전기적/기계적 강도가 우수하고 가공성이 뛰어난 다공성 금속 전극과 같은 다공성 전도성 구조체를 제조할 수 있다. 특히 본 발명을 통해 제작된 전극체는 다공성 금속 집전체의 높은 표면적과 우수한 전자전달특성을 통해 황의 로딩량 증가에 따른 단위 면적당 높은 에너지 밀도와 빠른 충방전 속도를 구현할 수 있으며, Li-S배터리의 에너지 밀도와 구동 안정성을 향상시키며, 더불어, 금속 집전체의 우수한 전자전달특성으로 우수한 에너지 밀도와 파워를 확보할 수 있다.
- [0038] 또한, 다중벽 CNT(MWCNT) 표면 개질을 통해 NH₂-MWCNT를 S-poly와 절연성 고분자 바인더 없이 혼합 슬러리를 만들어 집전체 내부에 로딩했다. NH₂-MWCNT는 S-poly 층의 전도성을 향상시켜주며, -NH₂ 기는 구동 중 비가역적으로 이동하는 Lithium polysulfide와의 결합력으로 S-poly의 이용 효율을 향상시켜 에너지 밀도를 향상시켰다. 이후 COOH-MWCNT를 만들어 NH₂-MWCNT와의 상호 수소결합력을 기반으로 층상자기조립법을 이용해 전극에 로딩된 혼합 슬러리의 표면을 다층으로 코팅하여 전도성 캡핑층 (Capping layer (CL))을 형성함으로써 구동 중 S-poly의 셔틀효과(Shuttle effect)를 막아 구동 안정성을 더욱 향상시켰다.
- [0039] 또한 본 발명은 직물 소재의 네트워크 구조를 그대로 가지는 지지체로 인한 높은 기공률과 넓은 표면적으로 인해 활물질의 로딩 양을 증가시키고 동시에 원활한 이온 이동도를 확보함으로써 발명에 따른 전도성 구조체는 에너지 저장 소자뿐만 아니라 가벼운 다공성 구조가 요구되는 다양한 전기소자(예를 들어 센서) 또는 촉매 등에 적용될 수 있으며, 간단한 전기도금으로 전도성 구조체를 제조하는 본 발명은 제작하고자 하는 구조체의 크기나 모양에 제약이 없다는 장점 또한 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 직물소재 기반 다공성 전도성 구조체(EP-CT) 제조방법의 단계도이다.
- 도 2는 상술한 본 발명의 실시예에 따른 다공성 전도성 집전체 제조 및 이를 Li-S 배터리 양극으로 적용한 모식도이다.
- 도 3은 열처리 온도에 따라 형성된 탄소 지지체의 면저항 값(도 3a)과 700도 열처리 후 다공성 구조가 유지되는 탄소 지지체의 주사전자 현미경(SEM) 이미지 (도 3b)이다.
- 도 4는 본 실시예에서 사용된 전기도금 장치와 도금시간에 따라 금속으로 코팅된 지지체의 SEM이미지 (도 4a), 도금 전 후의 사진 (도 4b)이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 전도성 구조체와 상용화된 다공성 니켈 지지체의 XRD 결과이다.
- 도 6은 탄소 지지체에 전기도금 시간에 따른 전기적 특성의 변화를 측정한 결과이다.

도 7 및 8은 각각 본 발명에 따른 전기도금 된 다공성 전도성 구조체의 SEM과 원소 맵핑 (elemental mapping) 이미지(도 7), 직물소재 지지체를 무전해 도금한 전도성 구조체의 SEM과 원소 맵핑 이미지(도 8)이다.

도 9 및 10은 각각 본 발명에 따른 전도성 구조체의 SEM 이미지 (도 9), 상용화되어 있는 다공성 전극의 SEM 이미지 (도 10)이다.

도 11은 전기도금 된 다공성 금속전극 (EP-CT)에 황 슬러리 담지법을 통해 고분자 황(S-poly)을 3, 5, 8 mg/cm² 로딩한 EP-CT/HS의 SEM과 원소 맵핑 이미지이다.

도 12는 도 11의 EP-CT/HS에 층간 적층 (LbL) 방식으로 전도성 탄소 캡핑층을 코팅하여 EP-CT/HS/CL이 형성되는 모식도와 그 결합을 자세히 나타내는 도면이다.

도 13은 EP-CT/HS/CL 양극 (S-poly: 3 mg/cm²)의 CV(cyclic voltametry) 측정결과이다.

도 14 내지 15는 S-poly 로딩 양 3 mg/cm²에서의 C-CT/HS, EP-CT/HS, 그리고 EP-CT/HS/CL 양극의 충방전 그래프와 속도 특성을 비교한 그래프이고, 도 16은 용량 특성을 비교한 표이다.

도 17은 C-CT/HS, EP-CT/HS, 그리고 EP-CT/HS/CL 양극 (S-poly 로딩 양: 3 mg/cm²)의 Nyquist plots 분석결과이다.

도 18은 C-CT/HS, EP-CT/HS, EP-CT/HS/CL 양극 (S-poly 로딩 양: 3 mg/cm²)의 사이클링 테스트 결과이다.

도 14, 15, 16, 17, 18을 참조하면, 본 발명에 따라 C-CT 대비 본 발명의 금속 전극인 EP-CT의 전하전달 특성과 반응 효율이 우수하며, 나아가 전도성의 EP-CT 구조상에 전도성의 캡핑층 (CL)을 도입함으로써 본 발명에 따른 전극물질의 성능과 안정성이 더욱 향상됨을 알 수 있다.

도 19는 EP-CT/HS/CL 양극의 S-poly 로딩 양을 3, 5, 8 mg/cm² 로 증가시킴에 따른 단위 면적/질량당 용량과 성능 안정성을 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 이하 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0043] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 절연체인 직물소재 기반으로 간단한 전기도금을 실시하여 가공성이 우수한 다공성의 전도성 구조체를 제작하여 전극, 촉매 등에 활용할 수 있음을 보이고 나아가 전극으로 활용하는 경우 고성능 배터리인 에너지 저장 소자로의 적용 가능성을 확인하였다.
- [0044] 특히 본 발명은 직물소재의 열처리를 섭씨 600 내지 900도에서 진행하며, 이러한 열처리에 따라 sp² 결합의 육각 구조를 갖는 직물소재(셀룰로오스, 실크, 폴리아크롤로나이트릴, 케블라 등)는 탄화되어 직물소재 자체의 높은 기공률을 갖는 네트워크 구조를 유지할 수 있으며, 열처리 후 소재가 sp² 결합의 육각 구조로 탄화됨에 따라 우수한 전도성을 가지게 된다. 더 나아가, 후속하는 전기도금 시 이러한 높은 기공률의 지지체 상에 금속 활물질의 코팅은 직물 소재 자체에 도금을 하는 경우 발생하는 문제, 표면에만 과도금이 일어나고, 내부까지 코팅되지 않는 문제 없이 전체적으로 지지체 표면에 균일하게 코팅될 수 있다.
- [0045] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 직물소재 기반 다공성 전도성 구조체(EP-CT) 제조방법의 단계도이다.
- [0046] 도 1을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따른 직물소재 기반 전도성 구조체 제조방법은, 먼저 직물소재를 열처리하여 탄화시켜 탄소지지체를 제조한다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에서 상기 열처리 온도는 후속하는 전기도금이 가능한 면저항을 결정짓는데 중요한데, 본 발명에서는 섭씨 700도에서 얻어지는 직물 소재의 면저항(361 옴/sq) 수준에서 전기도금이 가능한 면저항이 얻어지게 되며 따라서 섭씨 700도 이상으로 열처리하는 것이 바람직하다. 일반적으로 직물소재 자체의 전도성을 높이기 위해서 열처리 온도를 2000도 이상으로 높이거나, 본 특허에서는 후속하는 전기도금을 위한 최소한의 전도

성을 확보하면 되기 때문에 섭씨 600도 이상, 바람직하게는 섭씨 700도 내지 2000도 미만, 보다 바람직하게는 섭씨 700도 내지 1500도, 매우 바람직하게는 섭씨 700도 내지 900도 수준으로 열처리하는 것이 바람직하다.

[0048] 이후 상기 탄소지지체 상에 전기도금을 실시한다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 전기도금은 니켈을 도금하는 방식으로 진행되었으며, 특히 전기도금이 가능한 수준으로 면저항을 낮추면서도 높은 기공률을 유지하며 sp²의 육각구조를 갖는 지지체에 전기도금을 실시함으로써 단시간에 높은 전기전도성을 부여함으로써 직물소재 기반 다공성 전도성 구조체를 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 전도성 구조체는 높은 기공률(이것은 높은 비표면적 및 활성 면적을 의미함)을 가지며, 이로써, 황의 로딩 양을 증가시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에서 상기 전도성 물질은 Ni이었으나, Cu, Al 등과 같이 전기도금이 가능한 모든 전도성 물질이 다 본 발명의 범위에 해당한다.

[0050] 이후 황 고분자와 제 1 기능기(예를 들어 아민기)로 개질된 제 1 탄소물질의 황 슬러리를 상기 금속 집전체(EP-CT)에 로딩한다. 즉, 본 발명은 별도의 바인더 없이 1) 전도도를 향상시키며 캡핑층과(Capping Layer, CL)의 결합력을 제공하는 NH₂-탄소물질 (예를 들어 탄소나노튜브)을 2) 황 물질과 함께 다공구조가 형성된 전극 지지체에 그대로 로딩할 수 있는 장점을 갖는다. 본 발명의 일 실시예에서는 탄소나노튜브를 사용하였으나 임의의 모든 유기물, 그래핀 등이 모두 본 발명의 범위에 포함될 수 있다.

[0051] 그 다음 상기 제 1 탄소나노튜브의 기능기와 수소결합하여 층상자기조립이 가능한 제 2 기능기(예를 들어 카르복실기)로 개질된 제 2 탄소물질로 보호층인 캡핑층을 형성한다.

[0052] 이상의 방법으로 제공된 양극은, 리튬-황 전지 양극은, 직물소재의 네트워크 구조를 갖는 탄소지지체; 상기 탄소지지체 상에 전기도금된 전도성물질; 상기 전도성물질에 로딩된 황 고분자; 상기 황 고분자와 혼합된 제 1 기능기로 개질된 제 1 탄소물질; 및 상기 제 1 탄소물질과 결합하여 캡핑층을 형성하는 제 2 탄소물질을 포함하며, 별도의 바인더 없이 많은 양의 황이 로딩되어 우수한 전도성과 반응 효율을 갖게 된다.

[0053] 도 2는 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 금속 집전체 제조방법과 층간 적층 방식(LbL) 방식으로 캡핑층이 형성되는 전극물질의 모식도와 그 결합을 설명하는 도면이다.

[0054] 보다 상세하게는 도 12를 참조하면, 제 1 기능기와 제 2 기능기간 수소결합에 따라 탄소나노튜브가 층별로 결합할 수 있으며, 이것은 본 발명에 따른 전극은 상술한 방식으로 원하는 기능기를 전극 지지체에 도입할 수 있음을 시사한다.

[0056] 제조방법과 측정방법은 다음으로 정리될 수 있다.

[0057] 1) 직물소재를 열처리하여 전도성이 부여된 탄소 지지체 형성

[0058] 2) 탄소 지지체에 전기도금을 실시하여 우수한 전기전도도를 갖는 다공성 전극 제작

[0059] 3) 제작된 전극의 전기적 특성을 4-probe를 이용해 측정

[0060] 4) 황을 고분자 중합하여 황 고분자(S-poly)를 합성

[0061] 5) MWCNT의 표면을 -NH₂ 기로 개질하여 S-poly와 혼합 슬러리를 제조

[0062] 6) 담지법을 통해 다공성 금속집전체 내부에 혼합슬러리를 로딩

[0063] 7) NH₂-MWCNT와 COOH-MNWCNT를 층간 적층 방식(LbL)을 이용해 상호 수소결합력을 형성시키며 다층으로 코팅

[0064] 8) 제작된 Li-S배터리 양극의 전기화학적 특성 평가를 통해 전극의 에너지 저장 특성을 분석

[0066] 이하 보다 구체적인 실시예를 통하여 본 발명은 보다 상세히 설명한다.

[0068] 실시예

[0069] 황 폴리머 (S-poly) 제조

[0070] 황 과우더(4.50g, 17.6 mmol)을 섭씨 185도까지 오일 배쓰에서 가열하고, 녹색의 녹은 황에 DIB(0.5g, 3.16

mmol)을 추가하였고 이후 10분간 교반하고 상온에서 냉각하였다.

[0072] COOH-MWCNT 및 NH₂-MWCNT 제조

[0073] 순수 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 H₂SO₄/HNO₃ 혼합용액에서 섭씨 70도로 3시간 산화시켜 COOH-MWCNT를 제조하였다. 다음 COOH-MWCNT 현탁액을 에틸렌디아민(8.0 mL)와 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카보디이미드 메티오다이드(800mg)으로 6시간 동안 교반하여 NH₂-MWCNT를 제조하였다. 현탁액은 다음 3일간 정제 (MWCO 12,000-14,000)하여 불순물과 잔류물을 제거하였다.

[0075] Ni-전기도금된 직물 제조 (EP-CT)

[0076] 전기도금된 직물(EP-CT)를 직물(Cotton)을 탄화시킨 후 전기도금함으로써 제조하였다. 이를 위하여 우선 직물을 세척하고 건조하였다. 이후 분당 섭씨 2도의속도로 섭씨 700도까지 온도를 상승시켜 3시간 동안 가열하였다. 다음 상온에서 냉각시킨 후 와트 배스에 침지한 후 니켈(Ni)을 애노드, 직물을 캐소드로 하여 전기도금을 진행하였다. 전기도금 시 전류밀도는 20분간 216 mA /cm²이었다. 이후 상온에서 세척된 후 건조하였다.

[0078] 슬러리 코팅 EP-CT 양극의 전도성 캡핑 (EP-CT/HS/CL)

[0079] 황 로딩을 위하여 65 중량%의 상기 S-poly, 25 중량%의 카본 블랙 그리고 10 중량%의 상기 NH₂-MWCNT를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 혼합하고 이를 1시간동안 높은 출력 조건으로 초음파처리 하였다. 이후 상기 제조된 전기도금-탄화직물 기반 전극체(EP-CT)를 상기 황 슬러리 (HS)에 침지시켜 이를 로딩하였다 (EP-CT/HS). 특히 본 발명은 황의 로딩 양을 상기 황 슬러리의 점도로 제어할 수 있는 장점이 있는데, 이것은 용매의 NMP의 양에 따라 제어될 수 있다. 다음으로, 황 슬러리가 로딩된 EP-CT/HS에 상기 제작된 COOH-MWCNT와 NH₂-MWCNT 용액을 순차적으로 진공펌프를 이용해 코팅하여 캡핑층을 형성하였다 (EP-CT/HS/CL).

[0081] 실험예

[0082] 도 3a는 열처리 온도에 따른 지지체의 면저항 데이터이다.

[0083] 도 3a와 3b를 참조하면, 섭씨 700도에서는 전기도금이 가능한 361.2 Ω/sq의 면저항이 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 섭씨 600도 온도 이상에서 열처리하는 경우 본 발명에 따른 구조체의 지지체 제조가 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0084] 도 4a 및 4b는 각각 본 실시예에서 사용된 전기도금 장치와 도금시간에 따른 지지체의 코팅 사진, 그리고 도금 전 후의 사진이다.

[0085] 도 4a 및 4b를 참조하면, 니켈을 도 4a의 도금 장치에서 전기도금함에 따라 지지체에 니켈이 코팅되어 전도성 구조체가 형성된 것을 알 수 있다. 특히 도금 시간에 따라 지속적인 코팅 로딩이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0086] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전도성 구조체와 상용화된 다공성 니켈 지지체의 XRD 결과이다. 여기에서 상용화된 다공성 니켈 지지체는 니켈 폼(Ni foam, Goodfellow사, Index number: 028-002-00-7, CAS number: 7440-02-0.)이었다.

[0087] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 직물소재 기반 지지체에 니켈이 코팅되는 경우 상이한 결정성을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 도 5의 결과로부터 본 발명에 따라 탄화-전기도금시킨 전도성 구조체(EP-CT)에는 기존의 상용화된 다공성 니켈 구조체와 같이 양질의 니켈이 형성될 수 있음을 알 수 있다.

[0088] 도 6은 탄소 지지체에 전기도금 시간에 따른 밀도와 전기적 특성의 변화를 측정한 결과이다.

[0089] 도 6을 참조하면, 전기도금 시간에 따라 로딩되는 전도성 물질의 밀도는 증가하고, 저항은 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 이러한 선형적인 로딩시간 증가와 저항 감소는, 소재 표면에서만 과도금이 일어나고 내부까지 코팅되지 않는 경우의 현상, 즉, 초기 이후 로딩 양이 증가하지 않고 저항 감소도 급속하게 감소하지 않는 현상과는 상이한 것으로, 이상의 결과는 본 발명의 경우 과도금 없이 직물 소재 내부까지도 도금이 균일하게 일어나는 것

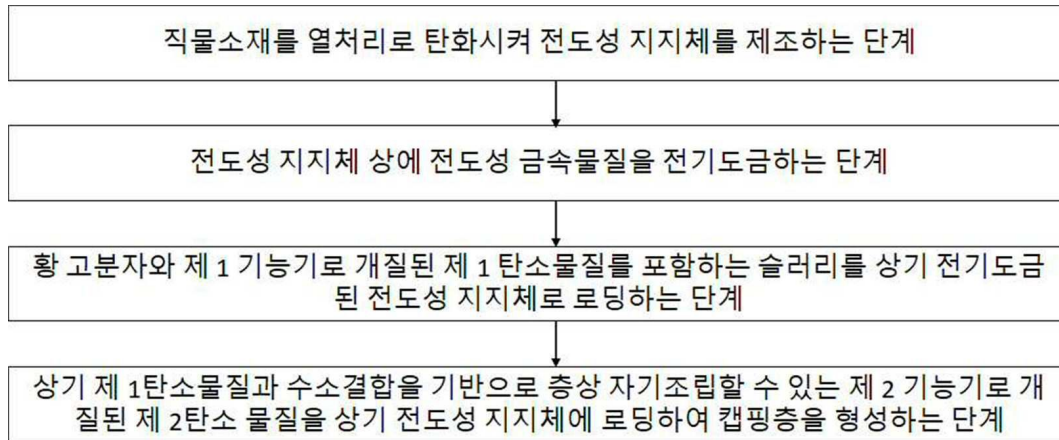
을 증명한다.

- [0091] 도 7 및 8은 각각 본 발명에 따른 전도성 구조체(EP-CT)의 주사전자현미경 (SEM)과 원소 맵핑 (elemental mapping) 이미지, 직물소재 지지체 자체를 탄화하지 않고 무전해 도금한 전도성 구조체(EL-CT)의 주사전자현미경 (SEM)과 원소 맵핑 (elemental mapping) 이미지이다.
- [0092] 도 7 및 8을 참조하면, 본 발명의 경우 균일한 니켈의 분포를 확인할 수 있으며, 특히 코팅된 금속물질의 표면이 나노 사이즈의 돌기들이 융기(protuberant structure)된 구조를 포함하며, 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다. 한편 무전해 도금의 경우 코팅된 전도성 물질의 균일성이 현저히 떨어지며, 응집 현상, 기공 막힘 등의 문제가 있음을 알 수 있다.
- [0093] 도 9 및 10은 각각 본 발명에 따른 전도성 구조체(EP-CT)의 SEM 이미지, 상용화되어 있는 다공성 전극의 SEM 이미지이다.
- [0094] 도 9 및 10을 참조하면, 본 발명에 따른 전도성 구조체의 밀도와 표면적의 효과를 통하여 본 발명에 따른 전도성 구조체는 현저히 높은 기공도와 활성면적을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0095] 도 11은 본 발명에 따른 전도성 구조체 (EP-CT) 양극에 고분자 황(S-poly)의 로딩 양을 비교한 결과이다.
- [0096] 도 11을 참조하면, 본 발명의 경우 로딩 양을 3mg 이상 8 mg /cm^2 까지 달성할 수 있음을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 실시예(EP-CT)에 S-poly를 포함한 혼합슬러리(S-poly, NH₂-MWCNT, SuperP)를 코팅하는 경우, S-poly 로딩 양을 기준으로 $3, 5, 8\text{ mg /cm}^2$ 의 많은 양까지도 기공을 막지 않고 로딩됨을 확인할 수 있으며, 이것은 본 발명에 따라 제조된 전도성 구조체는 초기 직물소재의 기공과 네트워크 구조를 그대로 유지함으로써 보다 많은 양의 활물질 로딩이 가능하다는 것을 증명한다.
- [0097] 도 12는 EP-CT/HS에 제 2 기능기로 개질된 탄소물질과 제 1 기능기로 개질된 탄소물질을 로딩하여 캡핑층을 형성시킴으로써 EP-CT/HS/CL를 제조하는 방법에 대한 모식도와 그 결합 메커니즘을 설명하는 도면이다.
- [0098] 도 12를 참조하면, 제 1 기능기와 제 2 기능기 간 수소결합에 따라 탄소나노튜브가 층별로 결합할 수 있다. 이렇게 기능기 간 상호 결합력을 기반으로 형성된 캡핑층은 EP-CT/HS 전극의 전도성뿐만 아니라 성능 안정성을 향상시킬 수 있으며, 이것은 본 발명에 따른 전극은 상술한 방식으로 원하는 기능기를 전극 지지체에 안정적으로 도입할 수 있음에 기인한다.
- [0099] 도 13은 EP-CT/HS에 캡핑층을 형성한 EP-CT/HS/CL 양극 (S-poly: 3 mg/cm^2)의 CV(cyclic voltametry) 측정결과이다.
- [0100] 도 13을 참조하면, CV를 0.03 mVs^{-1} 의 속도로 스캔하였으며, 이때 전압 범위는 Li/Li⁺ vs 1.7 내지 2.8V였다. 그 결과를 보면, 정상상태의 CV 스캔 결과는 2.28 및 1.98 V에 중심을 두는 2개의 캐소드 피크를 나타내는데 이것은 (1) S-poly가 보다 짧은 올리고황 유닛과 리튬폴리설파이드(Li₂S_x $4 \leq x \leq 8$)의 유기황 DIB(organo DIB)로의 환원과 (2) S-poly가 완전히 방전된 유기황 DIB 생성물과 비용해성 리튬설파이드(Li₂S₂ 및 Li₂S)로의 전환 각각에 기인한 것이다.
- [0101] 반면 애노드 피크는 2.31 V와 2.42 V를 나타내는데, 이것은 완전히 방전된 짧은 사슬길이의 유기황 DIB가 긴 사슬길이의 S-poly로의 전환되는 것에 기인한 것이다.
- [0102] 도 14는 EP-CT/HS/CL 양극 (S-poly: 3 mg/cm^2)의 GCD(galvanostatic charge/discharge)를 측정결과이다.
- [0103] 도 14를 참조하면, 전기도금 되지 않은 지지체 상에 황 슬러리가 로딩된 C-CT/HS, 캡핑층이 없는 EP-CT/HS, 그리고 캡핑층이 형성된 EP-CT/HS/CL은 2개의 방전 플래토우(discharge plateaus)를 보였으며, 이것은 도 13의 CV 결과와 일치한다.
- [0104] 즉, 도 14에서 3 mg/cm^2 으로 S-poly 양을 고정했을 때 EP-CT/HS(2차 방전 플래토우: 1.9 mAh /cm^2 및 ΔE : 165 mV)와 EP-CT/HS/CL(2.1 mAh /cm^2 및 156 mV)는 C-CT/HS(1 mAh /cm^2 과 210 mV)보다 상당히 긴 2차 방전 플래토우와 보다 작은 전압갭(ΔE)을 보여준다. 이는, 본 발명에 따른 전도성 구조체(EP-CT)가 탄화시킨 지지체(C-CT) 보다 전극 반응 효율이 높고 활물질과의 계면 반응이 우수함을 의미한다.

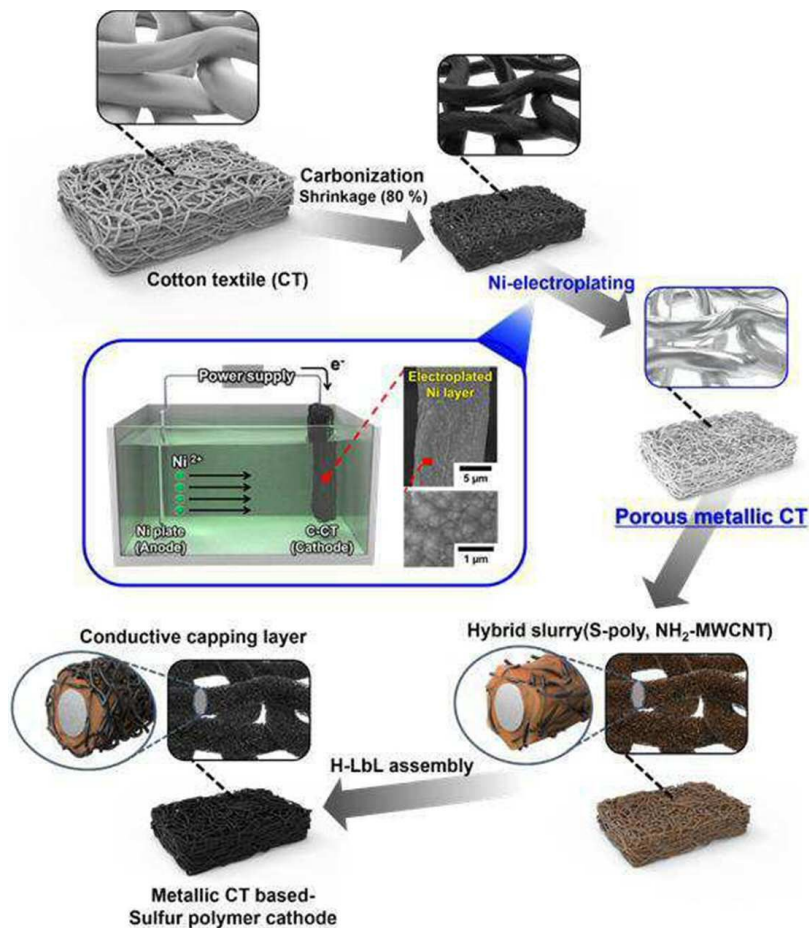
- [0105] 도 15는 로딩 양 3 mg/cm^2 에서의 리튬-황 전지의 속도 특성을 비교한 그래프이고, 도 16은 용량 특성을 비교한 표이다.
- [0106] 도 15 내지 16을 참조하면, 본 발명에 따른 전도성 구조체(EP-CT)를 전극으로 사용하고 캡핑층을 LbL 방식으로 도입한 경우는 빠른 계면 반응, 뛰어난 속도 특성, 그리고 높은 용량을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 활물질인 S-poly의 로딩 양 3 mg/cm^2 을 기준으로 캡핑층이 없고 EP-CT/HS(본 발명)의 성능값이 C-CT/HS(비교예) 대비 더 높음을 알 수 있다. 이는 EP-CT가 C-CT 대비 충방전 시에 황의 빠른 산화환원 반응을 가능하게 함으로써 성능이 더 높음을 보여준다. 또한, 도 15의 경우 C-rate를 증가시킴에 따라 EP-CT의 성능 값이 C-CT 대비 높을 것을 통해 빠른 충방전이 가능함을 보여주며, 도 16를 통하여 정량적으로 그 차이를 알 수 있으며, 특히 캡핑층을 형성함에 따라 보다 충방전 특성이 높아지는 것을 알 수 있다.
- [0107] 도 17은 각 전극물질에 대한 Nyquist plots을 분석결과이다.
- [0108] 도 17을 참조하면, 본 발명에 따라 EP-CT/HS 양극이 C-CT/HS 보다 R_{ct} 값이 낮아짐을 보였는데, 이것은 C-CT (164Ω) 보다 EP-CT (123Ω)의 빠른 전하전달 특성을 시사한다. 또한, 캡핑층이 형성된 EP-CT/HS/CL 양극이 보다 낮아진 R_{ct} 값(81Ω)을 보였는데, 이것은 EP-CT 구조 상에 전도성의 캡핑층을 도입함으로써 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극의 빠른 산화환원 동역학 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [0109] 도 18은 본 발명에 따른 전극 물질은 탁월히 높은 사이클링 안전성을 갖는 것을 나타내는 사이클 테스트 결과이다.
- [0110] 도 18을 참조하면, 본 발명에 따라 전도성의 캡핑층이 로딩된 전극물질은 보다 높은 안전성을 가지며 면적 용량을 유지하는 것을 알 수 있다.
- [0111] 도 19는 로딩양 3, 5, 8 mg/cm^2 에서의 리튬-황 전지 양극 성능을 분석한 그래프이다.
- [0112] 도 19를 참조하면, 본 발명에 따른 전도성 구조체를 전극을 사용한 경우, 면적/질량 당 높은 에너지 용량을 달성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0113] 도 19를 통하여 S-poly의 로딩 양을 8 mg/cm^2 까지 증가시킴으로써 면적당 성능과 질량당 성능이 우수하다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 결국 금속인 EP-CT의 전하전달특성이 우수하며 다공성 구조로 높은 로딩 양 및 그에 따른 우수한 면적당 성능이 발현됨을 증명한다.
- [0115] 즉, 본 발명에 따른 전극 구조체는 이러한 에너지 저장 소자뿐만 아니라 그 자체가 가지는 전도성과 높은 로딩 양 등에 기초하여 생물학적 활물질(예를 들어 효소물질이나 프로브)가 고정화될 수 있으며, 이 경우 액체 형태의 샘플은 다공지지체로 많은 양이 흡수되어 접촉할 수 있고, 따라서 본 발명은 유리 등의 기판 구조를 사용하는 바이오 센서에 비하여 적은 양의 샘플로도 높은 민감도의 센서 전극개발이 가능하다.
- [0116] 본 발명은 더 나아가 별도의 캡핑층을 사용하여 양극의 성능 효율과 안정성을 향상시켰으며, 이는 센서 프로브 물질과 결합할 수 있는 임의의 기능기를 금속 특성을 갖는 전도성 지지체에 도입할 수 있음을 시사한다.
- [0117] 이상 설명한 본 발명에 따른 전도성 구조체는 에너지 저장 소자의 전극 뿐만 아니라, 높은 비표면적, 높은 기공을 요구하는 전도성 소재, 예를 들어 촉매와 센서 등에도 활용가능하며, 이는 모두 본 발명의 범위에 속한다.

도면

도면1



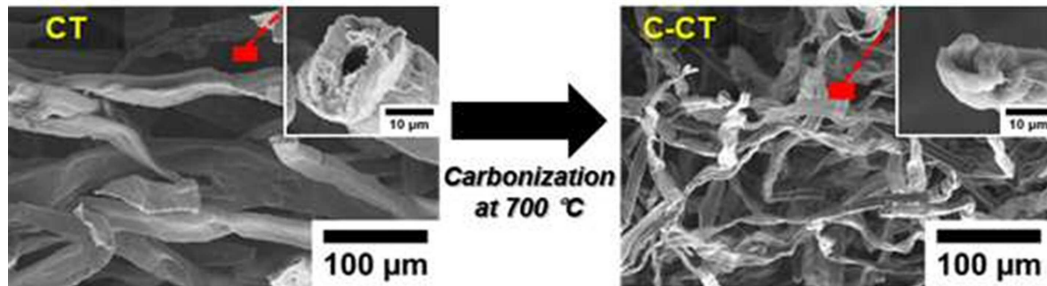
도면2



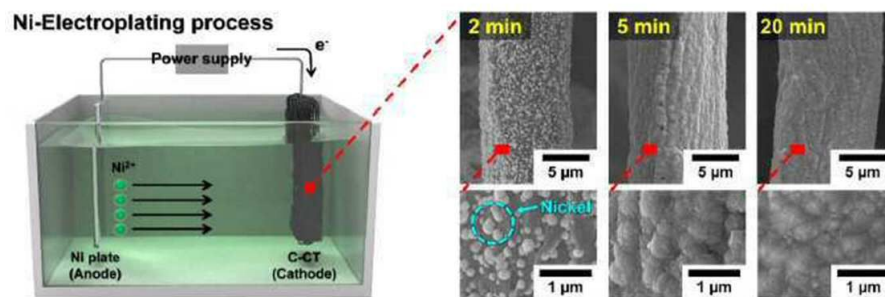
도면3a

Carbonization temperature (°C)	600	700	900
Sheet resistance ($\Omega \text{ sq}^{-1}$)	3.5×10^{-7}	361.2	58.3

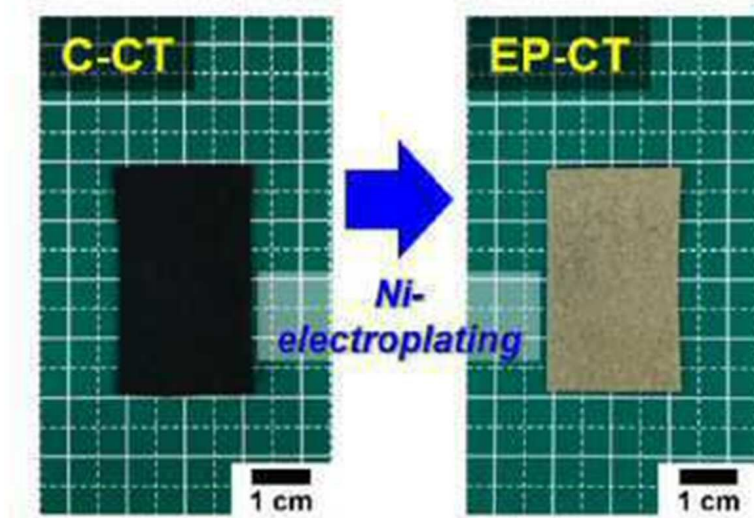
도면3b



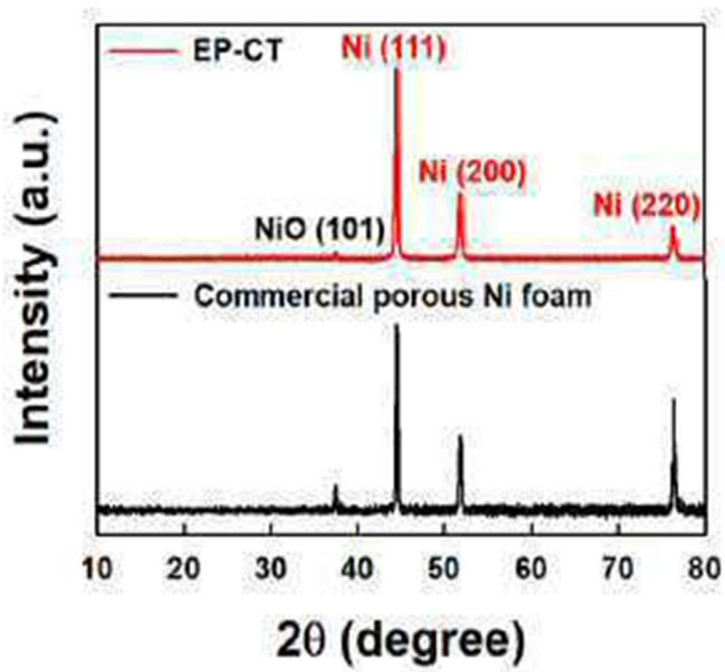
도면4a



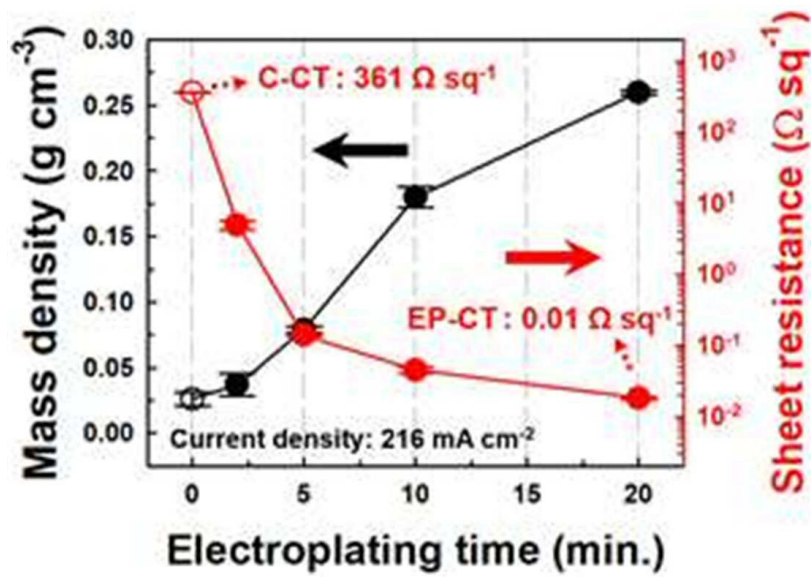
도면4b



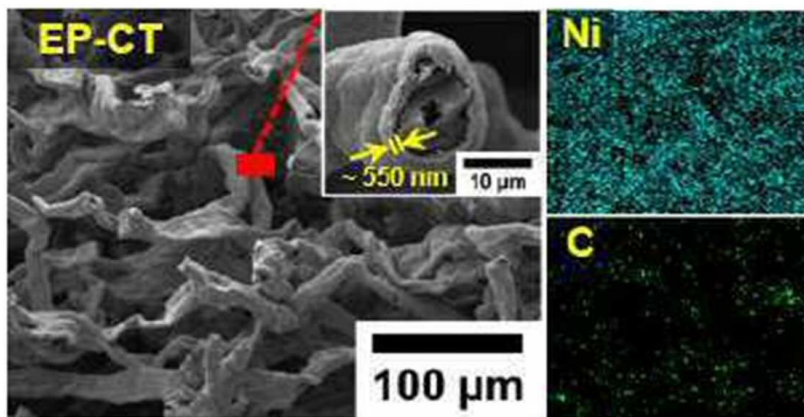
도면5



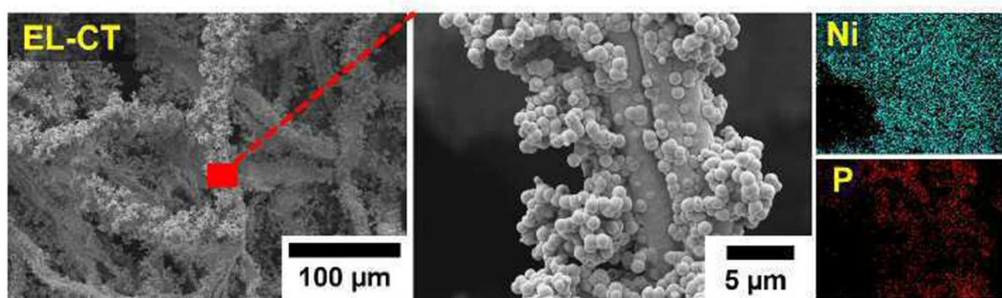
도면6



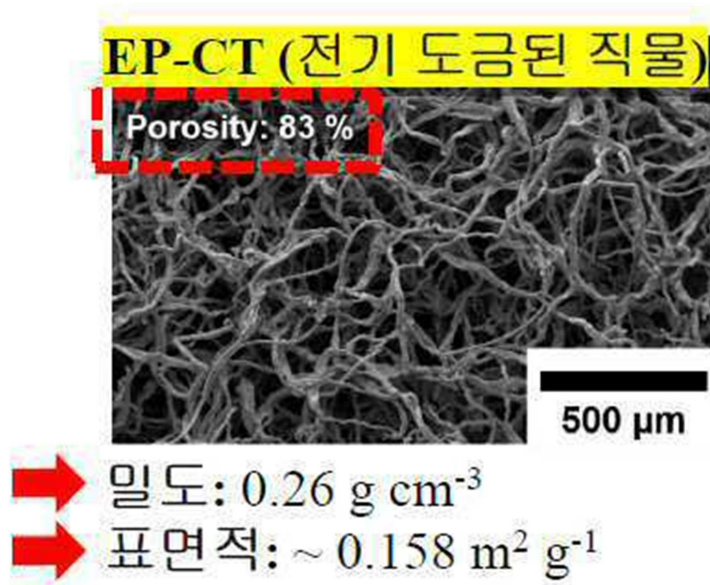
도면7



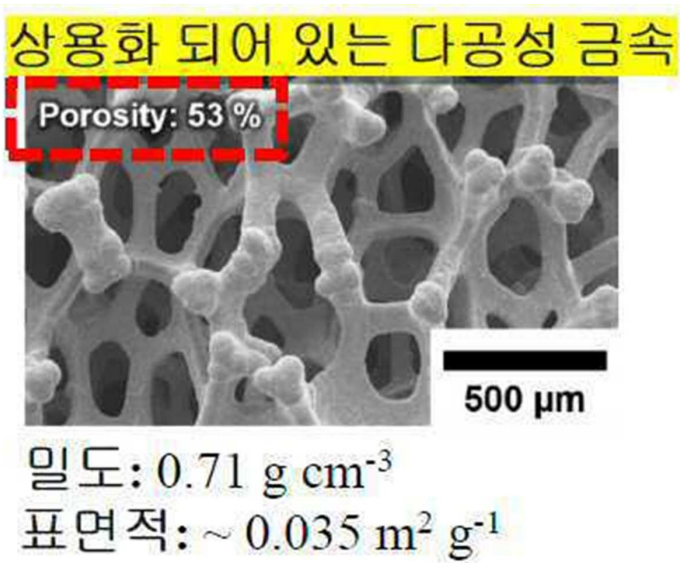
도면8



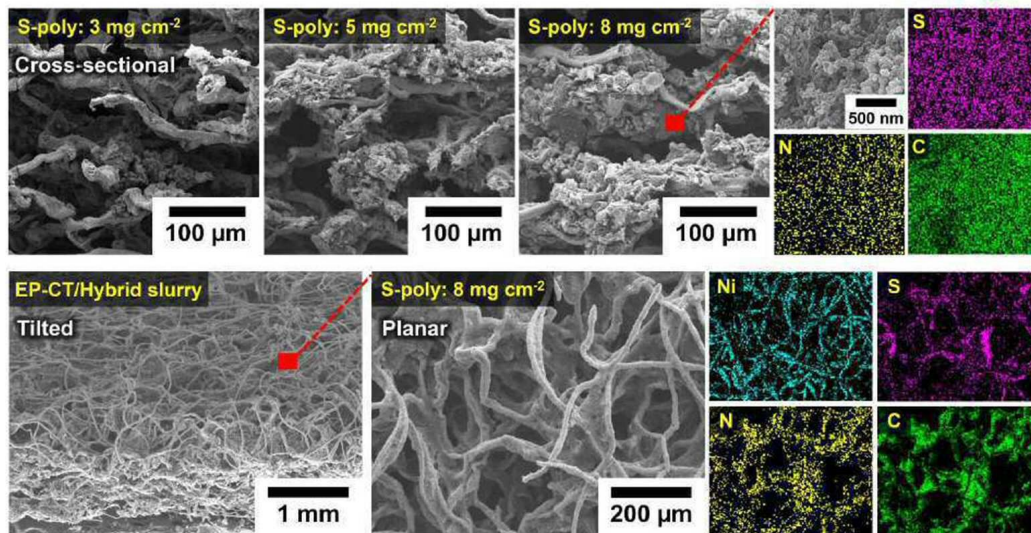
도면9



도면10



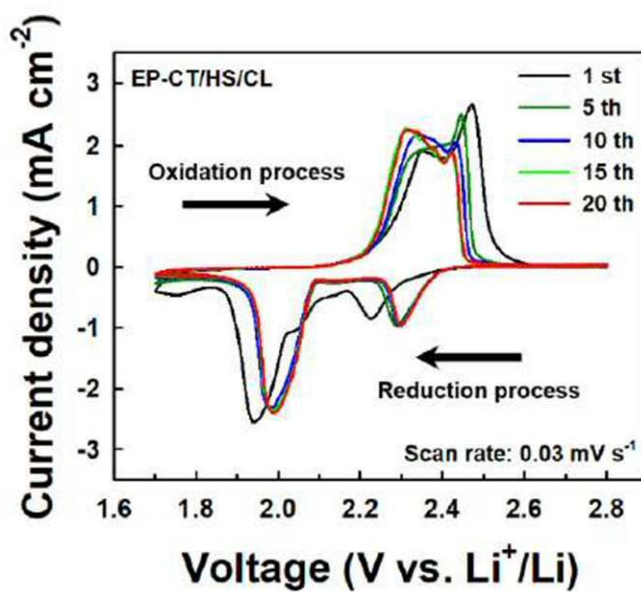
도면11



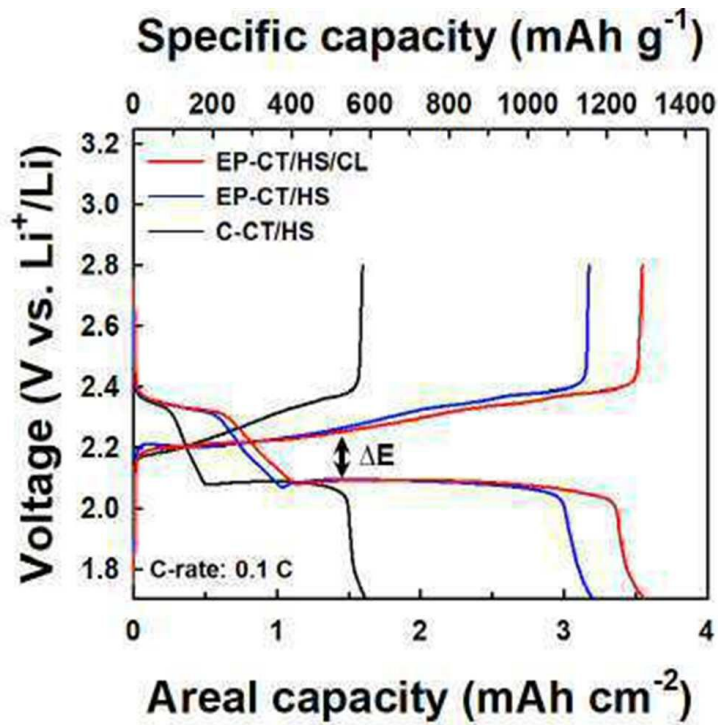
도면12



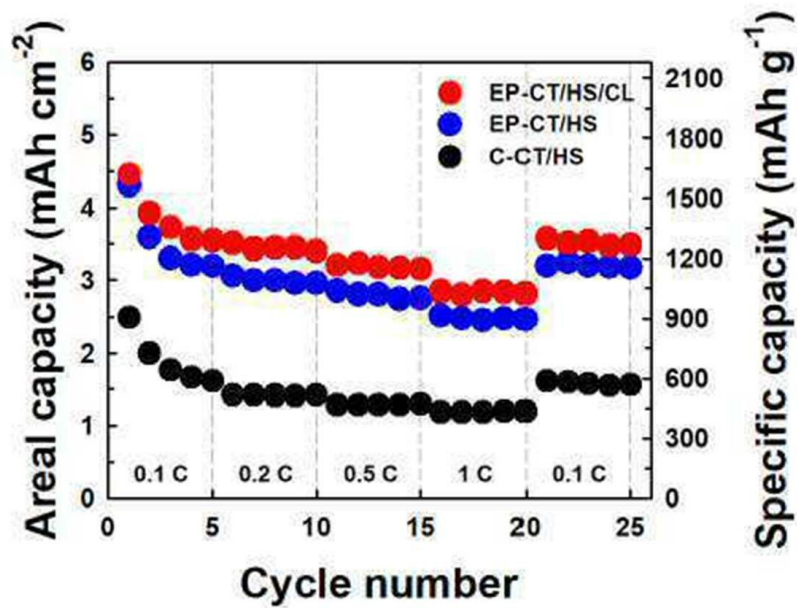
도면13



도면14



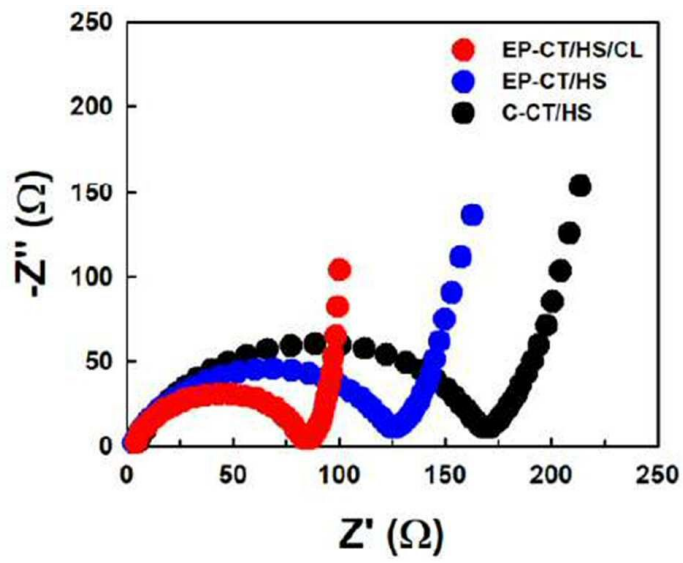
도면15



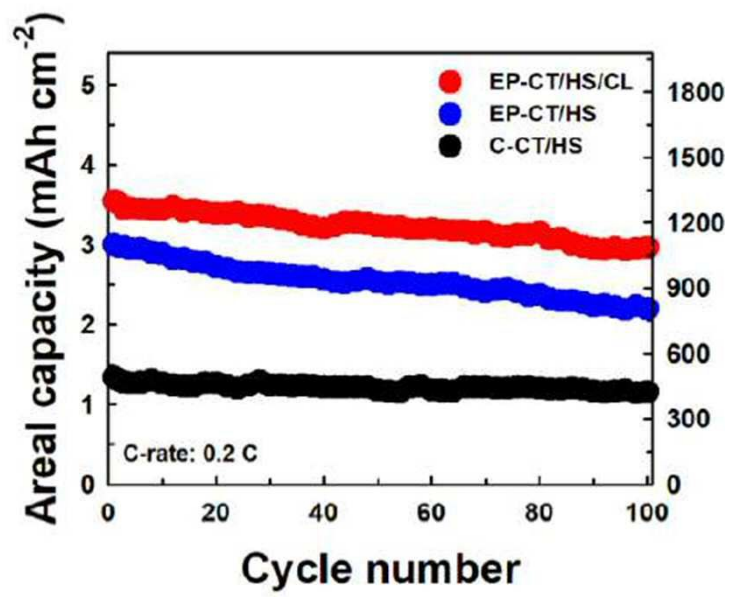
도면16

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

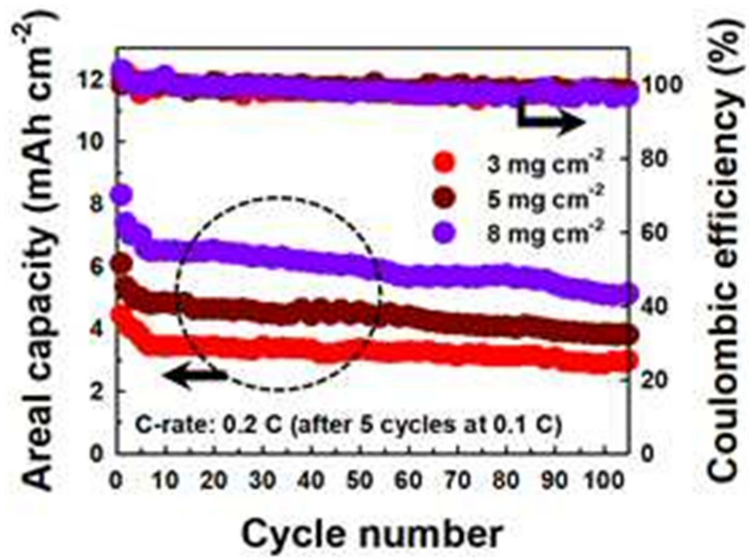
도면17



도면18



도면19a



도면19b

