



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년08월04일  
 (11) 등록번호 10-1645075  
 (24) 등록일자 2016년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)  
 H01M 4/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0008673  
 (22) 출원일자 2014년01월24일  
 심사청구일자 2014년01월24일  
 (65) 공개번호 10-2015-0088923  
 (43) 공개일자 2015년08월04일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 Journal of Power Sources, vol.242(2013),  
 pp.65-69  
 Nano Energy, vol.2(2013), pp.1197-1206

(73) 특허권자  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
 한국기계연구원  
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)  
 (72) 발명자  
 김일두  
 대전광역시 유성구 대학로 291 신소재공학과 (구성동, 한국과학기술원)  
 최진훈  
 대전 유성구 대학로 291, 신소재공학과 (구성동, 한국과학기술원)  
 이해문  
 경남 창원시 성산구 원이대로 449, 120동 506호 (반림동, 노블파크아파트)  
 (74) 대리인  
 양성보

전체 청구항 수 : 총 15 항

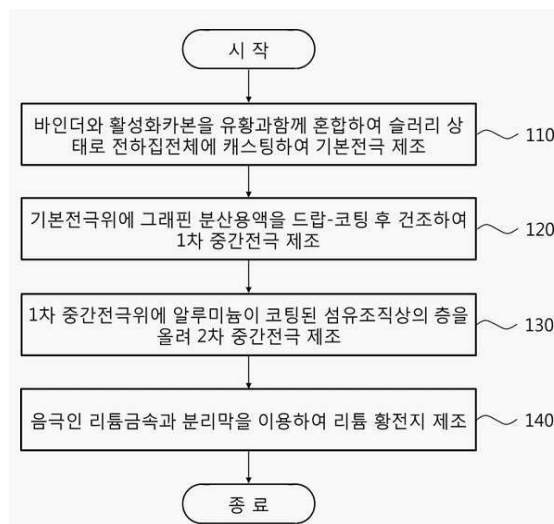
심사관 : 류천수

(54) 발명의 명칭 **그래핀 층과 알루미늄이 코팅된 섬유조직 형태의 중간전극 층이 삽입된 리튬-황 전지 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

그래핀 층과 알루미늄이 코팅된 섬유조직 형태의 중간전극 층이 삽입된 리튬-황 전지 및 그 제조방법이 개시된다. 리튬-황 전지는, 그래핀, 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드 중 적어도 하나의 물질로 구성된 제1 중간전극 층과 알루미늄이 코팅된 섬유조직 형태의 제2 중간전극 층이 서로 적층된 중간전극 층을 포함하고, 상기 중간전극 층은, 기본전극 위에 적층되는 것을 특징으로 할 수 있다.

**대표도 - 도1**



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀, 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드 중 적어도 하나의 물질로 구성된 제1 중간전극 층과 알루미늄이 코팅된 섬유조직 형태의 제2 중간전극 층이 서로 적층된 중간전극 층

을 포함하고,

상기 중간전극 층은, 기본전극 위에 적층되고,

상기 제1 중간전극 층은 조각난 박막형태로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중간전극 층은, 상기 제1 중간전극 층과 상기 제2 중간전극 층이 하나의 층 형태로 구성되거나 복합 이중 층의 형태로 구성되어 분리막과 상기 기본전극인 양극 사이에 삽입되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 물질 각각은 단일 층 또는 다중 층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 중간전극 층은, 각각 단일 층 또는 다중 층으로 구성된 상기 적어도 하나의 물질이 다중 층으로 쌓인 형상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 중간전극 층은, 복수개의 미세 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 조각난 박막형태는, 수 나노미터 내지 수백 나노미터의 두께 범위를 가지며 지름이 수십 나노미터 내지 수십 마이크로미터의 크기범위를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기본전극은, 유황-도전재-바인더로 구성되고,

상기 제1 중간전극 층은, 상기 기본전극을 전체적으로 덮도록 상기 기본전극상에 적층되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 알루미늄이 코팅된 섬유조직은, 3차원적 그물망 형태 또는 네트워크화된 웹 형태의 미세구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 3차원적 그물망 형태 또는 상기 네트워크화된 웹 형태의 미세구조를 갖는 섬유조직은, 종이, 옷감 및 나노 섬유 중 적어도 하나가 포함하는 미세구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 제2 중간전극 층은, 전해액 내지는 액상의 유기용매를 담지하거나 저장 가능하도록 복수의 미세기공들이 포함된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 제2 중간전극 층은, 상기 기본전극과 상기 제1 중간전극 층을 전체적으로 덮도록 적층되며, 상기 기본전극 보다 상대적으로 더 큰 크기범위를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

**청구항 13**

리튬-황 전지를 제조하는 방법에 있어서,

유황-도전제-바인더가 포함되어 코팅된 리튬-황 기본전극을 형성하는 단계;

상기 리튬-황 기본전극 위에 그래핀, 그래핀 옥사이드 및 환원된 그래핀 옥사이드 중 적어도 하나의 물질의 분산용액을 코팅하여 제1 중간전극 층을 형성하는 단계; 및

상기 리튬-황 기본전극 위에 코팅된 상기 제1 중간전극 층의 상층에, 알루미늄이 코팅된 섬유조직의 미세구조를 갖는 물질로 구성된 제2 중간전극 층을 형성하여 이중 구조의 중간전극 층을 제조하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서,

상기 알루미늄이 코팅된 섬유조직의 미세구조를 갖는 물질은, 종이, 옷감 및 나노섬유 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 제조방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서,

상기 제2 중간전극 층은, 단일 층 내지는 다중 층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 제조방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서,

상기 분산용액은, 드랍코팅(drop-coating), 정전분사(electrostatic-spray) 및 에어분사(air-spray) 중 적어도 하나의 코팅방법으로 상기 리튬-황 기본전극 위에 코팅되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명의 실시예들은 그래핀(graphene)이거나 그래핀을 포함한 그래핀 옥사이드(grapheme oxide)이거나, 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 층과 알루미늄이 코팅된 섬유조직 형태의 전극 층이 복합이중 층의 형태로, 전지의 분리막(separator)과 양극(cathode) 사이에 삽입된 형태의 리튬-황 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 1) 도전체로 사용되는 활성화 카본분말과 결합제로 사용되는 바인더가 활물질인 유허입자와 함께 혼합된 슬러리(slurry)의 상태로 전하 집전체에 도포됨으로써 기본전극으로 사용되고 2) 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층이 기본전극 층 위에 다시 도포됨으로써 1차적인 폴리설파이드의 용출을 억제 시키며, 3) 알루미늄(aluminium)이 코팅된 섬유조직의 미세구조로 이루어진 종이, 옷감, 나노섬유 등과 같은 중간전극 층이 그래핀 층 위에 다시 적층됨으로써 2차적으로 폴리설파이드의 용출을 막아주는 형태의 전극구조 및 그 제조방법에 관한 것이다. 이렇게 제조된 전극은 충/방전이 진행되는 동안 발생하는 전해액으로의 폴리설파이드 용출을 효과적으로 막아주며 기본전극과 중간전극 층이 전기화학반응에 동시에 참여하게 되어 리튬-황 전지의 용량특성 및 수명특성을 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 그래핀과 알루미늄이 갖고 있는 높은 전기전도도에 의한 고출력 특성도 확보할 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 이차전지는 양극(cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte) 및 분리막(separator)으로 구성되어 있으며, 이러한 구성에서 양극과 음극의 가역적인 산화, 환원반응은 전지의 재충전 사용을 가능하게 한다. 흔히 쓰이는 이차전지로는 납 축전지, 니켈-카드뮴(NiCd) 전지, 니켈-수소(NiMH) 전지, 리튬(Li) 전지 등 여러 종류의 이차전지 시스템이 있으며, 그 중에서도 현재 널리 사용되고 있는 리튬-이온 전지(lithium-ion battery)와 리튬-폴리머 전지(lithium polymer battery)는 에너지변환 효율이 우수하여 휴대용 소형 전자기기의 전력공급원뿐만 아니라 산업용 로봇과 전기자동차를 안정적으로 구동시킬 수 있는 고출력동력원 및 중대형 전력공급원으로써 널리 이용되고 있다. 하지만 지속적인 이차전지시장의 확대와 더불어 전지의 용량특성, 출력특성, 수명특성 및 안정성들의 기준은 기존 이차전지 시스템에서의 성능한계보다 더 높게 요구 받고 있으며, 동시에 환경친화적이고 가격경쟁력까지 갖춘 재료의 선택도 필요로 하고 있다. 이러한 시점에서 리튬-황 전지(lithium-sulfur battery)는 기존의 이차전지 보다 더 높은 용량 값을 나타내며 가격적으로나 환경적으로 유리한 차세대 전지로서 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 리튬-황 전지는 기존의 리튬-이온 이차전지와 마찬가지로 양극과 음극 사이에 개재된 전해질 내에서 이동하는 리튬이온에 의해 작동된다. 하지만, 리튬-황 전지는 간단한 유허만을 이용하기 때문에 리튬이온이 전극활물질의 분자 사이에 끼어들어 전극구조를 변형시켜 에너지를 저장하는 기존 리튬-이온 이차전지의 반응과는 달리 유허과 리튬이온 간의 산화, 환원반응을 기반으로 동작하게 된다. 따라서, 리튬-황 전지는 기존의 리튬이온 이차전지에 비해 전극구조가 제한되지 않고 이론적으로 같은 부피에서 더 큰 용량을 가질 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 양극인 유허과 음극인 리튬 금속으로 구성된 리튬-황 전지에서 고리구조를 가진 단량체 황(S<sub>8</sub>)이 리튬 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S)까지 완전히 반응한다고 가정할 경우 이론용량이 ~ 1,675 mAh g<sup>-1</sup>을 나타내게 되며, 이론에너지 밀도가 ~ 2,600 Wh kg<sup>-1</sup>으로서 기존의 연구된 다른 전지 시스템(Ni/MH 전지: ~ 450 Wh kg<sup>-1</sup>, Li/FeS: ~ 480 Wh kg<sup>-1</sup>, Li/MnO<sub>2</sub>: ~ 1,000 Wh kg<sup>-1</sup>, Na/S: ~ 800 Wh kg<sup>-1</sup>)에 비하여 3배 내지 6배 이상 높은 장점을 갖는다.

[0004] 한편, 기존의 전이금속 산화물 기반 리튬이온 이차전지는 양극에 중금속의 밀도(5 g ml<sup>-1</sup> 이상의 금속)보다 더 높은 밀도를 가지는 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)의 산화물이 사용되기 때문에 중금속 오염원 물질을 포함한 전지라고 평가할 수 있다. 하지만, 리튬-황 전지는 이러한 오염원 물질이 배제되어 있으며 무독성의 재료를 사용하기 때문에 친환경적이라고 할 수 있다. 또한, 양극 재료인 유허은 자원이 풍부하여 가격적인 면에서 저렴하다는 장점을 가지고 있다.

[0005] 하지만 이러한 여러 장점들을 갖고 있음에도 불구하고 리튬-황 전지는 기존의 전지보다 상대적으로 불리한 점도 가지고 있다. 일례로, 충/방전 과정 중 2.15 ~ 2.4 V 대역에서 발생하는 Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>와 같은 폴리설파이드(polysulfide)들은 유기 전해질 속에서 높은 용해도를 가지고 있어 유허의 손실이 초래된다. 이는 충/방전 중 용량의 저하를 가져오고, 전해질을 통한 이동으로 용해된 폴리설파이드가 음극인 리튬금속과 반응하여 표면에 불용성의 생성물을 만들게 되어 전극 작동에 부정적인 영향을 미치게 된다. 또한, 2.1 V 대역에서 발생하는 Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S와 같은 폴리설파이드들은 이온 및 전기적으로 부도체(~ 10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, ~ 10<sup>14</sup> Ω cm)이기 때문에 산화, 환원 반응 시에 발생하는 이온과 전자의 확산 반응이 늦어져 전지의 출력저하를 발생시킨다. 이 밖에도,

S<sub>8</sub>과 같은 단량체의 황이 리튬과 반응하여 Li<sub>2</sub>S로 진행됨에 따라 약 80% 정도의 부피팽창이 발생하며 전극의 수명특성을 저하시키게 된다.

[0006] 이를 보완하기 위해 도전성의 재료와의 복합화나 서로 다른 황 화합물과의 복합화, 중간전극 층의 삽입, 전해질 개질 등과 같은 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일례로, 한국공개특허공보 제10-2007-0049770호(공개일 2007년 5월 14일) "양극전극용 복합황화철 전극의 제조 방법 및 리튬복합황화철 이차전지"에는 원료분말로서 유황 분말, 철 분말 및 전이원소 분말을 칭량한 후에 기계화학적 방법을 이용하여 합성하고 이를 통해 제조된 복합황화철과 카본분말 및 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조한 후 제조된 슬러리를 건조시켜 복합황화철 양극을 제조하는 것이 개시되어 있다. 하지만, 이러한 방법은 아직 실제 상업적으로 응용함에 있어 여전히 많은 문제점을 포함하고 있기 때문에 리튬-황 전지의 단점들을 크게 극복하지 못하고 있다.

[0007] 따라서, 전해액으로 용출되어 나오는 폴리설퍼이드를 효과적으로 차단할 수 있으면서 동시에 폴리설퍼이드가 가지는 낮은 전기전도도를 크게 개선시킬 수 있는 전극구조가 필요하다. 즉, 용출되어 나오는 폴리설퍼이드가 기계적, 화학적, 전기적으로 안정하게 존재하여 전극의 용량특성, 수명특성, 안정성 등을 크게 개선시키면서 동시에 전극자체가 전도성의 물질로 이루어져 빠른 충/방전에서도 고출력의 특성을 구현할 수 있는 전극의 개발이 중요하다. 특히, 상업적인 응용을 고려하여 보다 쉽고 간단한 방법으로 리튬-황 전지의 단점을 보완할 수 있는 새로운 전극의 구조화가 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 리튬-황 전지에서 충/방전 시 발생하는 폴리설퍼이드인 Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S 들을 이중 적층 구조를 갖는 중간전극 층 내부에 저장해 둬으로써 전극작동 시 활물질로 작용되는 폴리설퍼이드의 손실과 전지의 용량 값 저하를 억제시키며 중간전극 층 자체가 도전재로 이루어져 있거나, 부도체인 중간전극 층에 한해 도전재를 코팅함으로써 빠른 충/방전에서도 고출력, 고용량의 특성을 구현할 수 있을 뿐 아니라 높은 수명특성과 안정성을 갖는 리튬-황 전지의 전극구조 및 그 제조방법을 제공하는 것에 목적이 있다.

[0009] 구체적으로 본 발명의 목적은,

[0010] 첫째, 그물망 형태 또는 섬유조직의 미세구조로 이루어진 종이, 옷감, 나노섬유 등이 전해액을 담지하거나 저장할 수 있는 구조를 갖고 충/방전 시 발생하는 폴리설퍼이드를 효과적으로 전극내부에 가둬놓을 수 있는 전극구조를 제공하는 것이다.

[0011] 둘째, 전기적으로 부도체인 섬유조직 재료에 도전재인 알루미늄을 코팅하여 유황의 산화, 환원 반응 시 발생하는 전자의 전달을 용이하게 하고 섬유조직 사이 사이를 알루미늄으로 네트워크화 시킴으로써 고출력 특성의 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 셋째, 전도성의 그래핀 이거나 그래핀 옥사이드 이거나 환원된 그래핀 옥사이드 층이 기본전극 위에 올라가는 중간전극 층으로 삽입되어 충/방전 시 발생하는 폴리설퍼이드인 Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S 들의 용출을 1차적으로 억제시키며 전극의 출력특성 향상 시키는 전극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 넷째, 기계적, 화학적, 전기적으로 취약한 기본전극을 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층이 1차적으로 덮어주고, 알루미늄이 코팅된 섬유조직의 종이 또는 옷감 또는 나노섬유의 층이 2차적으로 덮어주는 이중 적층 구조 형태의 적층된 전극구조 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 다섯째, 비용이 저렴한 재료의 선택과 간단한 전극의 제조 방식으로 대량생산에 유리한 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 기본전극에는 일반적인 슬러리 캐스팅(slurry-casting) 방법이 적용되며 전하 집전체로 사용되는 알루미늄 기관 위에 바인더와 활성화 카본 그리고 전극 활물질로 사용되는 유황이 특정 비율로 혼합되어 슬러리 상태로 도포될 수 있다. 알루미늄 기관의 두께, 혼합된 슬러리 상태에서의 전극두께 그리고 바인더, 활성화 카본, 전극 활물질의 혼합비율에는 특정한 제한을 두지 않는다.

[0016] 기본전극 위에 도포되어 1차적인 중간전극으로 사용되는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사

이드 층은 특정용매에 일정비율로 혼합되어 드랍-코팅(drop-coating)시키며 기본전극 전체를 덮을 수 있는 층이 될 수 있도록 드랍-코팅의 양을 조절할 수 있다.

- [0017] 일측에 따르면, 상기 1차 중간전극의 형태는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층이 겹겹이 쌓인 상태로 존재하며 박막형태 내지는 조각난 박막형태(flake shape)를 포함할 수 있다.
- [0018] 다른 측면에 따르면, 상기의 박막형태 내지는 조각난 박막형태의 중간전극 층은 복수개의 미세 기공을 포함할 수 있다.
- [0019] 또 다른 측면에 따르면, 조각난 박막형태의 경우 수 나노미터(nm) 내지 수백 나노미터의 두께와 수십 나노미터 내지 수십 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )의 지름을 갖는 조각난 박막형태를 포함할 수 있다.
- [0020] 1차 중간전극 위를 다시 한 번 덮어주는 2차 중간전극은 3차원적인 그물망 형태의 구조 또는 섬유조직의 미세구조를 포함한 종이, 옷감, 나노섬유 등이 포함되며 1차 중간전극을 전체적으로 덮을 수 있는 층이 되도록 그 크기를 조절할 수 있다.
- [0021] 일측에 따르면, 2차 중간전극으로 쓰이는 상기의 섬유조직 형태의 층은 액체상태의 유기용매 또는 전해액을 담지 또는 저장할 수 있도록 복수의 미세기공들이 포함될 수 있다.
- [0022] 다른 측면에 따르면, 전기적으로 부도체인 섬유조직상은 도전재료로 코팅될 수 있으며 알루미늄 전구체 잉크를 이용하여 알루미늄 코팅을 할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 따른 제조 방법은, 결합제인 바인더와 도전제인 활성화 카본과 활물질인 유탕을 슬러리 상태로 혼합하여 전하 집전체에 필름형태로 캐스팅(casting)하는 단계, 상기 슬러리 캐스팅된 필름을 건조하는 단계, 건조된 필름형태의 기본전극 위에 용액상으로 분산된 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드를 드랍-코팅하는 단계, 드랍-코팅된 1차 중간전극 층을 건조하는 단계, 알루미늄으로 코팅된 섬유조직의 종이 또는 옷감 또는 나노섬유를 1차 전극 위에 2차 중간전극 층을 덮는 단계 및 분리막과 음극재료를 쓰이는 리튬 금속과 함께 전지를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0024] 리튬-황 전지의 충/방전 시 발생하는 전해액으로의 폴리설퍼이드의 용출을 1차 중간전극 층인 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층이 1차적으로 막아주고 그물망 형태의 섬유조직을 갖는 종이 또는 옷감 또는 나노섬유로 이루어진 전도성 중간전극 층이 2차적으로 막아줌으로써 리튬-황 전지의 충/방전 시 발생하는 용량감소를 효과적으로 억제시킬 수 있다. 특히, 그물망 형태의 섬유조직으로 이루어진 중간전극은 전해액을 담지 또는 저장할 수 있기 때문에, 전해액으로 용출된 폴리설퍼이드의 손실을 최소화할 수 있어 전체적인 전지의 화학적 안정성을 높여주게 된다. 또한, 외부스트레스와 충/방전 시 유탕의 부피팽창으로 발생하는 내부스트레스를 그래핀이 갖는 강한 탄소공유결합과 그물망 또는 웹 형태의 섬유조직상이 완하시켜 주기 때문에 전극자체의 기계적 안전성도 크게 높일 수 있다.
- [0025] 1차 중간전극과 2차 중간전극 층은 전도성이 우수한 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드로 구성되어 있거나 도전제인 알루미늄으로 코팅이 되어있기 때문에 전도성이 없는 폴리설퍼이드의 빠른 전자전달을 가능하게 하여 전체 전지 셀 저항을 크게 낮출 수 있으며, 우수한 고출력 특성의 리튬-황 전지를 제공할 수 있게 한다.
- [0026] 또한, 기본전극의 제조에 있어서는 슬러리 캐스팅 방식과 같이 일반적으로 상용화되고 있는 전지의 제조공정을 따르기 때문에 상대적으로 제조하기 어렵고 다루기 까다로운 나노물질의 사용이나 나노크기의 구조화가 필요로 하지 않는다. 즉, 간단한 이중 구조를 갖는 적층형 중간전극 층의 삽입만으로도 화학적, 기계적, 전기적으로 안정성이 우수한 리튬-황 전지를 제조할 수 있기 때문에 대량생산을 함에 있어 유리한 조건을 가지고 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 있어서, 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지를 제조하는 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 있어서, 드랍-코팅 방법으로 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드로 이루어진 1차 중간전극의 제조공정을 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 있어서, 1차 중간전극 위에 알루미늄으로 코팅된 섬유조직상의 2차 중간전극이 올

라간 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 있어서, 각각의 중간전극에 의한 폴리설파이드의 차단 및 저장효과를 보여주고 전체적인 전지의 구조를 나타낸 개념도이다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 있어서, 바인더와 활성화 카본과 유황이 슬러리 캐스팅되어 건조된 기본전극의 주사전자 현미경 사진이다.

도 6은 도 5를 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 100,000)이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 있어서, 슬러리 캐스팅된 기본전극의 단면에 대한 주사전자 현미경 사진이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 있어서, 그래핀 분산용액으로 드랍-코팅 후 건조된 1차 중간전극의 주사전자 현미경 사진이다.

도 9는 도 8을 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 5000)이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 있어서, 알루미늄으로 코팅되지 않은 섬유조직상의 미세구조를 나타낸 주사전자 현미경 사진이다.

도 11는 본 발명의 일실시예에 있어서, 알루미늄으로 코팅된 섬유조직상의 미세구조를 나타낸 주사전자 현미경 사진이다.

도 12는 도 11을 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 50,000)이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 있어서, 알루미늄으로 코팅된 섬유조직상의 단면을 나타낸 주사전자 현미경 사진이다.

도 14는 기본전극과 함께 그래핀 분산용액의 용량에 따른 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate)에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.

도 15는 기본전극과 함께 알루미늄이 코팅된 중간전극의 두께에 따른 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate)에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.

도 16은 기본전극, 1차 중간전극, 2차 중간전극과 함께 1차와 2차의 중간전극으로 제조된 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate)에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.

도 17은 전극의 충/방전 후 주사전자 현미경에서 1차 중간전극인 그래핀 층을 나타낸 사진이다.

도 18은 도 17에서 그래핀의 구성원소인 카본(C)을 성분 분석한 사진이다.

도 19는 도 17에서 폴리설파이드인(S)를 성분 분석한 사진이다.

도 20은 전극의 충/방전 후 주사전자 현미경에서 2차 중간전극인 섬유조직상의 표면 층을 나타낸 사진이다.

도 21은 도 20에서 알루미늄인(Al)을 성분 분석한 사진이다.

도 22는 도 21에서 폴리설파이드인(S)를 성분 분석한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0028] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 일실시예에 있어서, 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지를 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다. 본 실시예에 따른 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지 제조방법에서는 바인더와 활성화 카본을 유황과 함께 혼합하여 슬러리 상태로 전하 집전체에 캐스팅하여 필름형태의 전극을 얻은 후 건조하여 기본전극을 제조(110)할 수 있다.

[0030] 이후, 리튬-황 전지 제조방법에서는 건조된 필름 형태의 기본전극을 특정용기에 장착한 후 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 중 적어도 하나 이상의 물질이 분산된 분산용액을 용기내부에 채우고 건조기에서 분산 용매로 사용했던 유기 솔벤트(solvent) 또는 물을 건조시켜 1차 중간전극 층을 제조(120)할 수 있다.

[0031] 이후, 리튬-황 전지 제조방법에서는 알루미늄을 섬유조직상에 코팅하여 2차 중간전극을 제조(130)할 수 있고, 1

차 전극상에 2차 중간전극을 올려 1차와 2차의 중간전극 상이 기본전극 위에 올라간 형태의 전극을 제조할 수 있다.

[0032] 마지막으로 리튬-황 전지 제조방법에서는 전지의 조립을 위해 중간전극까지 제조된 전극 위에 분리막을 올리고 전해액을 채운 다음 음극으로 사용되는 리튬금속을 이용하여 리튬-황 전지를 제조(140)할 수 있다. 이때 음극으로 사용되는 전극물질은 리튬금속 이외에도 리튬이 포함된 음극 활물질이면 특정 전극물질에 제한을 두지 않는다.

[0033] 본 발명의 실시예들에 따른 리튬-황 전지의 제조 및 특성평가 방법은 중간전극 층의 제조방법을 제외하고는 일반적인 이차전지의 제조 및 특성평가 방법과 동일하다. 예를 들어, 이차전지는 전극으로 이용되는 전하집전체와 전극활물질, 전해질, 분리막, 케이스 및 단자 등으로 구성되는데, 본 발명의 실시예들에 따른 리튬-황 전지에 사용되는 구성물들은 중간전극 층 외에는 일반 이차전지의 다른 구성물들과 동일할 수 있다. 전해질의 경우, 리튬-황 전지에 사용될 수 있는 전해질 염으로 LiTFSI, LiPF<sub>6</sub>, LiTF, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 또는 두 가지 이상의 혼합물을 일정비율로 섞어 사용할 수 있다. 상기 전해질 용매로는 TEGDME(tetra-ethylene glycol dimethyl ether), TEGDME-DIOX, DME(dimethoxyethane), DIOX, DME-DIOX, EC-EMC, EC(ethylene carbonate)-DMC(dimethyl carbonate), DOL(1,3-dioxolane)-DMC, ethyl methyl sulphone, TG(tetra-glyme)-DIOX 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 또는 두 가지 이상의 혼합물을 일정비율로 섞어 사용할 수 있다. 이 때, 전해질은 본 발명의 전극활물질인 유황과 전기화학 반응을 일으킬 수 있는 전해질이면 특정 물질에 제약을 두지는 않는다. 또한, 음극과 양극 사이의 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌(polypropylene) 내지는 폴리에틸렌(polyethylene) 내지는 두 가지가 혼합된 형태의 분리막을 사용할 수 있으며 전기적 단락을 막아줄 수 있고 리튬이 포함된 이온물질을 통과 시킬 수 있는 다공성의 소재이면 특정 물질에 제약을 두지 않는다.

[0034] 도 2는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드로 이루어진 1차 중간전극의 제조 모식도로서 전하집전체(230) 상에 슬러리 캐스팅으로 만들어진 필름 형태의 기본전극(220)을 용기(210)에 장착한 후 준비된 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드의 분산용액(240)을 일정량 채워준다. 이후, 건조기에서 분산용액의 용매인 솔벤트 또는 물을 일정시간 건조하게 되면 기본전극 위에 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층으로 이루어진 1차 중간전극 층을 얻을 수 있다. 이때, 용기의 크기는 전하집전체에 슬러리 캐스팅 되어서 올라간 전극의 크기와 비슷하거나 정확히 일치하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 분산된 용액이 한쪽으로 쏠리지 않도록 수평을 완벽하게 유지하는 것이 바람직할 수 있다.

[0035] 도 3은 전하집전체(340)를 포함하여 기본전극(330)과 1차 중간전극(320)으로 이루어진 전극상에 알루미늄이 코팅된 섬유조직상으로 이루어진 2차 중간전극상(310)이 올라간 모식도이며, 리튬-황 전지의 충/방전 시 전해액으로 용출된 폴리설퍼이드는 대부분 이러한 섬유조직상의 2차 중간전극 내부에 저장되게 된다. 이때, 폴리설퍼이드의 생성과 함께 발생하는 전자의 이동거리를 단축시키기 위해서는 2차 중간전극과 외부 전극의 접지가 확실하게 이루어져야 하며, 이러한 접지를 위해서는 2차 중간전극의 크기가 기본전극과 1차 중간전극으로 이루어진 전극의 크기보다 좀 더 큰 것이 바람직할 수 있다.

[0036] 도 4는 음극으로 리튬금속(410)으로 사용하고, 분리막(420)과 양극으로 쓰이는 기본전극(450) 사이에 1차 중간전극(430)과 2차 중간전극(440)이 삽입된 형태로 리튬-황 전지가 작동되는 모습을 나타낸 개념도이다.

[0037] 처음, 전지의 방전과정이 진행되면 기본전극에서 리튬과 반응하여 발생한 폴리설퍼이드가 외부로 빠져나가며 이를 1차적으로 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 층으로 이루어진 1차 중간전극 층이 막아주게 된다.

[0038] 이후, 1차 중간전극 층으로도 막아주지 못하는 폴리설퍼이드는 알루미늄이 코팅된 섬유조직상의 2차 중간전극 층이 막아주게 되는데, 이때의 2차 중간전극 층은 폴리설퍼이드의 용출을 막아줄 뿐만 아니라 전해액을 담지할 수 있는 기능을 갖기 때문에 전해액으로 용출된 폴리설퍼이드를 저장할 수 있게 된다. 따라서, 전해액을 최대한 담지할 수 있는 다공성의 넓은 기공 분포를 갖는 전도성 2차 중간전극 층의 사용은 매우 중요하다.

[0039] 다음으로 충전과정이 진행되면 저장된 폴리설퍼이드는 다시 단량체의 황인 S<sub>8</sub>형태로 환원되며, 이러한 단량체의 황은 1, 2차로 이루어진 중간전극 층상에 존재할 수도 있고 기본전극에 다시 환원되어 돌아갈 수도 있게 된다.

[0040] 이러한 일련의 과정은 다음 충/방전에서도 반복되며, 기본전극과 중간전극 층상에 있는 유황이 모두 전지의 용량 값에 기여할 수 있기 때문에 전체전지의 용량특성은 물론 수명특성 및 안정성 등에도 큰 개선효과를 볼 수



있게 된다. 뿐만 아니라 모든 전극이 전도성을 갖고 있기 때문에 출력특성의 개선에도 효과가 있다.

[0041] 이하, 실시예를 통하여 중간전극 층이 삽입된 리튬-황 전지에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0042] 기본전극을 제조하는 단계

[0043] 리튬-황 전지의 특성 평가를 위해 본 발명에 따른 기본전극의 제조는 전극활물질인 유황에 유기바인더와 전도성의 활성화 카본을 첨가하여 유기용매인 노말메틸피롤리돈(NMP, n-methyl-2-pyrrolidone)과 함께 슬러리 상태로 만들 수 있다. 이 때, 유기용매는 전극활물질인 유황과 화학반응을 일으키지 않으면 특정 물질에 제약을 두지 않는다.

[0044] 혼합 비율은 전극활물질인 유황 대비, 전도성의 활성화 카본 대비, 유기바인더의 비율을 각각 60 내지 95 wt.%, 5 내지 20 wt.%, 5 내지 20 wt.%의 범위에서 선택할 수 있으며, 활물질의 전기화학적 특성을 평가할 수 있으면 특정 혼합비율에 제약을 두지 않는다.

[0045] 상기의 유기바인더용 고분자로는 PVDF(poly vinylidene fluoride)계, SBR(styrene-butadiene rubber)계, PTEE(polytetrafluoroethylene)계, 폴리올레핀(polyolefin)계, 폴리이미드(polyimide)계, 폴리우레탄(polyurethane)계, 폴리에스테르(polyester)계로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 전도성의 활성화 카본으로는 카본블랙(carbon black), 아세틸렌블랙(acetylene black), 케첸블랙(ketjen black) 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0046] 본 발명의 슬러리 캐스팅을 위해, 캐스팅 도구를 이용하여 전극으로 사용되는 전하 집전체 위에 필름 형태로 캐스팅을 할 수 있다. 이때 사용될 수 있는 캐스팅 도구로는 닥터블레이드(doctor blade) 내지는 바코터(bar coater)가 이용될 수 있고, 슬러리의 캐스팅을 할 수 있는 도구이면 특정 도구의 제약을 두지 않는다.

[0047] 본 발명의 리튬-황 전지는 전하 집전체 및 상기 전하 집전체 상에 본 발명의 복합체 전극활물질을 이용하여 형성한 전극을 포함할 수 있다. 상기 전하 집전체로는 니켈(Ni), 스테인리스스틸(SUS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr) 및 티타늄(Ti)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.

[0048] 도 5는 본 발명의 일실시예에 있어서 슬러리 캐스팅 방법을 통해 제조한 기본전극의 주사전자 현미경 사진(X 5,000)이고, 도 6은 도 5를 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 100,000)이다.

[0049] 도 6을 참조하면, 유황의 입자 표면에 카본블랙의 super-p가 첨가된 유기바인더에 의해 강하게 결합되어 있는 모습을 볼 수 있다.

[0050] 도 7은 슬러리 캐스팅된 기본전극(710)과 전하집전체로 쓰인 알루미늄 기판(720)의 단면을 나타낸 주사전자 현미경 사진이며, 본 발명의 일실시예에 있어서 슬러리 캐스팅된 기본전극의 두께는 약 20 내지 30 마이크로미터이며 유황의 로딩 양(loading contents)을  $1.3 \text{ mg cm}^{-2}$ 으로 통일하여 제조하였다.

[0051] 1차 중간전극을 제조하는 단계

[0052] 먼저, 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드가 균일하게 분산된 분산용액을 준비한다. 시간의 경과 또는 온도 및 습도의 변화에 따라 분산제가 있는 균일한 분산용액도 어느 정도 응집되어 용액 속에 가라앉는 효과가 나타난다. 일반적으로 응집된 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드는 수백 나노미터 내지 수십 마이크로미터 크기를 가지는 덩어리의 형태로 용액 내에 존재하게 된다. 이러한 응집 현상은 드랍-코팅과정 중 표면을 거칠게 할 뿐만 아니라 기본전극의 손상과 표면 노출을 통해 원활한 폴리설퍼이드의 억제기능을 저하시키는 직접적인 원인이 됨으로, 응집된 분말은 존재하지 않아야 된다. 이러한 응집 덩어리는 초음파 분산 과정을 통하여 쉽게 균일한 분산 용액으로 다시 만들 수 있다. 이 때, 초음파 분산의 시간은 30 분 내지 2 시간 정도로 충분히 가하여 균일한 분산 용액이 되도록 한다. 상기 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 분산용액은 각각 단일 층 또는 다중 층을 갖는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 중에서 선택된 하나 이상의 분산용액으로 구성될 수 있다.

[0053] 상기 분산용액을 구성하는 용매로는 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 프로판올(propanol), 부탄올(buthanol), 이소프로필알콜(IPA, isopropyl alcohol), 디메틸포름아마이드 (DMF, dimethylformamide), 아세톤

(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 물(증류수 포함) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 선택될 수 있다. 바람직하게는 기본전극 내에 있는 유황의 열분해에 의한 손실 및 손상을 줄이기 위해서 80 °C 이하의 휘발온도를 가지는 용매가 포함된 것이 선택될 수 있다.

[0054] 이후, 특정용기에 기본전극을 장착한 후 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 분산용액을 기본전극 위에 드랍하여 용기 외부로 넘치지 않게 채운 다음 첨가한 용매를 건조시켜 1차 중간전극을 제조할 수 있다. 이때, 드랍하는 분산용액의 양은 용매의 건조 후 1차 중간전극 층이 기본전극을 완전히 덮을 정도로 충분한 양이어야 하며 기본전극이 노출되지 않는 범위라면 특정한 양에 제한을 두지는 않는다.

[0055] 상기의 건조조건은 유기용매 및 물을 건조시키기 위하여 50 °C 내지 120 °C의 열을 10 분 내지 2 시간 사이의 시간에 가하여 건조를 실시할 수 있다. 이때 기본전극 내에 포함되어 있는 유황의 손상 및 손실을 최소화하기 위해 첨가된 용매가 완전히 증발할 수 있는 최소한의 시간으로 건조하는 것이 바람직하며 건조 중 1차 중간전극 층의 균일한 두께를 위해 바닥과 완벽하게 수평을 유지하는 것이 중요하다.

[0056] 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 분산용액은 드랍코팅 방법 이외에도, 정전분사과정이나 에어분사 과정을 통해서도 코팅이 될 수 있다. 폴리설퍼이드의 용출을 최소화할 수 있는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드 또는 환원된 그래핀 옥사이드 기반 제 1 중간전극 층을 형성하는 방법이면 특정 코팅 방법에 제약을 두지는 않는다.

[0057] 도 8은 상기의 1차 중간전극 층의 제조를 통해 형성된 그래핀 층의 표면을 나타낸 주사전자 현미경 사진(X 1,000) 이고, 도 9는 도 8을 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 5,000)으로서 기본전극을 완전히 덮고 있는 그래핀 층을 보여주고 있다.

[0058] 2차 중간전극을 제조하는 단계

[0059] 섬유조직의 미세구조로 이루어진 종이, 옷감, 나노섬유에 알루미늄을 코팅하는 제조방식은 이미 잘 알려진 방식들 중 필요한 방식을 이용할 수 있다. 예를 들어, 한국등록특허 10-1124620호(등록일자 2012년02월29일) "습식 공정용 알루미늄 전구체 잉크 및 이의 제조방법"에는 유기금속(organic metal) 형태인 알루미늄 전구체 및 용매를 포함하는 알루미늄 전구체 잉크를 이용하여 유연기판에 특정 모양이 패턴화된 알루미늄 필름을 형성시키는 기술내용이 기재되어 있다.

[0060] 본 발명에 따른 알루미늄 전구체 잉크의 제조방법에 있어서, 단계 1은  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 를 디부틸설퍼이드( $S(C_4H_9)_2$ ) 또는 디에틸설퍼이드( $S(C_2H_5)_2$ ) 또는 디에틸에테르( $O(C_2H_5)_2$ ) 또는 디이소프로필에테르( $O(C_3H_7)_2$ ) 또는 디부틸에테르( $O(C_4H_9)_2$ ) 또는 상기 용매의 혼합용액에 첨가하고 혼합하는 단계이다. 상기  $AlCl_3$ 는 금속염,  $LiAlH_4$ 는 전구체 및 환원제로 사용된 것으로  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 를 용매에 첨가하고 혼합함으로써 용매와 반응이 일어나게 되고, 알루미늄 전구체가 용매에 용해된 형태의 혼합물이 제조될 수 있다. 이때, 상기 단계 1의 혼합은 50 ~ 100 °C의 온도에서 교반을 수행하여 이루어지는 것이 바람직하며, 이에 따라  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 와 용매와의 반응을 촉진시킬 수 있다. 이때, 상기 단계 1의 용매는 디부틸설퍼이드( $S(C_4H_9)_2$ ), 디에틸설퍼이드( $S(C_2H_5)_2$ ), 디에틸에테르( $O(C_2H_5)_2$ ), 디이소프로필에테르( $O(C_3H_7)_2$ ) 및 디부틸에테르( $O(C_4H_9)_2$ ) 중 적어도 하나의 용매이거나 적어도 둘 이상의 용매들의 혼합용액인 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계 1의  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 는 1 : 3 ~ 6의 몰 비로 용매에 첨가되고 혼합되는 것이 바람직하다. 상기의 몰 비 미만으로  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 가 혼합되는 경우에는 알루미늄 전구체로의 반응이 완전히 이루어지지 않는 문제가 있고, 상기 몰 비를 초과하여  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 가 혼합되는 경우에는 불필요한 원료물질 낭비로 경제적 손실이 발생하는 문제가 있다.

[0061] 본 발명에 따른 알루미늄 전구체 잉크의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합용액을 필터링하여 석출물을 제거하는 단계이다. 상기 단계 1에서  $AlCl_3$  및  $LiAlH_4$ 가 용매와 반응함으로써,  $LiCl$  석출물이 생성되고, 이를 제거하여야만 알루미늄 전구체 잉크를 제조할 수 있다. 따라서, 단계 2에서는 상기 단계 1의 혼합용액을 필터링하여 석출물인  $LiCl$ 을 제거할 수 있다. 이에 따라, 알루미늄 전구체가 용매에 용해된 형태의 알루미늄 전구체 잉크를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 알루미늄 전구체 잉크를 섬유조직의 미세구조로 이루어진 종이, 옷감, 나노섬유에 코팅할 수 있다.

[0062] 이렇게 적서진 섬유조직상의 종이, 옷감, 나노섬유는 핫플레이트 등의 가열체를 통해 80 ~ 150 °C의 온도에서

기체 형태의 촉매(대표적인 촉매로 타이타늄이소프로폭사이드(titanium isopropoxide,  $Ti(O-i-Pr)_4$ )와 함께 10 초 ~ 5 분 동안 반응시킬 수 있다. 이때 상기 가열체는 핫플레이트 이외에도 오븐과 같이 지정된 온도를 가할 수 있는 물품이라면 제약 없이 사용 가능하다. 또한, 가열 시에는 섬유조직상의 종이, 옷감, 나노섬유에 가급적이면 균일하게 열이 가해지는 것이 바람직하다. 가열하게 되면 수 초 ~ 수 분 내로 알루미늄 전구체 잉크가 건조되면서 알루미늄 박막으로 변화하는 것을 색 변질을 통해 시각적으로 확인할 수 있다. 열 처리 단계에 있어서 잉크의 변질이 일어나지 않고 성공적으로 알루미늄 박막이 되도록 단 시간 내에 반응시켜 주는 것이 바람직하다.

[0063] 상기에 명시한 종이와 옷감은 액체를 흡수할 수 있는 섬유조직의 미세구조를 갖는 모든 종류의 종이와 옷감이 포함되며 특정한 종류에 제한을 두지는 않는다. 종이의 경우 휴지와 키테크 와이퍼(KIMTECH Wipers)등이 포함될 수 있으며 본 발명의 일실시예에서는 키테크 와이퍼를 이용하여 알루미늄 코팅을 실시하여 2차 중간전극 층을 제조하는 방법을 설명하였다. 또한, 상기에 명시된 나노섬유는 전기방사법을 이용하여 나노섬유들이 서로 네트워킹화된 웹의 형태로 제조될 수 있으며, 변형이 가능한 고분자의 물질로 이루어져 있어 리튬-황 전지의 충/방전 시 발생하는 화학적, 물리적 충격을 효과적으로 완화시킬 수 있는 것이 바람직하다. 사용될 수 있는 고분자의 종류는 폴리이미드(polyimide), PAN(polyacrylonitrile), PVA(polyvinyl alcohol), PU(polyurethanes), PC(polycarbonate), PMMA(polymethacrylate), PANI(polyaniline), PS(polystyrene), PVC(polyvinylchloride), PVDF(poly vinylidene fluoride), PVP(polyvinyl pyrrolidone), PET(polyethylene Terephthalate), PP(polypropylene), PE(polyethylene) 등 여러 가지 종류를 사용할 수 있으며, 전기방사를 통해 액체를 흡수할 수 있는 웹의 형태로 존재할 수 있으면 특정 고분자 물질에 제한을 두지 않는다.

[0064] 도 10은 알루미늄이 코팅되지 않은 키테크 와이퍼의 주사전자 현미경 사진(X 1,000)으로 섬유조직상의 미세구조로 되어있는 것을 볼 수 있다.

[0065] 도 11은 알루미늄 전구체 잉크를 사용하여 키테크 와이퍼의 섬유조직상에 알루미늄을 코팅한 주사전자 현미경 사진(X 1,000)이고, 도 12는 도 11을 보다 확대한 주사전자 현미경 사진(X 50,000)으로서 표면에 알루미늄 입자가 균일하게 붙어있는 모습을 확인할 수 있다.

[0066] 도 13은 알루미늄이 코팅된 키테크 와이퍼의 단면을 나타낸 주사전자 현미경 사진 (X 150)으로 두께가 20 마이크로미터 크기 미만이라는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 이하, 다양한 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 이해하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 실시예: 1차 중간전극과 2차 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지의 제조

[0069] 입자 크기가 수백 나노미터 내지는 수십 마이크로미터의 크기를 갖는 유황입자와 전도성의 카본블랙인 super-p와 PVDF계 바인더를 각각 70 : 20 : 10 wt.% 의 무게비율로 적정한 뒤 막자 사발에서 유기용매인 노말메틸피롤리돈(NMP, n-methyl-2-pyrrolidone)을 첨가하여 슬러리의 점도가 8,000 내지는 12,000 cps가 될 수 있도록 혼합하였다.

[0070] 이후, 25 마이크로미터 두께를 갖는 알루미늄(Al) 포일 형태의 전하집전체를 평평한 유리기관에 밀착시킨 후, 그 위에서 바코터를 사용하여 혼합된 슬러리를 필름 형태로 캐스팅 하였다. 이때, 캐스팅 두께가 90 마이크로미터 이하의 두께를 갖도록 바코터의 두께를 조절하였다.

[0071] 이후, 캐스팅된 유기용매인 노말메틸피롤리돈을 증발시키기 위해 일반 대류식 전기 오븐(convection oven)에서 50 °C 내지 120 °C의 열을 6 시간 내지 24 시간 사이의 시간에 가하여 건조를 실시하였다.

[0072] 상기의 건조과정을 통해 제조된 기본전극은 1차 중간전극 층을 올리기 위해 에탄올에 그래핀이 1 내지 10 wt.% 로 적정된 분산용액을 사용하여 기본전극 위에 드랍-코팅을 실시하였다. 이때, 기본전극은 1.4 센티미터(cm)의 지름을 갖는 원형으로 편칭 하여 코인-셀(coin-cell) 형태에 맞게 준비하였다. 이때 기본전극에 포함된 유황의 양은 1.3 mg  $cm^{-2}$ 으로 하였다.

[0073] 이후, 내경이 1.4 센티미터의 지름을 갖는 원형의 용기에 기본전극을 장착한 후 그래핀 분산용액을 채우고 용매로 들어간 에탄올을 건조하기 위해 대류식 전기 오븐에서 50 °C 내지 80 °C의 열을 10 분 내지 1 시간 사이의

시간에 가하여 건조를 실시하였다.

- [0074] 상기의 그래핀 분산용액의 양은 1.4 센티미터의 지름을 갖는 원형 용기를 기준으로 0.1 내지 2 ml의 양이 될 수 있도록 조절하였으며, 이때 기본전극 전체를 1차 중간전극 층으로 덮일 수 있는 조건으로 그 양을 조절하였다.
- [0075] 2차 중간전극을 제조하기 위해 섬유조직의 미세구조를 갖는 키테크 와이퍼에 알루미늄 코팅을 실시하였으며 글러브 박스 내에서 다음 과정을 진행하였다. 키테크 와이퍼를 120 °C로 가열된 핫 플레이트 위에 올리고 알루미늄 전구체 잉크를 적셔준다. 이후, 촉매를 수 ml 떨어뜨린 후 샬레 등으로 덮은 후 1 분 정도 기다린다.
- [0076] 시간이 지남에 따라서 촉매의 기화 및 알루미늄 전구체 잉크가 알루미늄으로 변화하는 과정이 눈으로 확인 가능하다(특유의 은회색 빛으로 변색됨). 이와 같은 과정을 통해 만들어진 알루미늄 박막이 코팅된 키테크 와이퍼 기반 중간전극층은 키테크 와이퍼가 갖는 특유의 액체에 대한 흡습성과 알루미늄의 높은 전기전도도를 갖게 된다.
- [0077] 다음으로 리튬금속과 분리막 그리고 상기 제조된 기본전극, 1차 중간전극, 2차 중간전극을 포함하한 리튬-황 전지를 제조 실시하였으며 자세한 셀의 제조방법은 이후 분석예에서 보다 상세히 설명한다.
- [0078] 비교예: 기본전극만 포함된 리튬-황 전지의 제조
- [0079] 비교예에서는 실시예와의 비교를 위하여 중간전극 층의 삽입 없이 기본전극 만으로 이루어진 리튬-황 전지를 제조하였으며 실시예와 동일한 방법으로 기본전극을 제조함으로써 도 6 내지 도 7 내지 도 8과 동일한 형태의 기본전극을 얻을 수 있었다. 실시예와의 특성비교는 이후 분석예에서 보다 상세히 설명한다.
- [0080] 제1 분석예: 기본전극과 그래핀으로 이루어진 1차 중간전극 층이 삽입된 리튬-황 전지의 특성평가
- [0081] 1차 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지에서의 양극 활물질 특성을 확인하기 위해 다음과 같이 코인-셀(CR2032-Type, coin-cell) 구조를 제조하였다. 셀의 구성에 있어서 전해질로는 0.2M의 LiNO<sub>3</sub>가 용해된 TEGDME/DIOX(1/1 volume%) 용액을 사용하였다. 기준 전극과 상대 전극으로 사용한 음극으로는 순도 99.99 %의 금속 리튬 호일을 사용하였고, 작동 전극으로는 기본전극이 사용되고 중간전극으로는 그래핀이 코팅된 1차 중간전극만 삽입된 형태이다.
- [0082] 음극과 양극 사이에 전기적인 단락을 막아줄 분리막으로는 폴리프로필렌 필름을 사용하였으며, 이와 같은 셀의 제작은 VAC 사의 글러브 박스 내에서 아르곤(Ar) 분위기를 만든 후 시행하였다.
- [0083] 여기서, 사용된 충/방전 실험 장치는 WonATech 사의 WBCS3000 모델로서, 16개의 보드를 첨가하여 16채널로 측정이 가능하도록 한 MPS(multi potentiostat system)로 정전류 하에서 전압의 변화를 살펴보았다. 충/방전 시 사용된 전류 밀도의 세기는 전극활물질인 유황의 이론 용량인 1,675 mAh g<sup>-1</sup>을 계산하여 0.05 C-rate 기준으로 하여 6 사이클(cycle)의 안정화 단계를 거친 다음 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate 기준으로 하여 각각 5 사이클로 측정하였다. 이후 다시 0.05 C-rate 기준으로 하여 5 사이클로 회복되는 용량값을 측정하였다. 컷-오프(cut-off) 전압은 1.5 내지 3.0 V 였다.
- [0084] 도 14는 비교예에서의 기본전극과 함께 그래핀 분산용액의 용량에 따른 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate)에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.
- [0085] 그래핀 분산용액의 양을 달리하며 측정한 결과, 2 ml의 그래핀 분산용액에서 도 8 내지 도 9와 같이, 기본전극을 전체적으로 덮을 수 있는 양의 1차 그래핀 중간전극을 제조할 수 있었다.
- [0086] 전지의 특성분석 결과, 0.05 C-rate에서부터 1 C-rate까지 보인 전지의 용량은 1차 중간전극 층이 삽입된 경우가 기본전극만으로 이루어진 전지보다 더 높은 용량 값을 나타내고 있다. 또한, 1차 중간전극 층만 삽입된 경우를 비교했을 때에도 그래핀의 양을 늘릴수록 각 C-rate에서 보이는 용량 값이 더 우수하게 나타나는 결과를 확인할 수 있었다. 이는 그래핀 층으로 이루어진 1차 중간전극상이 전해액으로 용출되어 나가는 폴리설퍼라이드를 효과적으로 차단시켜 주며 그래핀 자체가 갖고 있는 우수한 전기전도도에 의해 나타나는 결과라고 볼 수 있다. 즉, 그래핀으로 이루어진 1차 중간전극 층의 삽입만으로도 리튬-황 전지의 용량 및 출력특성을 개선시킬

수 있었다.

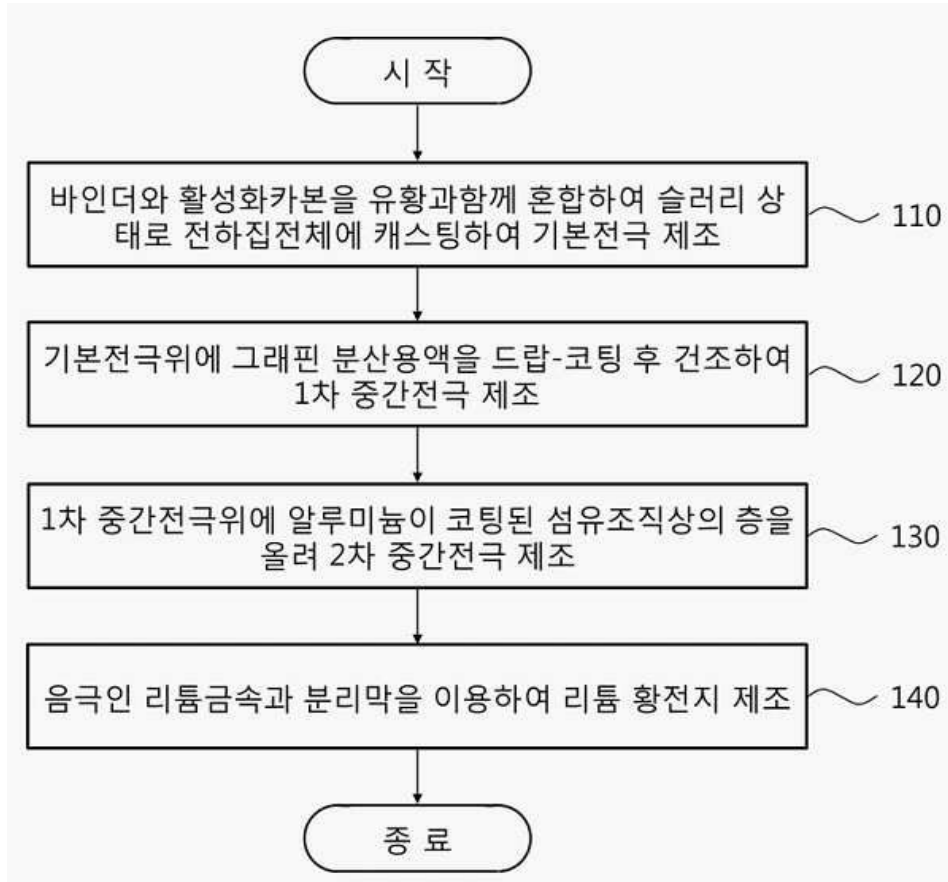
- [0087] 제2 분석예: 기본전극과 알루미늄이 코팅된 키테크 와이퍼의 2차 중간전극 층이 삽입된 리튬-황 전지의 특성평가
- [0088] 제2 분석예에서는 제1 분석예와 동일하게 전지의 특성평가를 실시하였다.
- [0089] 도 15는 비교예에서의 기본전극과 함께 알루미늄이 코팅된 중간전극의 두께에 따른 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate) 에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.
- [0090] 알루미늄이 코팅된 키테크 와이퍼 1장의 두께는 도 13에서 확인할 수 있으며 그 두께는 약 10 마이크로미터 내지는 그 이하이다. 2차 중간전극인 키테크 와이퍼의 수를 1, 2, 3장으로 하여 그 두께를 10 내지 20 내지 30 마이크로미터로 조절하여 전지의 특성 분석을 실시하였다.
- [0091] 전지의 특성분석 결과, 0.05 C-rate 에서부터 2 C-rate까지 보인 전지의 용량은 2차 중간전극 층이 삽입된 경우가 기본전극만으로 이루어진 전지보다 더 높은 용량 값을 나타내고 있다. 또한, 2차 중간전극 층만 삽입된 경우를 비교했을 때에도 키테크 와이퍼의 장수를 늘릴수록 각 C-rate에서 보이는 용량 값이 더 우수하게 나타나는 결과를 확인할 수 있었다. 이는 알루미늄으로 코팅된 키테크 와이퍼의 2차 중간전극 상이 전해액으로 용출되어 나가는 폴리설파이드를 효과적으로 차단시켜 주며, 알루미늄 코팅으로 인해 나타나는 우수한 전기전도도에 의한 결과라고 볼 수 있다.
- [0092] 뿐만 아니라, 키테크 와이퍼가 액체 전해질을 흡수하여 저장하기 때문에 전해액으로 용출되어 나간 폴리설파이드를 전극 내부에 효과적으로 가둬 둘 수가 있으며, 이러한 추가적인 기능으로 인해 용량 값의 증가도 1차 중간전극이 삽입된 제1 분석예보다도 더 높게 나타나게 된다.
- [0093] 따라서 알루미늄이 코팅된 키테크 와이퍼의 2차 중간전극 층의 삽입만으로도 리튬-황 전지의 용량 및 출력특성을 개선시킬 수 있었다.
- [0094] 제3 분석예: 1차 중간전극과 2차 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지의 특성평가
- [0095] 제3 분석예에서도 제1 분석예와 동일하게 전지의 특성평가를 실시하였다.
- [0096] 도 16은 기본전극, 1차 중간전극, 2차 중간전극과 함께 1차와 2차의 중간전극으로 제조된 전지의 용량과, 서로 다른 C-rate(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C-rate) 에서 각각의 전지가 갖는 용량을 나타낸 도면이다.
- [0097] 전지의 특성분석 결과, 각 C-rate에서의 용량 및 출력특성의 개선 효과는 1차와 2차의 중간전극이 삽입된 전극, 2차 중간전극만 삽입된 전극, 1차 중간전극만 삽입된 전극, 기본전극 순으로 나타나고 있으며 1차와 2차의 중간전극이 모두 삽입된 전극의 경우 1차 중간전극에 의한 영향과 2차 중간전극에 의한 영향이 합쳐져서 나타나는 모습을 보이고 있다. 이때, 1차 중간전극은 2 ml의 그래핀 용액이 첨가된 경우이며, 2차 중간전극은 3장으로 이루어진 알루미늄이 코팅된 키테크 와이퍼가 사용된 경우이다.
- [0098] 또한, 1차와 2차의 중간전극이 모두 들어간 경우, 0.05 C-rate에서 첫 번째 싸이클의 용량 값이 유향의 이론용량에 가까운  $1600 \text{ mAh g}^{-1}$  정도의 값을 나타내고 있으며, 회복 싸이클에서도 안정화된 용량 값인  $950 \text{ mAh g}^{-1}$  정도의 값과 안정된 용량 유지를 보여주고 있다. 즉, 1차와 2차의 중간전극 층을 삽입함으로써 리튬-황 전지의 용량특성 및 출력특성을 크게 개선시킬 수 있었으며 안정된 용량유지를 통해 전지의 수명특성에도 큰 향상을 보일 수 있었다.
- [0099] 제4 분석예: 충/방전 후 1차 중간전극의 성분분석
- [0100] 도 17은 전극의 충/방전 후(100 싸이클 후) 주사전자 현미경에서 1차 중간전극인 그래핀 층을 나타낸 사진이고, 도 18은 도 17에서 그래핀의 구성원소인 카본(C)을 성분 분석한 사진이다. 그리고 도 19는 도 17에서 폴리설파이드인(S)를 성분 분석한 사진이다.
- [0101] 성분분석에서 보여지듯이, 충/방전이 진행된 후에도 폴리설파이드를 구성하는 S(황)의 원소가 그래핀의 구성원소인 C(카본) 사이 사이에 균일하게 분포되어 있는 모습을 볼 수 있으며, 이는 그래핀으로 이루어진 1차 중간전

극 층이 층/방전이 진행되는 동안에 폴리설퍼아이드를 효과적으로 차단해 주는 역할을 했다는 증거이다.

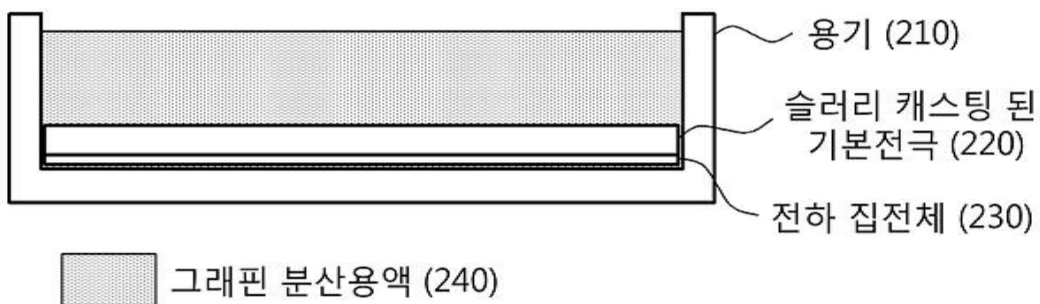
- [0102] 제5 분석예: 층/방전 후 2차 중간전극의 성분분석
- [0103] 도 20은 전극의 층/방전 후(100 싸이클 후) 주사전자 현미경에서 2차 중간전극인 알루미늄이 코팅된 섬유조직상의 키테크 와이퍼를 나타낸 사진이고, 도 21은 도 20에서 알루미늄의 원소인 Al을 성분 분석한 사진이다. 그리고 도 22는 도 20에서 폴리설퍼아이드인(S)를 성분 분석한 사진이다.
- [0104] 성분분석에서 보여지듯이, 층/방전이 진행된 후에도 폴리설퍼아이드를 구성하는 S의 원소가 알루미늄으로 코팅된 섬유조직상의 사이사이에 균일하게 분포되어 있는 모습을 볼 수 있으며, 이는 2차 중간전극 층이 층/방전이 진행되는 동안에 폴리설퍼아이드를 효과적으로 차단해 주는 역할을 했다는 증거이다.
- [0105] 이상에서는 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지는 일반적으로 상용화되어 제조될 수 있는 기본전극보다 훨씬 더 우수한 용량특성, 출력특성 및 안정적인 수명특성을 보이며 리튬-황 전지의 단점을 최대한 보완할 수 있다는 것에 대해 실험적으로 증명하였다. 이러한 고 용량, 고 출력, 안정적인 수명특성을 갖는 리튬-황 전지는 차세대 전 기자동차 내지는 대용량 저장 전지로 매우 높은 활용 가치를 포함하고 있다.
- [0106] 위의 실시예, 실험예와 관련된 분석예에서 볼 수 있듯이, 중간전극을 구성하는 물질의 종류는 매우 다양하며, 특정 물질에 국한된 것은 아니다.
- [0107] 본 발명에 의해 제조된 중간전극이 삽입된 리튬-황 전지는 그래핀 자체가 갖는 우수한 전기전도 특성과 부도체 인 섬유조직상에 한해, 도전성의 알루미늄을 코팅함으로써 전자의 전달을 빠르게 일어날 수 있게 한다. 특히, 섬유조직의 미세구조를 갖는 종이, 옷감, 나노섬유 등은 특유의 웹 형태를 지니며 전해액에 용출되어 나오는 폴리설퍼아이드를 효과적으로 전극 내부에 저장 시킬 수 게 함으로써 기계적, 전기적, 화학적 안정성을 전지에 부여 할 수 있게 한다. 이 밖에도 기존의 상업화된 전지의 제조공정을 그대로 유지한 채 중간전극의 삽입만을 통해 효과적으로 전지의 성능을 개선시킬 수 있기 때문에 쉽게 현재의 공정 시스템에 적용 가능하고 대량생산에 유리 한 장점을 가진다. 이러한 중간전극 층이 삽입된 전지 시스템은 리튬-황 전지뿐만 아니라 리튬-이온 전지, 연 료전지, 전기화학 캐패시터 등 다양한 에너지저장 소자에 적용이 가능하다.
- [0108] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가 진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다 른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태 로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0109] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한 다.

도면

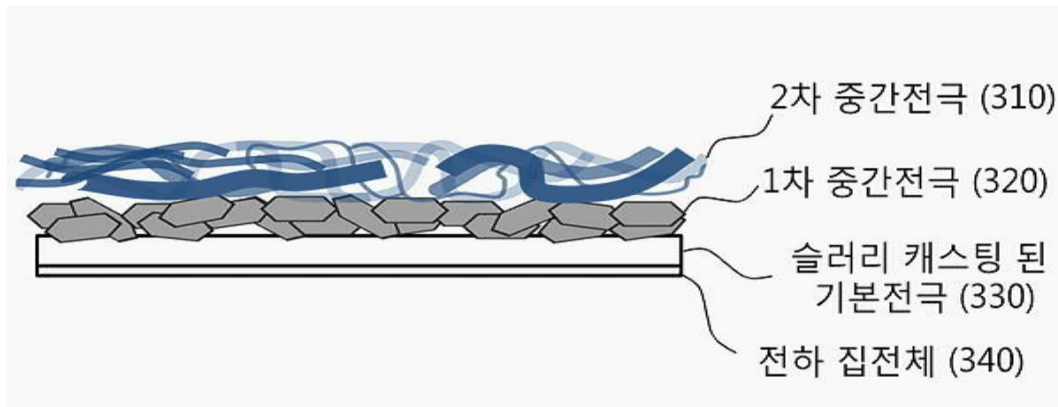
도면1



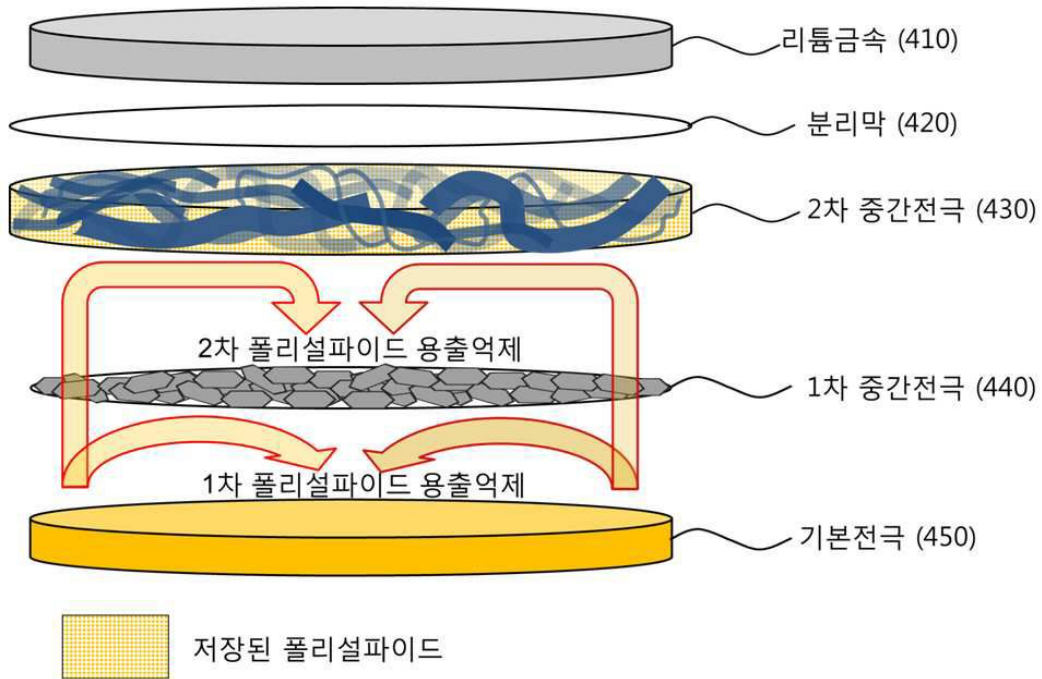
도면2



도면3

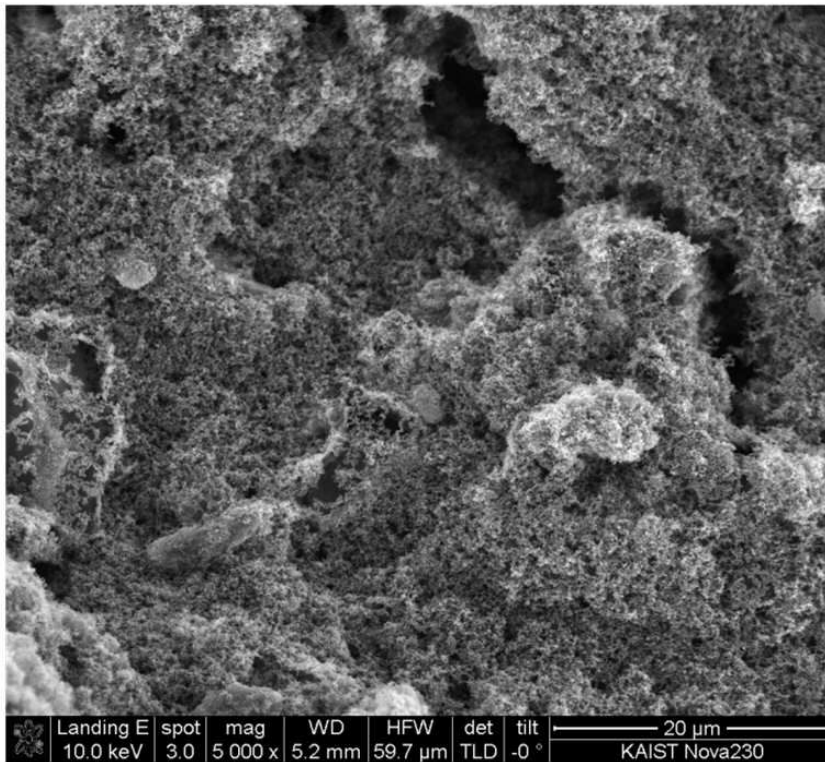


도면4

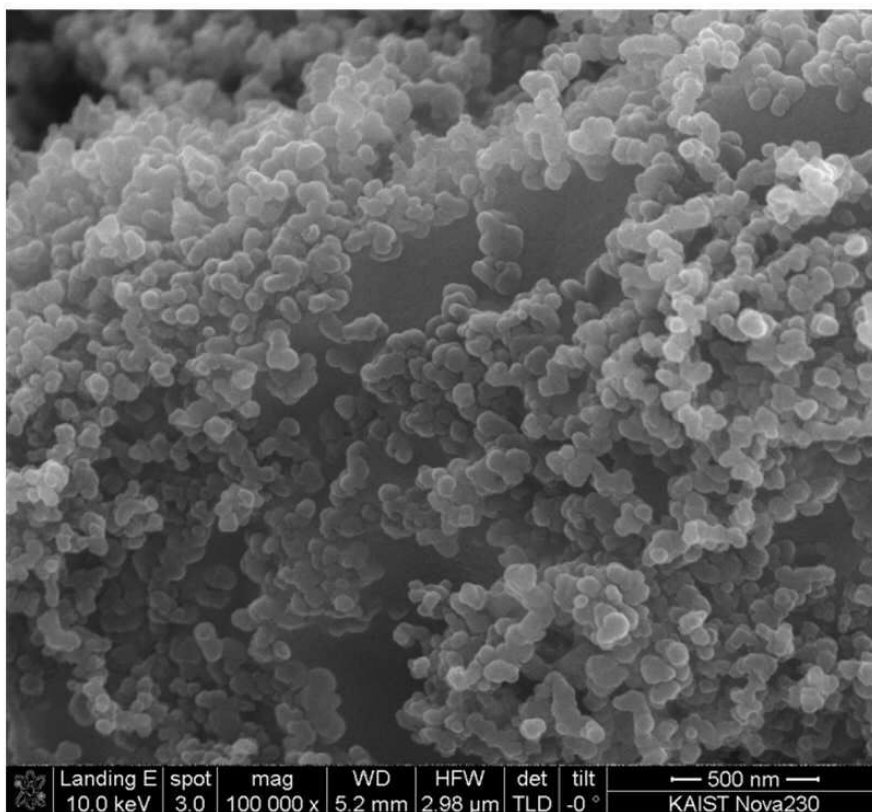




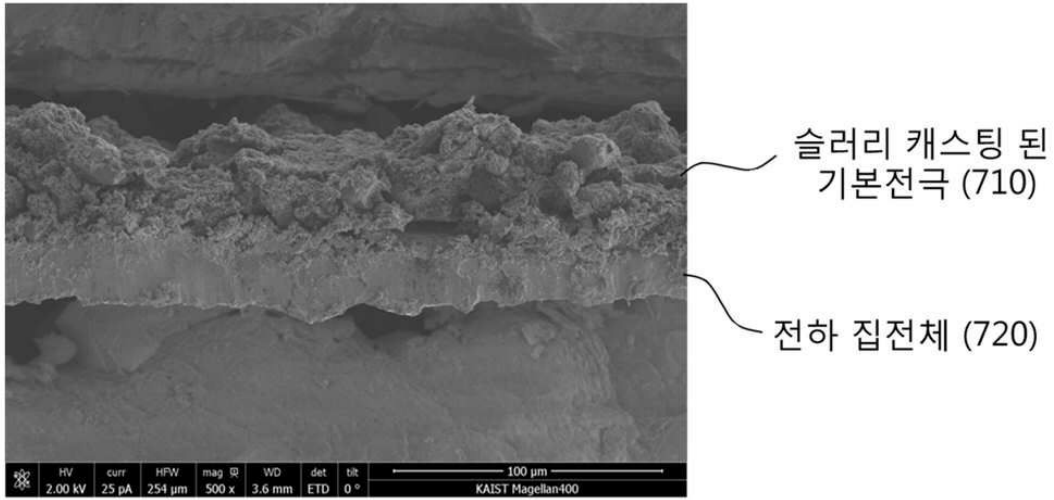
도면5



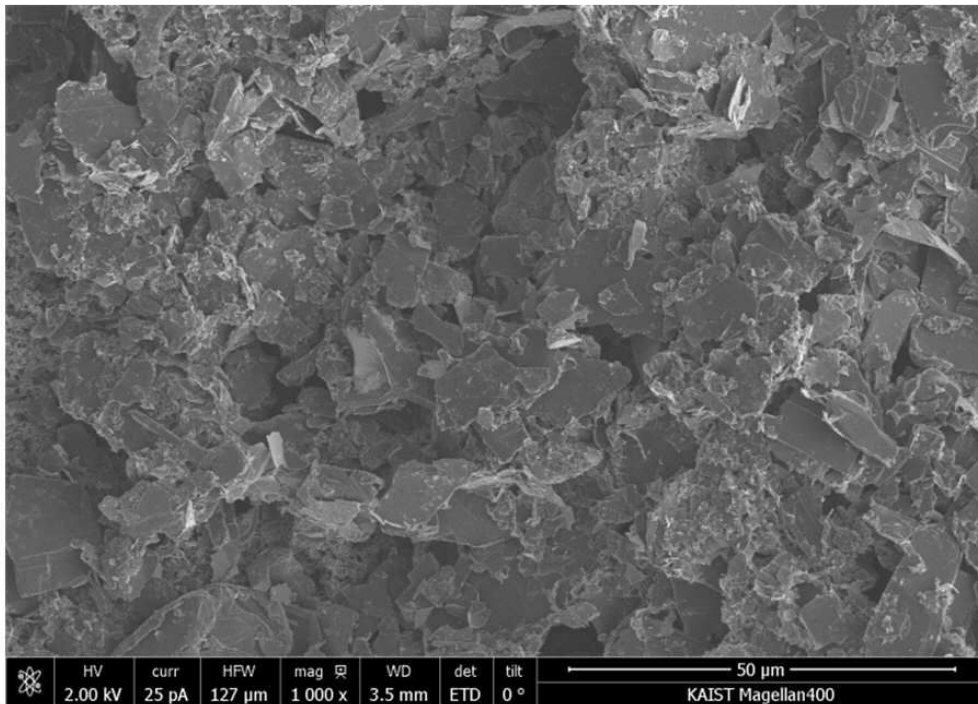
도면6



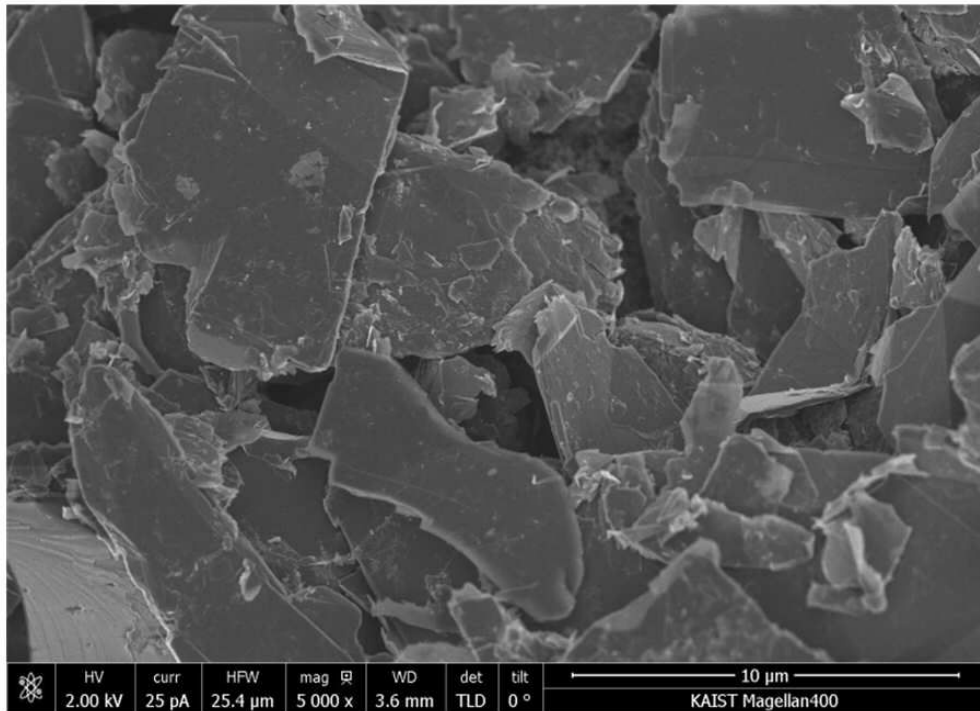
도면7



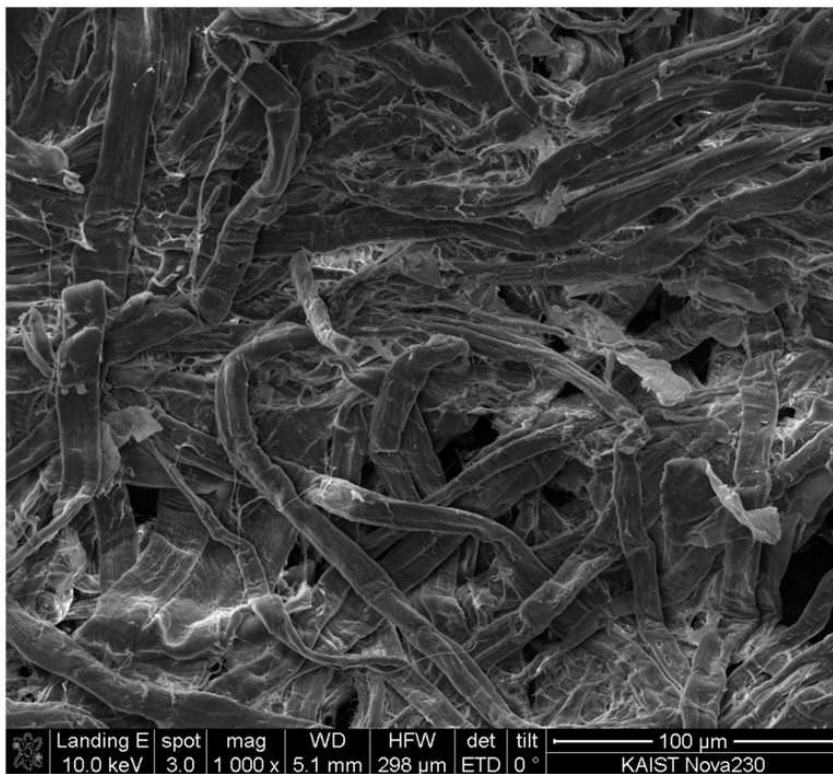
도면8



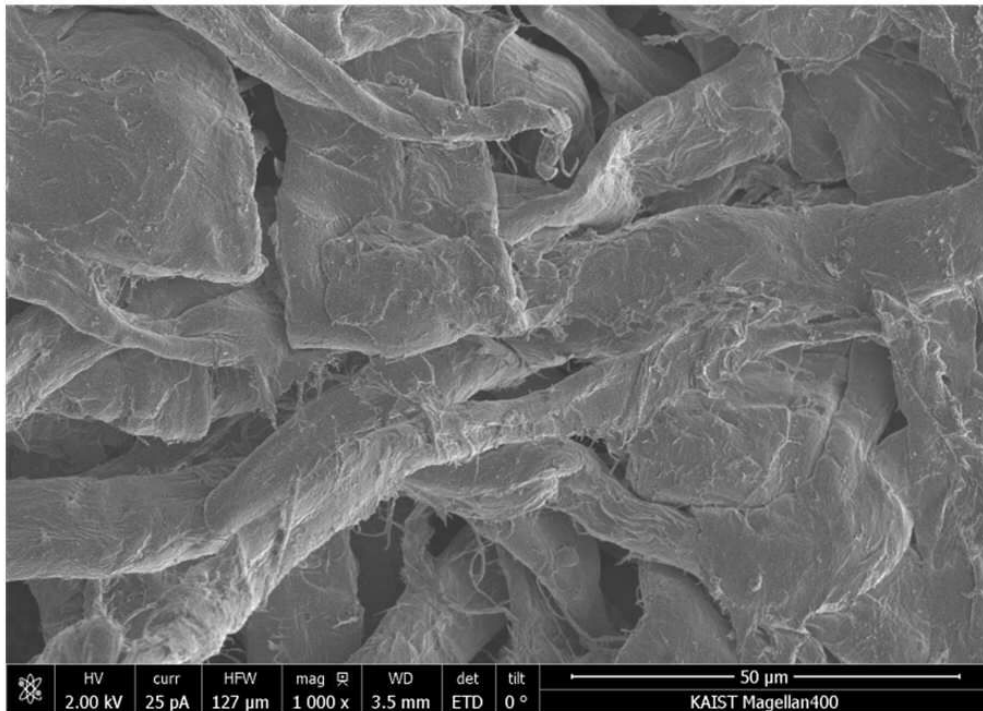
도면9



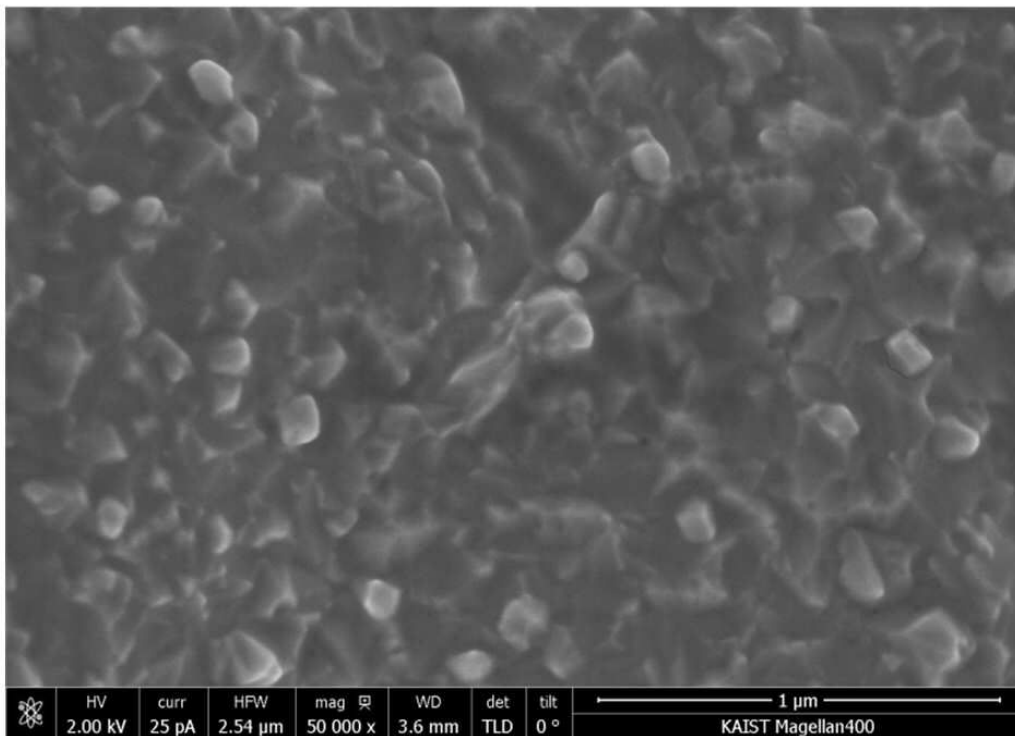
도면10



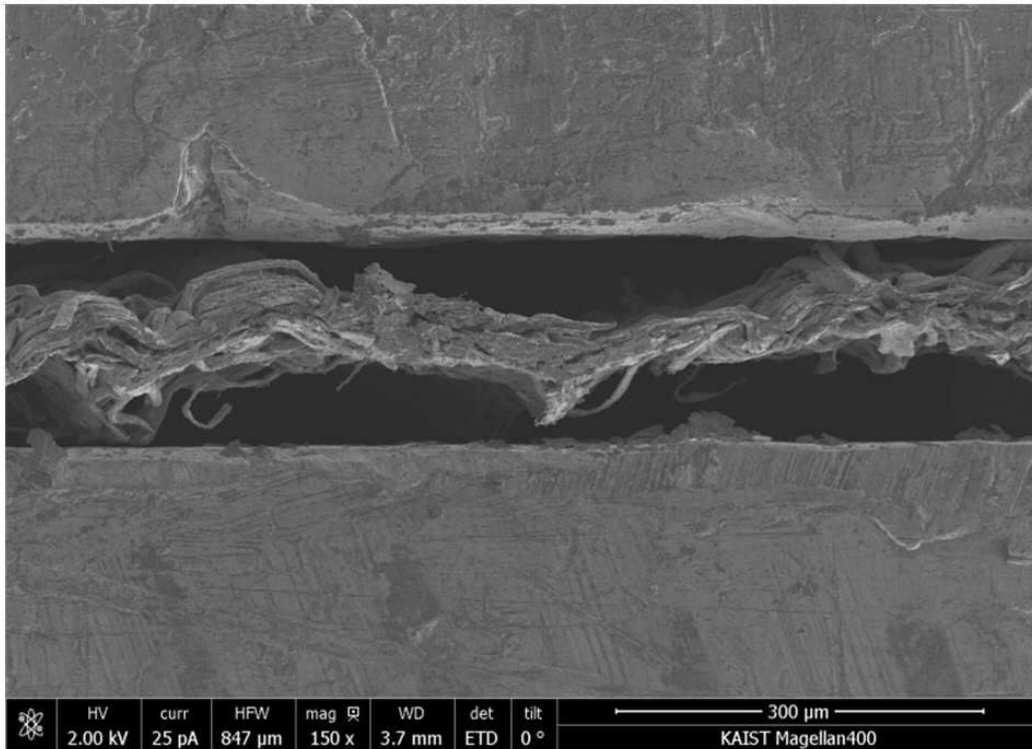
도면11



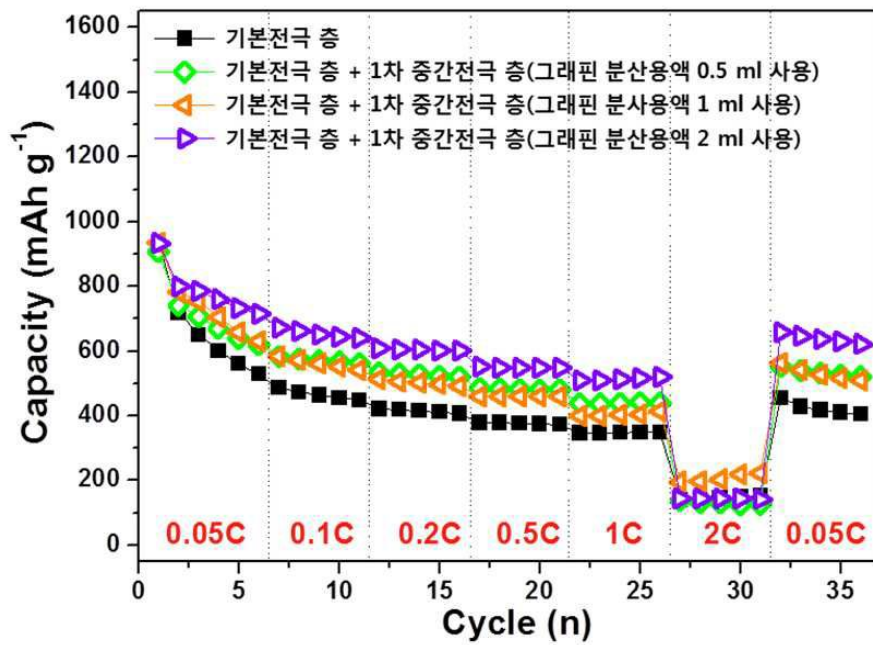
도면12



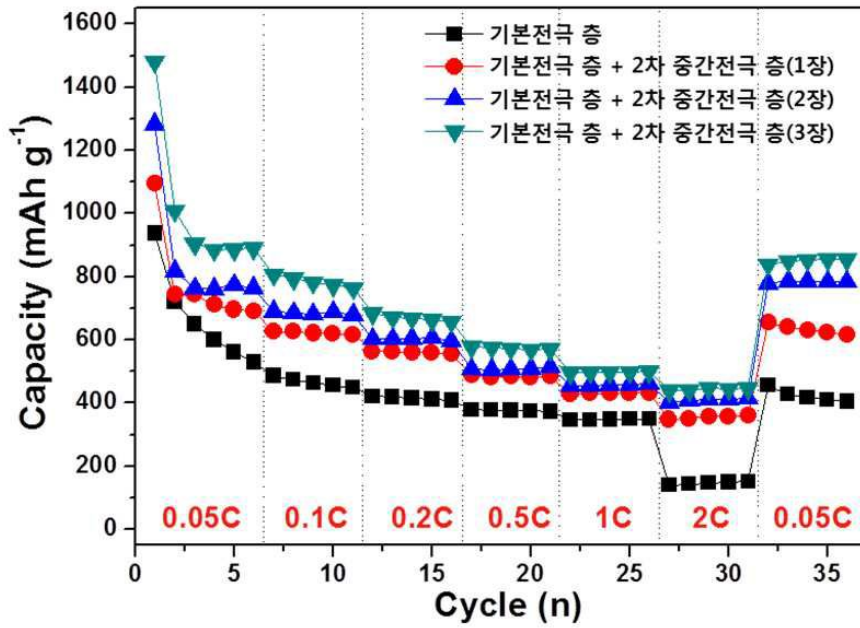
도면13



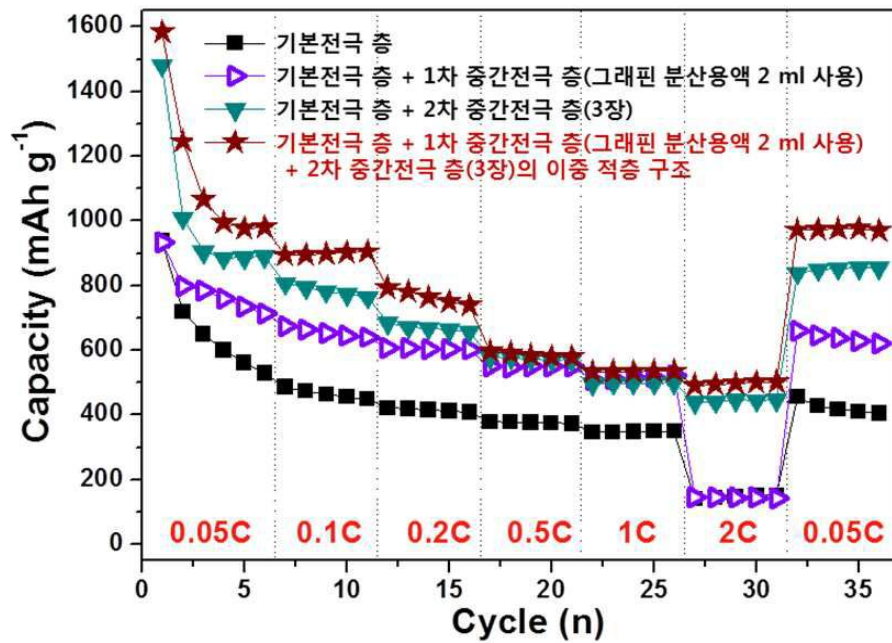
도면14



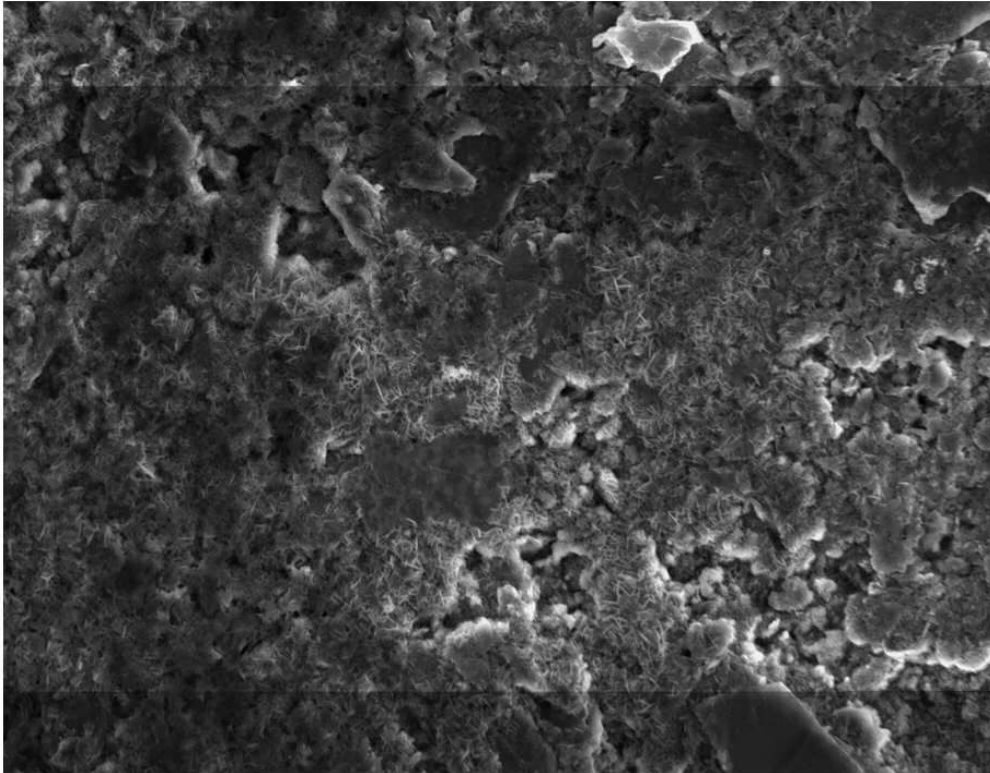
도면15



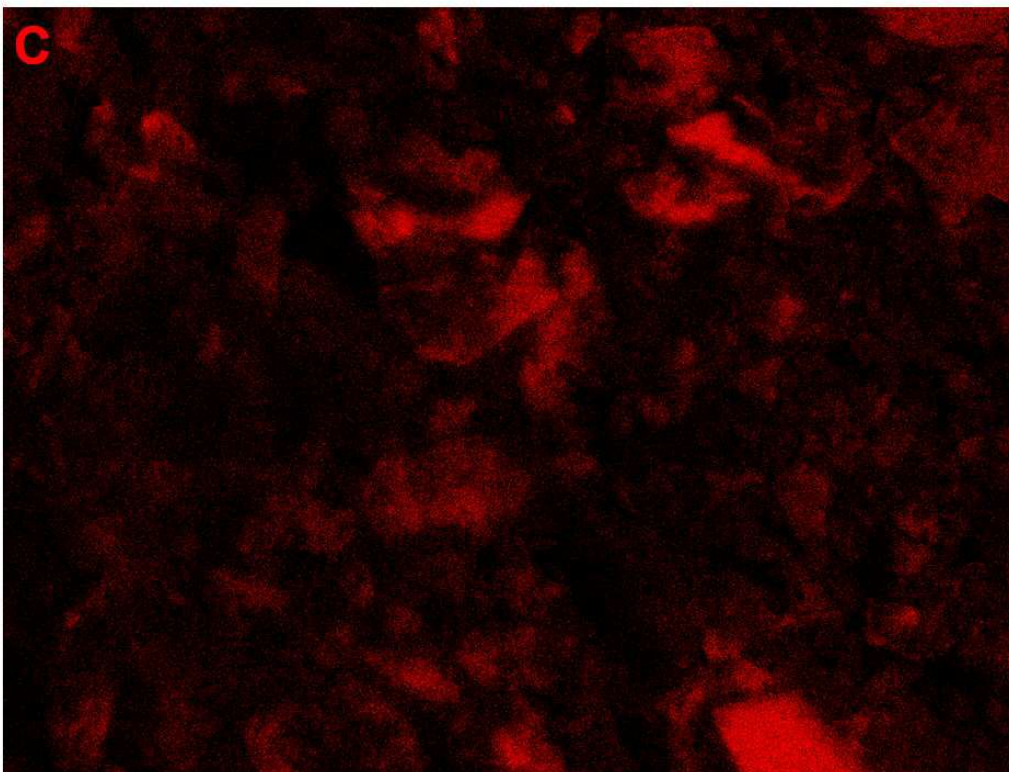
도면16



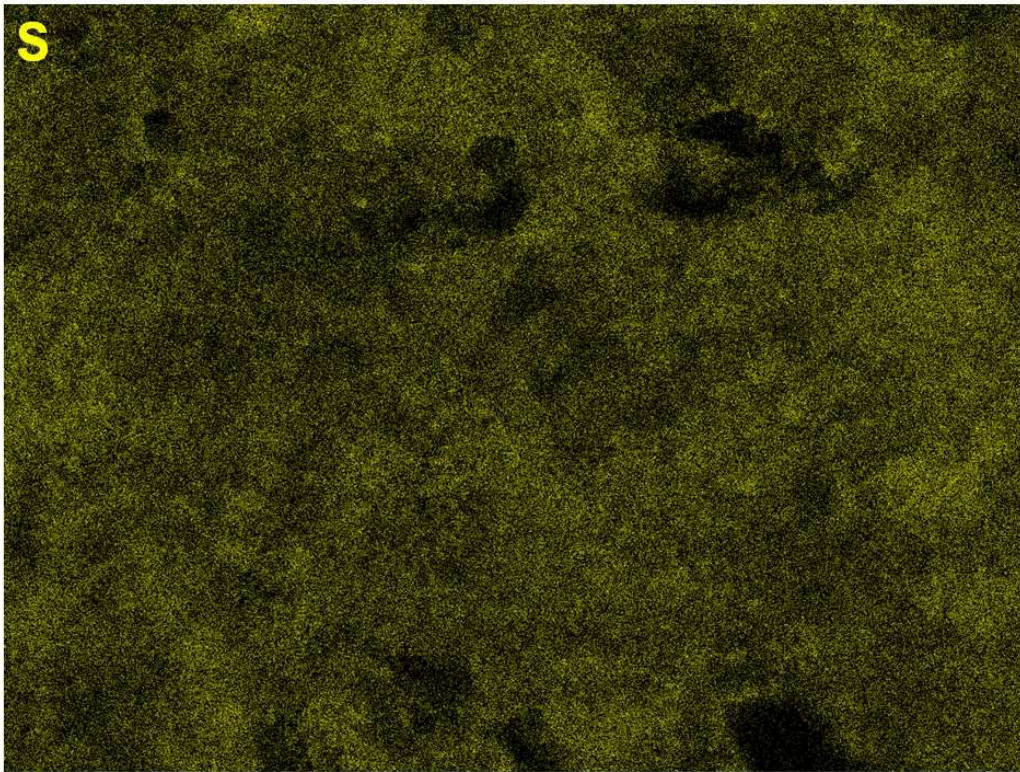
도면17



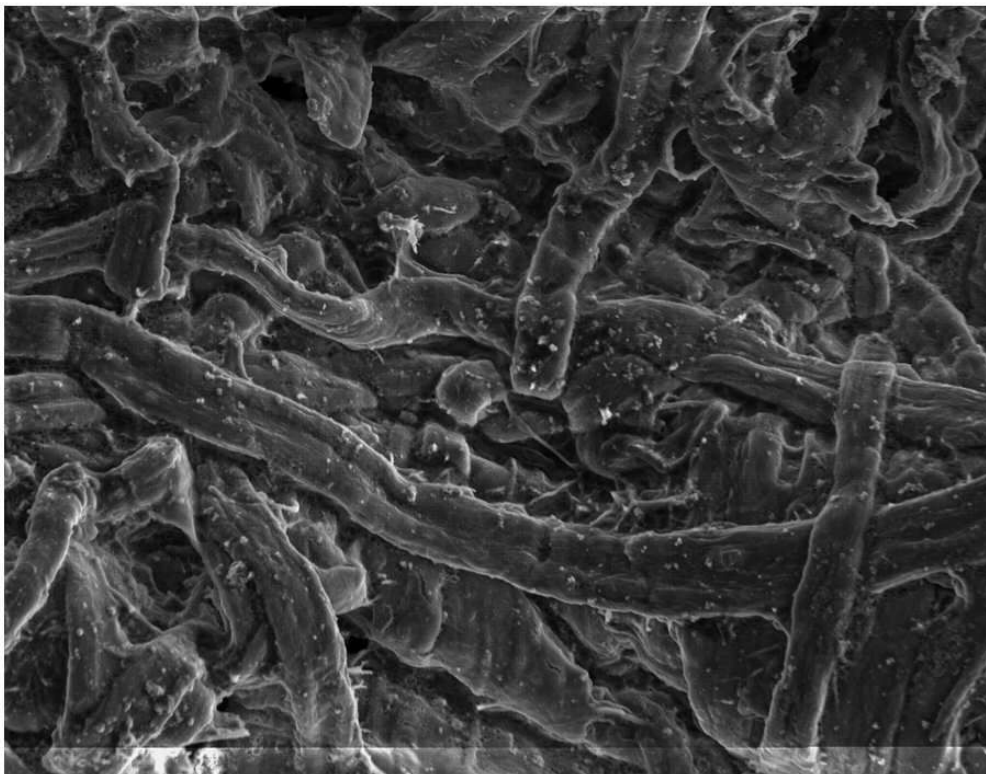
도면18



도면19

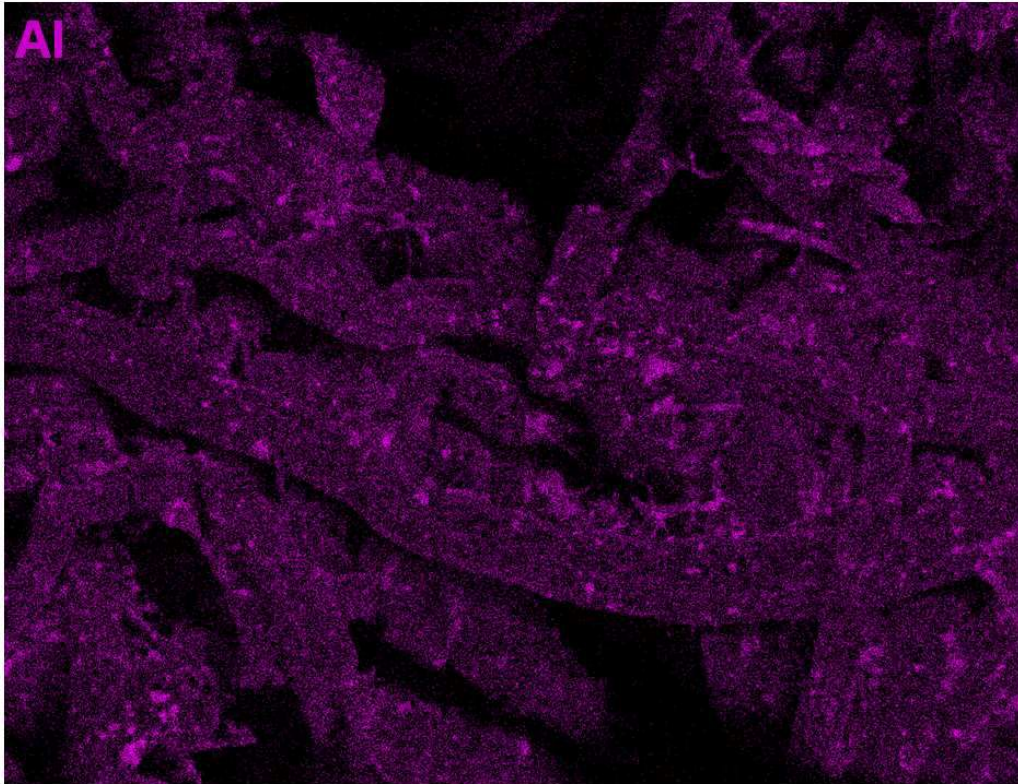


도면20





도면21



도면22

