



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0096709
(43) 공개일자 2019년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) 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 10-2018-0016464
(22) 출원일자 2018년02월09일
심사청구일자 2018년02월09일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
조규봉
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170
2호(주약동, 주약현대아파트)
김기원
경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호(평거
동, 엠코타운 더 프라하)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태현

전체 청구항 수 : 총 8 항

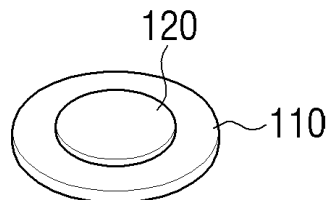
(54) 발명의 명칭 전극 및 이를 포함하는 전지

(57) 요약

분말 형태의 유황 박막을 포함하는 전극 및 전지가 개시된다. 전극은 전자 통로 역할을 수행하는 관형 집전체 및 전극의 기전 반응을 수행하며 관형 집전체의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질을 포함하고, 활물질은 리튬이온과 반응하여 리튬설퍼이드(Li₂S) 및 선형 구조의 리튬폴리설퍼이드(Li₂S_x)를 형성하는 분말 형태의 유황을 포함한다.

대표도 - 도1a

100



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 4/70 (2013.01)

(72) 발명자

노정필

경상남도 진주시 초장로14번길 29, 205동 502호(초전동, 진주초전푸르지오2단지)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 9, 105동 207호(평거동, 들말한보타운)

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환나우빌)

남태현

경상남도 진주시 진주대로 1317, 107동 1002호(이현동, 이현하이클래스웰가아파트)

안주현

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711054545

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발

기 여 율 30/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345261824

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 금속유도결정화법을 이용한 리튬전지용 장수명·고효율 결정질 실리콘 전극 개발

기 여 율 30/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711055715

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실

기 여 율 40/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전극에 있어서,

전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체; 및

상기 전극의 기전 반응을 수행하며 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질;을 포함하고,

상기 활물질은,

다공성의 백색인 분말 형태의 유황을 포함하는, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 판형 집전체와 상기 활물질 간 전자가 출입될 수 있도록 상기 활물질의 표면 및 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역을 제외한 영역의 표면에 형성된 상부집전체;를 더 포함하고,

상기 상부집전체는,

전해질에 용해되는 중간생성물의 출입을 제한하는 다공성 탄소 소재를 포함하는, 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 판형 집전체는,

3차원 네트워크 구조인, 전극.

청구항 4

전극에 있어서,

상기 전극의 기전 반응을 수행하는 활물질; 및

상기 활물질로 전자가 출입될 수 있도록 상기 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체;를 포함하고,

상기 활물질은,

다공성의 백색인 분말 형태의 유황을 포함하며,

상기 다공성 탄소 소재 집전체는,

전해질에 용해되는 중간생성물의 출입을 제한하는, 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다공성 탄소 소재 집전체의 일면에 형성되고 전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체;를 더 포함하는 전극.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체는 복수 개이고,

상기 복수 개의 다공성 탄소 소재 집전체는 적층되어 하나로 형성되는, 전극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활물질은,

상기 분말 형태의 유황을 결속시키는 결속체를 포함하고,

상기 결속체는,

탄소나노튜브(CNT), 탄소나노파이버(CNF) 및 금속으로 구성된 나노 막대 중 하나를 포함하며,

상기 금속은,

구리, 니켈, 알루미늄 및 타이타늄 중 적어도 하나를 포함하는, 전극.

청구항 8

전지에 있어서,

양극;

전해질; 및

음극;을 포함하며,

상기 양극은,

전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체; 및

상기 양극의 기전 반응을 수행하며 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질;을 포함하고,

상기 활물질은,

다공성의 백색인 분말 형태의 유황을 포함하고,

상기 음극은,

Li, Na, Mg 중 하나를 포함하는 금속 또는 이온물질인, 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 다양한 형상으로 제조 가능한 전극 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 이차전지는 모바일 폰을 포함한 모바일 기기의 주요 전력원으로 활용되고 있다. 이러한 이차전지는 나노스케일의 초소형 장치에서부터, 노트북과 같은 이동형 장치, 전기자동차 및 스마트 그리드를 위한 전력저장용 장치까지 점차 적용범위가 확대되고 있다.

[0003] 최근, 리튬이온 이차전지는 전기자동차 및 전력저장 분야에서 각광을 받고 있다. 전기자동차 및 전력저장 분야에서 이차전지를 활용하기 위해 이차전지는 낮은 가격과 높은 에너지밀도를 가져야한다.

[0004] 일반적으로 전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막 및 이들을 포장하는 케이스로 구성될 수 있다. 여기서 양극 및 음극은 활물질, 도전재 및 바인더로 구성될 수 있다.

[0005] 한편 전지가 가지는 에너지의 양을 에너지 밀도로써 표시하는데 그 단위는 단위 부피당 또는 단위 중량당에 포함되어 있는 에너지량으로써 양극, 음극 및 분리막을 포함한 전해질의 부피 또는 무게로서 계산되며, 또는 집전

체 및 케이스의 무게를 포함한 실질적인 값이 계산될 수도 있다.

- [0006] 리튬이온 이차전지의 경우, 전기자동차 및 스마트 그리드용 전력저장용으로 이용되기 위해 해결되어야 할 문제점이 있다.
- [0007] 리튬이온 이차전지는 높은 가격으로 인해, 전기자동차의 경우, 많게는 전기자동차 구매 비용의 70%이상을 차지하기도 한다. 또한 리튬이온 이차 전지가 전기자동차에 이용되어도 260Wh/kg이상의 높은 에너지밀도가 달성되기 어려우며, 기존 전극 물질을 포함하는 리튬이온 이차전지가 300Wh/kg의 에너지밀도를 갖도록 구현되는 것 또한 기술적인 한계에 의해 어려운 실정이다.
- [0008] 따라서 높은 에너지밀도와 낮은 가격을 달성할 수 있는 새로운 전지시스템이 요구되고 있으며, 그 후보군 중에서 가장 적합한 시스템으로는 Na/S, Mg/S, Li/S 전지가 있다. Li/S전지의 경우, 양극 활물질로 사용되는 유헴은 값이 싸고, 친환경적인 장점을 가지고 있다. 또한, Li/S전지는 이론적으로 2600Wh/kg의 매우 높은 에너지밀도를 갖는다. 따라서 Li/S 전지는 전기자동차 및 전력저장용으로 빼놓을 수 없는 차세대 전지라고 할 수 있다. 또한 Na/S전지는 Li에 비해 가격 경쟁에서 더욱 유리한 장점을 가지고 있다.
- [0009] 하지만 종래 제조된 Li/S 전지의 실제 에너지밀도는 이론적 에너지밀도와 큰 차이를 보인다. 그 이유는 전지에는 실제 전지 반응에 참여하는 활물질 이외에 도전재, 바인더 등으로 구성되며 전극의 무게는 활물질, 바인더 및 도전재 등의 합으로써, 전극에서 활물질이 차지하는 비율이 상당히 낮게 나타나고 있다. 또한 Li 또는 Na 과의 반응으로 생성되는 중간생성물(리튬폴리설파이드 또는 나트륨폴리설파이드)의 전해질로의 용출이 전지성능 저하의 원인이 되고 있다.
- [0010] 따라서, 이론적 에너지밀도에 근접한 실제 고성능 Li/S 또는 Na/S전지를 구현할 수 있는 다양한 방법들이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명이 해결하려는 과제는, 다양한 형상으로 제조 가능하면서도 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 전극 및 이를 포함하는 전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체; 및 상기 전극의 기전 반응을 수행하며 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질;을 포함하고, 상기 활물질은 다공성의 백색인 분말 형태의 유헴을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 판형 집전체와 상기 활물질 간 전자가 출입될 수 있도록 상기 활물질의 표면 및 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역을 제외한 영역의 표면에 형성된 상부집전체;를 더 포함하고, 상기 상부집전체는, 전해질에 용해되는 중간생성물의 출입을 제한하는 다공성 탄소 소재를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 판형 집전체는 3차원 네트워크 구조일 수 있다.
- [0015] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 상기 전극의 기전 반응을 수행하는 활물질; 및 상기 활물질로 전자가 출입될 수 있도록 상기 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체;를 포함하고, 상기 활물질은 다공성의 백색인 분말 형태의 유헴을 포함하며, 상기 다공성 탄소 소재 집전체는 전해질에 용해되는 중간생성물의 출입을 제한할 수 있다.
- [0016] 상기 다공성 탄소 소재 집전체의 일면에 형성되고 전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체는 복수 개이고, 상기 복수 개의 다공성 탄소 소재 집전체는 적층되어 하나로 형성될 수 있다.
- [0018] 상기 활물질은 상기 분말 형태의 유헴을 결속시키는 결속체를 포함하고, 상기 결속체는 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노파이버(CNF) 및 금속으로 구성된 나노 막대 중 하나를 포함하며, 상기 금속은 구리, 니켈, 알루미늄 및 타이타늄 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는 양극; 전해질; 및 음극;을 포함하며, 상기

양극은 전자 통로 역할을 수행하는 판형 집전체; 및 상기 양극의 기전 반응을 수행하며 상기 판형 집전체의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질;을 포함하고, 상기 활물질은 다공성의 백색인 분말 형태의 유황을 포함하고, 상기 음극은 Li, Na, Mg 중 하나를 포함하는 금속 또는 이온물질일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 이상과 같은 본 발명의 실시 예에 따라 전기 전도도가 높은 금속 집전체에 활물질 박막이 형성될 수 있고, 전지 성능이 향상되도록 다양한 형상을 가지는 전극 및 이를 포함하는 전지가 제조될 수 있다.

[0021] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극을 나타낸 것이다.

도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 구조를 나타낸 것이다.

도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 구조를 나타낸 것이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극을 포함하는 전지의 구조를 나타낸 것이다.

도 6a 및 도 6b는 시차주사 열량측정법(DSC) 및 X-ray 회절 분석법(XRD)을 통해 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 유황이 형성되었는지 여부에 대해 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.

도 10a 및 도 10b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.

도 11a 및 도 11b는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.

도 12a 및 도 12b는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0024] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0025] 본 명세서에서, “가진다”, “가질 수 있다”, “포함한다” 또는 “포함할 수 있다” 등의 표현은 해당 특징(예: 수치, 기능, 동작, 또는 부품 등의 구성요소)의 존재를 가리키며, 추가적인 특징의 존재를 배제하지 않는

다.

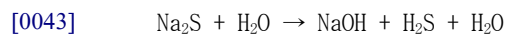
- [0026] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극은 일차 전지 또는 이차 전지에 이용될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극은 리튬계 전지, 알칼리계, 산성계 전지의 양극으로 이용될 수 있다. 여기서, 알칼리계 전지란, 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지를 의미한다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 리튬 또한, 알칼리계 금속이지만, 일반적으로 리튬계 전지는 별도로 분리하여 명칭하므로 본 발명에서도 이를 따르도록 한다. 한편, 산성계 전극이란 납축전지 등이 될 수 있다.
- [0027] 그리고, 전지는 양극, 전해질 및 음극을 포함하며, 전지는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있다.
- [0028] 또한, 형태에 따라 코인형(버튼형), 시트형, 실린더형, 원통형, 각형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 분류될 수 있다.
- [0029] 이하에서는 설명의 편의를 위하여 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극이 리튬계 전지의 양극에 이용되는 경우를 예를 들어 설명하도록 한다. 하지만, 후술하는 내용은 리튬계 전지 외에 상술한 다른 금속들을 이용하는 전지의 경우에도 이용되는 금속 고유의 성질에 의해 달라지는 구성을 제외하고는 동일하게 적용될 수 있다.
- [0030] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극을 나타낸 것이다.
- [0031] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극(100)은 판형 집전체(110) 및 판형 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120)을 포함한다.
- [0032] 활물질(120)은 다공성의 백색인 분말 형태의 유황을 포함할 수 있다. 예를 들어, 활물질(120)은 리튬전지의 경우 리튬이온과 반응하여 리튬설파이드(Li₂S) 및 선형 구조의 리튬폴리설파이드(Li₂S_x)를 형성하는 분말 형태의 유황을 포함할 수 있고, 나트륨전지의 경우 나트륨이온과 반응하여 나트륨설파이드(Na₂S) 및 나트륨폴리설파이드(Na₂S_x)를 형성하는 분말 형태의 유황을 포함할 수 있다.
- [0033] 집전체(110)는 활물질(120)에서 전기 화학반응이 일어나도록 전자를 외부에서 전달하거나 또는 활물질(120)에서 전자를 받아 외부로 흘려보내는 통로 역할을 한다.
- [0034] 활물질(120)은 전극의 기전 반응을 수행하는 물질이다. 예를 들어, 리튬 이차 전지가 이용되는 경우, 활물질(120)은 리튬 이온과 가역적으로 결합 또는 분리될 수 있는 물질로 전지의 용량, 구동 전압 등의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 물질이다.
- [0035] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 황화수소(H₂S)가 용해된 수용액 내에 전원 제어기의 양극에 연결된 집전체(110)가 위치되고, 전원 제어기의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어되어 활물질(120)이 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 박막으로 형성되면서 제조될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제어되는 단위 면적당 전류값은 2.1mA 이상 3.2mA 이하의 값일 수 있다. 구체적으로, 전원 제어기에서 제어되는 단위 면적당 전류값이 2.1mA보다 작은 경우 유황 분말을 포함하는 활물질(120)은 흑색 필름 형태로 형성될 수 있다. 흑색 필름 형태의 활물질은 유황 분말이 정상적으로 형성되지 않을 때 나타나며, 흑색 필름 형태의 박막은 저항과 같은 역할을 수행하여 전압을 감소시키는 문제점이 있다.
- [0037] 또한, 전원 제어기에서 제어되는 단위 면적당 전류값이 3.2mA보다 큰 경우 시간이 지남에 따라 활물질(120)이 기 설정된 크기 이상으로 성장되고, 성장된 활물질(120)은 흑색 필름 형태로 형성될 수 있다. 즉, 단위 면적당 전류값이 일정한 값보다 크거나 작은 경우, 유황 분말을 포함하는 활물질(120)이 정상적으로 형성되지 않을 수 있다.
- [0038] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 전극의 충방전 역할을 할 수 있는 분말 형태의 유황을 포함하는 활물질(120)이 집전체(110) 표면에 박막으로 형성될 수 있도록 전원 제어기에서 제어되는 단위 면적당 전류값은 2.1mA 이상 3.2mA 이하의 값일 수 있다. 이때, 전압값은 약 2.4V 이하로 제어될 수 있다. 즉, 유황을 포함하는 활물질(120)을 형성하기 위해 전압값이 2.4V 이하로 제어되면서, 단위 면적당 전류값은 2.1mV 이상 3.2mV 이하로 제어될 수 있다.
- [0039] 상술한 방식으로 형성된 개개의 유황 분말은 나노 크기의 구형 또는 선형일 수 있으며, 다공성 형태일 수 있다.

다공성 형태인 유황 분말은 넓은 표면적을 포함하므로 본 발명에 따른 유황 분말은 기존의 유황에 비해 향상된 반응성을 나타낼 수 있다. 또한, 상술한 다공성 형태의 유황 분말은 리튬 이온과의 반응성도 기존에 비해 향상될 수 있으므로, 본 발명의 유황 분말이 포함된 전지는 높은 충전용량을 포함할 수 있다. 다공성 형태의 유황 분말은 백색이므로 활물질(120)은 백색의 유황 박막으로 형성될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 활물질(120)이 박막으로 형성된 전극의 제조 방법에는 전기분해의 원리가 이용될 수 있다. 전기분해란 자발적으로 산화환원반응이 일어나지 않는 경우 전기에너지에 의해 비자발적으로 산화환원반응을 일으키는 것을 나타낸다. 전기분해 시 음극에서는 양이온이 환원되고, 양극에서는 음이온이 산화된다.

[0041] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 제조하는 방법에는 전기분해의 원리가 이용되도록 물에 황화나트륨(Na_2S)이 용해된 수용액이 이용될 수 있다. 아래의 화학식 1은 황화나트륨이 물에 용해되면서 나타나는 반응식을 나타낸 것이다.

[0042] [화학식 1]



[0044] 화학식 1을 참조하면, 황화나트륨이 물에 용해되면서 상술한 황화수소가 용해된 수용액이 형성될 수 있지만, 수용액에는 수산화나트륨도 함께 용해될 수 있다. 수산화나트륨은 강염기의 대표적인 물질로 다른 물질을 잘 부식시킬 수 있다.

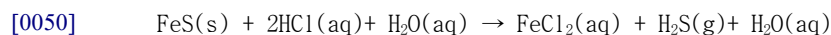
[0045] 산은 염기와는 반응하지만 다른 산과는 반응하지 않는다. 마찬가지로 염기는 산과는 반응하지만 다른 염기와는 반응하지 않는다. 금속은 일반적으로 산과 반응하여 부식될 수 있다. 하지만, 금속은 일반적으로 염기와는 반응하지 않지만, 금속 중에서도 산과 반응할 뿐만 아니라 염기와도 반응하는 금속이 있다. 산과 염기에 모두 반응할 수 있는 물질을 양쪽성 물질이라고 부르며, 금속 중에서 양쪽성 성질을 나타내는 금속은 대표적으로 알루미늄(Al), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 인듐(In), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb) 및 비스무트(Bi)가 있다.

[0046] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 황화나트륨(Na_2S)이 용해된 수용액으로부터 생성된 수산화나트륨에 의해 집전체(110)는 니켈(Ni), 탄소 소재 및 스테인리스강(STS) 중 어느 하나로 구성될 수 있다.

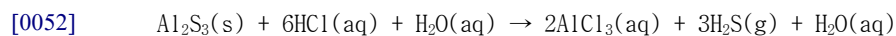
[0047] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극(100)을 제조하는데 이용되는 황화수소는 황화철(FeS)과 염산(HCl)의 반응으로 생성될 수 있다. 또는, 황화수소는 황화알루미늄(Al_2S_3)과 염산의 반응으로도 생성될 수 있다.

[0048] 아래의 화학식 2 및 3을 참조하여 유황 전극의 제조 과정을 설명한다.

[0049] [화학식 2]



[0051] [화학식 3]



[0053] 화학식 2에 따라 황화철과 염산(HCl)의 반응으로 황화수소가 생성될 수 있다. 또한, 화학식 3에 따라 황화알루미늄과 염산의 반응으로 황화수소가 생성될 수도 있다.

[0054] 황화수소의 성질은 끓는점 -59.6°C , 녹는점 -82.9°C 로 상온에서 황화수소는 액체를 가진 무색의 기체이다. 따라서, 생성된 황화수소가 수집될 수 있도록 가지 달린 시험관(test tube with side arm)이 이용될 수 있다. 가지 달린 시험관은 일반적인 시험관의 상단 일측에 가지 모양의 짧은 유리관이 달려있는 시험관으로 가지 달린 삼각플라스크 또는 가지 달린 둥근 바닥 플라스크가 이용될 수 있다. 또한, 황화수소가 수집될 수 있도록 김의 장치(Kipp's apparatus)가 이용될 수 있다. 김의 장치는 고체시약과 액체시약에 의해 발생된 기체를 콧을 통해 밖으로 빼낼 수 있는 장치이다. 단, 상술한 실험 기구들은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 고체 시약과 액체 시약의 반응으로 생성된 기체를 수집할 수 있는 모든 실험 기구들이 사용될 수 있다.

[0055] 상술한 바와 같이 황화나트륨과 물의 반응으로 생성되는 수용액에는 황화수소뿐만 아니라 강한 염기성인 수산화나트륨도 용해되어 있으므로, 수산화나트륨의 강한 염기성으로 인해 집전체(110)는 니켈, 탄소 소재 및 스테인리스강(STS) 중 하나를 포함할 수 있다. 하지만, 일반적으로 은, 구리, 금 및 알루미늄의 전기 전도율보다

니켈, 탄소 소재 및 스테인리스강(STS)의 전기 전도율이 더 낮다. 즉, 은, 구리 등과 같은 금속이 집전체(110)로 이용되는 경우, 유향 박막은 더 효율적으로 생성될 수 있다.

- [0056] 본 발명의 일 실시 예에 따른 유향 분말의 제조 방법은 황화철 또는 황화알루미늄을 염산에 반응시켜 황화수소를 생성할 수 있다. 황화철 또는 황화알루미늄은 염산과 반응하여 수산화나트륨과 같은 물질을 생성하지 않고, 생성된 물질이 용해된 수용액은 염기성을 나타내지 않는다. 따라서, 집전체(110)는 종류에 제한받지 않고 사용될 수 있으므로 금속 및 탄소 소재 중 하나로 구현될 수 있다. 그리고, 형성되는 유향의 양을 증대시키기 위해 3차원 네트워크 구조를 포함하는 금속 및 탄소 소재가 집전체(110)로 사용될 수 있다.
- [0057] 3차원 네트워크 구조란 집전체 표면 또는 내부에 다공성을 포함하는 폼(foam) 형태를 의미한다. 예를 들어, 집전체는 스티로폼과 유사한 구조 또는 스펀지와 유사한 구조로 구현될 수 있다. 집전체가 표면 또는 내부에 다공성을 포함하는 폼 형태인 경우, 생성된 유향 분말이 집전체 표면 또는 내부의 다공성 영역에 형성될 수 있으므로 더 많은 유향 분말을 포함하는 유향 전극이 제조될 수 있고, 상대적으로 더 큰 충전 용량을 가질 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따라 상술한 방법에 의해 제조된 전극(100)은 양극, 전해질 및 음극을 포함하는 전지의 양극으로 이용될 수 있다.
- [0059] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극(101)은 집전체(110), 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120) 및 집전체(110)와 활물질(120) 간 전자가 출입될 수 있도록 활물질(120)의 표면 및 집전체(110)의 기 설정된 영역을 제외한 영역의 표면에 형성된 상부집전체(130)를 포함한다.
- [0060] 활물질(120)은 리튬이온과 반응하여 리튬설파이드(Li_2S) 및 선형 구조의 리튬폴리설파이드(Li_2S_x)를 형성하는 분말 형태의 유향을 포함할 수 있고, 나트륨이온과 반응하여 나트륨설파이드(Na_2S) 및 나트륨폴리설파이드(Na_2S_x)를 형성하는 분말 형태의 유향을 포함할 수 있다.
- [0061] 상부집전체(130)는 전해질에 용해되는 중간생성물의 출력을 제한하는 다공성 탄소 소재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 중간생성물은 리튬폴리설파이드(Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8) 또는 나트륨폴리설파이드(Na_2S_x)를 포함할 수 있다. 구체적인 내용은 도 5에서 후술하기로 한다.
- [0062] 유향의 성질 및 활물질(120)이 집전체(110)와 접촉되는 구조에 따라 활물질(120)에서 집전체(110)로 전자가 이동하거나, 집전체(110)에서 활물질(120)로 전자가 이동하는 것이 용이하지 않을 수 있다. 하지만, 전극(101)에 다공성 탄소 소재를 포함하는 상부집전체(130)가 포함되는 경우, 활물질(120)이 집전체(110, 130)와 접촉되는 면적이 넓어지기 때문에 활물질(120)에서 집전체(110, 130)로 전자가 이동하거나, 집전체(110, 130)에서 활물질(120)로 전자가 이동하는 것이 용이할 수 있다. 따라서, 상부집전체(130)에 의해 전기 전도성이 향상될 수 있으므로, 전극(101)의 성능이 향상될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극(101)은 황화수소(H_2S)가 용해된 수용액 내에 전원 제어기의 양극에 연결된 집전체(110)가 위치되고, 전원 제어기의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어되어 활물질(120)이 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 박막으로 형성되며, 활물질(120)을 감싸도록 집전체(110) 표면에 상부집전체(130)가 형성되면서 제조될 수 있다.
- [0064] 황화수소가 황화나트륨과 물의 반응으로 생성된 경우 집전체(110)는 니켈(Ni), 탄소 소재 및 스테인리스강(STS) 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0065] 또는, 황화수소가 황화철(FeS)과 염산(HCl)의 반응으로 생성되거나 황화알루미늄(Al_2S_3)과 염산의 반응으로 생성되는 경우 집전체(110)로는 금속 및 탄소 소재 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0066] 또한, 상술한 바와 같이 집전체(110)는 집전체의 표면에 형성되는 유향의 양이 증대되도록 3차원 네트워크 구조로 구현될 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따라 상술한 방법에 의해 제조된 전극(101)은 양극, 전해질 및 음극을 포함하는 전지의 양극으로 이용될 수 있다.
- [0068] 도 2a 내지 도 2e는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 구조를 나타낸 것이다.
- [0069] 도 2a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 전자 통로 역할을 수행하는 집전체(110) 및 전극의 기전 반응을 수행하며 집전체(110)의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120)을

포함한다. 활물질은 다공성의 백색 분말 형태일 수 있다.

- [0070] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 도 1a에서 설명한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0071] 도 2b를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 집전체(110), 집전체(110)의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120) 및 집전체(110)와 활물질(120) 간 전자가 출입될 수 있도록 활물질(120)의 표면 및 집전체(110)의 기 설정된 영역을 제외한 영역의 표면에 형성된 상부집전체(130)를 포함한다. 상부집전체(130)는 다공성 탄소 소재를 포함할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 도 1b에서 설명한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0073] 도 2c를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 활물질(120), 활물질(120)로 전자가 출입될 수 있도록 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체(210) 및 다공성 탄소 소재 집전체(210)의 일면에 형성된 집전체(110)를 포함한다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 집전체(110)의 표면에 다공성 탄소 소재 집전체(210) 중 기 설정된 부분의 다공성 탄소 소재 층이 형성되고, 상술한 전기분해 방법에 의해 다공성 탄소 소재 층의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질(120)이 박막으로 형성되며, 형성된 활물질(120)을 감싸도록 기 설정된 부분의 다공성 탄소 소재 층 표면에 다공성 탄소 소재 집전체(210) 중 기 설정된 부분을 제외한 나머지 부분의 다공성 탄소 소재 층이 형성되면서 제조될 수 있다.
- [0075] 다공성 탄소 소재 집전체(210)는 리튬이온은 통과시키고 상기 리튬폴리설파이드 중 전해질에 용해되는 리튬폴리설파이드(Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8)의 출입을 제한할 수 있다. 또는, 다공성 탄소 소재 집전체(210)는 나트륨이온은 통과시키고 전해질에 용해되는 나트륨폴리설파이드(Na_2S_x)의 출입을 제한할 수 있다. 구체적인 내용은 도 5에서 후술하기로 한다.
- [0076] 도 2d를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 도 2c에서 제조된 전극에서 집전체(110)가 제거되면서 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 활물질(120) 및 활물질(120)로 전자가 출입될 수 있도록 활물질(120) 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체(210)만을 포함한다.
- [0077] 상술한 집전체(110)의 제거는 에칭에 의한 방법으로 제거될 수 있다. 단, 집전체(110)를 제거하기 위해 사용되는 에칭 방법은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 에칭은 화학 용액이나 가스를 이용하여 필요한 부분만을 남겨놓고 나머지 부분을 제거하는 것으로, 이온화한 가스 등이 사용되는 드라이 에칭(dry etching) 및 산이나 알칼리 등의 화학약품이 사용되는 웨트 에칭(wet etching)이 있다.
- [0079] 구체적으로, 드라이 에칭은 고주파 방전으로 이온화된 비활성 아르곤 가스를 이용하여 표면 원자를 에칭하는 스팬터 에칭(spatter etching)법 또는 플루오르와 같은 할로젠 원소가 포함된 가스가 플라즈마(plasma; 전자와 양이온이 거의 같은 밀도로 존재하는 하전입자화)되면서 나타나는 휘발성이 높은 화합물로 표면을 에칭하는 플라즈마 에칭(plasma etching)법이 이용될 수 있다.
- [0080] 따라서, 상술한 방법에 의해 집전체(110)가 제거된 전극이 제조될 수 있으며, 집전체(110)가 제거된 전극을 포함하는 전지의 무게는 전극에 집전체(110)가 포함되는 경우 보다 가벼워 휴대하기에 용이한 장점이 있다.
- [0081] 도 2e를 참조하면, 도 2d에서 제조된 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체가 복수 개일 수 있고, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 상술한 복수 개의 다공성 탄소 집전체가 적층되어 하나로 형성될 수 있다.
- [0082] 따라서, 복수 개의 다공성 탄소 집전체가 적층되어 하나로 형성된 전극을 포함하는 전지의 용량은 다공성 탄소 소재 집전체가 한 개인 전극을 포함하는 전지의 용량보다 더 큰 효과가 있다.
- [0083] 도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 구조를 나타낸 것이다.
- [0084] 도 3a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 전자 통로 역할을 수행하는 집전체(110) 및 전극의 기전 반응을 수행하며 집전체(110)의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120)을 포함하며, 활물질(120)은 리튬이온과 반응하여 리튬설파이드(Li_2S) 및 선형 구조의 리튬폴리설파이드(Li_2S_x)를 형성하는 분말 형태의 유황을 포함할 수 있고, 나트륨이온과 반응하여 나트륨설파이드(Na_2S) 및 나트륨폴리설파

이드(Na_2S_x)를 형성하는 분말 형태의 유황을 포함할 수 있다. 분말 형태의 유황을 결속시키는 결속체(310)를 포함한다.

- [0085] 결속체(310)는 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노파이버(CNF) 및 금속으로 구성된 나노 막대 중 하나를 포함할 수 있으며, 상술한 금속은 구리, 니켈, 알루미늄 및 타이타늄 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상술한 결속체(310)가 형성됨으로써 분말 형태의 유황 간에 결속력이 강해지고, 기전 반응이 향상되는 효과가 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 결속체(310)가 형성되고, 상술한 전기분해 방법에 의해 결속체(310)가 형성된 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질(120) 박막이 형성되면서 제조될 수 있다.
- [0087] 상술한 전기분해 방법이 이용되도록 황화수소가 황화나트륨과 물의 반응으로 생성된 경우 집전체(110)는 니켈(Ni), 탄소 소재 및 스테인리스강(STS) 중 어느 하나로 구성될 수 있고, 황화수소가 황화철(FeS)과 염산(HCl)의 반응으로 생성되거나 황화알루미늄(Al_2S_3)과 염산의 반응으로 생성되는 경우 집전체(110)로는 금속 및 탄소 소재 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0088] 도 3b를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 집전체(110), 집전체(110)의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 박막으로 형성된 활물질(120) 및 집전체(110)와 활물질(120) 간 전자가 출입될 수 있도록 활물질(120)의 표면 및 집전체(110)의 기 설정된 영역을 제외한 영역의 표면에 형성된 상부집전체(130)를 포함하고, 활물질(120)은 결속체(310)를 포함한다. 상부집전체(130)는 다공성 탄소 소재를 포함할 수 있다.
- [0089] 도 3c를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 활물질(120), 활물질(120)로 전자가 출입될 수 있도록 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체(210) 및 다공성 탄소 소재 집전체(210)의 일면에 형성된 집전체(110)를 포함하고, 활물질(120)은 결속체(310)를 포함한다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 집전체(110)의 표면에 다공성 탄소 소재 집전체(210) 중 기 설정된 부분의 다공성 탄소 소재 층이 형성되고, 다공성 탄소 소재 층의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 결속체(310)가 형성되며, 상술한 전기분해 방법에 의해 결속체(310)가 형성된 다공성 탄소 소재 층의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황 박막이 형성되며, 형성된 유황 박막을 감싸도록 기 설정된 부분의 다공성 탄소 소재 층 표면에 다공성 탄소 소재 집전체(210) 중 기 설정된 부분을 제외한 나머지 부분의 다공성 탄소 소재 층이 형성되면서 제조될 수 있다.
- [0091] 도 3d를 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 도 3c에서 제조된 전극에서 집전체(110)가 제거되면서 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 결속체(310)를 포함하는 활물질(120) 및 활물질(120) 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체(210)만을 포함한다.
- [0092] 상술한 집전체(110)의 제거는 에칭에 의한 방법으로 제거될 수 있다. 단, 집전체(110)를 제거하기 위해 사용되는 에칭 방법은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] 따라서, 상술한 방법에 의해 집전체(110)가 제거된 전극이 제조될 수 있으며, 집전체(110)가 제거된 전극을 포함하는 전지의 무게는 전극에 집전체(110)가 포함되는 경우 보다 가벼워 휴대하기에 용이한 장점이 있다.
- [0094] 도 3e를 참조하면, 도 3c에서 제조된 결속체를 포함하는 활물질 전체를 감싸는 다공성 탄소 소재 집전체가 복수 개일 수 있고, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 전극은 상술한 복수 개의 다공성 탄소 집전체가 적층되어 하나로 형성될 수 있다.
- [0095] 따라서, 복수 개의 다공성 탄소 집전체가 적층되어 하나로 형성된 전극을 포함하는 전지의 용량은 다공성 탄소 소재 집전체가 한 개인 전극을 포함하는 전지의 용량보다 더 큰 효과가 있다.
- [0096] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.
- [0097] 도 4a는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법에 대한 원리를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0098] 도 4a를 참조하면, 황화수소(H_2S)가 용해된 수용액(420) 내에 전원 제어기(410)의 양극에 연결된 집전체(110)가 위치될 수 있다.
- [0099] 황화수소는 황화나트륨과 물의 반응으로 생성될 수 있다. 또한, 황화수소는 황화철(FeS)과 염산(HCl)의 반응으로 생성되거나 황화알루미늄(Al_2S_3)과 염산의 반응으로 생성될 수 있다.

- [0100] 전원 제어기(410)의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어되면서, 전원 제어기(410)의 양극에 연결된 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성되도록 유황 원소(121)들이 집전체(110)의 표면에서 산화될 수 있다. 또한, 전원 제어기(410)의 음극에 연결된 전도성 물질에서는 수소 이온이 환원되어 수소 기체가 발생될 수 있다.
- [0101] 따라서, 상술한 방법에 의해 집전체(110)의 표면에서 기전 반응이 일어나도록 전원 제어기(410)의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어되어 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성될 수 있다.
- [0102] 도 4b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.
- [0103] 구체적으로, 도 4b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위해 원형의 틀, 집전체(110), 고무링(450) 및 스테인리스강 판(STS plate)(440)이 절반으로 잘린 단면도를 나타낸 것이다.
- [0104] 도 4b를 참조하면, 원형의 틀 내부에는 상술한 방법에 의해 생성된 황화수소가 용해되어 있는 수용액(420)을 포함하고, 원형의 틀 내부에는 수용액(420)과 판형 집전체(110)가 접촉될 수 있도록 바닥이 뚫려 있다. 수용액(420)에 용해된 황화수소는 상술한 전기분해의 원리가 이용됨으로써 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성될 수 있다. 단, 상술한 원형의 틀은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 황화수소가 황화나트륨과 물의 반응으로 생성된 경우 집전체(110)는 니켈(Ni), 탄소 소재 및 스테인리스강(STS) 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0106] 또는, 황화수소가 황화철(FeS)과 염산(HCl)의 반응으로 생성되거나 황화알루미늄(Al_2S_3)과 염산의 반응으로 생성되는 경우 집전체(110)로는 금속 및 탄소 소재 중 어느 하나로 구성될 수 있다.
- [0107] 구체적으로, 상술한 전기분해의 원리가 적용되도록 활물질 박막이 형성될 수 있는 원형의 모양을 지닌 판형 집전체(110)는 전원 제어기(410)의 양극에 연결된 스테인리스강 판(STS plate)(440)의 상부에 위치될 수 있다. 단, 상술한 집전체(110)의 위치 및 모양은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 스테인리스강 판(440)은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며 전기가 통하는 물질이면 어느 물질이든 이용될 수 있다.
- [0108] 원형의 모양을 지닌 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성되도록 고무링(450)이 집전체(110)의 상부에 위치될 수 있다. 단, 상술한 고무링(450)은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 또한, 상술한 다양한 방법 의해 생성된 황화수소가 용해된 수용액(420) 내에 백금(Pt)(430)이 위치될 수 있고, 수용액(420) 내에 위치한 백금(430)은 전원 제어기(410)의 음극에 연결될 수 있다. 단, 상술한 백금(430)은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며, 백금(430) 대신에 니켈(Ni), 스테인리스강(STS) 및 티타늄(Ti)이 이용될 수 있다.
- [0110] 따라서, 전원 제어기(410)의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어됨으로써 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성된 전극이 제조될 수 있다. 구체적으로, 집전체(110) 및 집전체(110)의 표면에 형성된 활물질 박막은 원형의 모양을 가질 수 있으며, 기 설정된 영역은 원형의 모양을 지닌 집전체(110)의 반지름보다 작은 반지름을 지니는 원형의 영역일 수 있다. 단, 상술한 원형의 형태 및 기 설정된 영역은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극을 포함하는 전지의 구조를 나타낸 것이다.
- [0112] 전지는 양극(cathode), 음극(anode) 및 전해질(520)을 포함한다.
- [0113] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 전지의 전원(510)의 음극에는 리튬 포일(Li foil)이 연결되어 있으며, 양극에는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극이 연결되어 있다. 한편, 음극은 Li, Na, Mg 중 하나를 포함하는 금속일 수 있고, 이온물질일 수 있다.
- [0114] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극은 집전체(110)의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 분말 형태의 유황으로 구성된 활물질이 박막으로 형성되고, 활물질 박막을 감싸도록 집전체(110) 표면에 상부집전체(130)가 형성된 전극으로, 상부집전체(130)는 다공성 탄소 소재를 포함할 수 있다.

- [0115] 리튬 포일에 포함되는 리튬 이온은 전해질(520)에 용해될 수 있다. 따라서, 전지의 충방전시 리튬 이온은 전해질(520)을 통해 전지의 양극 또는 음극으로 이동할 수 있다. 전지의 방전시 리튬 이온이 전해질(520)을 통해 유황 양극으로 이동할 수 있고, 양극에서는 양극으로 이동한 리튬 이온과 유황의 반응으로 리튬설퍼라이드(Li_2S) 및 선형 구조의 리튬폴리설퍼라이드(Li_2S_x)가 생성될 수 있다.
- [0116] 하지만, 상술한 선형 구조의 리튬폴리설퍼라이드(Li_2S_x) 중 Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8 는 전해질(520)에 용해될 수 있는 성질이 있다. 따라서, 기존의 Li/S 전지에서는 상술한 Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8 이 전해질(520)에 용해되고, 용해된 Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8 이 전지의 음극으로 이동하는 셔틀 문제가 있었다. 또한, 나트륨폴리설퍼라이드(Na_2S_x)도 전해질(520)에 용해되어 전지의 음극으로 이동하는 셔틀 문제가 있었다.
- [0117] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에서는 리튬 이온 또는 나트륨 이온은 통과시키지만, 전해질에 용해되는 리튬폴리설퍼라이드(Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8) 또는 나트륨폴리설퍼라이드(Na_2S_x)의 출입을 제한시키는 다공성 탄소 소재를 포함하는 상부집전체(130)를 포함한다. 따라서, 상술한 방법에 의해 제조된 전극을 포함하는 전지의 경우 기존의 셔틀 문제가 해결되면서 전지의 성능이 향상될 수 있는 장점이 있다.
- [0118] 도 6a 및 도 6b는 시차주사 열량측정법(DSC) 및 X-ray 회절 분석법(XRD)을 통해 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 유황이 형성되었는지 여부에 대해 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [0119] 도 6a는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 유황이 형성되었는지 여부를 시차주사 열량측정법(DSC)을 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [0120] 시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry, DSC)은 시차 열분석(differential thermal analysis, DTA)의 개량법이다. 시차 열분석(DTA)은 기준 물질과 시료가 동시에 일정한 온도 상승률로 가열되면 시료의 상변화와 열분해로 인한 흡열 혹은 발열로 인하여 발생하는 기준 물질과 시료 간에 온도차를 측정하여 시료 물질의 열적 특성을 해석하는 방법이다. 시차 열분석(DTA)은 시료내의 열전도와 관련이 있지만, 열량의 정량적 측정이 곤란한 문제점이 있다. 하지만, 시차주사 열량측정법(DSC)은 시차 열분석(DTA)에서 기준물질과 시료 간에 발생하는 온도 차가 보상 히터의 작동으로 상쇄시키는 방법이고, 따라서 시차주사 열량측정법(DSC)가 이용되는 경우 시료의 비열이나 1차상 전이의 온도 등이 결정될 수 있다.
- [0121] 도 6a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 황화수소가 용해된 수용액 내에 전원 제어기의 양극에 연결된 니켈 포일(Ni foil)이 위치되고, 니켈 포일 표면에 기전 반응이 일어나도록 전원 제어기의 단위 면적당 인가되는 전류값이 제어되어 니켈 포일의 기 설정된 영역에 대응되는 표면에 형성된 박막에 유황 분말이 포함되어 있는지 여부를 확인할 수 있다. 상술한 방법에 의해 제조된 전극은 시차주사 열량측정법(DSC)을 통해 약 120℃ 보다 낮은 온도에서 유황의 용점에 해당하는 유황의 피크(610)가 발생된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 상술한 방법에 의해 제조된 박막에 유황 분말이 포함되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 단, 니켈 포일은 도 6(a)의 실험 결과를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 도 6b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 유황 분말이 제조되었는지 여부를 X-ray 회절 분석법(XRD)을 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [0123] 분석하고자 하는 결정에 X선이 부딪히면서 X선 중 일부는 회절이 발생되는데, 회절에 의해 발생하는 회절각과 강도는 물질 고유의 값에 해당되므로 상술한 회절 X선을 이용하여 분석하고자 하는 결정성 물질의 종류 및 양에 관계된 정보를 구하는 방법이 X-ray 회절 분석법(X-ray diffractometry, XRD)이다.
- [0124] 도 6b를 참조하면, 도 6a에서 제조된 전극이 유황을 포함하는지 여부를 보여준다. X-ray 회절 분석(XRD) 중 가장 하단은 니켈의 강도(intensity)를 나타낸 것으로 2θ가 약 45도 및 약 52도 근처에서 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전류 제어에 따라 형성된 5가지 종류의 전극 모두 2θ가 약 45도 및 약 52도 근처에서 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0125] 하지만, 유황의 경우 피크는 2θ가 약 22도 내지 28도 근처에서 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 본 발명의 일 실시 예에 따라 전류 제어에 의해 형성된 5가지 종류의 전극 중 상단으로부터 1번째 및 2번째 전극에서는 2θ가 약 22도 내지 28도 근처에서 피크가 나타나지 않았으며, 3번째 내지 5번째 전극에서만 2θ가 약 22도 내지 28도 근처에서 피크가 나타난 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 도 6a에서 제조된 전극 중 상단으로부터 3번째 내지 5번째 전극에서는 니

켈과 유황의 피크가 관찰되므로 니켈 포일의 표면에 순수한 유황이 형성되었다는 것을 확인할 수 있다.

- [0127] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- [0128] 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)은 시료면 상부에서 전자선이 주사(scanning)될 때 시료에서 발생하는 여러 가지 신호 중 그 발생확률이 가장 많은 이차전자(secondary electron) 또는 반사전자(back scattered electron)를 검출하는 것으로 대상 시료를 관찰할 수 있다. 따라서, SEM은 시료의 두께, 크기 및 준비에 크게 제한을 받지 않으며 주로 시료 표면의 정보를 얻는데 이용된다.
- [0129] 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)은 주사전자현미경(SEM) 장비에 추가적으로 달린 장비로서 SEM의 전자빔으로 인해 발생하는 샘플의 특정 X선을 수집하여 샘플의 성분을 분석하는 방법이다.
- [0130] 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 집전체로서 스테인리스강(STS)이 이용된 전극에서 단위 면적당 전류값이 2.1mA로 제어되어 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과(도 7(a)) 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과(도 7(b))를 나타낸 것이다.
- [0131] 도 7(a)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극에서 유황 구조가 SEM으로 관찰된 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 7(b)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극이 SEM으로 관찰된 유황 구조와 동일한 형태로 유황이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- [0134] 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 집전체로서 스테인리스강(STS)이 이용된 전극에서 단위 면적당 전류값이 2.7mA로 제어되어 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과(도 8(a)) 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과(도 8(b))를 나타낸 것이다.
- [0135] 도 8(a)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극에서 유황 구조가 SEM으로 관찰된 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 8(b)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극이 SEM으로 관찰된 유황 구조와 동일한 형태로 유황이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0137] 도 9는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- [0138] 도 9를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 집전체로서 스테인리스강(STS)이 이용된 전극에서 단위 면적당 전류값이 3.2mA로 제어되어 형성된 유황 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과(도 9(a)) 및 에너지분산형 분광분석법(EDS)로 맵핑한 결과(도 9(b))를 나타낸 것이다.
- [0139] 도 9(a)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극에서 유황 구조가 SEM으로 관찰된 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 도 9(b)를 참조하면, 상술한 방법에 의해 제조된 전극이 SEM으로 관찰된 유황 구조와 동일한 형태로 유황이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0141] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- [0142] 전지는 양극, 음극 및 전해질을 포함한다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극이 양극으로 구성된 전지의 음극에는 리튬 포일(Li foil)이 구성되며, 전해질로서는 1M 농도의 리튬비스마이드(LiTFSI), 0.1M 농도의 질산리튬(LiNO₃) 및 3 대 7 부피 비율로 혼합된 디메톡시에탄(dimethoxyethane, DME)/디옥솔란(dioxolane, DOL)이 포함된다. 단, 상술한 음극 및 전해질에 포함되는 구성은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0143] 도 10a는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 충방전 그래프로 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.5V 내지 2.9V 전압 범위에서 방전과 충전을 2회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0144] 도 10a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 단위 면적당 전류값이 2.1mA로 제어되어 스테인리스강의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 형성된 분말 형태의 유황 박막을 포함한다.

- [0145] 도 10b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 충방전 그래프로 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.5V 내지 2.9V 전압 범위에서 방전과 충전을 2회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0146] 도 10b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 도 10a에서 제조된 전지의 양극에 포함된 유황 박막을 감싸도록 스테인리스강 표면에 그래핀(graphene)을 더 포함한다.
- [0147] 도 10b에 나타난 그래프의 방전 곡선에서 시간이 지남에 따라 감소하는 전압은 도 10a에 나타난 방전 곡선에서의 전압보다 더 적게 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0148] 따라서, 도 10b에 나타난 그래프에서는 일반적인 Li/S 전지의 기본 개형인 2단의 충방전 그래프가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 그래핀에 의해 전해질에 용해될 수 있는 리튬폴리설파이드(Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8) 또는 나트륨폴리설파이드(Na_2S_x)의 출입이 제한됨으로써 기존에 존재했던 셔들 문제가 해결되고, 유황 박막과 스테인리스강 사이의 전기 전도성을 향상시켜 전지의 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0149] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- [0150] 도 11a 및 도 11b에서 이용되는 전지의 음극 및 전해질은 도 10a 및 도 10b에서 이용된 음극 및 전해질과 동일하다.
- [0151] 도 11a는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 충방전 그래프로 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.5V 내지 2.9V 전압 범위에서 방전과 충전을 2회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0152] 도 11a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 단위 면적당 전류값이 2.7mA로 제어되어 스테인리스강의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 형성된 분말 형태의 유황 박막을 포함한다.
- [0153] 도 11b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 충방전 그래프로 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.5V 내지 2.9V 전압 범위에서 방전과 충전을 2회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0154] 도 11b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 도 11a에서 제조된 전지의 양극에 포함된 유황 박막을 감싸도록 스테인리스강 표면에 그래핀(graphene)을 더 포함한다.
- [0155] 도 11b에 나타난 그래프의 방전 곡선에서 시간이 지남에 따라 감소하는 전압은 도 11a에 나타난 방전 곡선에서의 전압보다 더 적게 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0156] 또한, 시간이 지남에 따라 도 11b의 그래프에 나타난 방전 곡선에서의 전압 감소는 도 10b의 그래프에 나타난 방전 곡선에서의 전압 감소 보다 더 적은 것을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 11b에 나타난 그래프의 결과는 방전 시 2.35V와 2.1V에서 평탄전압이 나타나는 것을 보여준다. 따라서, 상술한 그래프의 결과는 방전 시 일반적인 Li/S 전지의 반응과 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 그래핀에 의해 전해질에 용해될 수 있는 리튬폴리설파이드(Li_2S_3 , Li_2S_4 , Li_2S_6 및 Li_2S_8) 또는 나트륨폴리설파이드(Na_2S_x)의 출입이 제한됨으로써 기존에 존재했던 셔들 문제가 해결되고, 유황 박막과 스테인리스강 사이의 전기 전도성을 향상시켜 전지의 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0158] 도 12a 및 도 12b는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따라 제조된 유황 양극으로 구성된 전지의 충방전 결과를 나타낸 것이다.
- [0159] 도 12a 및 도 12b에서 이용되는 전지의 음극 및 전해질은 도 10a 및 도 10b에서 이용된 음극 및 전해질과 동일하다.
- [0160] 도 12a는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 충방전 그래프로 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.6V 내지 2.2V 전압 범위에서 방전을 1회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0161] 도 12a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 단위 면적당 전류값이 3.2mA로 제어되어 스테인리스강의 기 설정된 영역과 대응되는 표면에 형성된 분말 형태의 유황 박막을 포함한다.
- [0162] 도 12b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 방전 그래프는 10 μ A의 전류를 유지한 채 시간이 지남에 따라 1.6V 내지 2.3V 전압 범위에서 방전을 1회 실시한 결과를 나타낸 것이다.
- [0163] 도 12b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 양극은 도 12a에서 제조된 전지의 양극에 포함

된 유황 박막을 감싸도록 스테인리스강 표면에 그래핀(graphene)을 더 포함한다.

[0164] 도 12b에 나타난 그래프의 방전 곡선에서 시간이 지남에 따라 감소하는 전압은 도 12a에 나타난 방전 곡선에서의 전압보다 더 적게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 따라서, 상술한 바와 같이 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 전극의 성능은 전기 전도도가 높은 금속 집전체에 활물질 박막이 형성되면서 향상될 수 있다.

[0166] 다만, 상기에서도 언급한 바와 같이 본 발명에 따른 전극은 리튬 뿐만 아니라 다른 알칼리계 금속을 이용하는 전지의 전극으로 이용되는 것도 가능하다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지의 전극으로 이용될 수 있다.

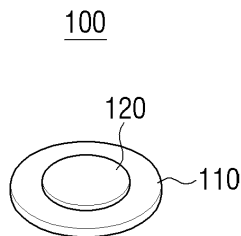
[0167] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

부호의 설명

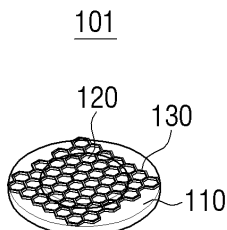
[0168] 100, 101: 전극
110: 판형 집전체
120: 활물질
130: 상부집전체

도면

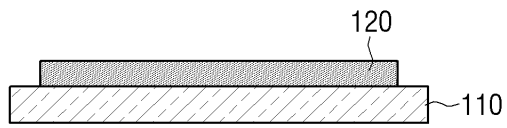
도면1a



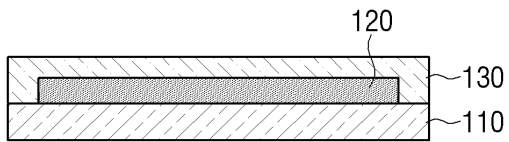
도면1b



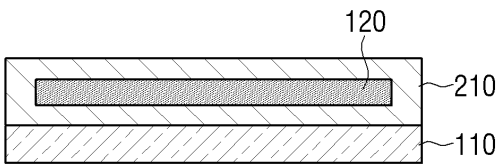
도면2a



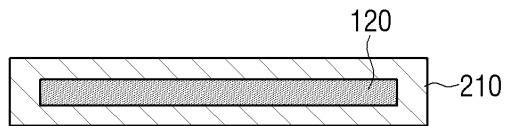
도면2b



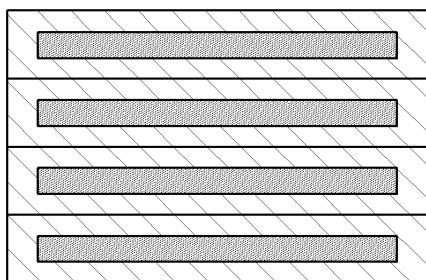
도면2c



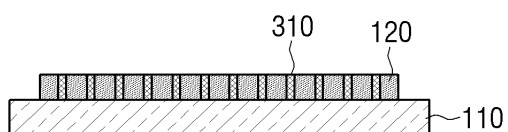
도면2d



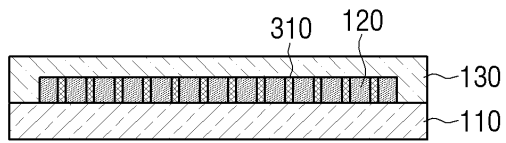
도면2e



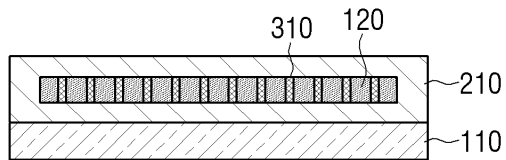
도면3a



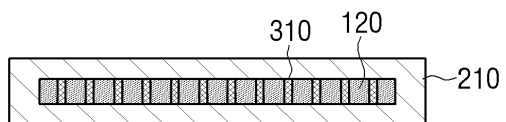
도면3b



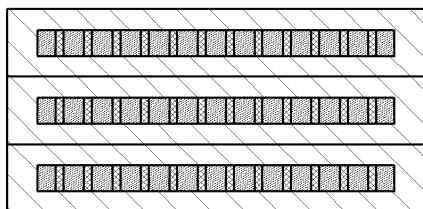
도면3c



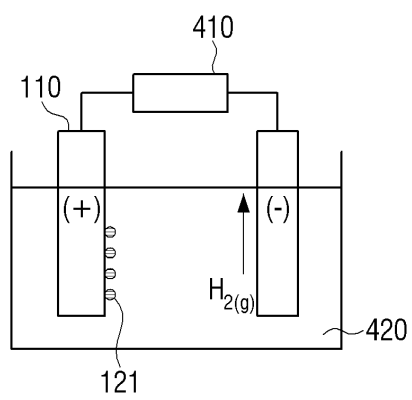
도면3d



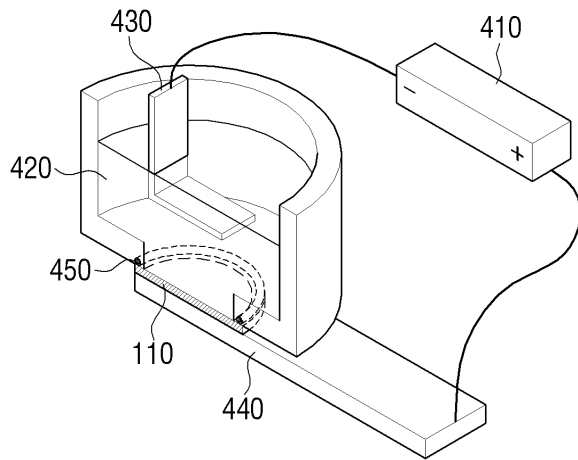
도면3e



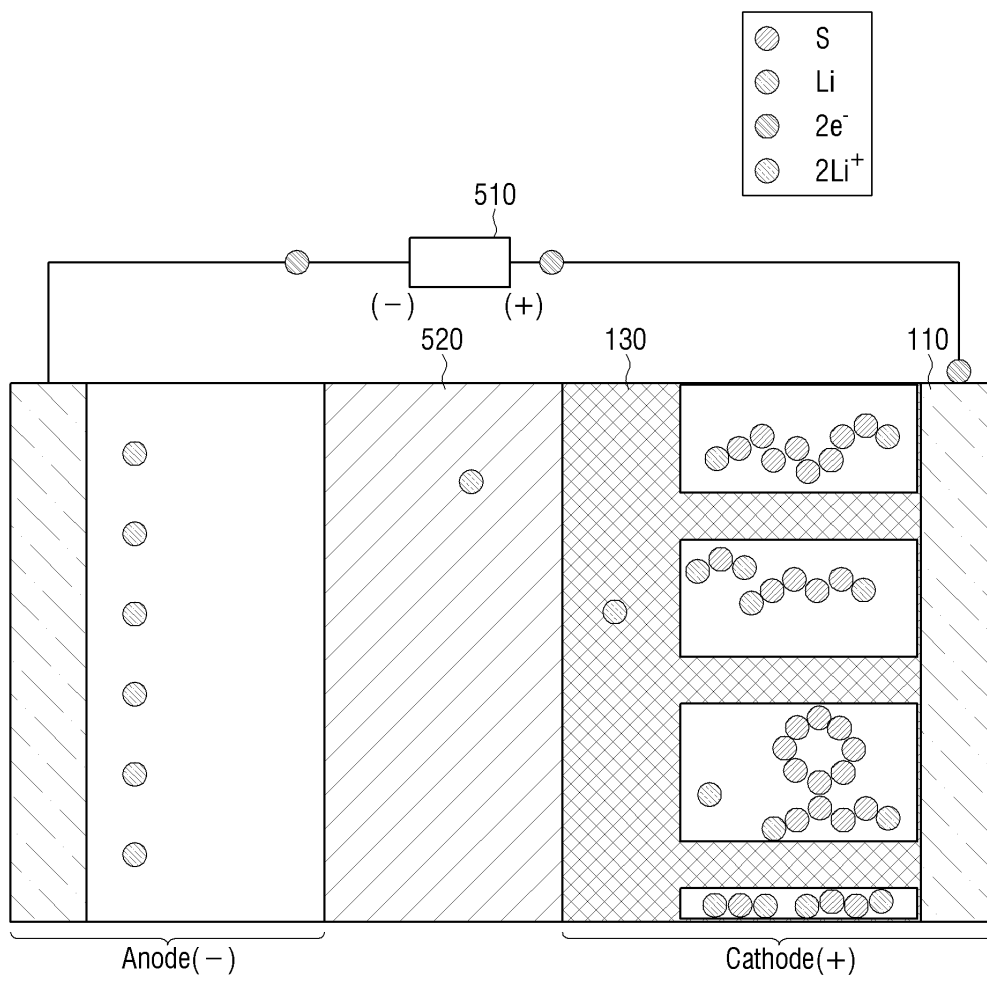
도면4a



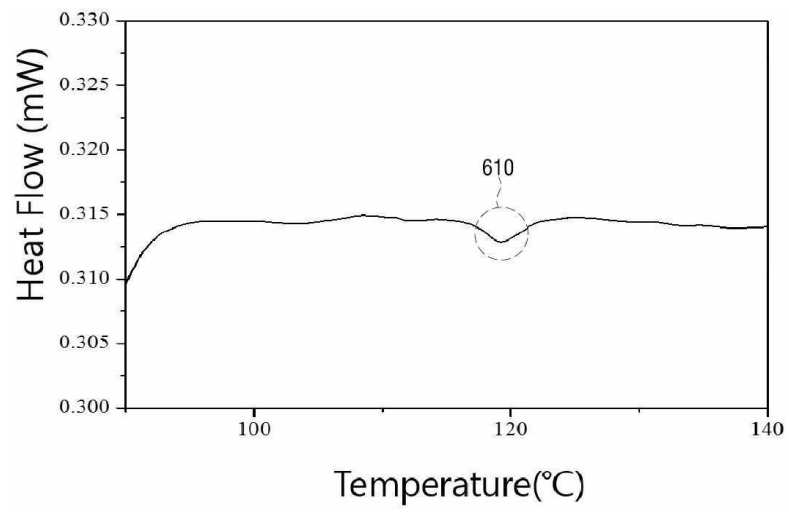
도면4b



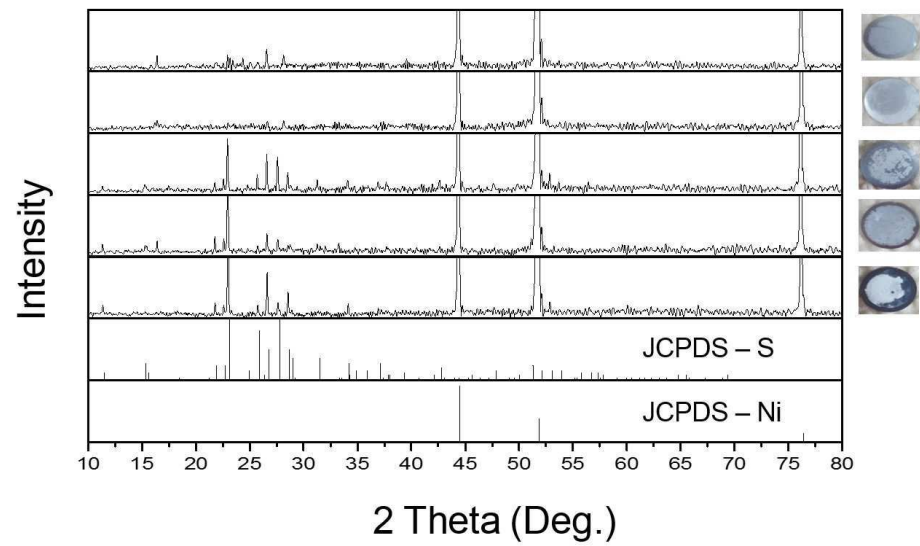
도면5



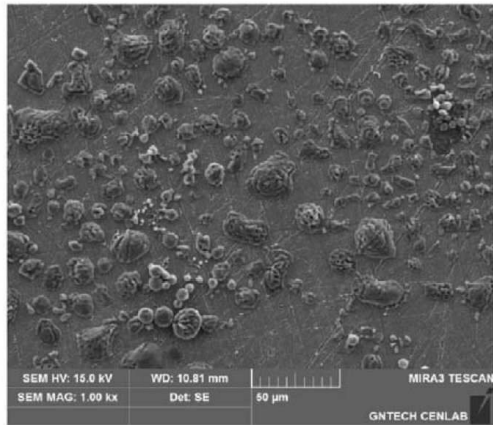
도면6a



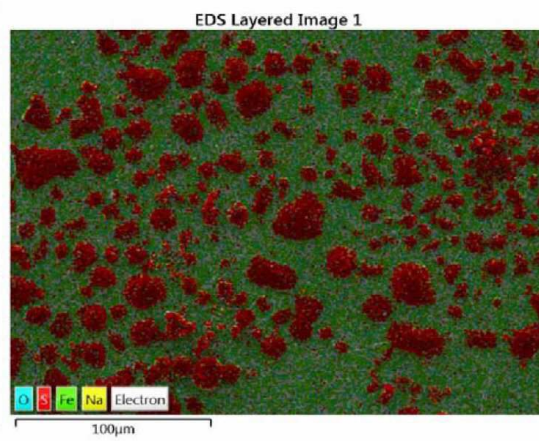
도면6b



도면7

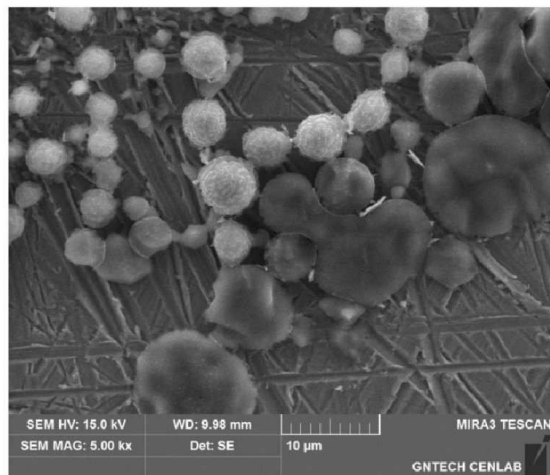


(a)

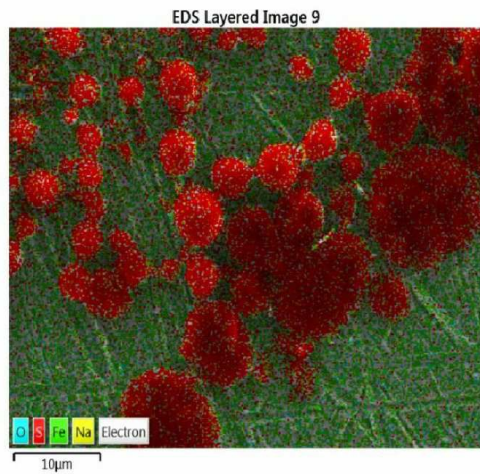


(b)

도면8

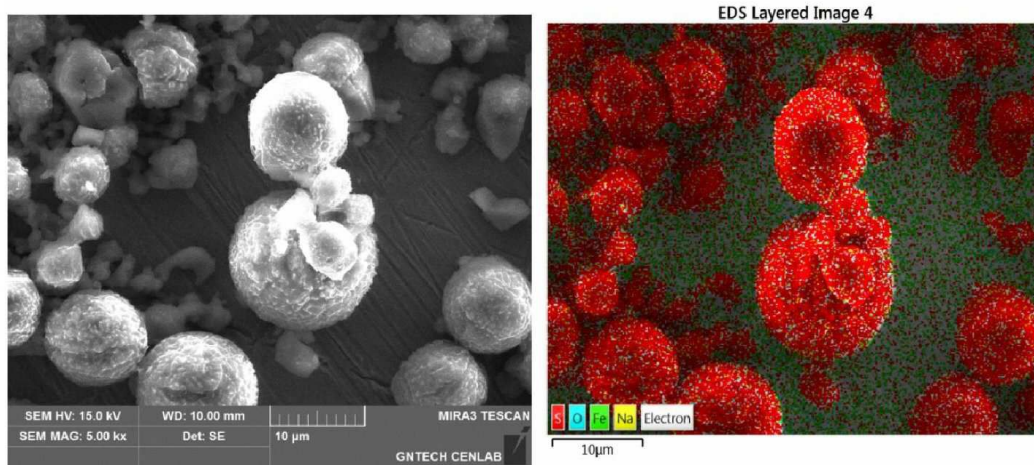


(a)



(b)

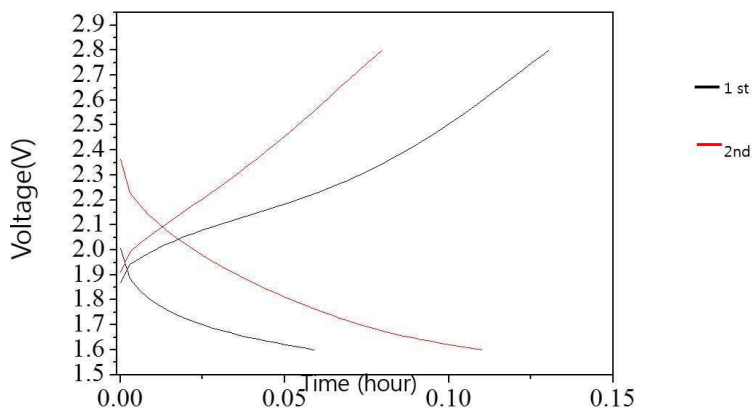
도면9



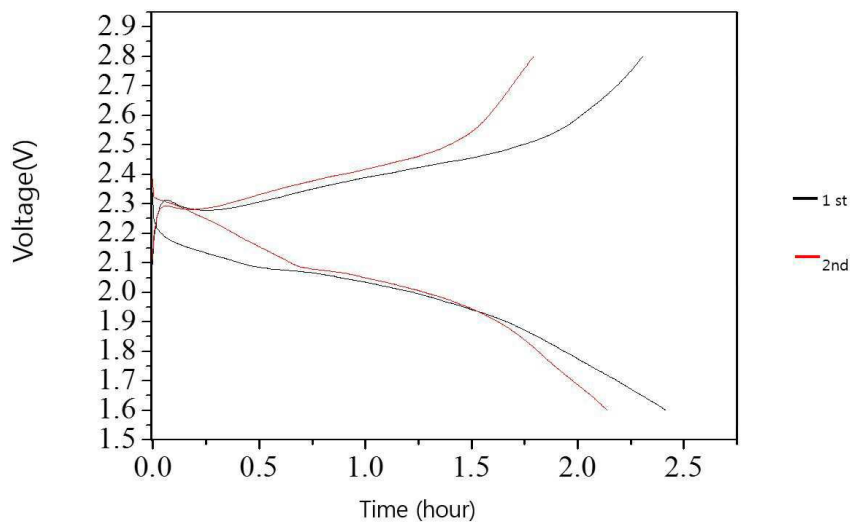
(a)

(b)

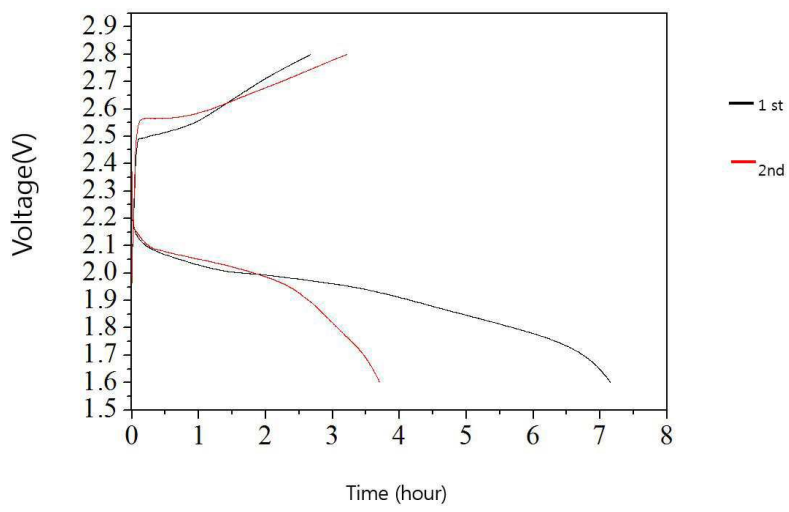
도면10a



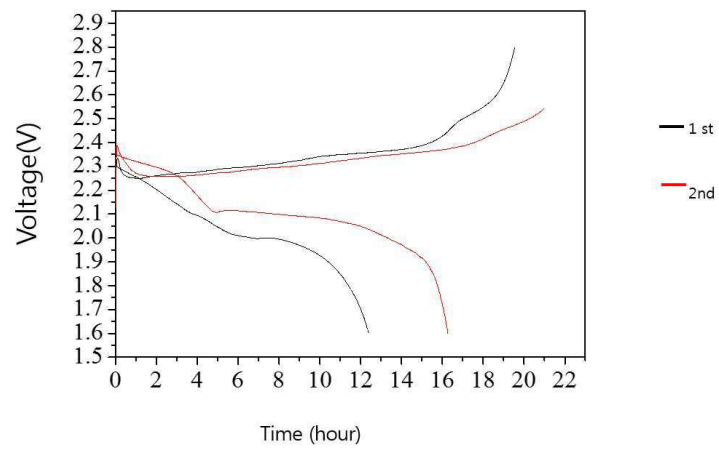
도면10b



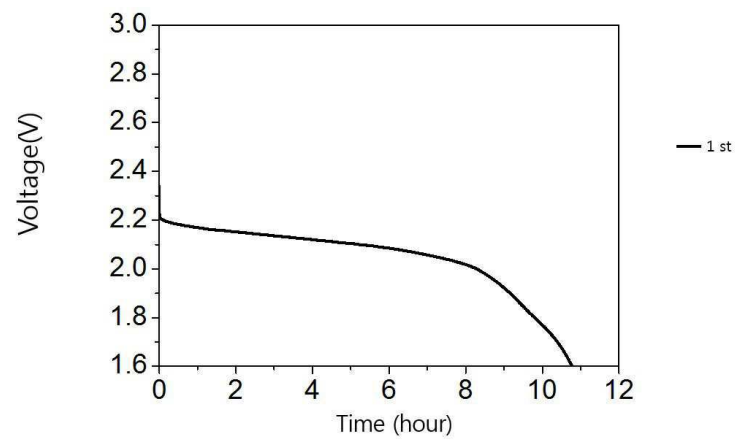
도면11a



도면11b



도면12a



도면12b

