



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0091881  
(43) 공개일자 2025년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/1397 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/136 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-0182312  
(22) 출원일자 2023년12월14일  
심사청구일자 2023년12월14일

(71) 출원인  
경상국립대학교산학협력단  
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)  
(72) 발명자  
조규봉  
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170  
2호  
조권구  
경상남도 진주시 평거로 39번길 17, 들말한보아파트 105동 207호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인위솔

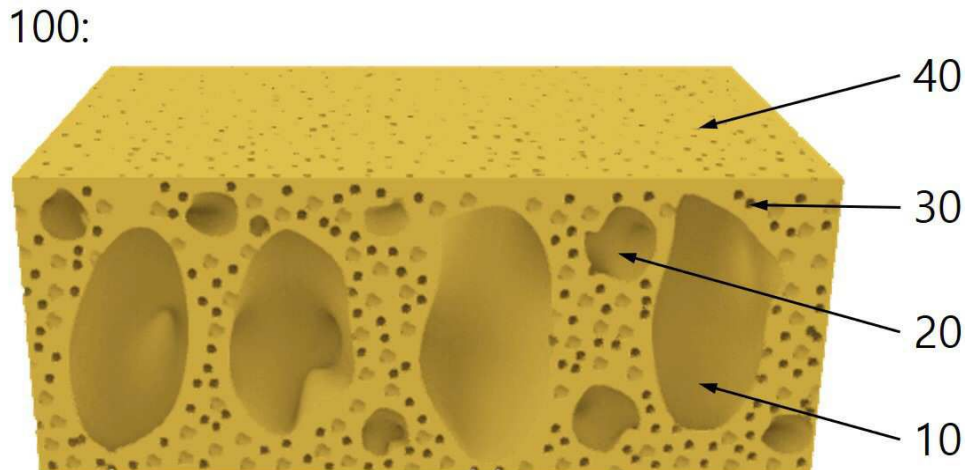
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 다양한 크기를 갖는 기공 구조를 포함하는 다공성 구조체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 전극

(57) 요약

본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체는 황 함유 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고 상전이 방법에 의해 제조되어 구조체 위치에 따라 다양한 크기와 모양을 갖는 기공 구조를 구비하므로 전극 내부의 기공에 전지의 충방전 반응과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물을 저장하고 전극으로부터 활물질의 이탈을 방지함으로써, 용출되는 활물질로 인해 활물질의 양이 감소되어 전지의 성능이 하락하는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/1397** (2013.01)

**H01M 2004/021** (2013.01)

**H01M 2004/028** (2013.01)

**Y02E 60/10** (2020.08)

(72) 발명자

**안효준**

경상남도 진주시 진주대로 829번길 21, 102동 140  
2호(주약동, 삼환나우빌)

**성재경**

경상남도 진주시 가호로 25, 206동 701호

**류혜림**

경상남도 창원시 의창구 대봉로 27, 308동 402호  
(봉림동, 엘에이치피닉스포레)

**최윤아**

경기도 용인시 기흥구 동백7로 97, 2302동 1502호  
(동백동, 백현마을 한라비발디아파트)

**안수진**

경상남도 진주시 소호로19번길 11, 112동 1603호  
(충무공동, 진주혁신도시중흥에스-클래스  
더프라임)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345366160  
 과제번호 2020R1A6A1A03038697  
 부처명 교육부  
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
 연구사업명 이공학학술연구기반구축  
 연구과제명 그린에너지융합연구소  
 기 여 율 20/100  
 과제수행기관명 경상국립대학교  
 연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415185557  
 과제번호 20016346  
 부처명 산업통상자원부  
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원  
 연구사업명 소재부품기술개발  
 연구과제명 초저가 알카리금속황 기반 차세대전지 개발  
 기 여 율 10/100  
 과제수행기관명 (주)엔켄  
 연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711187405  
 과제번호 2022R1A2C1005114  
 부처명 과학기술정보통신부  
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)  
 연구과제명 고 황 함량의 리튬/황 및 상온용 소듐/황 전지용 독창적 카르복실산 기반 가교결합

수용성 고분자 바인더 설계

기 여 율 20/100  
 과제수행기관명 경상국립대학교  
 연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345370609  
 과제번호 00244339  
 부처명 교육부  
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단  
 연구사업명 이공학학술연구기반구축  
 연구과제명 전해증착법(Electro-deposition)을 적용한 차세대 고성능 리튬/황(lithium/sulfur)

전지용 전극 개발

기 여 율 50/100  
 과제수행기관명 경상국립대학교 산학협력단  
 연구기간 2023.06.01 ~ 2024.02.29

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

항 함유 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 다공성 구조체로서,  
상기 다공성 구조체는,  
내부에 구비되고 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공; 및  
적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공;을 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공하며,  
상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$ 이고,  
상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 다공성 구조체 내부에 평균 직경 200 nm 초과 1  $\mu\text{m}$  미만인 마이크로기공 및 평균 직경 1 nm 내지 200 nm인 내부 미세기공을 추가로 구비하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 다공성 구조체의 두께는 2  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 프리스탠딩 형태인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 상전이 방법으로 제조된 것인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 수 개의 층이 적층된 적층형 다공성 구조체를 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층이 두께 방향에 대하여 모두 같은 방향으로 적층된 것인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것인, 이차전지 전극용 다공성 구조체.

#### 청구항 11

황 함유 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 양극;

상기 양극과 대치하여 위치하고, 리튬, 나트륨, 칼슘, 칼륨, 마그네슘 금속, 이를 포함하는 합금 또는 이들 금속의 이온을 가역적인 산화/환원반응이 가능한 탄소계 화합물을 포함하는 음극;

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및

상기 양극, 음극 및 분리막에 함침되고 리튬염을 포함하는 전해질;을 포함하고,

상기 다공성 구조체는 내부에 구비되고 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공 및 적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공을 포함하는, 이차전지.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 다공성 구조체의 표면층과 상기 전해질이 고-액 계면을 형성하는, 이차전지.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공하며,

상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공하는, 이차전지.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$ 이고,

상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm 인, 이차전지.

#### 청구항 15

제11항에 있어서,

상기 다공성 구조체 내부에 평균 직경 200 nm 초과 1  $\mu\text{m}$  미만 인 마이크로기공 및 평균 직경 1 nm 내지 200 nm 인 내부 미세기공을 추가로 구비하는, 이차전지.

#### 청구항 16

제11항에 있어서,

상기 다공성 구조체의 두께는 2  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 인, 이차전지.

#### 청구항 17

제11항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 프리스탠딩 형태인, 이차전지.

#### 청구항 18

제11항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 상전이 방법으로 제조된 것인, 이차전지.

#### 청구항 19

제11항에 있어서,  
상기 다공성 구조체는 수 개의 층이 적층된 적층형 다공성 구조체를 포함하는, 이차전지.

#### 청구항 20

제19항에 있어서,  
상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층이 두께 방향에 대하여 모두 같은 방향으로 적층된 것인, 이차전지.

#### 청구항 21

제19항에 있어서,  
상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것인, 이차전지.

#### 청구항 22

황 함유 활물질, 도전재, 바인더 및 혼합용매를 포함하는 황 슬러리를 준비하는 단계;  
상기 황 슬러리를 기판 상에 도포한 직후 비용매가 담긴 응고조에 담금하는 상전이 단계를 수행하는 단계; 및  
상기 상전이 단계 이후 기판으로부터 황 함유 전극을 분리하고 1차 및 2차 건조하는 단계;를 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 23

제22항에 있어서,  
상기 상전이 단계를 통해 제조되는 다공성 구조체는,  
내부에 구비되는 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공; 및  
적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공;을 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 24

제23항에 있어서,  
상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공하며,  
상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 25

제23항에 있어서,  
상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$ 이고,

상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm인, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 26

제22항에 있어서,

상기 건조 단계 이후,

상기 다공성 구조체를 두께 방향으로 수 개 적층하여 적층형 다공성 구조체를 제조하는 단계;를 추가로 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 27

제26항에 있어서,

상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 모두가 두께 방향으로 모두 같은 방향으로 적층되거나,

수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것인, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 28

제22항에 있어서,

상기 황 함유 활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 혼합 비율은 4:2:4 내지 6:2:2 중량비인, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 29

제22항에 있어서,

상기 비용매는 물, 알코올류 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 30

제22항에 있어서,

상기 혼합용매는 상기 비용매에 용해 가능한 유기용매인, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

#### 청구항 31

제22항에 있어서,

상기 혼합용매는 비양성자성 극성 용매로서 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 및 아세톤, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매; 중 선택되는 적어도 2종의 혼합물인, 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전극에 관한 것으로, 자세하게는 황 함유 이차전지에 사용될 수 있는 고성능의 전극에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 이차전지는 휴대폰, 노트북에 적용되는 소형전지에서 전기자동차, 에너지저장장치에 적용되는 대형전지까지 그 활용의 범위가 확대되고 있다. 하지만 현재 상용화 되어있는 리튬이온 이차전지는 확대되는 범위에 맞는 가격과, 에너지 밀도의 조건을 충족하지 못한다. 현재 상용화된 리튬이온 이차전지보다 가격이 저렴하고, 높은 이론 에너지 밀도를 가지는 전지에 대한 개발이 필요하며, 이에 따라 황을 활물질로 이용한 리튬-황 전지에 대

한 연구가 활발히 이뤄지고 있다.

[0003] 리튬-황 전지는 황-황 결합(disulfide bond)을 갖는 황 계열 화합물, 예를 들어  $S_8$ 을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 카본계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차전지를 말한다. 리튬-황 전지는 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 반면 산화 반응시(충전시) 황(S)의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장하거나 방출한다.

[0004] 리튬-황 전지는 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도 면에서 가장 유망한 전지이다. 또한, 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 그 자체가 값싸고 환경 친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0005] 리튬-황 전지의 반응 매커니즘은 아래와 같다.

[0006]  $S + 2Li \rightarrow Li_2S$

[0007] 이 반응을 통해 황은 1,672 mAh/g의 높은 이론 용량과 2,600 Wh/kg의 높은 이론에너지 밀도를 나타내게 된다. 따라서, 전기자동차나 에너지 저장장치와 같은 높은 에너지밀도를 필요로 하는 대형전지에 적용하기에 유망한 차세대 이차전지이다. 한편, 황( $S_8$ ) 양극물질은 방전시 리튬과 반응하여 중간체로 액체상태인 다차수 폴리설파이드(예를 들어,  $Li_2S_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ )를 생성하게 되고 이후 고체상태인 저차수 폴리설파이드(예를 들어,  $Li_2S_2$ ,  $Li_2S$ )로 환원되는 특징이 있다. 이때 액체상태인 다차수 폴리설파이드는 양극 표면에서 녹아나와 전해질에 용해되는 성질을 가지기 때문에 사이클이 진행됨에 따라 활물질이 전해질 내로 용해되어 리튬과 반응하게 되는 활물질 손실이 발생하는 셔틀 효과(shuttle effect)가 발생한다는 문제점이 있다.

[0008] 또한, 황 함유 전극을 사용하는 경우 부도체인 황의 낮은 전기전도도로 인해 높은 저항을 야기하게 되므로 단위 면적당 5 mg 이상의 높은 황 함유량을 갖는 전극을 구현하는 데에 기술적 어려움이 있다. 따라서, 높은 에너지 밀도를 갖는 전극을 구현하기 위한 노력이 진행중이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여 착안된 것으로, 전지의 충방전 반응이 진행됨에 따라 용출되는 황 함유 활물질로 인해 활물질의 양이 감소되어 전지의 성능이 하락하는 현상을 억제하는 것에 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명의 바람직한 예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체는 황 함유 활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 다공성 구조체는 내부에 구비되고 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공; 및 적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공;을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공할 수 있다.

[0013] 상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공할 수 있다.

[0014] 상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu m$  내지 495  $\mu m$ 이고, 상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm일 수 있다.

[0015] 상기 다공성 구조체 내부에 평균 직경 200 nm 초과 1  $\mu m$  미만인 마이크로기공 및 평균 직경 1 nm 내지 200 nm인 내부 미세기공을 추가로 구비할 수 있다.

[0016] 상기 다공성 구조체의 두께는 2  $\mu m$  내지 500  $\mu m$ 일 수 있다.

[0017] 상기 다공성 구조체는 프리스탠딩 형태일 수 있다.

[0018] 상기 다공성 구조체는 상전이 방법으로 제조된 것일 수 있다.

- [0019] 상기 다공성 구조체는 수 개의 층이 적층된 적층형 다공성 구조체를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 적층형 다공성 구조체는 상기 수 개의 층이 두께 방향에 대하여 모두 같은 방향으로 적층된 것일 수 있다.
- [0021] 상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것일 수 있다.
- [0023] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명의 바람직한 예에 따른 이차전지는,
- [0024] 황 함유 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 다공성 구조체를 포함하는 양극;
- [0025] 상기 양극과 대치하여 위치하고, 리튬, 나트륨, 칼슘, 칼륨, 마그네슘 금속, 이를 포함하는 합금 또는 이들 금속의 이온을 가역적인 산화/환원반응이 가능한 탄소계 화합물을 포함하는 음극;
- [0026] 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및
- [0027] 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침되고 리튬염을 포함하는 전해질;을 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 다공성 구조체는 내부에 구비되고 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공 및 적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 다공성 구조체의 표면층과 상기 전해질이 고-액 계면을 형성할 수 있다.
- [0030] 상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공할 수 있다.
- [0031] 상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공할 수 있다.
- [0032] 상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$ 이고, 상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [0033] 상기 다공성 구조체 내부에 평균 직경 200 nm 초과 1  $\mu\text{m}$  미만인 마이크로기공 및 평균 직경 1 nm 내지 200 nm인 내부 미세기공을 추가로 구비할 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 구조체의 두께는 2  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0035] 상기 다공성 구조체는 프리스탠딩 형태일 수 있다.
- [0036] 상기 다공성 구조체는 상전이 방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0037] 상기 다공성 구조체는 수 개의 층이 적층된 적층형 다공성 구조체를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층이 두께 방향에 대하여 모두 같은 방향으로 적층된 것일 수 있다.
- [0039] 상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것일 수 있다.
- [0041] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명의 바람직한 예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체의 제조방법은,
- [0042] 황 함유 활물질, 도전재, 바인더 및 혼합용매를 포함하는 황 슬러리를 준비하는 단계;
- [0043] 상기 황 슬러리를 기판 상에 도포한 직후 비용매가 담긴 응고조에 담금하는 상전이 단계를 수행하는 단계; 및
- [0044] 상기 상전이 단계 이후 기판으로부터 황 함유 전극을 분리하고 1차 및 2차 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 상전이 단계를 통해 제조되는 다공성 구조체는, 내부에 구비되는 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공; 및 적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공;을 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 거대기공은 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 공간을 제공할 수 있다.

- [0047] 상기 표면 미세기공은 상기 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 제공할 수 있다.
- [0048] 상기 건조 단계 이후, 상기 다공성 구조체를 두께 방향에 대하여 수 개 적층하여 적층형 다공성 구조를 제조하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 거대기공의 평균 직경은 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$ 이고, 상기 표면 미세기공의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [0050] 상기 건조 단계 이후, 상기 다공성 구조체를 두께 방향으로 수 개 적층하여 적층형 다공성 구조체를 제조하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 적층형 다공성 구조체는 수 개의 층 모두가 두께 방향으로 모두 같은 방향으로 적층되거나, 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 두께 방향에 대하여 반대 방향으로 적층된 것일 수 있다.
- [0052] 상기 황 함유 활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 혼합 비율은 4:2:4 내지 6:2:2 중량비일 수 있다.
- [0053] 상기 비용매는 물, 알코올류 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 혼합용매는 상기 비용매에 용해 가능한 유기용매일 수 있다.
- [0055] 상기 혼합용매는 비양성자성 극성 용매로서 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 및 아세톤, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매; 중 선택되는 적어도 2종의 혼합물일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0056] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 본 발명의 일 예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체는 황 함유 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고 상전이 방법에 의해 제조되어 구조체 위치에 따라 다양한 크기와 모양을 갖는 기공 구조를 구비하므로 전극 내부의 기공에 전지의 충방전 반응과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물을 저장하고 전극으로부터 활물질의 이탈을 방지함으로써, 용출되는 활물질로 인해 활물질의 양이 감소되어 전지의 성능이 하락하는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 명세서 전반의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있으나 명시적으로 언급되지 않은 다른 효과들 역시 포함할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체의 (a, b) 표면측과 (c) 단면의 미세구조를 촬영한 주사전자현미경(SEM; Scanning electron microscope) 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체와 상전이 방법을 이용하지 않은 구조체의 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 전극 두께에 따른 황 함유량을 도시한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 상단 표면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 X선 분석(EDS) 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 단면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 X선 분석(EDS) 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 예에 따른 다공성 구조체에 대하여 (a) 비교예 1 내지 3의 전극 및 (b) 실시예 1 내지 3의 전극에 대한 기공도 및 총 기공 부피를 측정한 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체의 표면에 대하여 친소수성을 평가한 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지의 충방전 곡선 및 충방전 사이클 결과이다.
- 도 10 및 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지에 대하여 충방전 시험

후 용해성 활물질(다차수 황화물)의 용출 실험 결과이다.

도 12은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지에 대하여 용출 특성을 측정한 결과이다.

도 13 내지 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 이용한 다양한 적층 방법을 적용한 적층 구조의 전극을 나타낸 모식도이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 적층한 적층형 다공성 구조체를 전극으로 포함하는 황 전지에 대한 충방전 특성을 측정한 결과이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 파우치셀 형태의 리튬-황 전지의 특성 평가 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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.

[0060] 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. 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0061] 명세서에서 사용되는 "포함한다 (comprises)" 및/또는 "포함하는 (comprising)"은 언급된 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성 요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

### [0063] 이차전지 전극용 다공성 구조체, 이의 제조방법

[0064] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 이차전지 전극용 다공성 구조체의 모식도이다.

[0065] 도 1을 참조하면, 이차전지 전극용 다공성 구조체(100)는 황 함유 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 것으로서 특히, 상기 다공성 구조체(100)는 내부에 상기 구조체 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 직경을 갖는 기둥형의 거대기공(10) 및 적어도 일 표면층에 구비되는 표면 미세기공(40)을 포함할 수 있다.

[0066] 거대기공(10)은 구조체(100) 내부에 위치하는 기둥형태의 기공이며, 구조체(100) 부피 중 상당 부분을 차지하고 있는 거대한 기공으로서, 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 저장되기 위한 충분한 공간을 제공하는 역할을 할 수 있다.

[0067] 한편, 표면 미세기공(40)은 서브 나노미터(sub-nanometer) 스케일의 기공으로서, 구조체(100) 표면층에 위치하고 전해질 용해성 중간생성물이 기공 사이로 빠져나가지 못할 정도의 미세한 크기를 가지므로 전극 외부로 중간생성물이 용출되어 전지 용량을 저하시키는 현상을 억제하기 위한 표면 특성을 제공할 수 있다. 따라서, 위치에 따라 다양한 크기와 모양의 기공을 갖는 특징이 있는 다공성 구조체(100)는 거대기공(10)과 표면 미세기공(40)에 의해 전해질 용해성 중간생성물이 기공 내부에 갇히면서 외부로 용출되지 않으므로 전지의 충방전 반응에 지속적으로 참여할 수 있는 활물질 양이 유지되며, 궁극적으로 이차전지의 수명 특성이 장기간 유지되는 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0068] 상기 다공성 구조체(100)의 두께는 단층을 기준으로 2  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ , 구체적으로는 50 내지 320  $\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 요구되는 전지 특성에 따른 활 물질 양의 가감에 따라 두께는 적절히 조절될 수 있다. 또한, 후술하는 적층형 다공성 구조체를 통해 상기 단층의 다공성 구조체(100)를 수 층 적층하여 용량이 증가된 이차전지용 전극으로 구비할 수도 있다.

- [0069] 상기 거대기공(10)의 크기는 특히 다공성 구조체(100) 두께의 50% 초과 내지 100% 미만의 크기를 갖는 것으로서, 구체적으로 다공성 구조체(100) 두께의 70% 내지 97%, 더욱 구체적으로 다공성 구조체(100) 두께의 85% 내지 95% 범위의 크기를 갖는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 크기를 갖는 거대기공(10)은 구조체(100)가 전지 전극으로 구비될 시에도 적절한 구조적 안정성을 유지하는 범위이며 동시에 구조체(100) 내부에 전해질 용해성 중간생성물을 최대한 수용할 수 있도록 하는 넓은 공간을 부여하는 효과를 나타낼 수 있어 특히 바람직할 수 있다. 일 구체예로, 상기 거대기공(10)의 크기는 다공성 구조체(100) 두께의 90%의 크기를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 거대기공(40)의 크기는 평균 직경으로 1  $\mu\text{m}$  내지 495  $\mu\text{m}$  범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 표면 미세기공(40)의 크기는 전해질 용해성 중간생성물, 예를 들어 다차수 폴리설파이드 물질의 통과가 제한되는 정도의 극히 미세한 직경을 갖는 서브 나노미터 스케일의 기공으로서, 구체적으로 상기 미세기공(40)의 평균 직경은 1 nm 내지 200 nm, 더욱 구체적으로 50 nm 내지 150 nm 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 또한, 상기 다공성 구조체(100) 내부에는 거대기공(10) 및 표면 미세기공(40) 뿐만 아니라 구조체 내부 전반부에 걸쳐 존재하는 기공들을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 중간 크기의 기공들은 평균 직경 200 nm 초과 1  $\mu\text{m}$  미만인 마이크로기공(20) 및 평균 직경 1 nm 내지 200 nm인 내부 미세기공(30)을 포함할 수 있다. 마이크로기공(20)은 다공성 구조체(100) 내부의 상부 및 하부에 주로 존재할 수 있고, 내부 미세기공(30)은 구조체 내부의 전반에 걸쳐 고르게 존재할 수 있다. 마이크로기공(20) 및 내부 미세기공(30)은 다공성 구조체(100) 내부에 존재하며 전해질 용해성 중간생성물이 기공 내부에 갇히면서 외부로 용출되지 않는 효과에 도움을 줄 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체의 제조방법은 상전이 방법을 수행하여 구조체 내부 및 표면 각각에 특정 크기의 기공을 형성하는 것에 주요 특징이 있다. 먼저, 황 함유 활물질, 도전재, 바인더 및 혼합용매를 포함하는 황 슬러리를 준비하는 단계가 수행될 수 있다.
- [0074] 상기 황 함유 활물질로는 황 분말을 사용할 수 있다. 상기 황 분말을 구입한 그대로 또는 종래에 알려진 방법대로 합성하여 사용할 수도 있고, 이를 전처리 및 가공하여 사용할 수도 있다.
- [0075] 상기 도전재는 상기 도전재는 카본 블랙(carbon black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸 블랙(ketjen black), 그래파이트(graphite), 기상성장법 탄소섬유(Vapor grown carbon fiber, VGCF), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 이들의 유도체로 구성되는 군 중에서 선택되는 하나 또는 적어도 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0076] 상기 바인더는 예를 들어, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌(HFP) 등의 불소 수지; 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀 수지; 및 이들의 유도체 중 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리불화비닐리덴(PVDF) 포함할 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 폴리불화비닐리덴(PVDF)는 내산화성이 강하며 후술하는 혼합용매에 용해가 가능하고 활물질 및 도전재에 대한 분성이 좋고 결합력이 우수하다는 장점이 있다.
- [0077] 상기 혼합용매는 후술하는 비용매에 용해 가능한, 구체적으로 물, 알코올류 또는 이들의 혼합물에 용해 가능한 유기용매일 수 있고, 더욱 구체적으로 비양성자성 극성 용매로서 15 초과의 유전 상수를 갖는 것일 수 있다. 상기 혼합용매는, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드(DMF, dimethylformamide) N,N-디메틸아세트아미드(DMAc, dimethylacetamide) 등의 아미드계; 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide) 등의 설폭사이드계; N-메틸피롤리돈(NMP, N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 락탐계;  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤계; 테트라히드로푸란(THF, tetrahydrofuran), 1,3-디옥산, 1,4-디옥산 등의 시클릭 에테르계; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세토니트릴 등의 니트릴계; 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 혼합용매는 아세톤(acetone), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 테트라히드로푸란(THF) 중 선택되는 적어도 1종 이상이 혼합된 것일 수 있다.
- [0078] 특히, 상기 혼합용매는 기화 속도가 빠른 적어도 1종 이상의 유기용매와 기화 속도가 느린 다른 종류의 유기용매 중 1종 이상을 혼합한 혼합용매를 사용할 수 있고 예를 들어, 아세톤과 NMP의 혼합용매를 사용할 수 있다. 아세톤은 NMP에 비해 상대적으로 기화가 빨리 일어나므로 후술하는 상전이 과정을 통해 다공성 구조체 내부 기공의 크기를 확대시키는 역할로 작용할 수 있다. 또한, 일반적으로 사용되는 주 용매로서 NMP만 사용하는 경우

에 비해 바인더 고분자, 예컨대 PVDF를 단시간에 녹일 수 있기 때문에 슬러리 제조 시간을 단축시키는 장점이 있다. 구체적으로, 상기 혼합용매는 NMP 및 아세톤이 혼합된 용매로서, 이의 혼합비는 5:5 내지 9:1 중량비일 수 있고, 일 구체예에서 8:2 중량비인 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] 상술한 황 슬러리를 제조하기 위해 해당 구성요소들을 혼합하는 단계는 작업의 용이성을 위해 바인더 및 혼합용매를 혼합하는 바인더 용액을 제조하는 단계를 먼저 진행한 후, 활물질 및 도전재를 나중에 혼합할 수 있다. 구체적으로, 황 슬러리의 제조는 먼저 PVDF를 아세톤 (20 중량%)에 녹인 이후 NMP(80 중량%)를 넣어 바인더 용액을 제조하고, 이후 황 함유 활물질 및 도전재를 상기 바인더 용액에 투입하여 혼합한다.

[0080] 상기 황 함유 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 4:2:4 내지 6:2:2 중량비일 수 있다. 상기 함량 범위를 갖도록 제조되는 황 슬러리는 이의 혼합성, 점도 등이 전극 제조 공정에 적용되기에 작업 용이성이 우수할 뿐만 아니라 슬러리를 건조하여 제조한 이차전지 전극에서도 물리적으로 우수한 전극으로 제조 가능하다. 상기 전극 제조 공정은 비제한적인 예로서 롤 코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 닥터블레이드(doctor's knife), 롤 프레싱(roll pressing), 테이프 캐스팅(tape casting) 등이 적용될 수 있다. 상기 함량 범위에서 황 함유 활물질이 더 늘어날 경우 제조되는 전극의 취성이 높아 물리적으로 취약한 전극이 제조될 수 있으며, 황 함유 활물질이 더 적어지는 경우 전지의 용량의 증가가 제한적인 문제가 있다. 구체적으로, 상기 혼합비율은 5:2:3 내지 5.5:2:2.5의 중량비가 보다 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 다음으로, 상기 황 슬러리를 기판 상에 도포하고, 도포 직후 비용매가 담긴 응고조에 담금하는 상전이 단계가 수행될 수 있다. 즉, 비용매가 황 슬러리 내부로 침투하는 과정에서 황 슬러리 내부에서 용매와 비용매의 교환에 의한 상전이 과정이 수행될 수 있다.

[0083] 상전이(Phase inversion, phase separation) 방법은 다공성 고분자 막을 제조하기 위한 방법으로서, 고분자 막을 함유하는 코팅막을 비용매(non-solvent)가 담긴 응고조(coagulation bath)에 침지시키면 코팅막 내 용매는 비용매 내로 용해되어 나오는 반면 고분자는 비용매에 용해되지 않고 응고되므로, 용매가 빠져나온 자리에 기공이 형성되어 다공성 고분자 막을 형성하는 방법이다. 상기 "응고"는 물리적 혹은 화학적 가교에 의해 고분자가 삼차원의 거대한 고분자 조직을 형성하는 고체화 과정으로 이해할 수 있다. 응고는 상전이 방법에 있어, 고분자 막의 표면의 형상, 기공 구조 등을 결정짓는 중요한 과정이다.

[0084] 기판 상에 코팅된 상기 황 슬러리를 비용매가 담긴 응고조에 담금하여 응고되기 시작하면, 제일 먼저 상기 황 슬러리의 표면층이 비용매와 접촉하는 과정에서 표면층의 용매가 비용매 내로 용해되어 나오게 되며, 표면층의 점도가 급격히 증가하면서 겔 상태로 변하는 고분자 고농도 상이 형성될 수 있다. 이러한 고농도 상은 최종 건조 과정을 통해 구조체의 표면에 고분자 필름으로 형성되고, 상대적으로 저농도 상은 구조체 내부에 남아 기공을 형성할 수 있다. 특히, 고농도 상에 의해 형성된 구조체 표면의 고분자 필름에는 약 200 nm 이하의 스케일의 서브 나노 스케일 미세 직경을 갖는 미세기공들이 형성될 수 있다.

[0085] 이러한 용매와 비용매의 교환에 의한 상전이 과정에서 다양한 크기를 갖는 다공성 구조를 형성하게 되는데, 기공 구조에 영향을 미치는 조절인자로 고분자의 종류 및 농도, 용매 및 비용매의 종류와 양, 비용매의 유입 속도, 적절한 용매와 비용매의 종류와 양, 슬러리의 조성, 함유되는 입자의 종류와 양, 공정 온도 등을 고려할 수 있으며, 이러한 인자들을 적절히 조합 내지 조절하여 다공성 구조체의 전체 구조와 기공의 구조 및 크기를 적절히 조절할 수 있다.

[0086] 상기 비용매는 물, 알코올류 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 일 구체예에서 증류수를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0088] 상기 기판은 유리 기판을 사용할 수 있으며, 전극의 집전체로 사용되는 도전체로서, 예를 들어 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테인레스 등의 금속 재료를 포함하는 포일(foil)을 사용할 수도 있다.

[0089] 상기 황 슬러리를 기판 상에 도포하는 것은 예를 들면, 롤 코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 닥터블레이드(doctor's knife), 롤 프레싱(roll pressing), 테이프 캐스팅(tape casting) 등을 사용하여 비제한적으로 수행할 수 있다.

[0090] 그 다음, 상기 상전이 단계 이후 기판으로부터 황 함유 전극을 분리하고 건조하는 단계가 수행될 수 있다.

- [0091] 상기 황 함유 전극은 황 슬러리를 도포한 기판을 증류수에 담금 처리하는 상전이 단계 이후에 장시간, 예컨대 약 24시간 동안 담금을 유지함으로써 자연스럽게 기판으로부터 황 함유 전극이 분리될 수 있다. 이렇게 분리된 황 함유 전극은 독립적인 프리스탠딩(free-standing) 형태의 전극일 수 있으며 종래 슬러리 기반의 이차전지 전극의 제조방법으로 제조되는 경우보다 작업 용이성이 확보될 수 있다.
- [0092] 수거된 황 함유 전극을 건조하는 단계는 1차 및 2차 건조의 두 단계로 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조 단계는 진공오븐(50 ℃)에서 2분간 1차 건조하는 과정을 통해 전극의 가장자리를 먼저 건조하고, 동일한 조건으로 20분간 2차 건조하여 전극 내부를 건조할 수 있다. 두 단계의 건조를 수행하는 까닭은 전극을 고정시키고 건조 공정 시 발생하는 전극의 변형을 방지하기 위함이다. 이로써, 전극의 변형이 억제된 상전이 방법으로 제조된 다공성 구조체를 제조할 수 있다.
- [0094] **다공성 구조체를 구비하는 이차전지**
- [0095] 본 발명은 상술한 다공성 구조체를 포함하는 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 구비하는 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0096] 상기 양극에 포함된 다공성 구조체는 상술한 바와 동일하게 사용할 수 있다. 특히, 이차전지를 조립할 시 상기 다공성 구조체의 표면 미세기공이 구비되는 표면층은 전해질과 접촉하는 방향, 즉 상기 표면층과 전해질이 고-액 계면을 형성하도록 배치될 수 있다. 반면, 다공성 구조체의 다른 측면의 표면, 즉 하부는 전도성 기판, 예컨대 집전체와 접촉하도록 배치될 수 있다. 상기 표면층에 구비되는 표면 미세기공에 의해 이차전지 전극 반응 과정에서 형성되는 전해질 용해성 중간생성물이 전극 외부로 용출되는 것을 억제되는 효과가 부여되므로, 이차전지 전극을 구성할 시 다공성 구조체의 방향을 설정하는 것은 중요할 수 있다. 상기 다공성 구조체는 표면 미세기공을 구비하는 표면층과 구조체 내부에 특유하고 다양한 크기의 기공 구배를 가지므로 구조체의 적층 방향 및 횡수, 전지의 조립 방법 등에 따라 전기화학적 특성 등이 변화될 수 있다.
- [0097] 상기 음극은 상기 양극과 대치하여 위치하고, 리튬, 나트륨, 칼슘, 칼륨, 마그네슘 금속, 이를 포함하는 합금 또는 이들 금속의 이온을 가역적인 산화/환원반응이 가능한 탄소계 화합물을 포함할 수 있고, 실험 조건과 방법의 변화에 따라 상술한 양극의 다공성 구조체를 동일하게 사용할 수도 있다. 따라서, 사용되는 음극에 따라 리튬-유황전지, 나트륨-유황전지, 칼슘-유황전지, 칼륨-유황전지 등에 적절히 적용 가능하다.
- [0098] 상기 전해질은 전해질 금속이온이 이동할 수 있도록 하는 이온 전달 매개체로서, 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침되는 것이며, 금속염, 예컨대 리튬염 및 유기용매를 함유할 수 있다.
- [0099] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어 리튬이온을 생성할 수 있는 염으로서, 리튬염의 음이온은 1가 내지 2가의 단분자, 다분자 및 고분자 음이온 중에서 선택되는 것이고, 예를 들어  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiTFSI}$ (Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide),  $\text{LiNO}_3$ (Lithium nitrate) 및 이들의 조합 중 선택되는 것을 사용할 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은  $\text{LiTFSI}$ 를 사용할 수 있다. 상기 전해질에 추가적으로 음극 표면의 부동태막 형성을 위한 이온성 첨가제를 포함할 수도 있으며, 리튬 첨가제로서  $\text{LiNO}_3$ (Lithium nitrate)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0100] 상기 리튬염을 유기용매에 용해시켜 비수계 전해질로 사용할 수 있다. 상기 유기용매로는 DME(Dimethyl ether)와 DOL(1,3-dioxolane)의 혼합 유기용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0101] 상기 분리막은 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 다공성 물질로서 이온의 이동 통로로 사용되며, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 유리 섬유, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 부도체 재료일 수 있다. 상기 분리막의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 유리할 수 있다.
- [0103] **다공성 구조체를 이용한 적층형 전극**
- [0104] 도 13 내지 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 이용한 다양한 적층 방법을 적용한 적층 구조의 전극을 나타낸 모식도이다.

- [0105] 도 13 내지 도 15를 참조하면, 본 발명의 일 예에 따른 다공성 구조체는 수 층 쌓아 적층형의 전극으로 준비될 수 있다. 적층 수 및 적층 방향에 따라, 구체적으로 다음의 세 가지 적층 방법에 따라 다양한 기공 구배 구조를 갖는 적층형 다공성 구조체가 구비될 수 있다.
- [0106] 먼저, 다공성 구조체(100) 수 개의 층, 예컨대 2개 층이 모두 같은 방향으로 적층되는 2층 적층형 다공성 구조체(200)가 구비될 수 있다. 이는 하나의 다공성 구조체(100)의 하부와 다른 하나의 표면이 접촉하도록 두께 방향으로 수직 적층된 구조일 수 있다. 또한, 상기 다공성 구조체(100) 3개가 모두 같은 방향으로 적층되는 3층 적층형 다공성 구조체(300)가 구비될 수 있다. 같은 방향의 적층형 다공성 구조체(200 및 300)에서는 하부와 미세기공이 구비된 표면층이 맞닿아 있도록 접촉함에 따라, 구조체 각 층의 심부에는 상대적으로 큰 크기의 공간이 구비되는 반면 각 층의 상부와 하부에는 작은 기공을 구비되는 구조적 특징이 있다. 이와 같은 구조적 특징은 전해질 용해성 중간생성물을 구조체 각 층의 심부에 위치하는 거대기공으로 가두는 효과를 갖고, 용해성 중간생성물이 전극 외부로 용출되는 것을 억제하므로 활물질이 전지의 충방전 반응에 지속적으로 참여할 수 있어 이차전지의 수명 특성이 장기간 유지될 수 있는 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 각각의 다공성 구조체 전극층(100)은 독립적으로 상술한 구조적 특성을 가지므로 이를 복수개 연속적으로 적층한 적층형의 다공성 구조체를 사용하는 경우 복수번의 향상된 용출 억제 특성을 나타낼 수 있으며, 나아가 전극의 용량 또한 증가시키는 장점이 있다. 상술한 동일 방향 적층 방법을 적용한 적층형 다공성 구조체를 구비하는 것은 특히, 수십 내지 수백 마이크로미터 내외의 얇은 두께를 갖는 전극들의 적층에 용이할 수 있다.
- [0107] 또한, 상기 다공성 구조체는 두께 방향에 대하여 수 개의 층 중 선택되는 적어도 어느 하나의 층이 반대 방향으로 적층된 대면 적층형 다공성 구조체(400)로 구비될 수 있다. 구체적으로, 다공성 구조체(100) 2개가 대면하는 방향으로 적층, 즉 정방향 다공성 구조체(100)와 역방향 다공성 구조체(100')의 하부끼리 대면 접촉하면서 표면 미세기공이 형성된 표면층이 최종 적층형 구조체의 최상단과 최하단 표면을 형성하도록 적층되는 2층 대면 적층형 다공성 구조체(400)로 구비될 수 있다. 특히, 대면방향(표면층이 양쪽 끝에 구비되는 방향)인 경우 각 전극층에서 형성되는 중간생성물의 유출을 양쪽에서 억제할 수 있는 장점을 가지며, 두꺼운 전극들의 적층에 용이할 수 있다.
- [0109] 이하, 본 발명을 실시 예 및 비교 예를 이용하여 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 하기의 실시 예 및 비교 예는 본 발명의 예증을 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0111] **실시예 1 내지 3: 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체 제조**
- [0112] 먼저, 황 10 중량부, 도전재로서 Super-P 4 중량부, 바인더로서 PVDF(polyvinylidene fluoride) 6 중량부와 혼합용매(NMP(N-methyl-pyrrolidone):아세톤 = 80:20 v/v) 30 ml를 혼합한 후, 350 rpm/1시간 조건으로 20분씩 3회 볼 밀링하여 황 슬러리를 제조한다. 추가적으로 황 슬러리 내의 기포제거 단계를 2분간 수행한다.
- [0113] 그 다음, 상기 황 슬러리에 대해 유리 기판 상에 테이프 캐스팅(tape casting)을 진행하였으며, 도포 두께와 전극의 면적당 유황량(로딩량)(단위 면적 당 활물질 무게)를 조절하기 위해 유리막대에 테이프(tape)를 감아 사용하였다. 테이프(tape) 겹수에 따라 전극의 면적당 유황량(로딩량)을 조절하여  $2 \text{ mg/cm}^2$ (5겹, 실시예 1),  $4 \text{ mg/cm}^2$ (10겹, 실시예 2) 및  $8 \text{ mg/cm}^2$ (15겹, 실시예 3)의 조건으로 황 슬러리를 도포하였다.
- [0114] 이후, 도포된 황 슬러리를 제조한 직후 상온의 증류수에 담구고, 1시간 후 증류수를 새것으로 교체한 후 약 24시간 동안 유지한 다음 전극을 수거한다. 수거된 전극은 진공오븐( $50^\circ\text{C}$ )에서 2분간 1차 건조하고(가장자리 건조), 동일한 조건으로 20분간 2차 건조를 수행하여 프리스텐딩 다공성 구조체 전극을 제조하였다.
- [0116] **비교예 1 내지 3: 상전이 방법을 사용하지 않은 전극 제조**
- [0117] 황 슬러리를 알루미늄(Al) 호일 상에 도포하고  $60^\circ\text{C}$  오븐에서 건조한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법을 사용하여 상전이 방법을 사용하지 않은 전극을 제조하였다. 이때, 실시예 1 내지 3과 마찬가지로 도포된 황 슬러리는 이의 면적당 유황량(로딩량)이  $2 \text{ mg/cm}^2$ (비교예 1),  $4 \text{ mg/cm}^2$ (비교예 2) 및  $8 \text{ mg/cm}^2$ (비교예 3)의 조건으로 조절되었다.

[0119] **전지 실시예 1 내지 3: 상전이 방법을 이용하여 제조된 다공성 구조체를 포함하는 황 전지**

[0120] 실시예 1 내지 3의 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체를 전극으로 사용하였다. 분리막으로는 유리 섬유를 사용하였고, 전극, 유리 섬유 및 전극의 순서대로 스웨즈락셀(Swagelok cell) 또는 파우치셀(pouch cell)에 조립하였다. 전지 조립 후, 1 M 농도의 LiTFSI(Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide)염과 LiNO<sub>3</sub>(Lithium nitrate) 첨가제를 DME(Dimethyl ether)과 DOL(1,3-dioxolane)의 혼합 유기용매 용해한 전해액을 전지에 주입하였다.

[0122] **전지 실시예 4: 상전이 방법을 이용하여 제조된 다공성 구조체를 같은 방향으로 2층 적층한 적층형 다공성 구조체를 전극을 포함하는 황 전지**

[0123] 전지 실시예 1 내지 3의 전지 제조방법과 동일한 방법으로 준비하였으며, 다만 전극 면적당 유효량(로딩량)가 2.15 mg/cm<sup>2</sup>로 조절된 다공성 구조체 2개를 두께 방향으로 적층한 적층 구조의 다공성 구조체를 전극으로 사용하였다. 구체적으로, 2개의 다공성 구조체는 하나의 다공성 구조체의 표면층 상에 다른 하나의 하부가 맞닿도록 적층(구조체의 방향 전환이 없도록 같은 방향으로 적층)되었다. 따라서, 단순 적층법으로 2층 적층된 적층 구조의 다공성 구조체를 제조하였으며 이를 황 전지용 전극으로 사용하였다. 전지 실시예 4에서 사용된 전극의 최종 면적당 유효량(로딩량)는 4.3 mg/cm<sup>2</sup>이다.

[0125] **전지 실시예 5: 상전이 방법을 이용하여 제조된 다공성 구조체를 같은 방향으로 3층 적층한 적층형 다공성 구조체를 전극을 포함하는 황 전지**

[0126] 전극 면적당 유효량(로딩량)가 3.2 mg/cm<sup>2</sup>로 조절된 다공성 구조체를 3개 이용하여 전지 실시예 4와 동일한 방법으로 적층 구조의 다공성 구조체를 제조하였다. 전지 실시예 5에서 사용된 전극의 최종 면적당 유효량(로딩량)는 9.6 mg/cm<sup>2</sup>이다.

[0128] **전지 실시예 6: 상전이 방법을 이용하여 제조된 다공성 구조체를 대면으로 2층 적층한 적층형 다공성 구조체를 전극을 포함하는 황 전지**

[0129] 전극 면적당 유효량(로딩량)이 4.1 mg/cm<sup>2</sup>로 조절된 다공성 구조체를 2개 이용하고 두께 방향으로 대면 적층, 구체적으로 하나의 다공성 구조체의 하부와 다른 하나의 하부가 접촉하도록 대면으로 적층된 적층 구조의 다공성 구조체를 제조하고 이를 황 전지용 전극으로 사용하였다. 전지 실시예 6에서 사용된 전극의 최종 면적당 유효량(로딩량)는 8.2 mg/cm<sup>2</sup>이다.

[0131] **전지 비교예 1 내지 3: 상전이 방법을 이용하지 않은 전극을 포함하는 황 전지**

[0132] 비교예 1 내지 3의 전극을 사용한 것을 제외하고는 전지 실시예 1 내지 3과 동일한 방법을 사용하여 황 전지를 제조하였다.

[0134] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체의 (a, b) 표면층과 (c) 단면의 미세구조를 촬영한 주사전자현미경(SEM; Scanning electron microscope) 사진이다.

[0135] 도 2(a) 및 (b)를 참조하면, 본 발명의 바람직한 예에 따른 다공성 구조체의 표면층은 대략 수 nm 내지 200 nm를 갖는 미세기공이 구비되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 2(c)를 참조하면, 다공성 구조체 단면 사진을 통해 구조체 두께의 대략 90%를 차지하는 직경을 갖는 거대기공을 확인할 수 있다.

- [0137] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체와 상전이 방법을 이용하지 않은 구조체의 사진이다.
- [0138] 도 3을 참조하면, 전극의 면적당 유황량(로딩량)이 증가할수록 비교예 전극은 건조한 이후 찢어지는 문제가 발생하는 반면, 본 발명의 실시예에 따른 다공성 구조체는 전극 면적당 유황량(로딩량)이 증가하여도 필름 형태가 변형되거나 망가지지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 전극 두께에 따른 황 함유량을 도시한 그래프이다.
- [0141] 도 4를 참조하면, 상기 다공성 구조체는 단층으로 두께 300  $\mu\text{m}$ 에서 최대 8.6  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 전극 면적당 유황량(로딩량)을 포함하며, 반면 상전이 방법을 이용하지 않은 비교예의 황 전극에 대해서는 약 170  $\mu\text{m}$ 의 두께에서 최대 8.1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 전극 면적당 유황량(로딩량)을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0143] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 상단 표면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 X선 분석(EDS) 결과이다.
- [0144] 도 5(a)를 참조하면, 상전이 방법을 이용하지 않은 비교예의 전극 표면에서는 고분자 필름의 매끄러운 표면이 아닌 슬러리의 입자 형태들이 관찰되며, 표면에 포함되는 원소의 종류를 확인할 때 슬러리에 포함되어 있는 황(S) 원소의 분포가 대부분을 차지하는 것을 볼 수 있고, 탄소(C) 및 불소(F) 원소는 적게 분포되는 것을 확인할 수 있다.
- [0145] 반면, 도 5(b) 내지 도 5(d)를 참조하면, 상전이 방법을 이용하여 제조한 다공성 구조체의 상단 표면은 PVDF 고분자에서 유래된 매끄럽고 부드러운 질감의 표면을 관찰할 수 있고, 이의 표면에는 나노 사이즈의 내부 미세기공, 구체적으로 수 nm 내지 200 nm의 기공 크기를 갖는 표면 미세기공이 표면층 전반에 걸쳐 고르게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체의 표면에는 PVDF 고분자에서 유래된 불소(F) 원소 또한 다량 포함되어 있는 것으로 보아 대부분 PVDF로 구성되어 있으며 일부 황(S) 원소를 포함하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0147] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체에 대하여 단면을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지 분산 X선 분석(EDS) 결과이다.
- [0148] 도 6(a) 내지 6(d)를 참조하면, 상전이 방법을 이용하지 않은 비교예의 전극 단면에서는 구조체 상부의 표면층이 울퉁불퉁하고 고르지 않은 형상을 확인할 수 있고, 또한 전극의 전반부에 걸쳐 황(S) 원소의 분포가 대부분을 차지하는 것을 확인할 수 있으며 바인더 고분자에 유래된 불소(F) 원소가 전극 내부까지 고르게 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 반면, 도 6(b) 내지 도 6(c)를 참조하면, 전극 내부의 심부층에는 불소(F) 원소보다 황(S) 원소의 분포가 더 많은 한편, 상부와 하부에는 황(S) 원소보다 불소(F) 원소의 분포가 더 많이 확인된다. 따라서, 본 발명 실시예 1 내지 3의 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체는 단순히 균질하게(homogeneous) 혼합되어 있는 구조를 갖는 것이 아닌, 이의 상부 및 하부에 PVDF 고분자가 다량 포함되고, 심부층에는 황 함유물이 주로 배치되도록 이질적 혼합(heterogeneous) 영역이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 심부층에 거대기공이 형성된 영역에서 황(S) 원소가 다수 포진되어 있는 것으로 보아 구조체 내부에 형성된 거대기공 위치에서 황 또는 황 유래된 화합물들이 존재하는 것을 파악할 수 있다.
- [0149] 또한, 도 6(b) 내지 6(d)에서는 다공성 구조체의 두께 방향으로 기둥형의 거대기공이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 거대기공은 구조체 단층 두께의 약 50% 내지 90%의 크기를 갖는 기공인 것을 알 수 있다.
- [0151] 도 7은 본 발명의 일 예에 따른 다공성 구조체에 대하여 (a) 비교예 1 내지 3의 전극 및 (b) 실시예 1 내지 3의 전극에 대한 기공도 및 총 기공 부피를 측정한 결과이다.
- [0152] 도 7을 참조하면, BET 분석(Brunauer-Emmett-Teller Analysis)을 사용하여 기공 표면적과 부피를 측정할 수 있다. P는 주입한 N<sub>2</sub> 기체의 압력이고, P<sub>0</sub>는 N<sub>2</sub> 기체의 포화 압력이며, P/P<sub>0</sub>는 상대압력이다. P/P<sub>0</sub> < 0.15의 낮은 상대압력 구간에서 급격하게 흡착량이 증가하여 수직으로 상승하는 흡착 등온선은 기공 크기가 매우 작은 나노기공(nanopore)이 존재하는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 해당 구간에서 다공성 구조체 표면층이 나노스케일의

미세기공이 포함된다는 것을 알 수 있다. 또한,  $0.15 < P/P_0 < 0.95$ 의 상대압력 구간에서 나타나는 히스테리시스 곡선은 다공성 구조체 내부에 마이크로기공(micropore)가 존재함을 나타낼 수 있다. 따라서, 해당 구간에서 다공성 구조체 내부에 마이크로 스케일의 마이크로기공이 포함된다는 것을 알 수 있다. 나아가,  $P/P_0 > 0.95$ 의 높은 상대압력 구간에서 흡착 등온선이 증가하는 것은 기공 크기가 큰 매크로포어(macropore)가 존재한다는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 해당 구간에서 다공성 구조체 내부에 거대기공이 존재한다는 것을 알 수 있다.

[0153] 한편, 상전이 방법을 이용하지 않은 비교예 1 내지 3의 전극에서는 최대 표면적  $4.16 \text{ m}^2/\text{g}$  및 최대 기공 부피  $0.019 \text{ cm}^3/\text{g}$  수준으로 측정되고 있으나, 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체로서 실시예 1 내지 3의 전극에서는 전극 면적당 유향의 양(로딩양)(단위 면적 당 활물질 무게)가 증가할수록 전극의 표면적이 증가하는 결과를 갖고, 최소 표면적  $16.01 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 최대  $17.84 \text{ m}^2/\text{g}$  및 최고 기공 부피  $0.058 \text{ cm}^3/\text{g}$  내지 최대  $0.060 \text{ cm}^3/\text{g}$ 을 확보한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체는 일반적인 방법으로 제조한 기공 구조보다 다양한 크기를 갖는 기공이 형성되어 있어 표면적이 더 크고 총 기공 부피 또한 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0155] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체의 표면에 대하여 전해질의 흡수(투과)성을 평가한 결과이다.

[0156] 도 8을 참조하면, 본 발명의 비교예 및 실시예 전극 표면에 전해질 용액(DME/DOL)을 떨어뜨리는 과정을 시간별(0초, 0.01초, 0.05초, 0.5초, 1초 및 1.5초)로 촬영한 사진을 통해 전극 표면을 통한 전해질의 흡수 속도를 측정할 수 있다. 도 8(a)의 상전이 방법을 이용하지 않은 비교예의 전극 표면에 전해질을 떨어뜨리자마자 물방울 모양을 확인할 수 없을 정도로 흡수가 빠르게 진행됨을 알 수 있고, 1.5초만에 전극 표면의 전해질이 전혀 존재하지 않을 정도로 빠른 흡수 속도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 반면, 도 8(b)의 상전이 방법을 이용하여 제조한 다공성 구조체의 표면에 전해질을 떨어뜨릴 시 0.05초까지도 전해질 방울의 형성이 남아있을 만큼 흡수가 느리게 진행됨을 알 수 있고, 다공성 구조를 갖기에 모세관력에 의해 결국 전해질은 기공 내부로 진입하여 흡수가 진행되었지만, 전극의 표면부에서 전해질 방울의 동그란 형상이 남아있지 않을 정도로 흡수가 완전히 진행된 시간은 3초로 측정됨을 알 수 있다. 이로써, 본 발명의 다공성 구조체는 종래의 전극보다 표면층에서의 전해질 흡수 속도가 느리므로 전해질 표면에 미세기공이 형성된 것을 유추할 수 있다.

[0158] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지의 충방전 곡선 및 충방전 사이클 결과이다.

[0159] 도 9(a) 및 도 9(b)를 참조하면, 전지 비교예 1 내지 3는 0.1 C 율속으로 충방전 특성을 측정한 결과 600 mAh/g 미만의 용량을 나타내고 있으나, 도 9(c) 및 도 9(d)에 따르면 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체를 전극으로 사용한 전지 실시예 1 내지 3는 동일 조건에서 1,000 내지 1,200 mAh/g 의 비교적 높은 용량을 나타내면서 충방전 사이클 특성 또한 장기간 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0161] 도 10 및 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지에 대하여 방전 시험 후 용해성 활물질(다차수 황화물)의 용출 실험 결과이다.

[0162] 도 10 및 도 11을 참조하면, 전지 실시예2( $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ), 전지 비교예2( $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ )을 사용하고 0.1 C 조건에서 방전을 실시하였다. 방전 전압을 30분간 유지하여 다차수 폴리설퍼아이드를 과량 용해하였고, 이후 전지를 분리하여 분리막을 육안 관찰함으로써 전극의 종류에 따라 분리막에 묻어나는 황의 용출량을 확인하였다. 그 결과, 본 발명의 상전이 방법을 이용한 다공성 구조체를 전극으로 사용한 전지 실시예를 사용한 경우 전극 내부에 비교적 큰 크기의 기공을 구비함에 따라 액체상체인 다차수 폴리설퍼아이드를 효과적으로 보관할 수 있고 표면에 미세 기공들이 형성됨에 따라 전해질 용해성 중간생성물의 전극 외부로의 용출을 억제하기 위한 표면 특성을 구비되므로 전극 외부로 누출되는 다차수의 폴리설퍼아이드의 누출량이 저감되는 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0164] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 황 전지에 대하여 율속 특성을 측정한 결과이다.

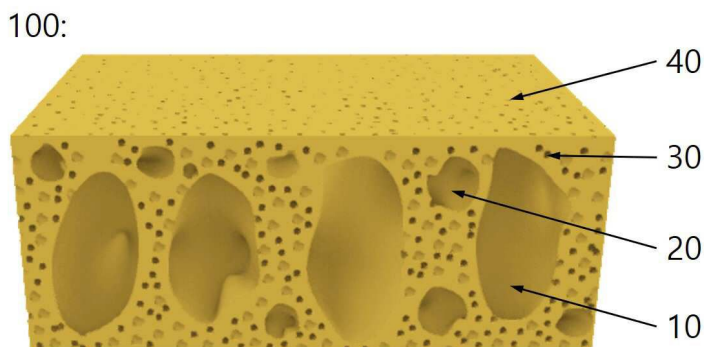
- [0165] 도 12를 참조하면, 전지 실시예 1 내지 3에 대하여 율속 0.1 C 조건일 때 전지의 초기 비용량은 1,110 mAh/g, 1,025 mAh/g 및 955 mAh/g 으로 측정되었고 빠른 율속 조건임에도 안정적으로 사이클을 유지하는 것을 확인할 수 있다.
- [0167] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 적층한 적층형 다공성 구조체를 전극으로 포함하는 황 전지에 대한 충방전 특성을 측정한 결과이다.
- [0168] 도 16(a) 내지 (c)를 참조하면, 첫번째 충방전 결과(1<sup>st</sup>, 검은색 실선)에서 약 900 mAh/g 내지 1,200 mAh/g의 높은 용량을 보였고, 그 중 같은 방향으로 3층 적층하여 전극 면적당 유향량(로딩량)을 높여 황 함량을 증가시킨 전지 실시예 5에서 가장 우수한 용량을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히, 전지 실시예 6의 2층의 다공성 구조체를 대면 방향으로 적층한 전극을 사용한 경우, 10번째 사이클(10<sup>th</sup>, 올리브색 실선) 까지도 안정적인 충방전 사이클과 함께 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 기공 구배를 대면 방향으로 조절하여 전극 내부의 구조적 설계를 통해 리튬-황 전지의 용량 및 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0170] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 구조체를 전극으로 사용한 파우치셀 형태의 리튬-황 전지의 특성 평가 결과이다.
- [0171] 도 17을 참조하면, 전극면적당 유향량(로딩량) 5.2 mg/cm<sup>2</sup> 이고 황 로딩량이 23.4 mg인 리튬-황 파우치 셀은 0.1 C 율속으로 첫번째 사이클에서 약 1,100 mAh/g의 높은 용량을 보였고 최대 16번째 사이클까지 안정적인 충방전 거동을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0173] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 부호의 설명

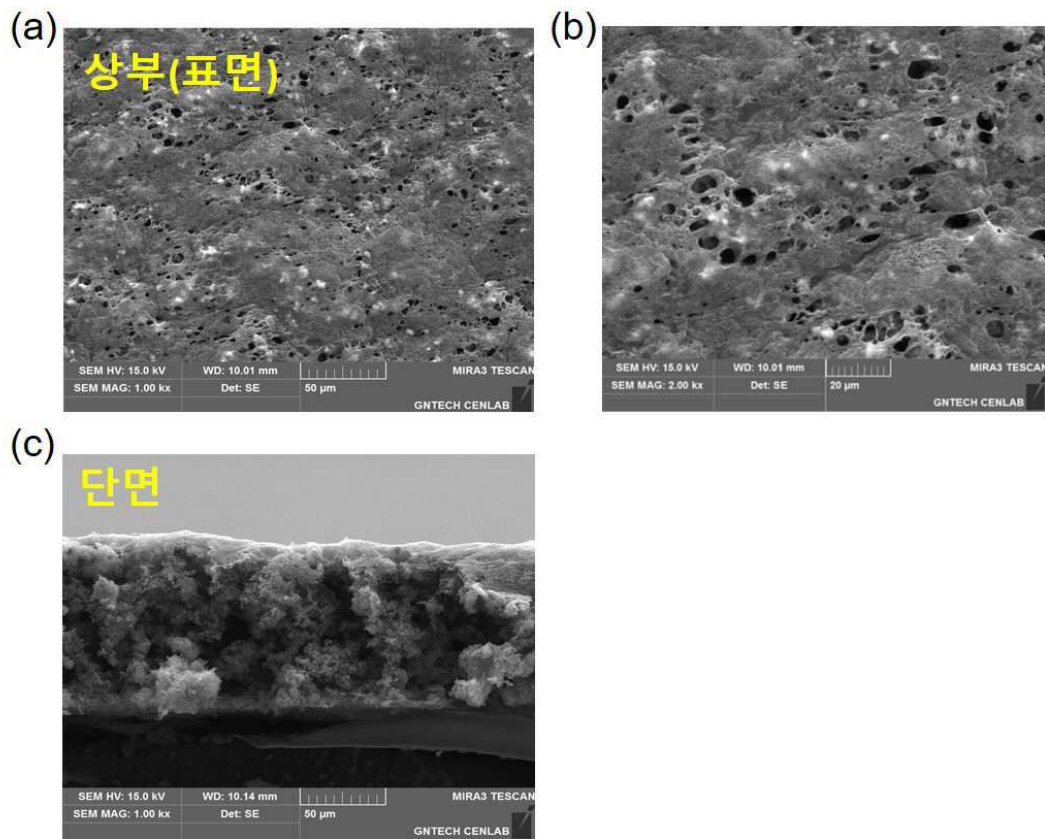
- [0175] 100: 다공성 구조체(단층), 100': 역방향 다공성 구조체, 200: 적층형 다공성 구조체(2층, 같은 방향 적층), 300: 적층형 다공성 구조체(3층, 같은 방향 적층), 400: 적층형 다공성 구조체(2층, 대면 적층)  
10: 거대기공, 20: 마이크로기공, 30: 내부 미세기공, 40: 표면 미세기공

## 도면

### 도면1



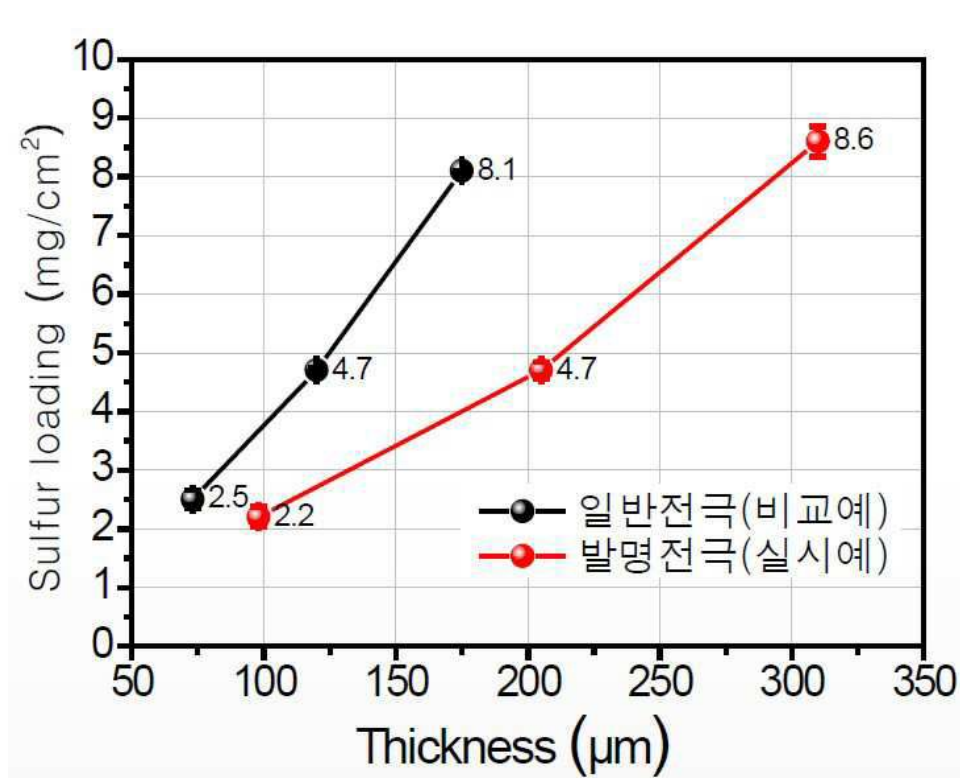
도면2



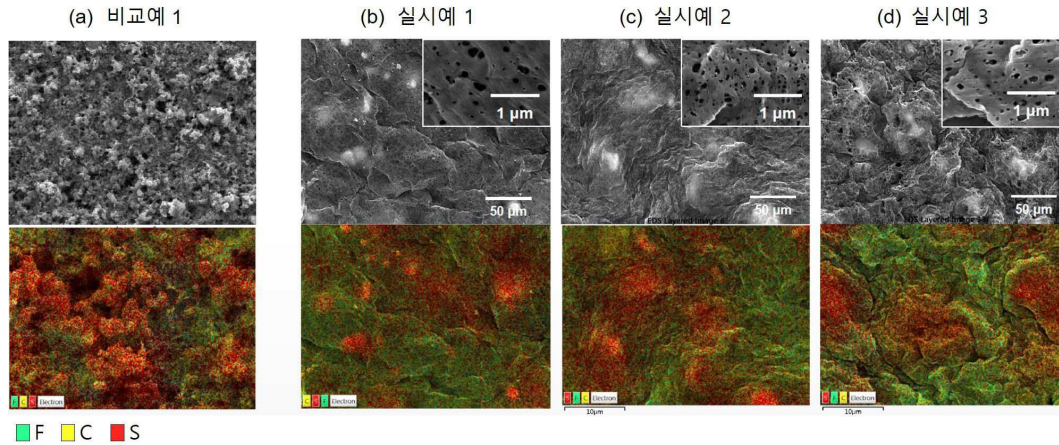
도면3

|            | 2 mg/cm <sup>2</sup> | 4 mg/cm <sup>2</sup> | 8 mg/cm <sup>2</sup> |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 비교예<br>1~3 |                      |                      |                      |
| 실시예<br>1~3 |                      |                      |                      |

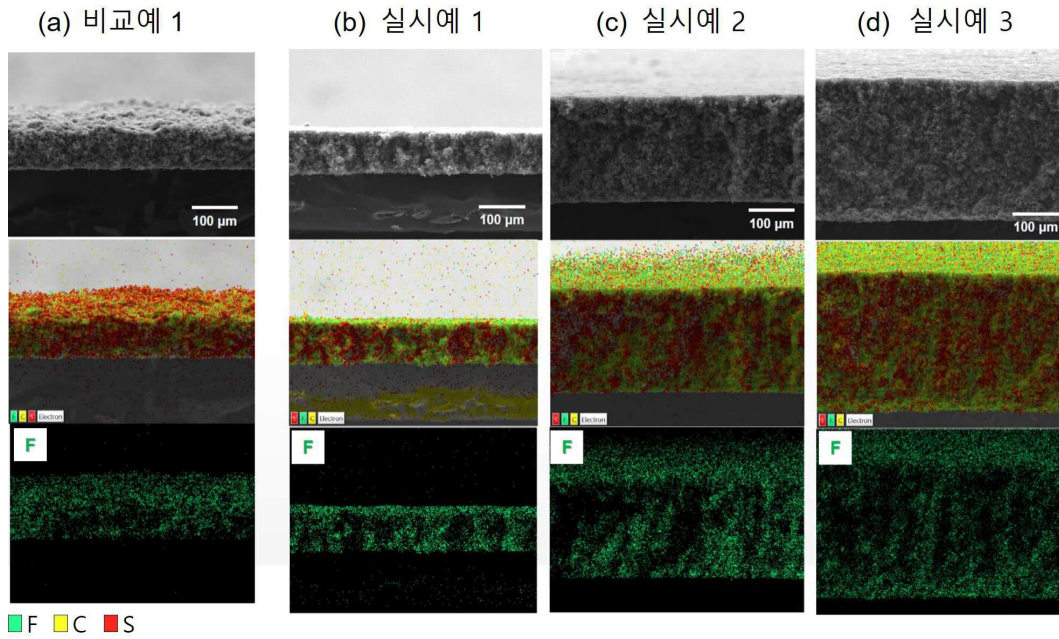
도면4



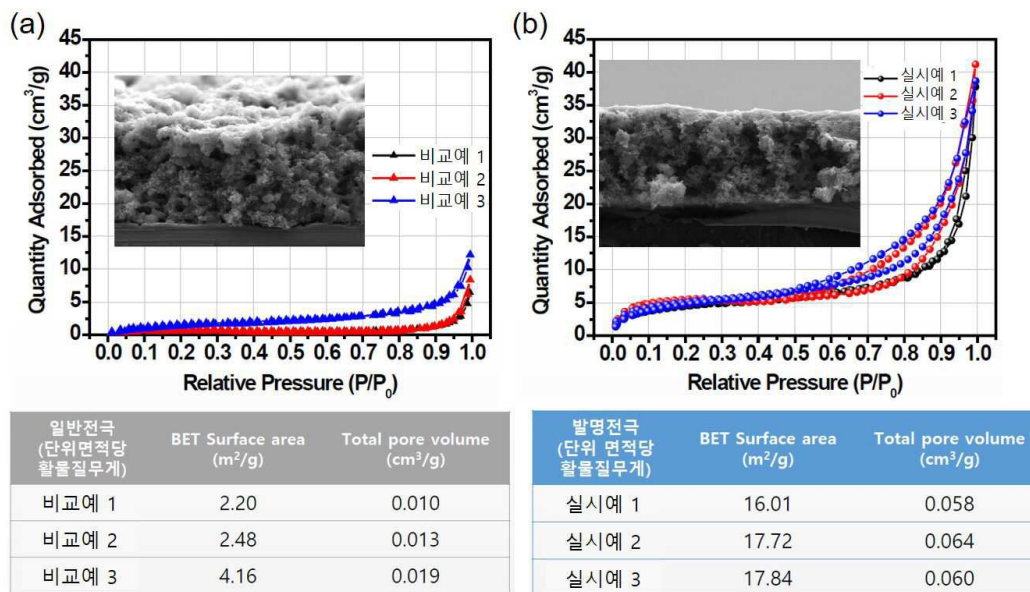
도면5



도면6

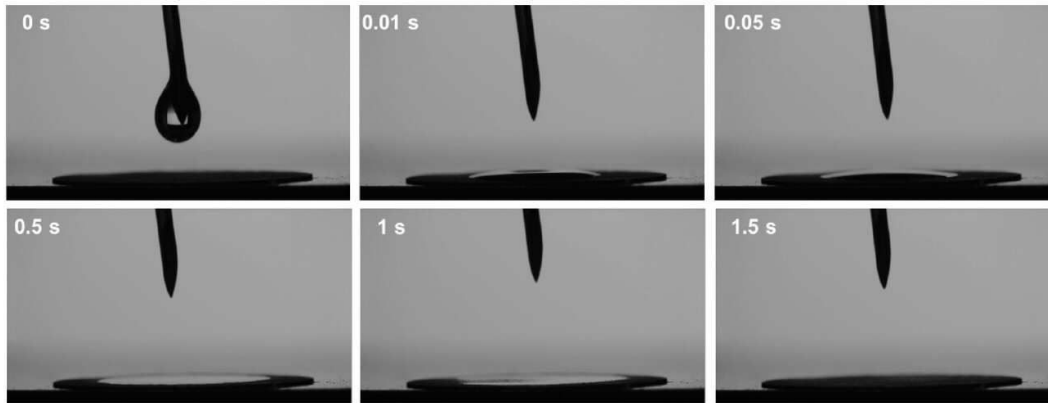


도면7

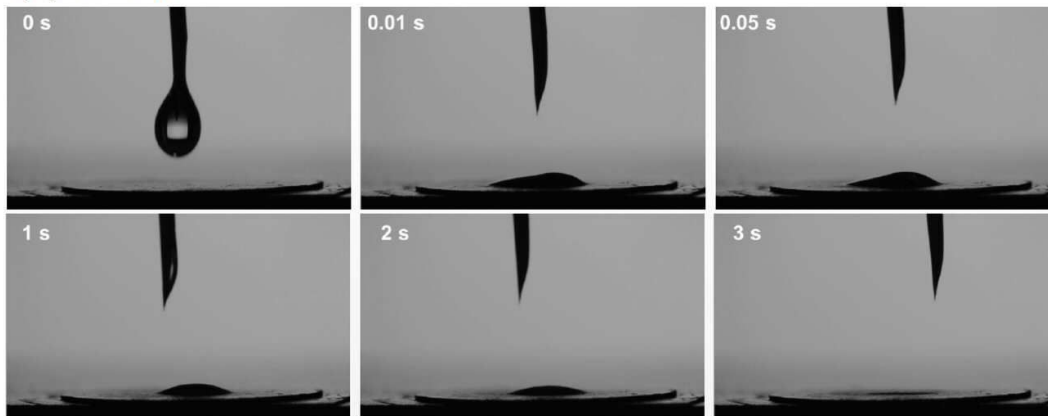


도면8

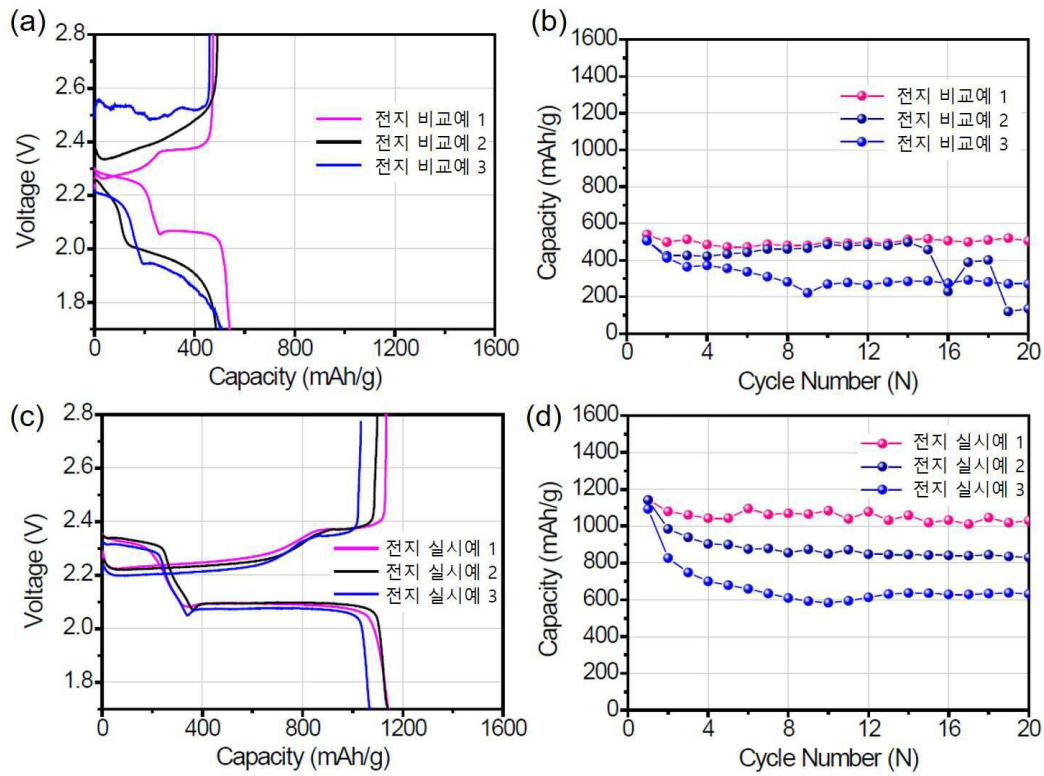
(a) 비교예



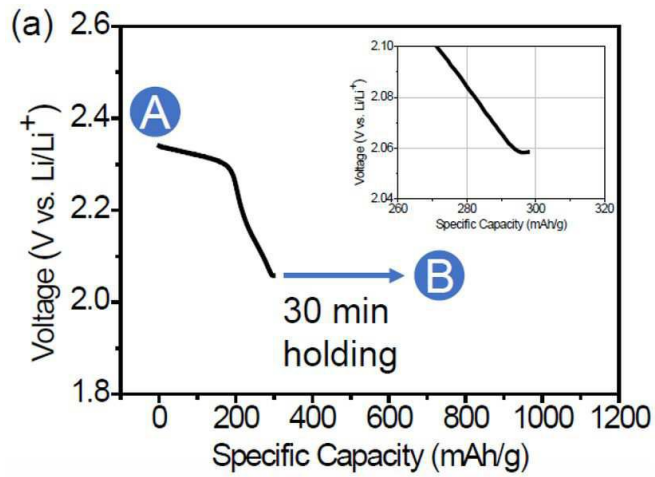
(b) 실시예



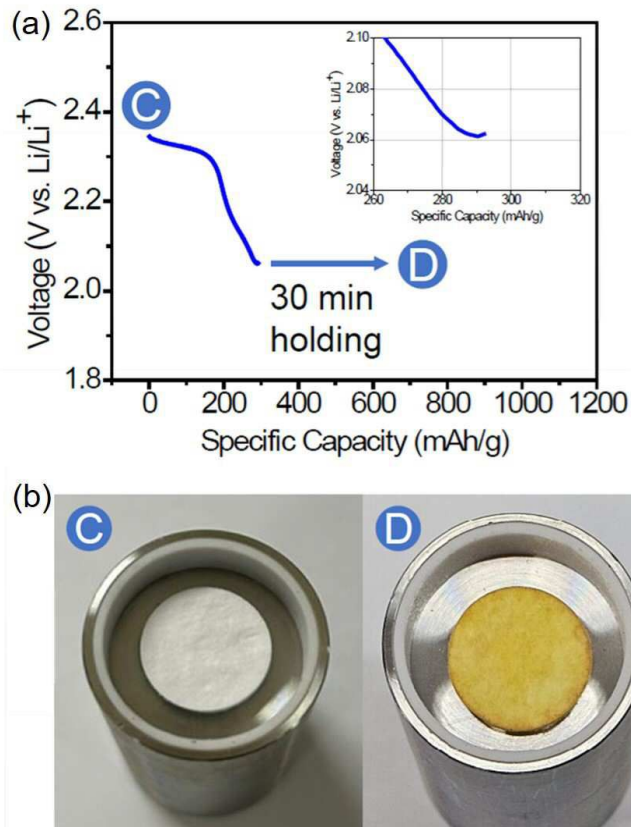
도면9



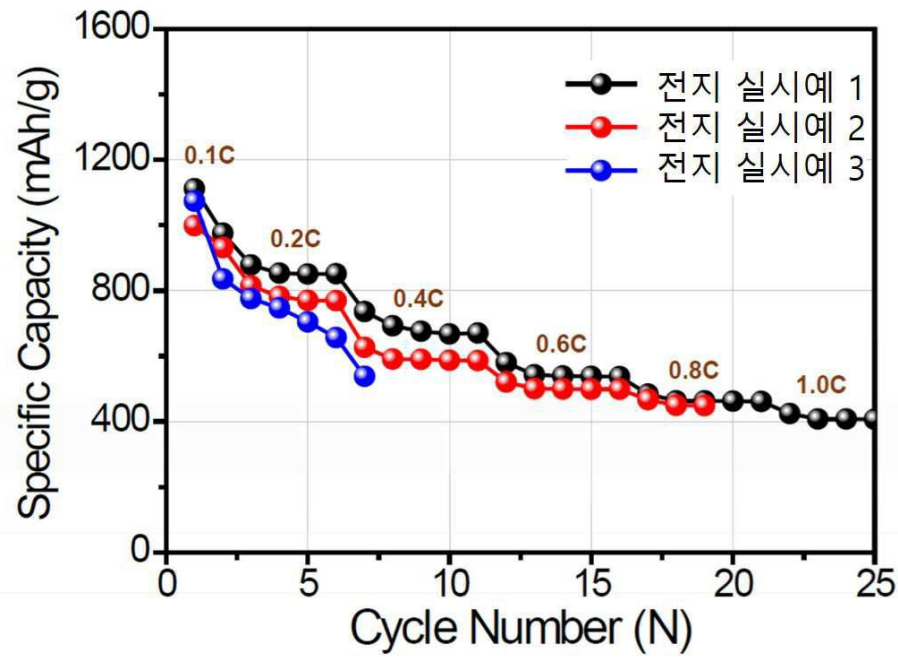
도면10



도면11

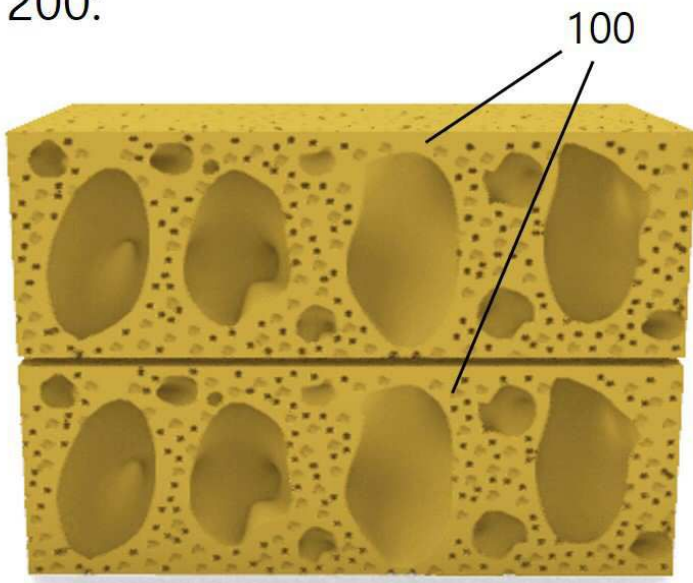


도면12



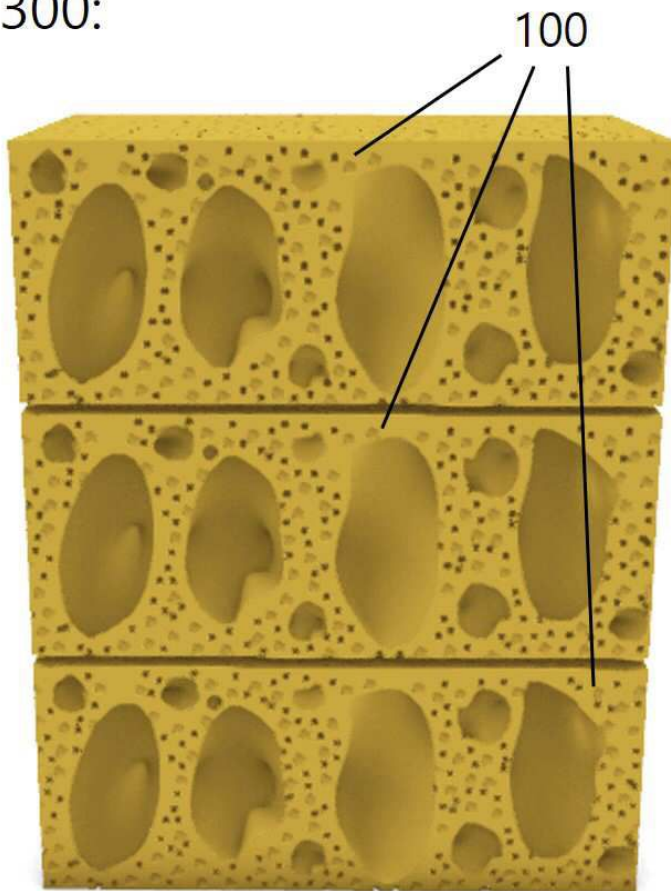
도면13

200:

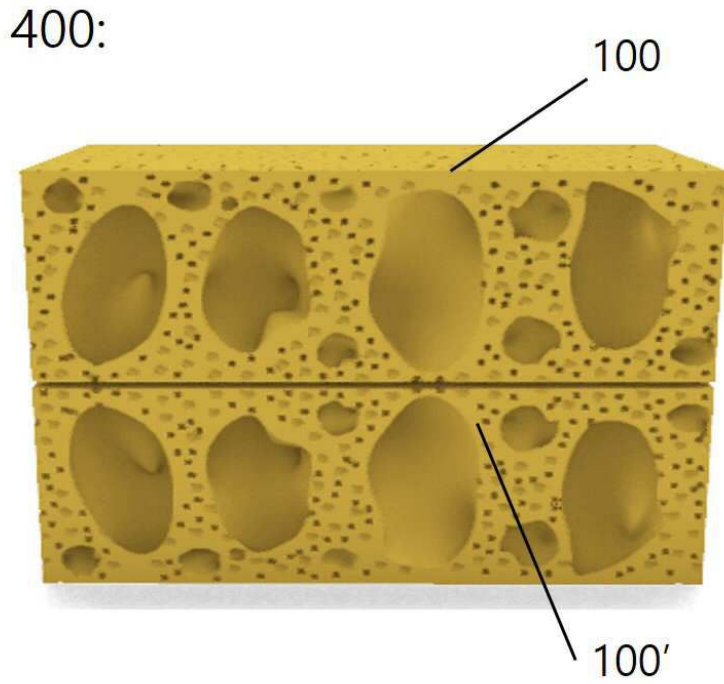


도면14

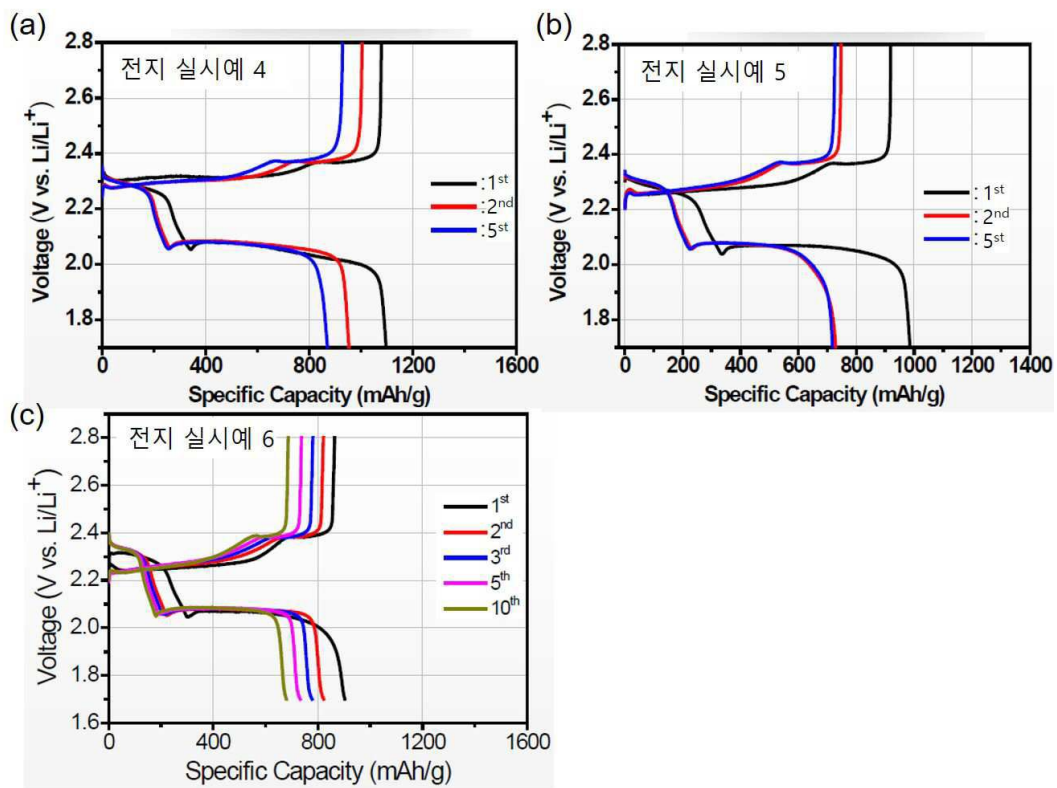
300:



도면15



도면16



도면17

