



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109730
(43) 공개일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0032911

(22) 출원일자 2014년03월20일
심사청구일자 2014년03월20일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안효준

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

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17 들말한보아파트 105동 207호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정홍식, 이현수, 김태현

전체 청구항 수 : 총 10 항

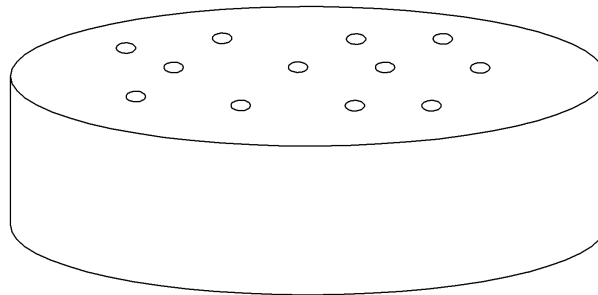
(54) 발명의 명칭 전극, 전극의 제조방법 및 전지

(57) 요약

전극이 개시된다. 본 전극은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말 및 황(sulfur) 분말이 혼합되어, 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서, 전극의 형상은 기 결정된 형상에 대응되는 것이다. 본 전극을 이용하면 전극 내부의 활물질의 비율을 증가시킬 수 있어, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1

100



(72) 발명자

남태현

경남 진주시 신안들말길 47 주공2차아파트
205-1107

김희훈

경상남도 진주시 집현면 진산로 675 집현현대아파트
103-406

조규봉

경상남도 진주시 진주대로 805 현대아파트 105동
1702호

류호석

경상남도 진주시 하대로40번길 4 도동대림아파트
1동 1102호

김창현

경상남도 김해시 인제로 167-1 화인아파트 204동
2504호

김기원

경남 진주시 진양호로97번길 19-6 한보타운 101동
1409호

안주현

경상남도 진주시 신안들말길 58 평거 2차 현대아파트
202-1204

박진영

경상남도 진주시 석갑로53번길 10 들말대경아파트
104동 906호

송해선

경상남도 진주시 동부로43번길 10-13 삼성아파트
101동 1006호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345203846
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	첨단융합기술개발
연구과제명	인체이식형 나노배터리개발
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2013.03.01 ~ 2014.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1345205194
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원
연구과제명	안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극에 있어서,

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말; 및

황(sulfur) 분말;이 혼합되어, 상기 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서,
상기 전극의 형상은 상기 기 결정된 형상에 대응되는 것인, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극은

폴리아크릴로니트릴 및 황 이외의 다른 첨가제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극 내부에,

상기 전극을 관통하는 복수의 기공이 형성된 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극의 형상은 판형이며,

상기 전극의 두께는 500 μ m 내지 1000 μ m인 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube;MWCNT) 분말이 더 혼합된 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 6

알칼리계 전지에 있어서,

음극;

전해질; 및

양극;을 포함하며,

상기 양극은,

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말; 및

황(sulfur) 분말;이 혼합되어, 상기 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서,
상기 전극의 형상은 상기 기 결정된 형상에 대응되는 것인, 전극.

청구항 7

전극의 제조방법에 있어서,

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말과 황(sulfur) 분말을 혼합하는 단계;
 상기 혼합된 분말을 기 결정된 형상의 틀에 주입하고 압착하여 전극을 생성하는 단계; 및
 상기 압착에 의해 얻어진 상기 전극을 열처리하는 단계;를 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 혼합하는 단계는,
 폴리아크릴로니트릴 및 황 이외의 다른 첨가제를 혼합하지 않는 것을 특징으로 하는, 전극의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,
 상기 기 결정된 형상의 틀은 판형이며,
 상기 기 결정된 형상의 틀의 높이는 500 μ m 내지 1000 μ m인 것을 특징으로 하는, 전극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,
 상기 혼합하는 단계는,
 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube;MWCNT) 분말을 더 혼합하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극, 그 제조 방법 및 그 전극을 포함하는 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온전지 이후의 차세대 전지로서 리튬/황 전지는 높은 이론적 에너지밀도로 인해 활발히 연구가 진행되었다.

[0003] 하지만 종래 제조된 리튬/황 전지의 실제 에너지밀도는 이론적 에너지밀도와 큰 차이를 보이는데, 그 이유는 전지에는 실제 전기 반응에 참여하는 활물질 이외에 도전재, 바인더 등으로 구성된 전극 외에 분리막과 전해질, 집전체 등의 여러 요소가 함께 이루어지기 때문이다.

[0004] 또한, 종래 제조된 황 전극에서 실제 전극당 전기용량은 이론적 황의 전기용량과 큰 차이를 보이는데, 그 이유는 전극에는 황 외에 도전재와 결합재 등의 여러 요소가 함께 이루어지기 때문이다.

[0005] 때문에 이론적 에너지밀도에 근접한 실제 고성능 리튬/황 전지를 구현하기 위해서는 전극 내에 활물질의 비중을 높이고 집전체나 전해질에 비하여 황 전극의 비중을 높이는 것이 필요하다. 즉, 황 전극 내에 Binder나 집전체를 첨가하지 않거나 일정두께에 집전체에 대해 과량의 활물질을 넣기 위해서는 두께가 두꺼운 전극을 제조하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 발명의 목적은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말 및 황(sulfur) 분말을 주도적으로 이용하여 생성한 전극, 그 제조 방법 및 그 전극을 포함하는 전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 분말; 및 황(sulfur) 분말;이 혼합되어, 상기 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서, 상기 전극의 형상은 상기 기 결정된 형상에 대응되는 것이다.
- [0008] 이 경우, 상기 전극은 폴리아크릴로니트릴 및 황 이외의 다른 첨가제를 포함하지 않을 수 있다.
- [0009] 한편, 상기 전극 내부에, 상기 전극을 관통하는 복수의 기공이 형성될 수 있다.
- [0010] 한편, 상기 전극의 형상은 판형이며, 상기 전극의 두께는 500 μ m 내지 1000 μ m일 수 있다.
- [0011] 한편, 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 분말이 더 혼합될 수 있다.
- [0012] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 이차 전지는 음극, 전해질, 및 양극을 포함하며, 상기 양극은, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 분말 및 황(sulfur) 분말이 혼합되어, 상기 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서, 상기 전극의 형상은 상기 기 결정된 형상에 대응된다.
- [0013] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조방법은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN) 분말과 황(sulfur) 분말을 혼합하는 단계, 상기 혼합된 분말을 기 결정된 형상의 틀에 주입하고 압착하여 전극을 생성하는 단계 및 상기 압착에 의해 얻어진 상기 전극을 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0014] 이 경우, 상기 혼합하는 단계는, 폴리아크릴로니트릴 및 황 이외의 다른 첨가제를 혼합하지 않을 수 있다.
- [0015] 한편, 상기 기 결정된 형상의 틀은 판형이며, 상기 기 결정된 형상의 틀의 높이는 500 μ m 내지 1000 μ m일 수 있다.
- [0016] 한편, 상기 혼합하는 단계는, 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 분말을 더 혼합할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 상기와 같은 다양한 실시 예에 의하면, 집전체, 바인더가 감소된 황 전극을 제조할 수 있고, 본래 전극의 특성을 유지하면서도, 종래의 전극보다 두께가 증가된 전극을 얻을 수 있으며, 이에 따라 에너지 밀도가 보다 증가된 전극을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 설명하기 위한 도면,
 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 내부의 복수의 기공을 개략적으로 보여주기 위한 단면도,
 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 밑면(a)과 단면(b)을 SEM으로 촬영한 이미지,
 도 4 내지 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 도면,
 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극에 대하여 결정구조를 X-ray 회절분석법(XRD)으로 측정한 결과,
 도 7은 실시 예 4 내지 실시 예 5에 따라 제조된 전지의 방전 곡선을 비교하여 도시한 도면,
 도 8은 실시 예 6에 따라 제조된 전지의 초기 방전 곡선(왼쪽) 및 에너지 밀도 사이클(오른쪽)을 도시한 도면,
 도 9는 실시 예 7에 의해 제조된 전지의 전극당 용량을 도시한 도면,
 도 10은 실시 예 8에 의해 제조된 전지의 초기 방전 곡선을 도시한 도면,
 도 11은 비교 예 4에 의해 제조된 전지의 초기 전극당 용량을 도시한 도면,
 도 12는 비교 예 5 내지 비교 예 6에 의해 제조된 전지의 초기 방전 곡선을 비교하여 도시한 도면, 그리고
 도 13은 실시 예와 비교 예의 에너지 밀도 비교 그래프 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 설명하기 위한 도면이다.
- [0021] 본 전극(100)은 집전체와 바인더가 따로 필요 없이, SPAN 조성물(황(S)과 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 혼합 조성물)만으로 형태가 만들어진 전극으로서, 리튬계 또는 알칼리계 전지의 양극에 이용가능하다.
- [0022] 본 전극은 폴리아크릴로 니트릴 구조체 내부에 황이 결합된 형태로서, 황이 전해질로 누출되는 것이 최소화 되며, 또한 복수의 기공을 가지고 있어 여러 차례에 걸친 충 방전에도 전극의 변형이 적게 일어난다. 또한 폴리아크로니트릴-황 구조체는 전도성이 있어 전극으로 사용이 가능하고, 구조체는 binder 없이도 형상유지가 가능하다.
- [0023] 특히, 기타 첨가제를 포함하지 않은 전극으로서 활물질인 황의 비중이 크므로, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.
- [0024] 또한, 전극을 압축 성형 방식으로 제조하므로, 어떠한 형태로든 제조 가능하다.
- [0025] 구체적으로, 전극(100)은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile;PAN) 분말 및 황(sulfur) 분말이 혼합되고, 혼합된 분말이 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 얻어진 전극으로서, 전극의 형상은 기 결정된 형상의 틀에 대응될 수 있다. 한편, 도 1에선 원통형 전극(100)을 도시하였으나, 본 전극(100)의 형태가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 전극(100)은 기 결정된 형상의 틀에서 압착되어 형성될 수 있으므로, 다양한 두께로 제조될 수 있어, 전극이 사용되는 전자 기기에 적합하게 두께가 결정될 수 있다. 기 결정된 형상은 바람직하게는 판형이며, 그 틀의 높이는 300 μ m 내지 1000 μ m일 수 있다.
- [0027] 또한 바인더와 같은 첨가제가 없이도 전극을 제조할 수 있으므로, 전극 내 활물질인 황(S)의 비율이 상대적으로 증가될 수 있으므로, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.
- [0028] 즉, 본 전극(100)은 폴리아크릴로니트릴 및 황 이외의 다른 첨가제를 포함하지 않는 것을 특징으로 한다. 다만, 전기 전도성을 증가시키기 위해 선택적으로 도전제를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 도전체로서 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube;MWCNT) 분말이 황 분말과 폴리아크릴로니트릴 분말에 함께 혼합될 수 있다.
- [0029] 또한, 도 1을 참고하면, 전극(100)은 겉면뿐만 아니라, 내부에도 열처리에 의해 황(S)이 증발되면서 생긴 빈 공간(Void)이 존재한다. 이와 같이 생성된 빈 공간들이 모여 전극(100) 내부에서 전극을 관통하는 복수의 기공이 형성될 수 있다.
- [0030] 이와 같은 전극(100) 내부의 복수의 기공은 전해질이 전극(100) 내부로 침투하는 것을 도와주어 전기화학적 반응이 잘 일어나게 한다. 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극(100) 내부의 복수의 기공을 개략적으로 보여주기 위한 단면도이다.
- [0031] 그리고 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전극의 밀면(a)과 단면(b)을 SEM으로 촬영한 이미지이다. 도 3을 참고하면, 전해질이 통과할 수 있는 수많은 기공이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0032] 이하 도 4를 참고하여 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0033] 도 4를 참고하면, 먼저 폴리아크릴로니트릴(PAN) 분말과 황(S) 분말을 서로 혼합한다(S410). 이때 다중벽탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 분말이 더 혼합될 수 있다.
- [0034] 그 다음 공정으로, 혼합된 분말을 기 결정된 형상의 틀에 주입하고 압착한다(S420). 여기서 기 결정된 형상의 틀은 코인, 버튼, 시트, 실린더, 편평, 각형 등의 틀일 수 있다.
- [0035] 그 다음 공정으로, 압착에 의해 얻어진 전극을 열처리한다(S430). 이와 같은 열처리에 의해 황(S)의 일부가 증발되면서, 전극 내부에 기공을 형성하게 되고, 두께가 두꺼운 3차원 형태의 전극이 만들어진다.
- [0036] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따르면 압착 단계와 열처리 단계는 동시에 수행될 수도 있다.
- [0037] 상술한 바와 같이 제작된 전극은 기존의 전극과는 다르게 집전체와 바인더 없이 형태유지가 가능하고 집전체나 바인더가 없는 만큼 무게 또한 가볍다. 또한, 기존의 두께가 얇은 전극과는 다르게 본 전극은 두께를 두껍게 하여도 전기화학적 특성이 저하되지 않고, 부피가 정해진 집전체, 분리막에 비하여 상대적으로 많은 활물질을 포

함할 수 있어 높은 에너지 밀도를 가지는데 용이한 구조가 된다. 반면에, 종래 방식에선 전극활물질과 함께 바인더 NMP용액에 Ballmilling을 이용하여 혼합하여 만들어진 슬러리를, 테이프 캐스팅 방법을 이용하여 전극을 제조하였다. 종래 방식과 비교하여 이상에서 설명한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방식에 의하면 공정이 훨씬 단순화될 수 있다는 장점이 있다.

[0038] 상술한 전극은 리튬 이차 전지에 이용될 수 있으며, 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있다. 또한 형태에 따라 코인, 버튼, 시트, 실린더, 편평, 각형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.

[0039] 분리막은 다공성을 가질 수 있고, 단일막 또는 2층 이상의 다중막으로 구성될 수 있다. 분리막은 폴리머 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리비닐리덴 플루오라이드계, 폴리올레핀계 폴리머 등의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0040] 전해질은 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 전해질 염을 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 통상적인 비수성 전해액용 비수성 용매로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 또는 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0041] 상기 전해질 염은 통상적인 비수 전해액용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 A^+B^- 의 구조식을 가지는 염일 수 있다.

[0042] 여기에서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 등의 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합을 포함하는 이온일 수 있다. 또한, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ASF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 등과 같은 음이온 또는 이들의 조합을 포함하는 이온일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질 염은 리튬계염일 수 있고, 예를 들어 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), $LiCl$, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 이러한 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0043] 이하에선 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극의 제조 방법 및 그 제조 방법에 의해 제조된 전극에 대해 살펴본다.

[0044] 실시 예 1

[0045] 전극 제조를 위하여 PAN과 활 물질인 황을 분말 무게 비 1(Sulfur): 1(PAN)로 넣은 후에 지르코니아 자에 지르코니아 볼을 전체 분말 무게 비 20의 양 만큼 넣은 후 350 RPM에 5시간동안 Ballmilling 한다. 그리고 이렇게 나온 SPAN 파우더를 직경 1 cm 의 틀에 약 50 mg을 넣은 후 50 Mpa로 약 1분 가량 압력을 가해주면 단단한 원기둥 모양의 전극이 된다. 그리고, 원기둥으로 만들어진 전극을 320℃에서 7시간 동안 열처리한다. 그러면, 황은 상당량 날아가게 되고, PAN 구조체 안에 나머지 황이 남게 된다. 이 경우 전극의 두께는 분말 양에 따라 조절이 가능하다. 상술한 전극의 제조 방법을 개략적으로 도 5에 도시하였다.

[0046] 실시 예 2

[0047] 제조 방법에 따라 전기 전도성을 높이기 위하여, 실시 예 1과 비교하여, Carbon 물질을 더 혼합하여 전극을 제조할 수 있다. 구체적으로, 무게 비 1(Sulfur): 1(PAN+MWCNT 혼합 파우더)로 잘 섞어 제조한 SPAN+MWCNT 파우더를 압력을 가해주면 단단한 원기둥 모양의 전극이 된다. 여기서 황 함량의 조절 또한 가능하며 압력에 따라 밀도도 달라진다. 원기둥으로 만들어진 전극을 320℃에서 7시간 동안 열처리하면 SPAN+MWCNT 전극이 완성된다. 이때 전극의 물질을 50 mg 정도 넣었을 때 두께가 약 450μm 정도로 두꺼운 전극이 만들어진다. 본 실시 예 2에 따라 제조된 전극에 대하여 결정구조를 X-ray 회절분석법(XRD)으로 측정하였다. 도 6을 참고하면, XRD 결과로 보아 결정성을 갖춘 원소 형태의 황 특유의 사방정계(orthorhombic) 결정구조에 대한 피크 나타나지 않았고,

완만한 피크가 나타나는 것으로 보아 비정질 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0048] 실시 예 3

[0049] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 두께 조절이 가능하다. PAN과 MWCNT분말을 무게 비 1:1로 넣은 후 지르코니아 자에 지르코니아 볼을 전체 분말 무게 비 1:20로 넣은 후에 350RPM에 5시간 동안 Ballmilling 한다. 이렇게 나온 PAN과 MWCNT 혼합 파우더를 다시 활 물질인 황과 막자 사발을 사용하여 무게 비 1(Sulfur):1(PAN+MWCNT 혼합 파우더)로 잘 섞이도록 섞어 준다. 여기서 앞서 설명한 실시 예 2와는 다르게 SPAN+MWCNT 파우더를 직경 1 cm 의 틀에 약 30mg 넣은 후 50Mpa로 약 1 분 가량 압력을 가해주고 320 ℃에서 7시간동안 열처리를 하면 약 300 μ m의 실시 예 2에 의한 전극보다 얇은 전극이 만들어 진다. 이렇게 형틀에 넣는 분말의 양에 따라 두께가 조절이 가능하다.

[0050] 비교 예 1- 압축 성형 이전에 열처리

[0051] 비교 예 1에선, 실시 예1 내지 실시 예2와는 다르게, 열처리의 순서를 바꾸어 보았다.

[0052] 구체적으로 비교 예 1에선 실시 예 2와 동일한 재료를 사용하였으나, MWCNT, 폴리아크릴로니트릴 및 황을 혼합한 후, 열처리를 압축 이전에 진행하였다. 즉, 실시 예 2에선 열처리를 압축 이후에 수행하였으나, 비교 예 1에선 열처리 이후 압축 틀을 이용하여 일정한 두께를 가지는 판형으로 성형하였다.

[0053] 비교 예 2- 종래의 Tape casting에 의한 전극의 제조 방법

[0054] 비교 예 2는 실시 예 1 내지 실시 예 3에 의한 전극의 제조방식과는 다른 방식으로 제조한 전극이다. 먼저 SPAN (80 wt%) : β -Cyclodextrin (10 wt%) : MWCNT (10 wt%)로 증류수와 혼합한다. 이렇게 만든 용액을 집전체 위에 Tape casting 한다. 즉, 본 비교 예 2는 종래 방식과 같이 Tape casting 방식으로 전극을 제조한 것이다. 앞선 실시 예 1 내지 실시 예 3과 비교하여, 바인더(β -Cyclodextrin+증류수)가 더 혼합된 것이다. 이때 전극의 두께는 18 μ m 이다.

[0055] 비교 예 3

[0056] 비교 예 3은 비교 예 2에 의한 전극을 만드는 방법과 동일하지만 Tape casting을 할 때 더 전극의 두께를 더 두껍게 하여 만든 전극이다. 이때 전극의 두께는 37 μ m 이다.

[0057] 이상과 같이 제조된 실시 예 1 내지 실시 예 3 및 비교 예 1 내지 비교 예 3에 따른 전극을 양극으로 두고 아래의 <전지의 제조>에 기술한 방식으로 전지를 제조하였다. 구체적으로, 이하에서 설명할 실시 예 4 및 실시 예 5는 실시 예 1의 전극을 이용한 전지이며, 실시 예 6은 실시 예 2의 전극을 이용한 전지이며, 실시 예 7은 실시 예 3의 전극을 이용한 전지이며, 실시 예 8은 실시 예 2를 이용한 전지이다. 그리고 이하에서 설명할 비교 예 4는 비교 예 1의 전극을 이용한 전지이며, 비교 예 5는 비교 예 2의 전극을 이용한 전지이며, 비교 예 6은 비교 예 3의 전극을 이용한 전지이다.

[0058] <전지의 제조>

[0059] 구체적으로, Swagelok cell을 이용하여, 음극은 리튬 호일을 사용하였으며 본 연구에서 사용한 Carbonate 계열의 전해질은 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)를 부피 비로 1:1로 혼합한 후, 리튬 염 LiPF₆를 1 M로 제조한 것을 사용하였으며, Ether 계 전해질은 DME(dimethoxyethane) 과 DOL (Dioxolan)을 부피 비 2:8로 넣고 염을 0.5M LiTFSI, 첨가제로 0.05M의 LiNO₃ 사용한 전해질을 사용하였다. 분리막은 Celgard 사의 Celgard 2400의 제품을 사용하여 양 극간의 접촉을 억제하였다.

[0060] 실시 예 4 - 실시 예 1에 의한 전극을 이용한 전지(Carbonate 전해질)

[0061] 실시 예 4는 실시 예 1에 의한 전극을 이용하여 전지를 제조하였다. 구체적으로 양극을 실시 예 1에 의해 제조된 전극으로 사용하였으며 전해질을 <전지의 제조>에서 상술한 Carbonate 전해질을 사용한 전지이다. 실험에 사용한 전지 제조 방식은 위에 기술한 바와 같다. 상술된<전지의 제조> 방법으로 만든 전지의 전기화학 테스트 결과 초기 방전 곡선을 도 7의 (a) 선으로 도시하였다.

[0062] **실시 예 5 - 실시 예 1에 의한 전극을 이용한 전지(Ether계 전해질)**

[0063] 실시 예 5는 실시 예 1에 의한 전극을 이용하여 전해질을 <전지의 제조>에 예시한 Ether계 전해질을 사용하여 전지를 구성한 것이다. 상술된 <전지의 제조> 방법으로 만든 전지의 초기 방전 커브를 도 7의 (b)선으로 도시하였다. 도 7을 참고하면, 실시 예 4번(a)과 실시 예 5(b)의 초기 방전용량이 각각 약 600mAh/g-electrode 가 나오는 것을 확인할 수 있다.

[0064] **실시 예 6 - 실시 예 2에 의한 전극을 이용한 전지**

[0065] 실시 예 6은 실시 예 2에 의한 전극을 이용하여 전지를 제조한 것이다. 구체적으로 양극을 실시 예 2에 의한 전극으로 하여 전해질을 <전지의 제조>에 예시한 Carbonate 계 전해질을 사용한 전지이다. 상술한 제조 방법으로 제작한 전지의 초기 방전 커브 및 에너지 밀도 cycle을 도 8에 도시하였다. 도 8을 보면 실시 예 7의 전극당 초기 방전용량(왼쪽)은 약 550 mAh/g이고 에너지 밀도(오른쪽)는 350 ~ 300 Wh/kg 사이로 유지가 되는 것을 확인할 수 있다.

[0066] **실시 예 7 - 실시 예 3에 의한 전극을 이용한 전지**

[0067] 실시 예 7은 실시 예 3에 의한 전극을 이용하고 전해질을 <전지의 제조>에 예시한Carbonate계 전해질을 사용한 전지이다. 도 9를 보면 실시 예 7에 의한 두 번째 전극당 용량은 약 320mAh/g 이다.

[0068] **실시 예 8 - 실시 예 2에 의한 전극을 이용한 전지**

[0069] 실시 예 8는 양극으로 실시 예 2에 의한 전극을 사용하고 음극으로 소듐(Na)을 사용하며 전해질은 <전지의 제조>에서 예시한 Carbonate 전해질을 사용한 전지이다. 상술한 <전지의 제조> 방법으로 만든 전지의 초기 방전 곡선을 도 10에 도시 하였다. 도 10를 보면 전극당 초기 방전 용량이 320mAh/g인 것을 확인할 수 있다.

[0070] **비교 예 4 - 비교 예 1에 의한 전극을 이용한 전지**

[0071] 비교 예 4는 양극을 비교 예 1에 의한 전극으로 두고 전해질을 <전지의 제조>에서 예시한 Carbonate 전해질을 사용하여 구성한 전지이다. 도 11을 보면 비교 예 4의 초기 전극당 용량이 실시 예 1에 의한 전극의 초기 전극당 용량보다 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다. 이것으로 보아 열처리 순서가 전극의 성능과 연관이 있다는 것을 알 수 있다.

[0072] **비교 예 5 - 비교 예 2에 의한 전극을 이용한 전지**

[0073] 비교 예 5 의 경우 비교 예 2에 따른 전극을 양극으로 하고 전해질을 <전지의 제조>에 예시한 Carbonate 전해질로 사용하여 만든 전지이다. 상술한 제조 방법으로 만든 전지의 초기 방전 곡선을 도 12의 곡선 (b)로 도시 하였다.

[0074] **비교 예 6 - 비교 예 3에 의한 전극을 이용한 전지**

[0075] 비교 예 6의 경우 비교 예 3에 의한 전극을 양극으로 하고 전해질을 <전지의 제조>에 예시한 Carbonate 전해질로 사용하여 만든 전지이다. 상술한 제조 방법으로 만든 전지의 초기 방전 곡선은 도 12에 도시 하였다. 도 12를 보면 비교 예 5((b)곡선)의 전극당 초기 방전 용량은 약 300 mAh/g이고 비교 예 6((a)곡선)의 전극당 초기

방전 용량은 약 400 mAh/g인 것을 확인 할 수 있다.

[0076]

도 13은 앞에서 제조한 모든 전지의 에너지 밀도를 비교한 그래프이다. 상세히 설명하면 실시 예 전극을 이용한 전지의 에너지 밀도가 비교 예의 전극으로 만든 전지보다 에너지 밀도가 많이 높은 것을 확인 할 수 있다. 에너지 밀도를 계산할 때 참고한 전지의 구성물 무게는 아래 표에 표시해 두었다.

	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6
전극	31.5	28.4	36.84	23.51	35.5	50.84	4.49	5.26
전해질	40	40	40	30	40	40	10	10
분리막	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
음극	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
용량	634	579	536	431	395	21	410	310
전압	1.4	1.4	1.5	1.4	1.2	1.5	1.5	1.5

[0077]

[0078]

무게 단위 : mg 전압 단위 : V

[0079]

이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 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 안 될 것이다.

부호의 설명

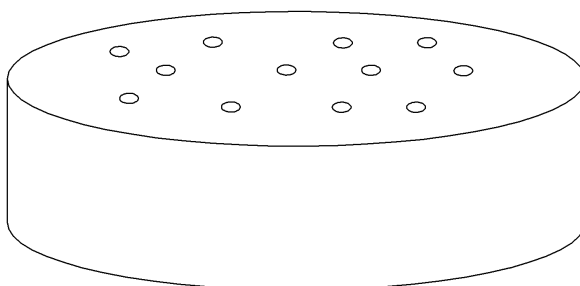
[0080]

전극: 100

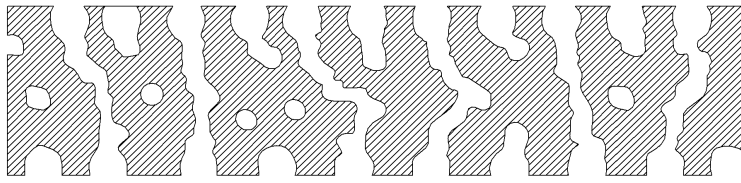
도면

도면1

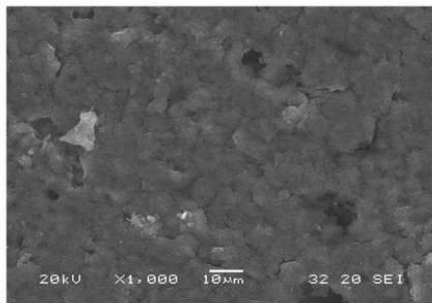
100



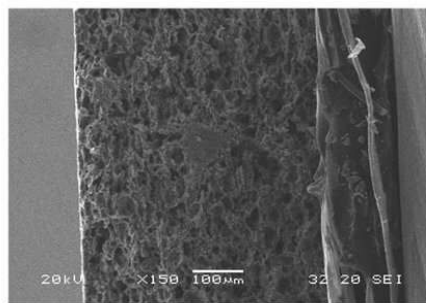
도면2



도면3

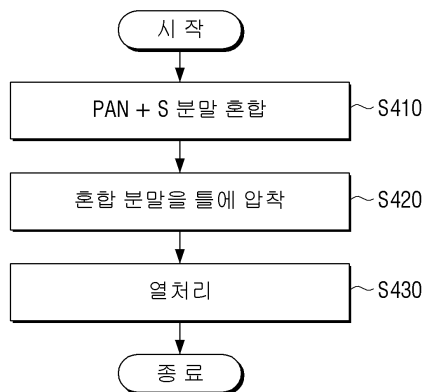


(a) 밑면 SEM image

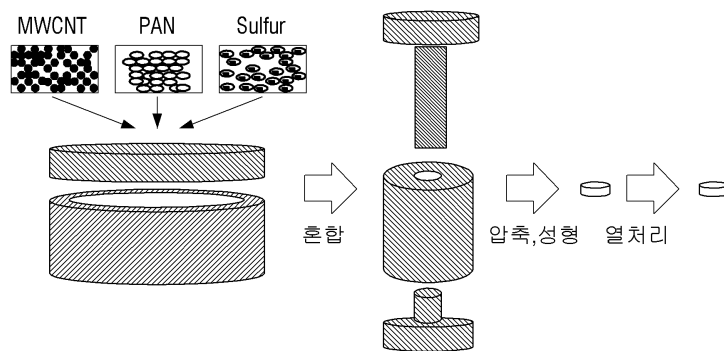


(b) 단면 SEM image

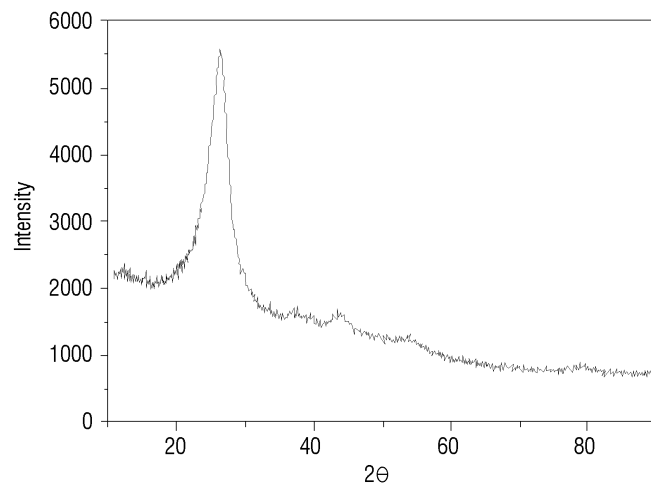
도면4



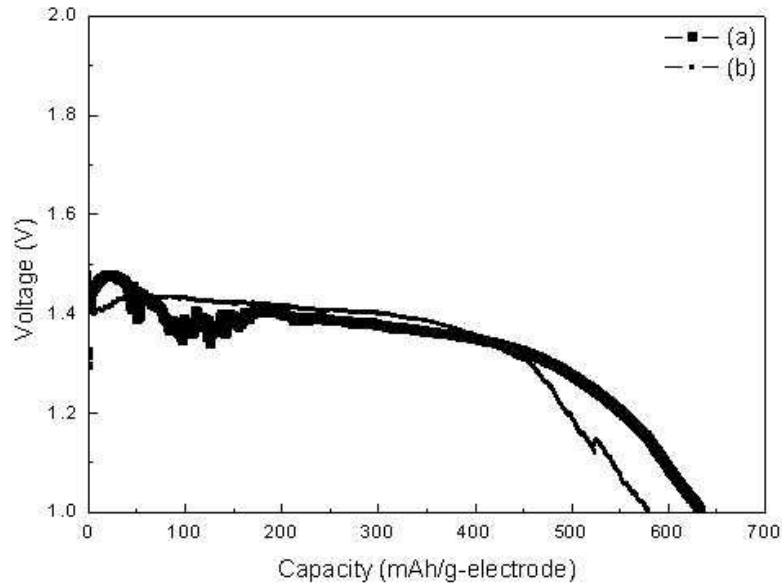
도면5



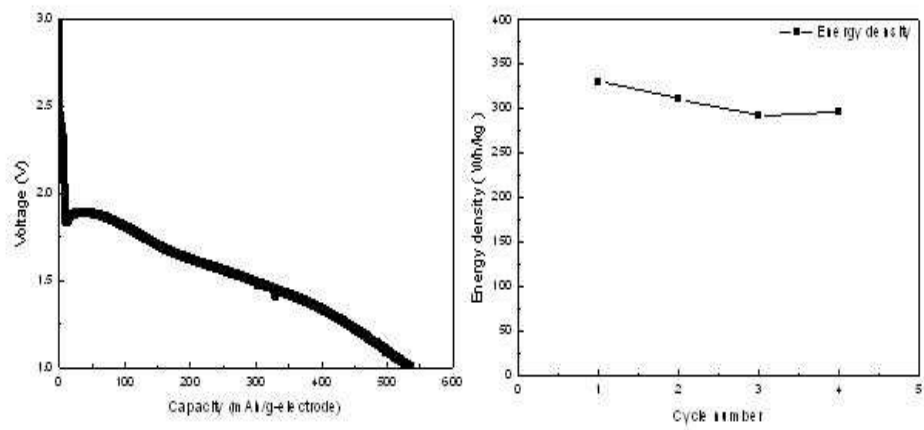
도면6



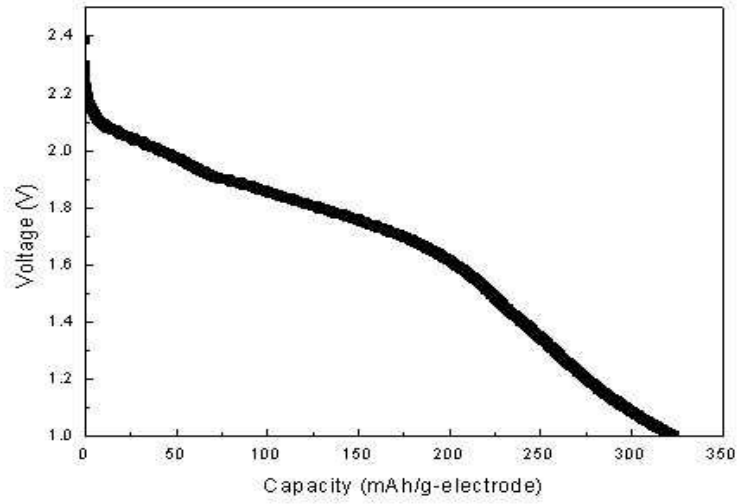
도면7



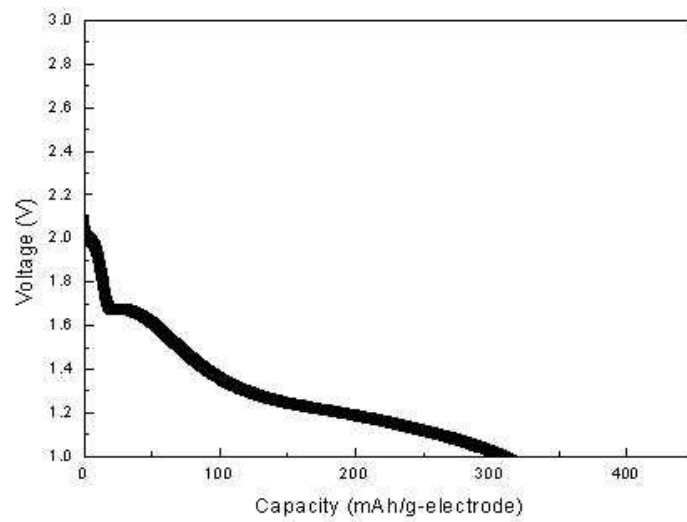
도면8



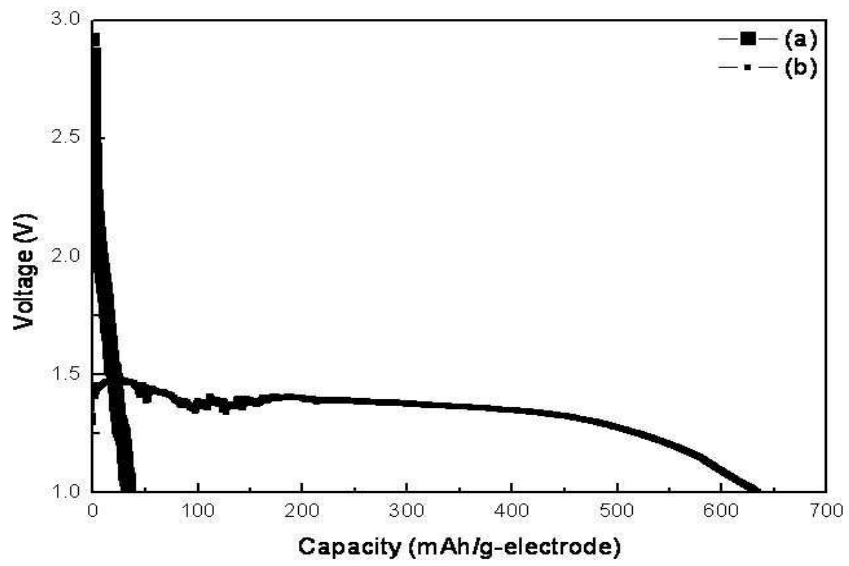
도면9



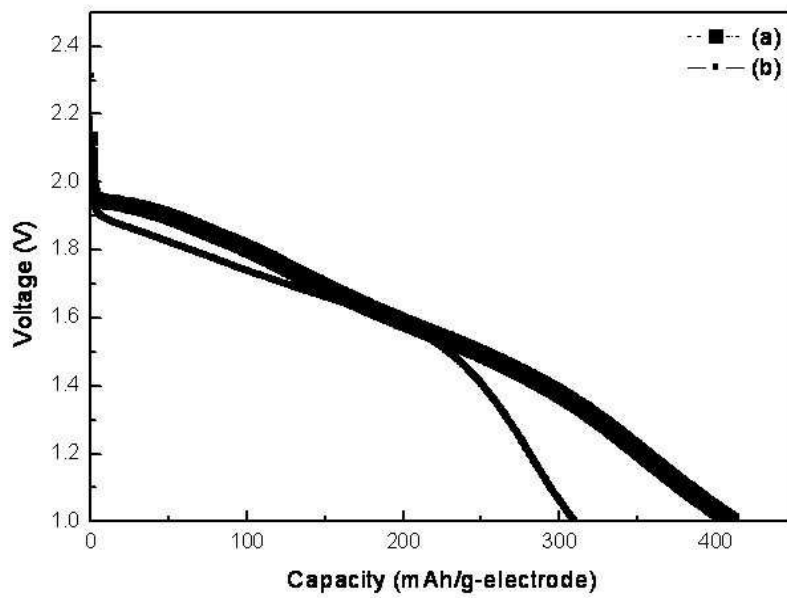
도면10



도면11



도면12



도면13

