

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 7월 4일 (04.07.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/100685 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/64 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011691
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 28일 (28.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0147708 2011년 12월 30일 (30.12.2011) KR
- (71) 출원인: 경상대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 가좌동 900, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 안효준 (AHN, Hyo-jun); 660-290 경상남도 진주시 주악동 삼환나우빌아파트 102동 1402호, Gyeongsangnam-do (KR). 조권구 (CHO, Kwon-koo); 660-701 경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 402동 101호, Gyeongsangnam-do (KR). 안주현 (AHN, Jou-Hyeon); 660-908 경상남도 진주시 신안동 454-2 평거 2차 현대아파트 202동 1204호, Gyeongsangnam-do (KR). 조규봉 (CHO, Gyu-bong); 660-771 경상남도 진주시 주악동 현대아파트 105동 1702호, Gyeongsangnam-do (KR). 김기원 (KIM, Ki-won); 660-991 경상남도 진주시 진양호로 97번 19-6 한보타운 101동 1409호,

Gyeongsangnam-do (KR). 김동연 (KIM, Dong-yeon); Gyeongsangnam-do 경상남도 진주시 하대동 도동대림아파트 101동, 660-330 (KR). 류호석 (RYU, Ho-suk); 660-330 경상남도 진주시 하대동 도동 대림아파트 1동 1102호, Gyeongsangnam-do (KR). 박진우 (PARK, Jin-woo); 660-988 경상남도 진주시 칠암동 513-2번지, Gyeongsangnam-do (KR). 남태현 (NAM, Tae-hyeon); 660-701 경상남도 진주시 진주대로 501 공과대학 402동 202호, Gyeongsangnam-do (KR). 김종선 (KIM, Jong-seon); 306-765 대전시 대덕구 법2동 삼익소월아파트 107-201, Daejeon (KR). 박진수 (PARK, Jin-soo); 664-803 경상남도 사천시 사천읍 옥산로 97번지 덕진봄아파트 103동 204호, Gyeongsangnam-do (KR).

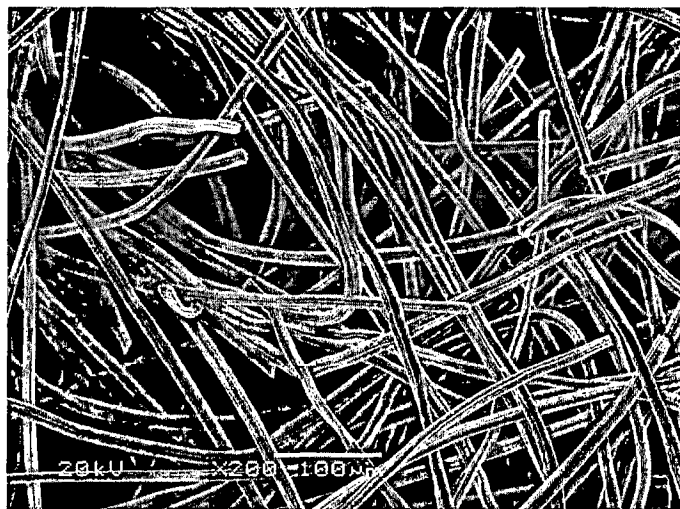
(74) 대리인: 정홍식 (JEONG, Hong-sik); 137-877 서울시 서초구 서초동 1600-3 대림빌딩 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTRODE USING THREE-DIMENSIONAL POROUS CURRENT COLLECTOR, BATTERY USING SAME AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 3차원 다공성 집전체를 이용한 전극, 이를 이용한 전지 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an electrode of a secondary battery, a battery, and a manufacturing thereof. An electrode of a secondary battery according to the present invention includes a porous current collector of a three-dimensional structure in which sulfur is filled at a predetermined ratio.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지의 전극, 전지 및 그 제조방법을 개시한다. 본 발명에 따른 이차전지의 전극은, 3차원 구조의 다공성 집전체로 구성되고, 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율로 유황이 채워진 것을 특징으로 한다.



WO 2013/100685 A1



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 3차원 다공성 집전체를 이용한 전극, 이를 이용한 전지 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 특히, 3차원 다공성 도전체에 유황을 함침하여 제조된 전극 및 이를 이용한 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 이차전지는 모바일폰을 포함한 모바일기기의 주요 전력원으로 활용되고 있다. 이러한 이차전지는 나노스케일의 초소형 장치에서부터, 노트북과 같은 이동형 장치 및 전기자동차 및 스마트 그리드를 위한 전력저장용 장치까지 점차 적용범위가 확대되고 있다.
- [3] 최근, 리튬이온 이차전지는 전기자동차 및 전력저장 분야에서 각광을 받고 있다. 이러한 분야에서 이차전지를 활용하기 위해서, 이차전지는 낮은 가격과 높은 에너지밀도를 가져야한다.
- [4] 일반적으로 전지는 양극, 음극, 전해질, 분리막 및 이들을 포장하는 케이스로 구성될 수 있다. 여기서 양극 및 음극은 활물질, 도전재 및 바인더로 구성될 수 있다.
- [5] 활물질은 실질적으로 전지가 작동할 때 전기에너지를 발생시키는 물질로 에너지 밀도는 활물질의 종류나 양에 의존한다. 따라서 전지가 많은 에너지를 갖도록 하기 위해서는 전극에 포함되어 있는 단위 질량당 활물질의 양을 늘릴 필요가 있다. 그러기 위해서는 집전체를 얇게 만들고, 전극을 두껍게 구성하며, 전극내 활물질의 비율을 높이는 방법을 고려해 볼 수 있다.
- [6] 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 계산하며, 또는 집전체 및 케이스의 무게를 포함하여 실질적인 값을 계산할 수도 있다.
- [7] 리튬이온 이차전지의 경우, 전기자동차 및 스마트 그리드용 전력저장용으로 이용하기 위해서는 크게 2가지 해결해야 할 문제점이 있다.
- [8] 첫째로, 리튬이온 이차전지는 높은 가격으로 인해, 전기자동차의 경우, 많게는 전기자동차 구매 비용의 70%이상을 차지하기도 한다. 또한 200Wh/kg 이상의 높은 에너지밀도를 달성하기가 어려우며, 300Wh/kg의 에너지밀도를 갖는 리튬이온 이차전지를 제조하는 것은 기술적으로 불가능하다.
- [9] 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 유황은 값이 싸고,

환경독성이 약한 장점을 가지고 있다. 또한 Li/S전지를 구성할 경우, 2600Wh/kg의 매우 높은 에너지밀도를 가진다. 따라서 전기자동차 및 전력저장용으로 내놓을 수 없는 차세대 전지시스템이라고 할 수 있다.

- [10] 그러나, Li/S 전지가 이러한 우수한 특성을 가지고 있음에도 불구하고, 도전재 분말과 활물질 분말 및 결합재(바인더)를 혼합해서 집전체 위에 도포하는 종래의 방식으로 Li/S전지의 유허양극을 제조할 경우에, 전극 내 유허의 양을 늘리고 두께를 높이는 등 성능의 개선에 한계가 있다.[Journal of The Electrochemical Society, 150 (6) A800-A805 (2003)]

- [11] 전극의 무게는 활물질, 바인더 및 도전재의 합으로써, 활물질이 차지하는 비율이 유허전극의 경우 상당히 낮게 나타나고 있고, 전극의 두께가 수십 마이크로미터로 상당히 제한적이다. 이를 개선하기 위한 연구로서 전상은 등은 전극의 두께를 높이는 연구를 진행하였으며, 이에 의하면 전극의 두께가 증가할수록 전극 내 활물질의 이용율이 감소하는 것으로 나타났다. 그들의 연구에서 전극의 두께를 15, 30 및 60 μ m로 증가하였을 때, 전극 내 유허의 이용율은, 각각 80, 64, 53%로 감소하는 문제점이 지적되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 상술한 문제점을 해결하기 위해서 안출된 본 발명은 3차원 다공성 도전재 내에 유허을 함침하여 전극을 제조함으로써 활물질의 양과 두께가 증대된 전극 및 이를 이용한 전지 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은, 3차원 구조의 다공성 집전체로 구성되고, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율로 유허이 채워질 수 있다.
- [14] 이 경우에, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 상기 유허과 도전재 또는 바인더 중 어느 하나 또는 이들이 모두 혼합되어 포함될 수 있다.
- [15] 한편, 상기 다공성 집전체는, 복수의 공동을 포함한다.
- [16] 한편, 상기 다공성 집전체는, 기결정된 비율의 이온전도성 재료를 더 포함한다.
- [17] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat) 또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나일 수 있다.
- [18] 이 경우에, 상기 카본 펠트는, 복수의 기공 및 상기 기공에 개재된 유허을 포함하는 카본 섬유로 형성될 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차전지는, 음극, 상기 음극 상에 배치되는 전해질 및 3차원 구조의 다공성 집전체로 구성되는 양극을 포함하고, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율로 유허이 채워질 수 있다.
- [20] 이 경우에, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 상기 유허에 도전재 또는 바인더 중 어느 하나 또는 이들이 모두 혼합되어 포함될 수 있다.

- [21] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 복수의 공동을 포함할 수 있다.
- [22] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율의 이온전도성 재료를 더 포함할 수 있다.
- [23] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat)또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나일 수 있다.
- [24] 한편, 상기 양극은, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체의 외부를 커버하는 제2집전체를 더 포함하고, 상기 제2집전체에 의해서 커버되지 않은 상기 양극의 영역은 상기 전해질과 접촉할 수 있다.
- [25] 한편, 상기 전해질은, 액체전해질로 구성되고, 상기 양극 및 상기 음극을 분리하는 분리막;을 더 포함하고, 상기 분리막의 일측면에는 금속 또는 고체전해질로 코팅되는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [26] 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차전지의 전극 제조 방법은, 3차원 구조의 다공성 집전체를 제공하는 단계, 유황을 용융하는 단계 및 용융된 유황을 증발시켜서 상기 3차원 구조의 다공성 집전체 내에 기결정된 비율로 채우는 단계를 포함한다.
- [27] 이 경우에, 상기 유황이 채워진 상기 3차원 구조의 다공성 집전체에 복수의 공동을 형성하는 단계를 더 포함한다.
- [28] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체 내의 일부 공간에 이온전도성 재료를 채우는 단계를 더 포함한다.
- [29] 한편, 상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat)또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [30] 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차전지의 전극 제조 방법은, 카본 섬유에 기공을 형성하는 단계, 용융된 유황을 증발시켜 상기 기공 내에 상기 유황을 채우는 단계 및 상기 유황을 포함하는 카본 섬유를 이용하여 3차원 구조의 카본 펠트를 제조하는 단계를 포함한다.
- [31] 이 경우에, 상기 유황이 채워진 상기 3차원 구조의 카본 펠트에 복수의 공동을 형성하는 단계를 더 포함한다.
- [32] 한편, 상기 유황이 채워진 3차원 구조의 카본 펠트 내의 일부 공간에 이온전도성 재료를 채우는 단계를 더 포함한다.

발명의 효과

- [33] 본 발명에 따른 전극은 3차원 다공성 집전체 내에 유황을 함침하여 전극을 제조하여, 활물질의 양과 두께가 증대됨으로써, 에너지밀도가 증가되고 전지의 용량이 향상되는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명에 따른 3차원 구조를 갖는 집전체와 도전재에 유황이 함침된 개념도를 설명하기 위한 도면,

- [35] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전처리를 실시한 카본펠트의 단면에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [36] 도 3는 본 발명의 일 실시예에 따른 카본펠트(carbon felt)에 유황을 함침시킨 전극의 표면에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [37] 도 4는 도 3의 카본펠트 유황양극의 방전곡선을 설명하는 도면,
- [38] 도 5는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 제조 방법별 유황양극의 에너지밀도 비교하는 도면,
- [39] 도 6는 본 발명의 제2 실시예에 따른 전극에 다양한 형태의 기공이 형성된 것을 설명하기 위한 도면,
- [40] 도 7은 본 발명의 제2 실시예에 따른 기공을 포함하는 카본펠트 유황전극을 이용한 전지의 방전곡선을 설명하는 도면,
- [41] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 카본펠트의 카본섬유 표면에 용융된 유황을 도포하는 것을 설명하기 위한 도면,
- [42] 도 9는 제3 실시예에 의해 제조된 카본펠트 유황양극의 주사전자현미경의 이미지 및 카본섬유 표면에 도포된 유황의 측정량을 설명하기 위한 도면,
- [43] 도 10는 본 발명의 제3 실시예에서 제조된 카본펠트 유황양극의 방전 곡선을 설명하기 위한 도면,
- [44] 도 11은 본 발명의 제3 실시예와 5에 따른 카본 펄트에 슬러리를 주입한 전극에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [45] 도 12은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 60 중량%의 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 구조의 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전곡선을 설명하는 도면,
- [46] 도 13는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 60 중량%의 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전 싸이클 특성을 설명하는 도면,
- [47] 도 14은 본 발명의 일 실시예에 따라, 전처리된 니켈 폼의 표면에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [48] 도 15는 도 14의 니켈 폼에 제5 실시예에 의해 슬러리가 주입된 니켈 폼 유황양극에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [49] 도 16는 도 15의 니켈 폼 유황양극의 방전곡선을 설명하는 도면,
- [50] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 70 중량%의 유황, 10 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전곡선을 나타내는 도면,
- [51] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 75 중량% 유황과 25 중량% 결합재를 함유하는 3차원 카본펠트 유황양극의 표면에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면,
- [52] 도 19는 도 18에 도시된 전극을 이용한 리튬/유황전지의 방전곡선을 설명하는 도면,

- [53] 도 20는 3차원 카본펠트 없이 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 얇은 유황양극의 리튬전지 방전곡선을 나타내는 도면,
- [54] 도 21은 3차원 카본펠트 없이 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 두꺼운 유황양극의 리튬전지 방전곡선을 나타내는 도면,
- [55] 도 22은 본 발명의 다른 실시예에 따른, 유황이 도포된 카본펠트의 카본섬유 표면에 고분자막을 도포하는 것을 설명하기 위한 도면,
- [56] 도 23는 본 발명에 의해 제조된 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위한 전지의 조립 구성도를 설명하는 도면,
- [57] 도 24은 본 발명의 다른 실시예에 따라, 카본펠트 유황전극으로 구성된 전지를 설명하기 위한 단면도,
- [58] 도 25는 본 발명의 다른 실시예에 따라, 카본펠트 유황전극으로 구성된 전지의 분리막에 금속 코팅된 것을 설명하기 위한 도면,
- [59] 도 26는 도 25의 분리막을 이용한 리튬/유황 전지의 초기 방전곡선을 나타내는 도면,
- [60] 도 27은 본 발명의 다른 실시예에 따른, 카본펠트 유황전극을 커버하는 3차원 구조의 집전체를 특징적인 구조로 하는 전지를 설명하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[61] -

발명의 실시를 위한 형태

- [62] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [63] 도 1은 본 발명에 따른 3차원 구조를 갖는 집전체와 도전재에 유황이 함침된 개념도를 설명하기 위한 도면이다.
- [64] 도 1의 좌측 도면을 참고하면, 3차원 구조를 갖는 집전체는 전도성의 재료로 3차원의 구조로, 내부에는 빈(void) 공간이 존재하는 것을 특징으로 한다.
- [65] 도 1의 우측 도면을 참고하면, 3차원 구조를 갖는 집전체의 내부 빈 공간에 유황을 기결정된 비율로 함침시킨다. 빈 공간에 유황이 함침되는 양은 유황은 이차전지에서 양극물질로 기능할 수 있다.
- [66] 본 발명의 실시예 1에 따른 전극은, 3차원 구조의 다공성 도전재 및 3차원 구조의 다공성 도전재 내의 공간을 기결정된 비율로 유황을 채운다.
- [67] 유황을 3차원 구조의 도전재의 내부에 채우는 방법에 대해서는 이하에서 보다 상세하게 설명한다.
- [68] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 카본펠트(carbon felt)에 유황을 함침시킨 전극의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 도면이다.
- [69] 도 3을 참고하면, 카본 펠트는 복수의 카본 섬유(210)가 얹혀서 그물 구조를 갖고, 그물 구조 사이의 빈 공간은 유황(230)으로 채워진다.
- [70] 도 3은 도 2의 카본펠트 유황양극을 실시예 7과 같이 조립하여 방전곡선을 나타내는 도면이다.

- [71] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 다양한 형태의 기공이 형성된 것을 설명하기 위한 도면이다.
- [72] 도 4의 좌측 도면을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 유황이 함침된 3차원 구조의 도전재를 관통하는 복수의 기공(310)을 포함할 수 있다. 복수의 기공(310)은 3차원 구조의 도전재의 일면에서 반대쪽 타면으로 관통되는, 소정의 직경을 갖는 기공으로 가공될 수 있다.
- [73] 도 4의 중간 도면을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 3차원 구조의 도전재에 유황을 도포하여 3차원 도전재에 나무 가지 구조의 기공을 형성할 수 있다. 이는 활물질과 이온이 원활하게 반응하도록 하기 위함이다.
- [74] 도 4의 우측 도면을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 용융된 유황을 증발시켜서 3차원 구조의 도전재에 함침시켜서 3차원 기공을 발생시킬 수 있다.
- [75] 실시예 1: 카본펠트에 유황을 함침하여 전극을 제조하는 방법
- [76] 용융된 유황을 주입하기 전에 3차원 카본펠트에 흡착되어 있는 오염물질들을 제거하기 위해 에탄올에 담근 상태로 약 1시간 정도 초음파 처리한 뒤 200°C 진공 분위기에서 하루 동안 열처리를 실시하여 도 2과 같은 단면 형태를 나타내는 3차원 카본펠트를 준비한다.
- [77] 유황을 가장 알맞은 점도를 갖는 액체상태로 용융하여, 도 1과 같이 카본펠트에 기공없이 함침시킨 후 건조하여 3차원 카본펠트 유황양극을 제조할 수 있다. 도 3은 도 1의 방법으로 제조한 카본펠트 유황양극의 단면사진을 나타낸다. 도 4는 도 3의 카본펠트 유황양극을 실시예 7과 같이 조립한 리튬유황전지의 방전곡선 도면이다.
- [78] 도 4는 도 3의 카본펠트 유황양극의 방전곡선을 설명하는 도면이다.
- [79] 도 3과 4를 참고하면, 기공없이 제조한 카본펠트 유황양극의 방전용량은 7mAh/g으로 이를 무게당 에너지밀도로 나타내면 약 12Wh/kg의 값을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 카본펠트 내의 유황이 전기화학적으로 0.4%만 반응한 것을 알 수 있다. 이는 카본펠트 유황양극 내에 이온의 전달이 원활하게 이루어지지 않아, 표면의 극히 소량의 유황만 반응한 것으로 고려된다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해 표1과 같이 다양한 종류의 카본펠트 유황양극을 그 실시예로서 제조하여 그 내용에 대해 특허권을 청구한다. 실시예 1의 제조방법은 종래의 전극 제조 방법인 활물질, 도전재 및 결합재를 기계적 방법을 동원하여 혼합한 후 집전체에 도포하는 것과 다르게 활물질인 유황만을 3차원 다공성 도전재와 결합시켜 그 전극을 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [80] 표 1

[Table 1]

	카본펠트	기공	유황	바인더	도전재
(1)	O	X	O	X	X
(2)	O	O	O	X	X
(3)	O	O	O	O	X
(4)	O	O	O	X	O

[81] ※ O : 유, X : 무

[82] 도 5는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 제조 방법별 유황 양극의 에너지밀도 비교하는 도면이다.

[83] 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에서 개시된 각각의 제조방법에 의해 만들어진 유황 양극의 에너지밀도를 비교하여 나타낸 것이다. 도 5를 참고하면 3차원 도전재를 사용한 유황 양극의 에너지밀도가 비교 예에 의해 제조된 전극의 에너지밀도보다 크게 나타나는 것을 알 수 있으며, 크게는 600Wh/kg에 이르는 것을 알 수 있다.

[84] 실시예 2 : 카본펠트에 유황을 함침하되 기공을 포함하는 전극을 제조하는 방법

[85] 도 6는 본 발명의 제2 실시예에 따른 전극에 다양한 형태의 기공이 형성된 것을 설명하기 위한 도면이다.

[86] 도 6을 참고하면, 실시예 1과 같이 유황을 카본펠트에 함침시키되, 일정량 이상의 기공을 포함하도록 전극을 제조하는 방법이다. 도 6의 좌측 도면과 같이 핀 등을 이용하여 카본펠트 유황양극 내에 기공을 형성할 수 있다. 또는 도 6의 중간 도면과 같이 수지 형상의 기공을 형성할 수 있다. 또한, 도 6의 우측 도면과 같이 카본펠트 유황양극 내에 기포를 발생시킴으로써 유황 전극 내부에 기공을 형성할 수 있다. 더불어 기공은 기타 이온전도성 물질로 대체될 수도 있다.

[87] 도 7은 본 발명에 따른 유황이 함침된 카본 펠트에 기공을 구비한 실시예에 따른 충방전 결과를 나타내는 도면이다.

[88] 도 7을 참고하면, 가로축은 용량(capacity)이고, 세로축은 전압(voltage)을 나타낸다. 단위 무게당 약 470mAh/g의 전기용량을 나타내고, 약 2.3 및 2.1 전압 부근에서 평탄 구간이 나타나고 있다. 이를 무게당 에너지밀도로 환산하면 약 60Wh/kg의 값을 나타낸다. 유황의 이용율이 0.4%인 실시예 1과 비교하여 유황 이용율이 28%로 실시예 2를 통해 개선된 것을 알 수 있다.

[89] 실시예 3 : 카본펠트의 카본섬유에 유황을 용융시켜 도포하여 제조한 유황양극

[90] 열판(hot plate) 위에 유리접시를 얹고 160°C로 가열한다. 이후 실시예 1의 전처리한 카본펠트를 유리접시 위에 올려놓아 가열한다. 일정시간 후 카본펠트 위에 기결정된 비율의 유황분말을 얹는다. 기결정된 온도에서 기결정된 시간 동안 가열 하여 유황분말이 용융되어 카본섬유의 표면에 도포되도록 한다. 도

8은 그 개략도이다.

- [91] 상기의 카본펠트 유황양극을 사용하여 실시예 8과 같은 방법으로 전지를 조립하여 충방전 실험을 실시하였다.
- [92] 실시예 4: 카본펠트의 카본섬유에 유황을 용매에 용해시켜 도포하여 제조한 유황양극
- [93] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 카본펠트의 카본섬유 표면에 용융된 유황을 도포하는 것을 설명하기 위한 도면이다.
- [94] 도 9는 제3 실시예에 의해 제조된 카본펠트 유황양극의 주사전자현미경의 이미지 및 카본섬유 표면에 도포된 유황의 측정량을 설명하기 위한 도면이다.
- [95] 도 8과 9를 참고하면, 카본 펠트의 카본 섬유 표면에 용매에 용해된 유황을 도포하여 카본펠트 유황양극을 제조한다. 예를 들어, 유황을 DMSO(Dimethyl Sulfoxide) 용매에 넣고 90°C까지 가열하여 유황을 용해한다. 용해된 유황에 ACF(Activated carbon fiber)를 첨가하여 3시간 동안 교반한다. 교반 후, 에탄올로 세척하여 60°C 오븐에 12시간 건조시켜 전극을 제조할 수 있다.
- [96] 도 9는 유황이 도포된 카본 섬유를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지이다.
- [97] 도 9를 참고하면, 카본 섬유내부에 기공을 형성하고, 기공 내부에 유황을 도포시켜서 카본 섬유가 유황을 함침하도록 카본 섬유를 가공할 수 있다.
- [98] 도 10은 카본섬유에 유황을 개재시켜 제조한 전극을 사용한 전지의 방전곡선을 나타내는 도면이다. 도 10을 참고하면, 방전용량이 약 1000mAh/g이며, 이를 무게당 에너지 밀도로 변환 하였을 때 약 300Wh/kg을 나타낸다. 약 2.3V 및 2.0V 부근에서 평탄구간을 나타내었다.
- [99] 실시예 5: 카본펠트에 유황 활물질 슬러리를 주입하여 제조한 유황양극
- [100] 활물질로 사용된 유황(Aldrich Co.)과 도전재로 사용된 Super-p Conductive carbon black(TIMCAL Graphite & Carbon Co.)와 결합재로 사용된 PVdF-co-HFP(Polyninylfenfloride-co-hezafluoropropylene; Kynar flex 2801)는 약 80°C 이상에서 24시간 이상 건조하여 사용하였으며, 용매로는 NMP(1-Methyl-2-pyrroli-dinone)를 사용한다.
- [101] 활물질들을 용매 10ml에 각각 60:20:20 중량%의 비율로 위성밀을 이용하여 300rpm, 3시간 동안 믹싱(mixing)을 실시하여 활물질 슬러리를 제조한다. 이때 볼밀링은 공기 중에서 실시할 수 있다.
- [102] 유황 슬러리를 진공펌프를 이용하여 실시예 1에서와 같이 전처리를 실시한 카본펠트 내부로 주입시켜 도 11과 같은 단면 형상을 나타내는 유황 양극을 제조한다.
- [103] 도 11은 본 발명의 제3 실시예과 5에 따른 카본 펠트에 슬러리를 주입한 전극에 대한 주사전자현미경의 이미지를 도시하는 도면이다.
- [104] 도 11을 참고하면, 카본 펠트의 카본섬유 사이에 유황 활물질이 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 카본 펠트 유황양극의 건조 과정에서 용매가

증발하여 자연적으로 기공이 생성되어 전해질 및 이온의 이동통로가 형성될 수 있다.

- [105] 도 12는 본 발명에 따라 제조된 60 중량%의 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 구조의 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전곡선을 나타내는 도면이다.
- [106] 도 12를 참고하면, 가로축은 용량(capacity)이고, 세로축은 전압(voltage)을 의미하며, 방전용량이 약 1521mAh/g(S)으로 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 방전 전압은 2.3V와 2.0V의 두 개의 평탄구간으로 이루어져 있다. 이와 같이 높은 방전전류에도 불구하고 이론용량(1675mAh/g-S)의 약 90%에 육박하는 높은 방전용량을 나타내고 있다. 이를 전지 무게당 에너지밀도로 환산하여 계산하였을 때 약 600Wh/kg의 값을 얻을 수 있다.
- [107] 도 13은 본 발명에 따라 제조된 60 중량%의 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전 사이클 특성을 설명하는 도면이다.
- [108] 도 13을 참고하면, 상기 유황양극의 사이클 특성은, 30회의 충방전 실험 동안 약 1360mAh/g(S)의 방전용량과 540Wh/kg의 에너지밀도를 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [109] 실시예 6 : 3차원 니켈 폼(Ni foam)에 유황 활물질 슬러리를 주입하여 제조한 유황양극
- [110] 도 14는 3차원의 그물형 구조의 니켈 폼의 형상을 나타내는 주사전자현미경 도면이다.
- [111] 도 14를 참고하면, 니켈 폼에 유황 활물질 슬러리를 주입하기 전 니켈 폼 표면에 형성된 산화피막을 제거하기 위하여 1차 증류수 200ml와 95%의 황산 300ml를 비커에 각각 넣은 후 용액을 혼합 한다. 액체 질소를 이용하여 용액을 냉각 시켜준 뒤 용액의 온도가 8°C가 되면 산처리를 시작한다. 니켈플레이트에는(-)극을, 니켈 폼에는 (+)극을 연결한 후 2.5V의 전압을 5분 동안 흘려준다. 용액에서 니켈 폼을 꺼내어 아세톤에 담근 상태로 초음파장비(sonic)를 사용하여 20분 동안 세척을 한 후 에탄올에서도 20분 동안 세척을 실시하였다. 세척을 끝낸 니켈 폼을 챔버에 넣어 진공상태에서 24시간 동안 건조 하였다.
- [112] 니켈 폼을 전해 에칭 실시한 후 상기 실시예 3에서와 같은 방식과 비율로 제조한 유황 슬러리를 주입한 뒤 진공챔버에서 완전히 건조시켜 기공이 존재하는 니켈 폼 유황양극을 제조하였다.
- [113] 도 15는 유황 슬러리가 주입된 니켈 폼의 단면을 나타내는 주사전자현미경 도면이다.
- [114] 도 15를 참고하면, 니켈 폼에 형성된 빈 공간에 유황 슬러리가 채워져 있음을 확인할 수 있다.
- [115] 도 16은 제조된 60 중량%의 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를

함유하는 니켈 폼 유황양극을 이용한 리튬전지의 방전곡선을 나타내는 도면이다.

- [116] 도 16을 참고하면, 100 μ A의 방전전류에서 약 35mAh/g(S)의 낮은 초기 방전 용량을 나타내었거, 기존의 유황양극의 방전곡선에서 나타나는 2.3V와 2.0V의 평탄구간도 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.
- [117] 실시예 7: 슬러리 비율을 달리한 3차원 구조의 카본펠트 유황양극을 구비하는 리튬전지(70 중량% 유황 함유 전극)
- [118] 실시예 3에서와 동일한 제조과정으로 70 중량% 유황, 10 중량% 도전재, 20 중량% 결합재로 이루어진 유황양극을 제조한다.
- [119] 도 17은 본 발명에 따라 제조된 70 중량%의 유황, 10 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지의 방전곡선을 나타내는 도면이다.
- [120] 도 17을 참고하면, 70 중량%의 유황, 10 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 3차원 구조의 카본펠트 유황양극으로 구성된 리튬전지는 약 3.25mA/cm²의 방전 전류에도 1128mAh/g(S)의 초기 방전용량을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 154Wh/kg의 에너지밀도로 환산할 수 있다.
- [121] 비교예 1: 75 중량% 유황과 25 중량% 결합재의 비율로 만든 3차원 카본펠트 유황양극 제조
- [122] 도 18은 본 발명에 따라 제조된 75 중량% 유황과 25 중량% 결합재를 함유하는 3차원 구조의 카본펠트 유황양극의 표면의 주사전자현미경 도면이다.
- [123] 도 18을 참고하면, 도전재인 Super-p Conductive carbon black을 제외하고 유황과 결합재만 이용하여 실시예 3과 동일한 방식으로 제조한 유황 슬러리를 카본펠트에 주입하여 제조할 수 있다.
- [124] 도 19는 도 18에 도시된 전극을 이용한 리튬/유황전지의 방전곡선을 나타내는 도면이다. 상기의 실시예 9와 같은 방식으로 전지평가를 실시한다. 도 19는 유황과 결합재로만 이루어진 카본펠트 유황양극의 첫번째 방전곡선을 나타내고 있다. 311mAh/g(S)의 초기 방전용량과 69Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내지만 불안정한 평탄전압 구간과 곡선 개형을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.
- [125] 비교예 2: 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재의 비율로 얇게 유황양극 제조
- [126] 실시예 5에서와 같이 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재의 비율로 용매인 NMP에 첨가한 뒤 300rpm으로 3시간 동안 위성밀을 사용하여 유황 슬러리를 제조한 뒤 알루미늄 호일(Al foil) 위에 얇게 펼쳐 발라 전극물질 무게 0.75mg의 유황양극을 제조하였다.
- [127] 도 20은 3차원 카본펠트 없이 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 두꺼운 유황양극의 리튬전지 방전곡선을 나타내는 도면이다. 도 20에 도시된 바와 같이 1150mAh/g(S)의 방전용량과 85Wh/kg의 낮은 에너지밀도를 나타낸다. 전극의 두께가 얇을수록 이온의 이동이 쉽고

전자의 흐름이 원활하므로 방전용량 값은 높게 나타나지만, 상대적으로 전극 활물질의 양이 적기 때문에 전지 무게당 에너지 밀도는 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

- [128] 비교예 3 : 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재의 비율로 두겹게 유황양극 제조
- [129] 비교예 2에서와 같은 방법으로 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재의 비율로 유황 슬러리를 제조하여 알루미늄 호일 위에 두겹게 펼쳐 발라 전극물질 무게 4mg의 유황양극을 제조한다. 두겹게 도포하여 제조한 유황양극의 경우 내부의 전기저항이 높아지며 리튬이온의 이온전도도가 낮다.
- [130] 도 21은 3차원 카본펠트 없이 60 중량% 유황, 20 중량% 도전재, 20 중량% 결합재를 함유하는 두꺼운 유황양극의 리튬전지 방전곡선을 나타내는 도면이다.
- [131] 도 21을 참고하면, 313mAh/g(S)의 적은 용량과 100Wh/kg의 에너지 밀도를 나타내었음을 확인할 수 있다.
- [132] 실시예 8 : 카본펠트 유황양극 내외에 특정 막을 코팅
- [133] 도 22은 본 발명의 다른 실시예에 따른, 유황이 도포된 카본펠트의 카본섬유 표면에 고분자막을 도포하는 것을 설명하기 위한 도면이다.
- [134] 앞서 살펴본, 실시예 1, 내지 7에서 제조된 카본펠트 유황양극에 막을 형성하여 카본펠트 유황양극의 성능을 개선할 수 있다. 유황 양극에 형성되는 막은 예를들어 PVDF (Polyvinylidene fluoride), PEO (Polyethylene oxide), PTFE (Polytetrafluoroethylene) 등과 같은 고분자일 수 있다. 이러한 고분자 막을 유황 양극 표면에 녹여서 코팅할 수 있다.
- [135] 도 22를 참고하면, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 카본펠트에 유황양극을 코팅하고, 유황양극에 고분자막을 코팅하여 형성된 확인할 수 있다.
- [136] 실시예 9 : 카본펠트 유황양극을 이용한 전지를 조립하는 방법
- [137] 도 23는 본 발명에 의해 제조된 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위한 전지의 조립 구성도를 설명하는 도면이다.
- [138] 본 발명에 의한 카본펠트 유황양극의 방전 특성을 알아보기 위하여, 본 발명에 의한 유황양극/액체전해질/음전극으로 이루어지는 리튬전지를 제조한다. 이 모든 조립과정은 아르곤 분위기에서 수행한다.
- [139] 유황양극은 상기 실시예와 비교예를 통해서 제조된 것들을 사용하였으며, 음극은 리튬 금속 호일(Lithium metal foil)을 사용한다. 액체 전해질은 0.5M의 LiTFSI(Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide) 염을 DME(dimethoxyethane) / DOX(dioxolane) (부피비 4:1)의 용매에 녹여서 사용한다.
- [140] 도 23을 참고하면, 스와질락전지를 이용하여 아래에서부터 직경 1cm의 리튬 호일을 부착한 후 분리막과 전해질을 적층한 후 전해질을 포함하는 카본펠트 유황양극을 적층하여 전지를 완성한다. 그 적층 순서는 실시예에 따라 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

- [141] 방전 실험은 25°C에서 실시하며, 1.5V에서 2.8V까지의 범위에서 방전전류밀도를 100mA/g(S)로 적용하였다.
- [142] 실시예 10 : 전해질층을 달리하여 카본펠트 유황양극을 이용한 전지를 조립하는 방법
- [143] 도 24는 본 발명의 다른 실시예에 따라, 카본펠트 유황전극으로 구성된 전지를 설명하기 위한 단면도이다.
- [144] 도 24를 참고하면, 전지는 양극 집전체(1210), 양극(1220), 전해질층(1230), 음극(1240) 및 음극 집전체(1250)을 포함한다.
- [145] 양극 집전체(1210)는 금속층으로 구성하고, 양극 집전체(1210) 상에 양극(1220)을 형성한다. 양극(1220)은 앞서 살펴본 바와 같이 3차원 다공성 집전체에 유황을 함침하여 형성한 전극이다.
- [146] 전해질층(1230)은 액체전해질 및 분리막으로 구성될 수 있다. 이때 분리막의 성능을 개선하기 위해, 예를 들어, 고체전해질, 음이온 반발성 물질 또는 반투과성 막 등으로 코팅할 수 있다.
- [147] 도 25는 본 발명의 다른 실시예에 따라, 카본펠트 유황전극으로 구성된 전지의 분리막에 금속 코팅된 것을 설명하기 위한 도면이다.
- [148] 도 25의 도면을 참고하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전지는, 유황 양극(1310), 음극 전극(1320), 분리막(1330) 및 코팅막(1340)을 포함할 수 있다. 유황 전극(1310)과 음극 전극(1320) 사이에 분리막(1330)을 구비하고, 분리막(1330)과 음극 전극(1320) 사이의 면에는 금속 또는 고체전해질을 코팅할 수 있다. 또는 코팅막(1340)은 분리막(1330)의 양극쪽에 코팅될 수도 있다.
- [149] 도 26는 도 25의 분리막을 이용한 리튬/유황 전지의 초기 방전곡선을 나타내는 도면이다. 도 26을 참고하면, 가로축은 전지 용량(capacity)을 의미하고, 세로축은 전압(voltage)을 나타낸다. 용량이 300mAh/g-S 내지 900mAh/g-S 에서는 약 2V의 전압을 유지하는 방전 결과를 확인할 수 있다.
- [150] 실시예 11 : 성능개선을 위한 분리막 위의 박막코팅
- [151] 실시예 10과 같은 방법과 목적으로 스퍼터링 등의 증착법을 이용하여 분리막에 고체전해질, 음이온 반발성 물질 등을 코팅하여 리튬유황전지를 제조할 수 있다. 도 25의 금속코팅 대신 스퍼터링법을 이용하여 분리막 위에 고체전해질인 LiPON을 증착하여 리튬유황전지를 제조할 수도 있다.
- [152] 실시예 12 : 3차원 구조의 집전체를 갖는 카본 펠트 유황 전극의 제조방법
- [153] 도 27은 본 발명의 다른 실시예에 따른, 카본펠트 유황전극을 커버하는 3차원 구조의 집전체를 특징적인 구조로 하는 전지를 설명하기 위한 도면이다.
- [154] 실시예 9의 전지를 조립함에 있어, 도 27을 참고하면, 집전체를 종래의 직렬 적층적 연결방법 이외에 집전체로 카본펠트를 사용할 수 있다. 이 경우에 유황양극의 전체 또는 일부를 전기적으로 접촉시키는 3차원 구조로 제작할 수 있다. 예를 들어 전해질을 접한 부분을 제외한 전 부분이 집전체와 연결되도록 카본펠트 유황양극을 실린더형 집전체 내부에 구성할 수 있다.

- [155] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 3차원 다공성 집전체를 사용함으로써, 전극내 활물질의 비율을 높이고, 또한 전극의 두께를 크게 증가시킬 수 있다. 본원 발명에 따른 전극 이용한 전지는 대용량 전지로 제조될 수 있고, 이는 전기자용차용 또는 스마트 그리드를 위한 전력저장용으로 활용될 수 있다.
- [156] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 이차전지의 전극에 있어서,
상기 전극은,
3차원 구조의 다공성 집전체로 구성되고,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율로 유황이 채워진 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 상기 유황과 도전재 또는 바인더 중 어느 하나 또는 이들이 모두 혼합되어 포함되는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 다공성 집전체는, 복수의 공동을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 다공성 집전체는,
기결정된 비율의 이온전도성 재료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat) 또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 카본 펠트는, 복수의 기공 및 상기 기공에 개재된 유황을 포함하는 카본 섬유로 형성되는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 7] 이차전지에 있어서,
음극;
상기 음극 상에 배치되는 전해질; 및
3차원 구조의 다공성 집전체로 구성되는 양극;을 포함하고,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율로 유황이 채워진 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 상기 유황에 도전재 또는 바인더 중 어느 하나 또는 이들이 모두 혼합되어 포함되는 것을 이차전지.
- [청구항 9] 제7 또는 8항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 복수의 공동을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 기결정된 비율의 이온전도성 재료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat)또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 12] 제7항에 있어서,
상기 양극은,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체의 외부를 커버하는 제2집전체;를 더 포함하고,
상기 제2집전체에 의해서 커버되지 않은 상기 양극의 영역은 상기 전해질과 접촉하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 13] 제7항에 있어서,
상기 전해질은,
액체전해질로 구성되고,
상기 양극 및 상기 음극을 분리하는 분리막;을 더 포함하고,
상기 분리막의 일측면에는 금속 또는 고체전해질로 코팅되는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 14] 이차전지의 전극 제조 방법에 있어서,
3차원 구조의 다공성 집전체를 제공하는 단계;
유황을 용융하는 단계; 및
용융된 유황을 증발시켜서 상기 3차원 구조의 다공성 집전체 내에 기결정된 비율로 채우는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 제조 방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 유황이 채워진 상기 3차원 구조의 다공성 집전체에 복수의 공동을 형성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 제조 방법.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체 내의 일부 공간에 이온전도성 재료를 채우는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 제조 방법.
- [청구항 17] 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 3차원 구조의 다공성 집전체는, 니켈 폼(Ni foam) 등의 발포금속, 카본 매트(carbon mat)또는 카본 펠트(carbon felt) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극 제조 방법.
- [청구항 18] 이차전지의 전극 제조 방법에 있어서,

카본 섬유에 기공을 형성하는 단계;
용융된 유허을 증발시켜 상기 기공 내에 상기 유허을 채우는 단계;
및
상기 유허을 포함하는 카본 섬유를 이용하여 3차원 구조의 카본
펠트를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 제조
방법.

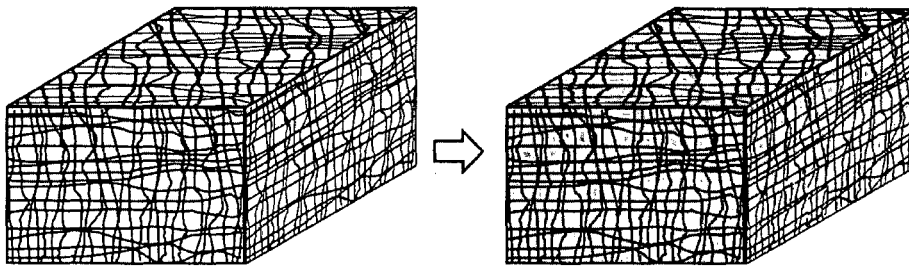
[청구항 19]

제18항에 있어서,
상기 유허이 채워진 상기 3차원 구조의 카본 펠트에 복수의 공동을
형성하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 제조 방법.

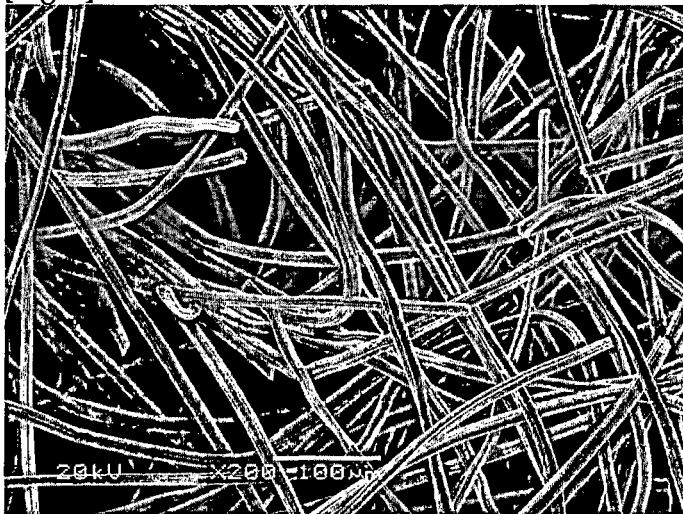
[청구항 20]

제18항에 있어서,
상기 유허이 채워진 3차원 구조의 카본 펠트 내의 일부 공간에
이온전도성 재료를 채우는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로
하는 전극 제조 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



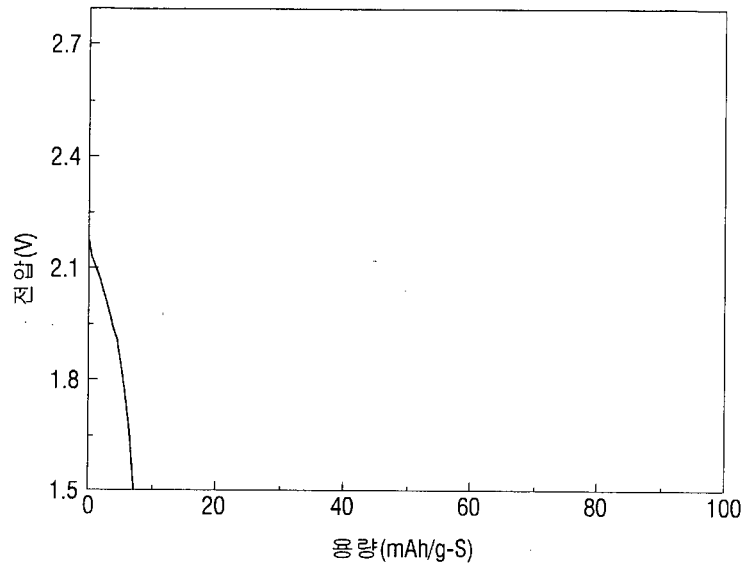
[Fig. 3]



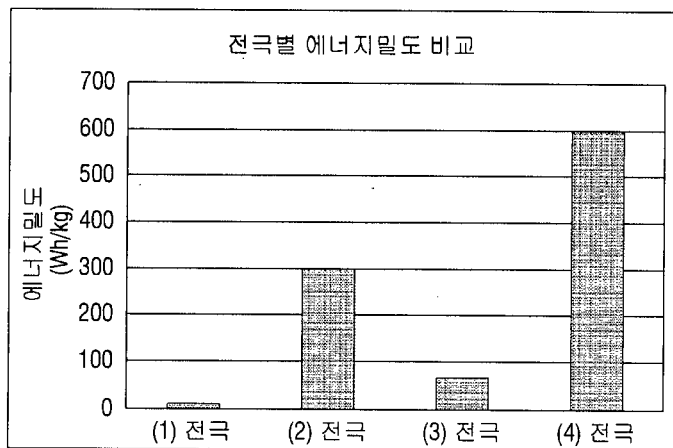
카본 섬유

유황

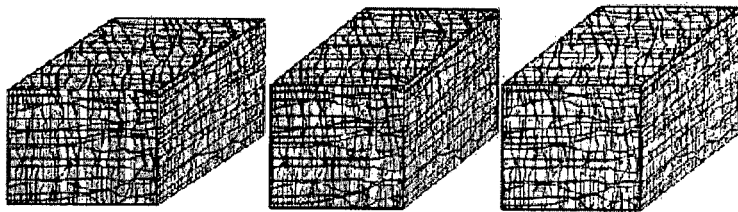
[Fig. 4]



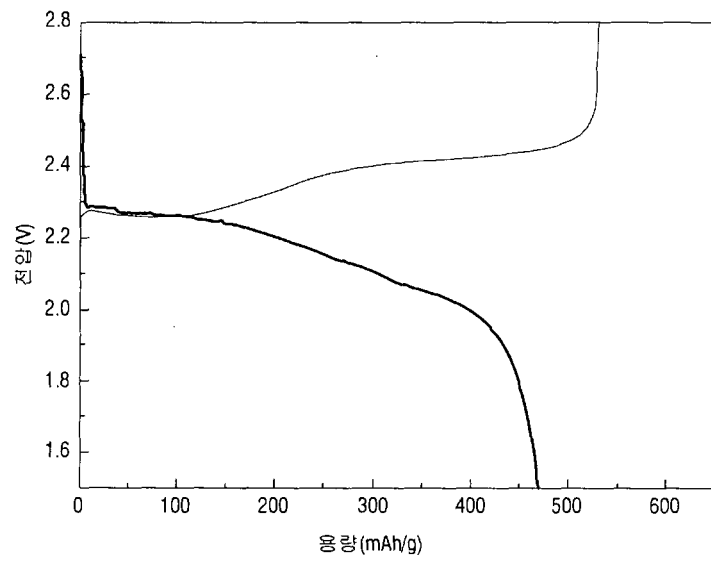
[Fig. 5]



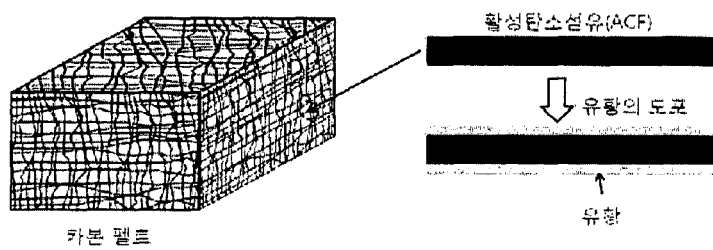
[Fig. 6]



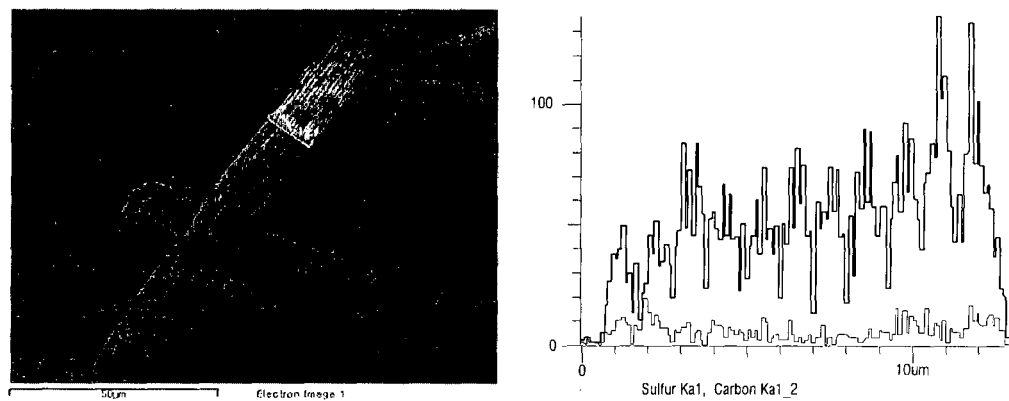
[Fig. 7]



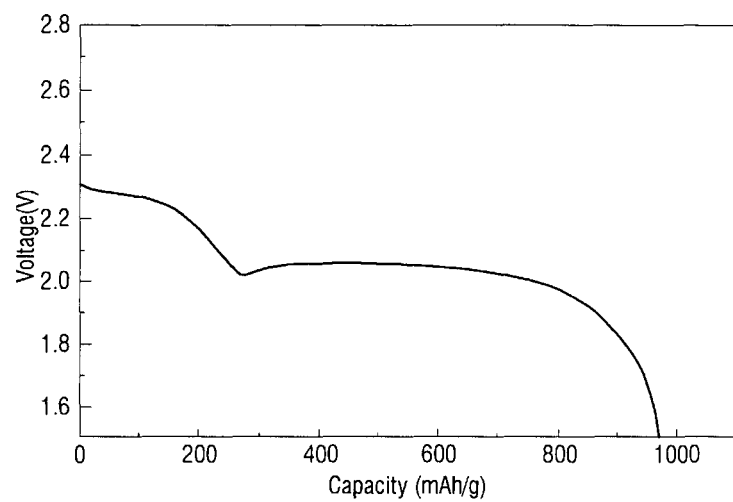
[Fig. 8]



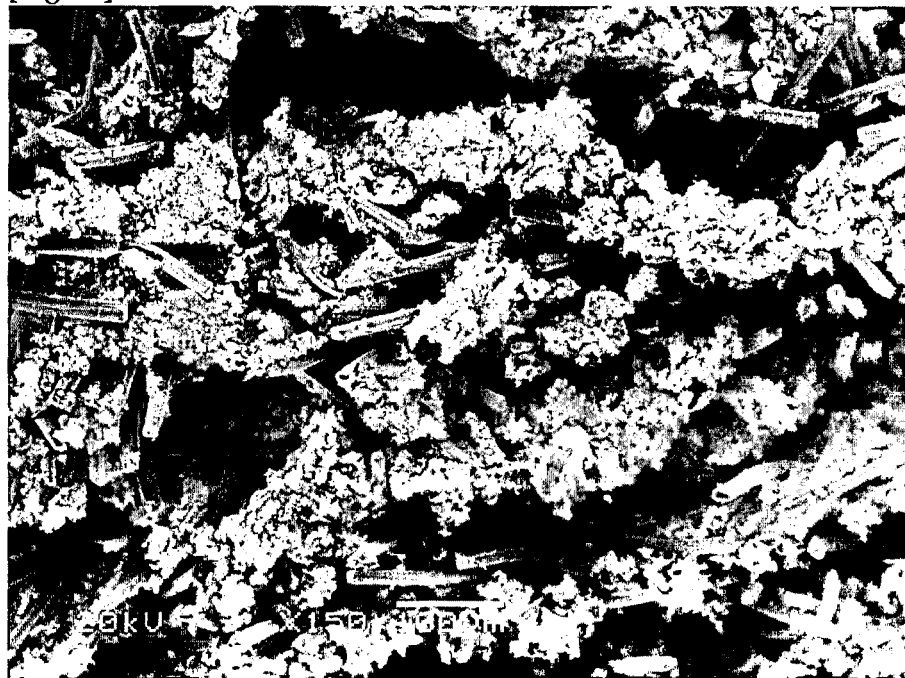
[Fig. 9]



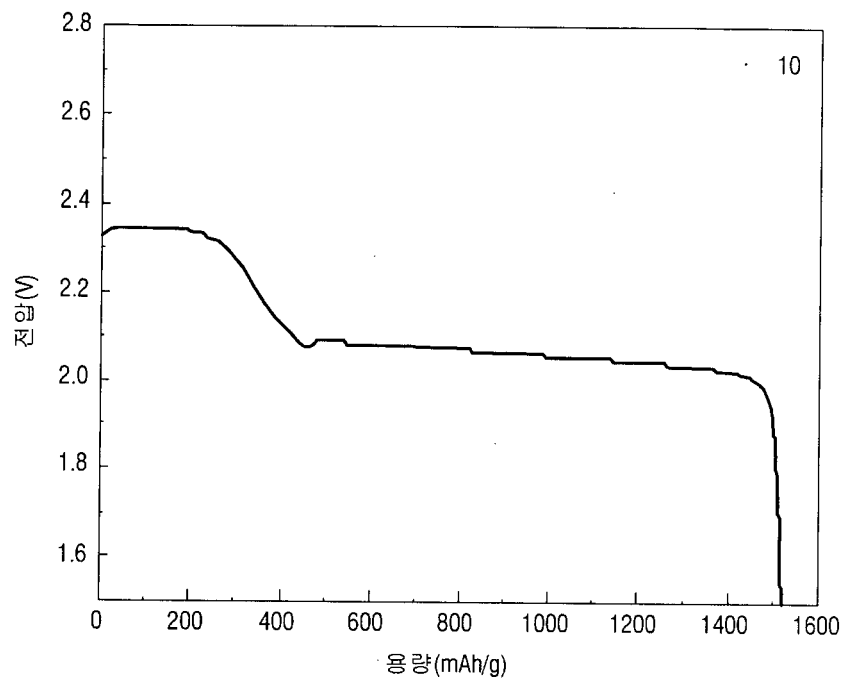
[Fig. 10]



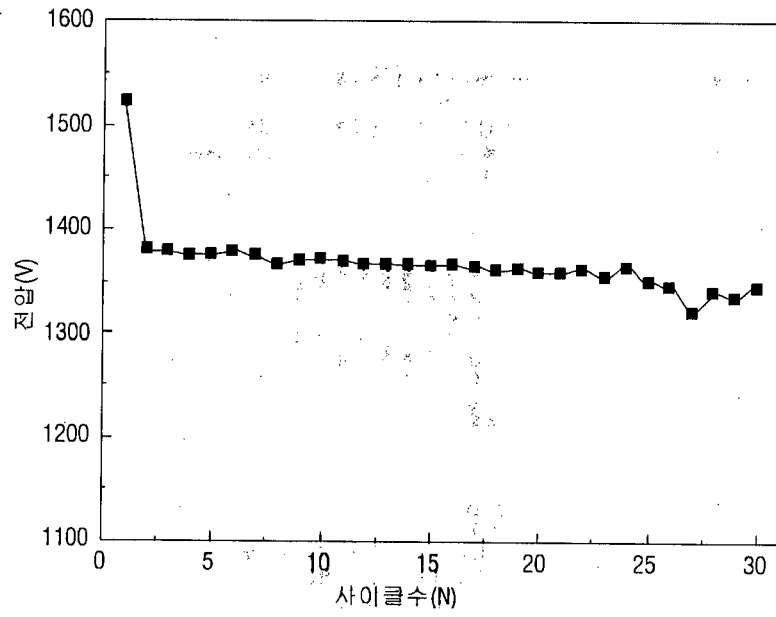
[Fig. 11]



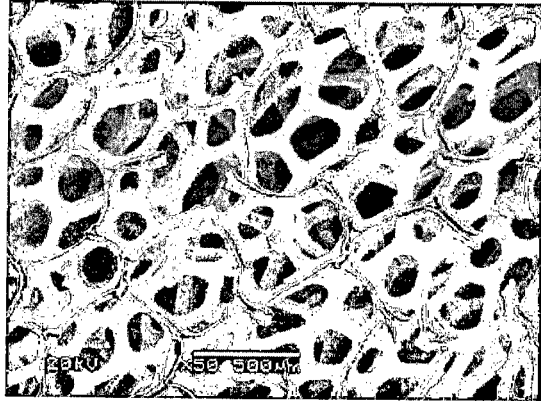
[Fig. 12]



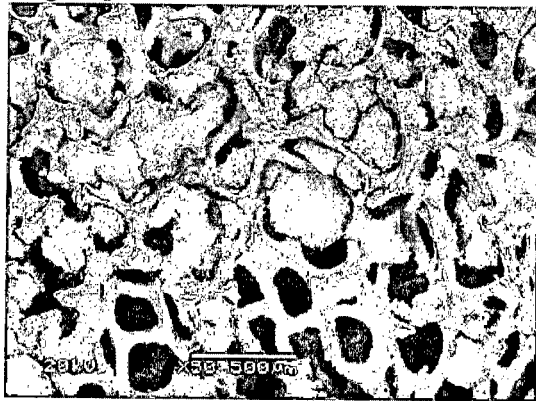
[Fig. 13]



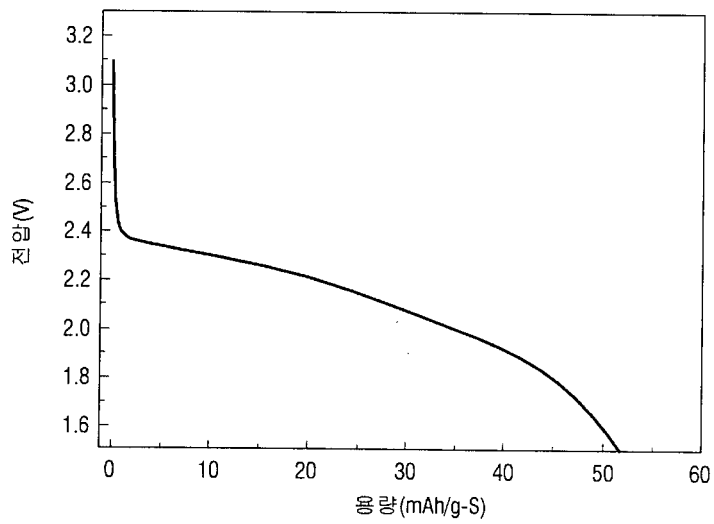
[Fig. 14]



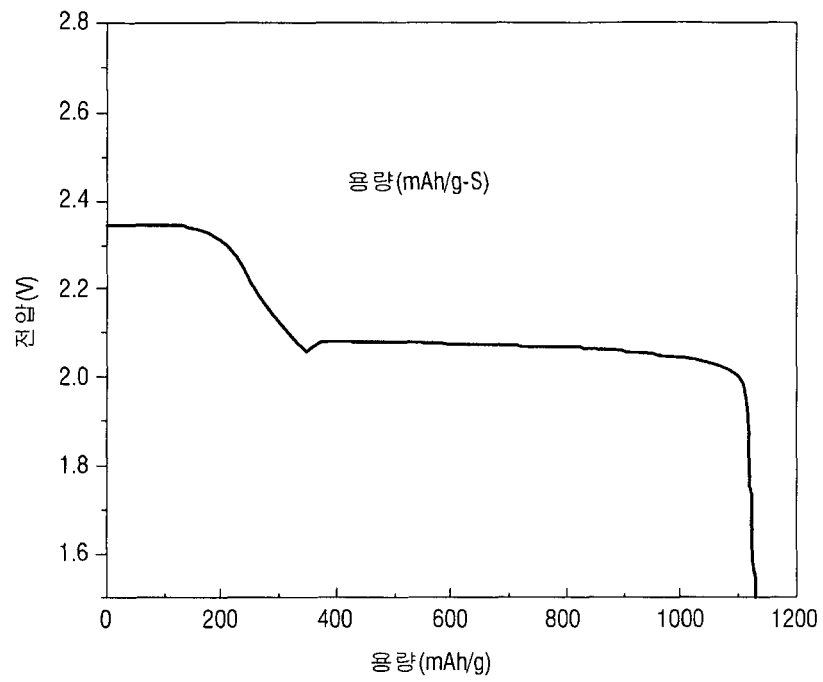
[Fig. 15]



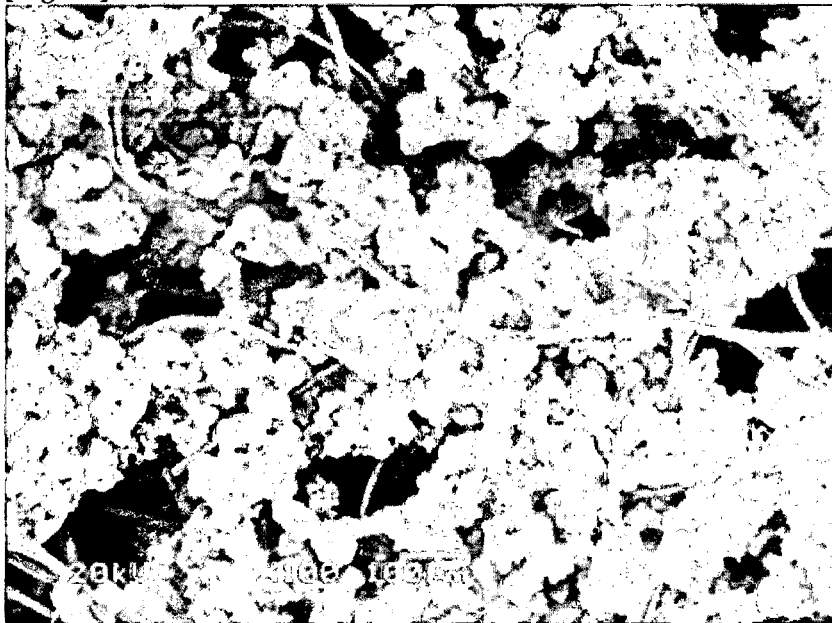
[Fig. 16]



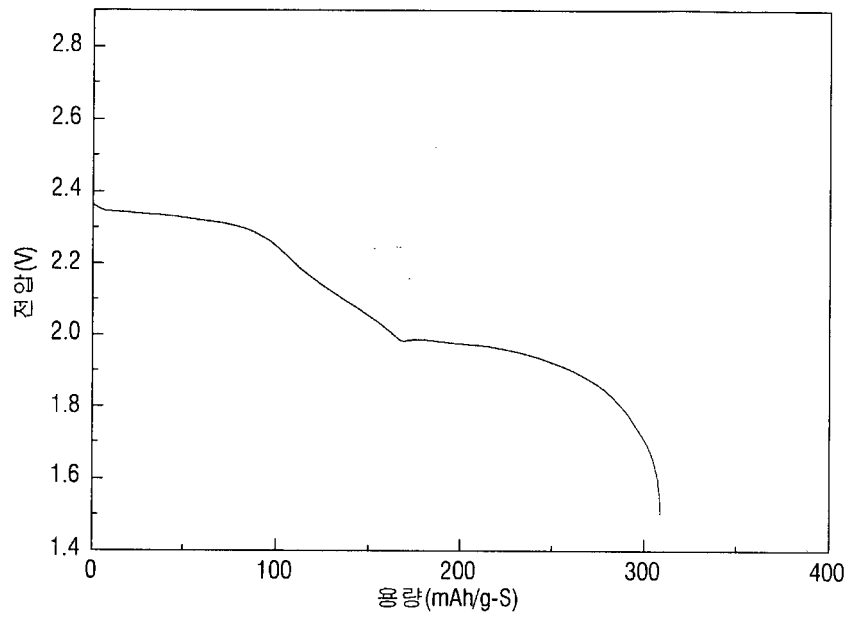
[Fig. 17]



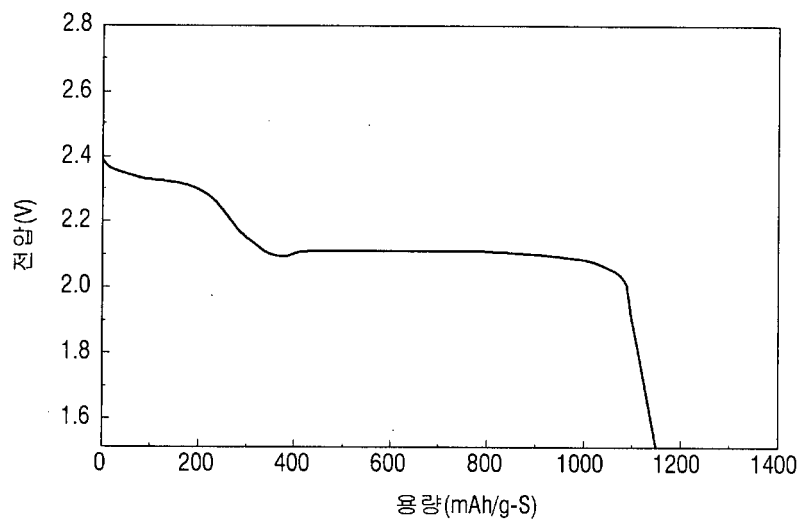
[Fig. 18]



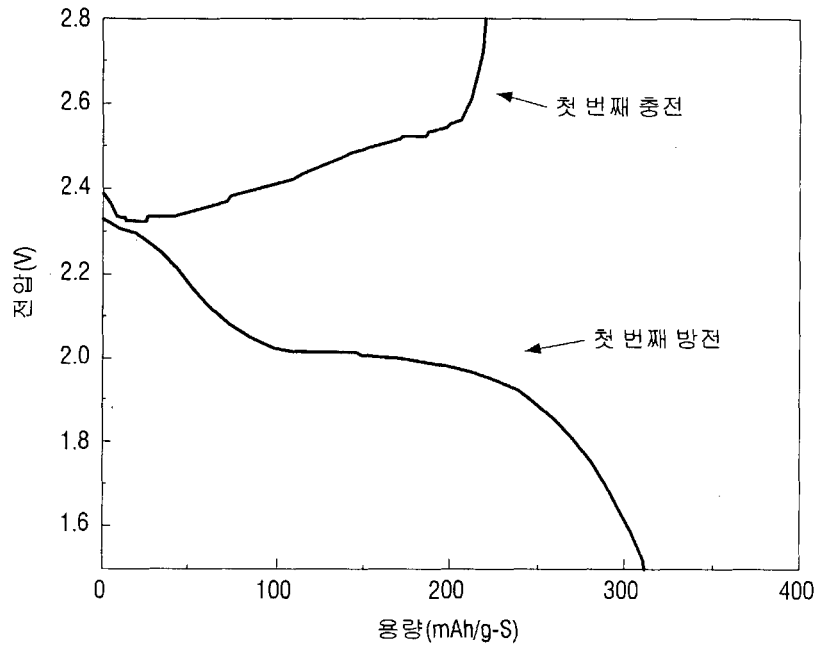
[Fig. 19]



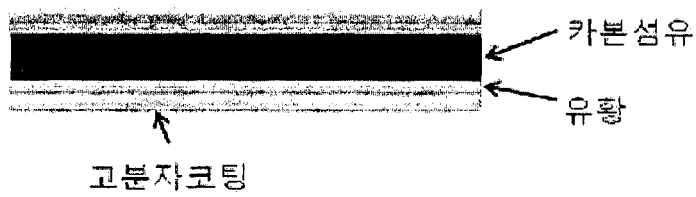
[Fig. 20]



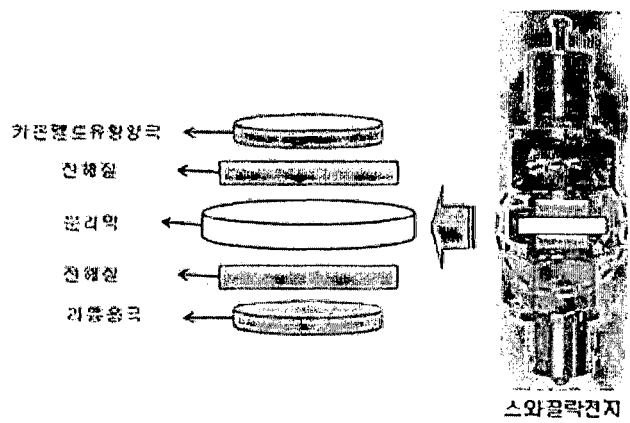
[Fig. 21]



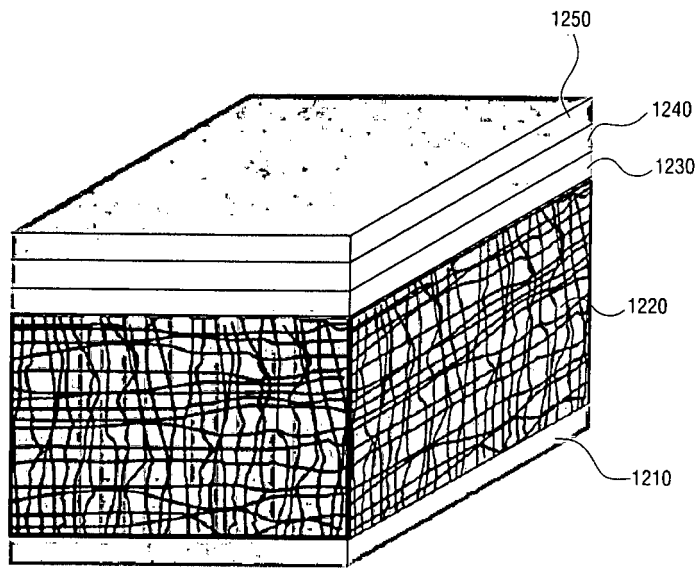
[Fig. 22]



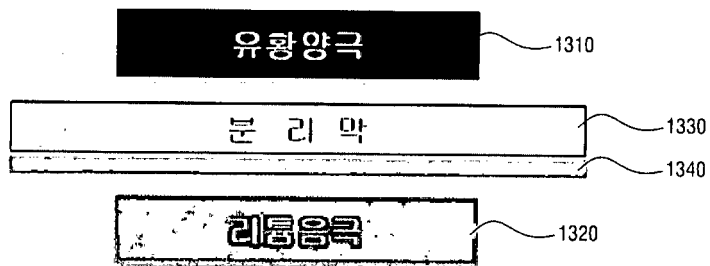
[Fig. 23]



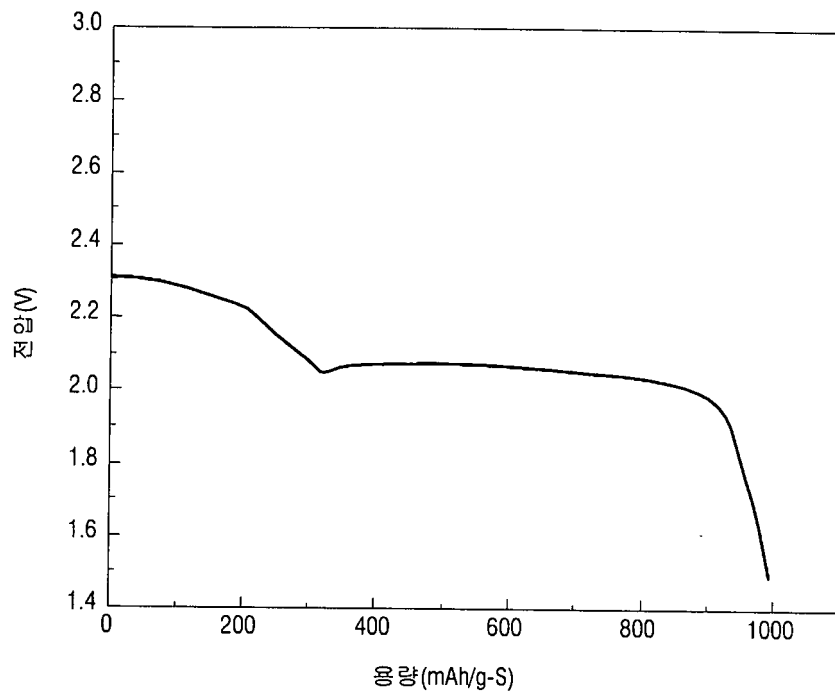
[Fig. 24]



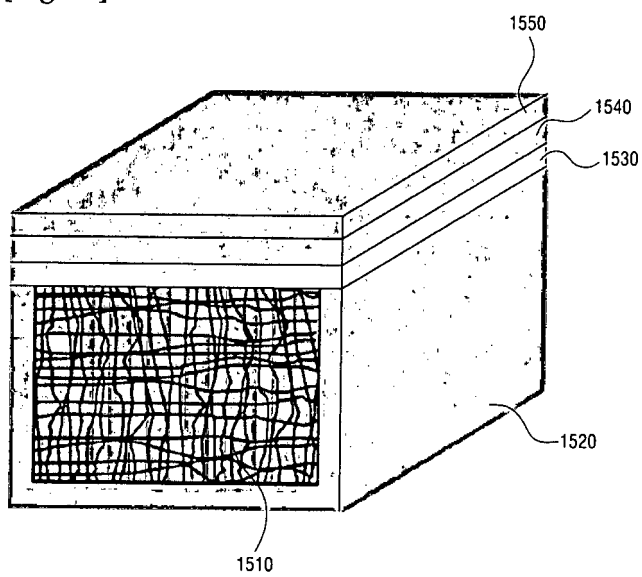
[Fig. 25]



[Fig. 26]



[Fig. 27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011691**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/64(2006.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/64; B82B 1/00; H01M 4/96; B82B 3/00; C01B 31/02; H01M 4/02; H01M 4/80; H01M 4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porosity, sulfur, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	KR 10-2004-0096381 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 November 2004 See abstract; page 3 lines 17-57; claims 1, 4, 5, 9, 11; figures 1a, 1b	1-3,5-9,11 4,10,12-20
Y A	JP 2011-518743 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING) 30 June 2011 See abstract; [0005]-[0014]; claims 1, 13-15, 20; figure 1	1-3,5-9,11 4,10,12-20
A	KR 10-2011-0001845 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 06 January 2011 See the entire document	1-20
A	KR 10-2002-0068783 A (NEWTURN ENERGY CO., LTD.) 28 August 2002 See the entire document	1-20
A	KR 10-2011-0040565 A (HYOSUNG CORPORATION) 20 April 2011 See the entire document	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 APRIL 2013 (29.04.2013)

Date of mailing of the international search report

29 APRIL 2013 (29.04.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011691

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0096381 A	16.11.2004	NONE	
JP 2011-518743 A	30.06.2011	AU 2009-223442 A1 CN 101953001 A EP 2250692 A2 KR 10-2010-0136974 A WO 2009-114314 A2 WO 2009-114314 A3 WO 2009-114314 A3	17.09.2009 19.01.2011 17.11.2010 29.12.2010 17.09.2009 26.11.2009 17.09.2009
KR 10-2011-0001845 A	06.01.2011	KR 10-1175232 B1	21.08.2012
KR 10-2002-0068783 A	28.08.2002	NONE	
KR 10-2011-0040565 A	20.04.2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/64(2006.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/64; B82B 1/00; H01M 4/96; B82B 3/00; C01B 31/02; H01M 4/02; H01M 4/80; H01M 4/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성, 황, 전극																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>KR 10-2004-0096381 A (한국과학기술연구원) 2004.11.16 요약; 3페이지 17줄~57줄; 청구항 제1, 4, 5, 9, 11항; 도 1a, 1b 참조</td> <td>1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2011-518743 A (Toyota Motor Engineering & Manufacturing) 2011.06.30 요약; [0005]~[0014]; 청구항 제1, 13-15, 20항; 도 1 참조</td> <td>1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0001845 A (경상대학교산학협력단) 2011.01.06 전체 문헌 참조</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2002-0068783 A (주식회사 뉴턴에너지) 2002.08.28 전체 문헌 참조</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0040565 A (주식회사 효성) 2011.04.20 전체 문헌 참조</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y A	KR 10-2004-0096381 A (한국과학기술연구원) 2004.11.16 요약; 3페이지 17줄~57줄; 청구항 제1, 4, 5, 9, 11항; 도 1a, 1b 참조	1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20	Y A	JP 2011-518743 A (Toyota Motor Engineering & Manufacturing) 2011.06.30 요약; [0005]~[0014]; 청구항 제1, 13-15, 20항; 도 1 참조	1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20	A	KR 10-2011-0001845 A (경상대학교산학협력단) 2011.01.06 전체 문헌 참조	1-20	A	KR 10-2002-0068783 A (주식회사 뉴턴에너지) 2002.08.28 전체 문헌 참조	1-20	A	KR 10-2011-0040565 A (주식회사 효성) 2011.04.20 전체 문헌 참조	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y A	KR 10-2004-0096381 A (한국과학기술연구원) 2004.11.16 요약; 3페이지 17줄~57줄; 청구항 제1, 4, 5, 9, 11항; 도 1a, 1b 참조	1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20																		
Y A	JP 2011-518743 A (Toyota Motor Engineering & Manufacturing) 2011.06.30 요약; [0005]~[0014]; 청구항 제1, 13-15, 20항; 도 1 참조	1-3, 5-9, 11 4, 10, 12-20																		
A	KR 10-2011-0001845 A (경상대학교산학협력단) 2011.01.06 전체 문헌 참조	1-20																		
A	KR 10-2002-0068783 A (주식회사 뉴턴에너지) 2002.08.28 전체 문헌 참조	1-20																		
A	KR 10-2011-0040565 A (주식회사 효성) 2011.04.20 전체 문헌 참조	1-20																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2013년 04월 29일 (29.04.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 04월 29일 (29.04.2013)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 송현정 전화번호 82-42-481-5537 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0096381 A	2004.11.16	없음	
JP 2011-518743 A	2011.06.30	AU 2009-223442 A1 CN 101953001 A EP 2250692 A2 KR 10-2010-0136974 A WO 2009-114314 A2 WO 2009-114314 A3 WO 2009-114314 A3	2009.09.17 2011.01.19 2010.11.17 2010.12.29 2009.09.17 2009.11.26 2009.09.17
KR 10-2011-0001845 A	2011.01.06	KR 10-1175232 B1	2012.08.21
KR 10-2002-0068783 A	2002.08.28	없음	
KR 10-2011-0040565 A	2011.04.20	없음	