

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0033221 (43) 공개일자 2013년04월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(21) 출원번호 10-2011-0097176		(72) 발명자 안효준 경상남도 진주시 신안들말길 58, 평거2차현대아파트 201동 1303호 (신안동)
(22) 출원일자 2011년09월26일 심사청구일자 2012년01월10일		남태현 경상남도 진주시 진주대로879번길 19, 현대성우트라펠리스 205호 (주약동) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 정홍식, 김태현, 이현수

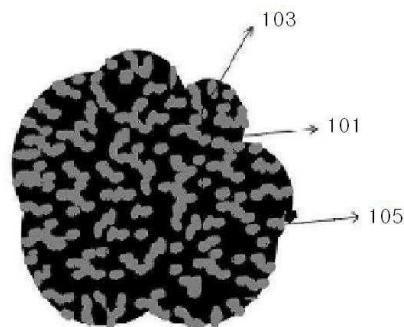
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 복합 전극 물질, 이를 이용한 복합 전극, 전지 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 복합 전극 물질을 개시한다. 본 발명에 따른 복합 전극 물질은 일면이 외부로 개방되고 그 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 포함하는 활성탄 및 복수의 기공 내부를 채우는 활물질을 포함하고, 활성탄의 비표면적은 800m²/g 보다 크거나 같은 탄소 집합체인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



100

(72) 발명자

조권구

경상남도 진주시 평거동 들말한보아파트 105동 207호

김종선

경상남도 마산시 석전1동 274-8번지

조규봉

경상남도 진주시 주악동 금호아파트 114동 1102호

류호석

경상남도 진주시 하대로34번길 10, 3동 908호 (하대동, 일신아파트)

박진수

경상남도 진주시 진주대로 501 경상대학교

박진우

경상남도 진주시 진주대로930번길 10 (칠암동)

김기원

경상남도 진주시 평거동 737 한보타운 101동 1409호

안주현

경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 202동 1204호

특허청구의 범위

청구항 1

일면이 외부로 개방되고 그 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 포함하는 활성탄; 및

상기 복수의 기공 내부를 채우는 활물질;을 포함하고,

상기 활물질이 채워지지 않은 상기 활성탄의 비표면적은 $800\text{m}^2/\text{g}$ 보다 크거나 같은 탄소 집합체인 것을 특징으로 하는 복합 전극물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활성탄은, 광물계(석탄/석유계등), 식물계(야자계, 목질계등) 및 고분자계 중 어느 하나인 탄소집합체인 것을 특징으로 하는 복합 전극물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활물질은, 황(S), 리튬황화물(Li_2S) 혹은 나트륨황화물(Na_2S , Na_2S_3 , Na_2S_5) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합 전극물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 활물질이 외부로 유출되는 것을 방지하도록 상기 활성탄의 외부를 코팅하는 코팅막;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 복합 전극물질.

청구항 5

활물질이 과포화된 용액 내에 활성탄을 함침시키는 단계; 및

상기 활성탄이 함침된 과포화 용액을 냉각하거나 안정화시켜 상기 활물질을 상기 활성탄 기공 내부에 채우는 단계;를 포함하는 복합 전극물질 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 활물질을 상기 활성탄 기공 내부에 채우는 단계는, 가열, 감압 또는 초음파 중 어느 하나에 의해서 상기 활성탄의 기공 내에 채워지는 상기 활물질의량을 조절하는 것을 특징으로 하는 복합 전극물질 제조 방법.

청구항 7

일면이 개방되고 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 갖는 활성탄 및 상기 기공에 채워지는 활물질로 이루어진 복합 전극 물질을 압축, 소결하거나,

상기 복합 전극 물질에 바인더 또는 도전재를 첨가하여 필름형태로 제조하는 것을 특징으로 하는 복합 전극 제조방법.

청구항 8

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 양극 또는 음극은, 일면이 개방되고 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 갖는 활성탄 및 상기 기공에 채워지는 활물질로 이루어진 복합 전극 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전해질은 고분자 전해질, 액체 전해질, 산화물 전해질, 황화물 전해질 또는 질화물 전해질 중 어느 하나로 구성되는 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 활성탄의 기공 내에 전기적 부도체인 활물질을 충전한 복합 전극물질, 이를 이용한 복합 전극, 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 노트북, 핸드폰, 디지털 카메라등 휴대용 전자기기의 발전과 전자 통신, 컴퓨터, 전자기기, 자동차 사업의 급성장으로 관련된 기반 산업의 발전, 신재생에너지의 개발 등에 따른 전기 저장 시스템이 요구되고 있다. 이에 발맞추어 이러한 기기들의 전원시스템으로 고성능 전지의 개발이 필요하다.

[0003] 특히 전지의 대형화가 이루어지면서 고용량과 고출력을 뿐만 아니라 가격이 낮고, 안전성을 가지는 전지의 개발에 초점이 맞추어지고 있다. 전지 대형화에 따라 제조단가를 낮추기 위하여 값싼 유황(sulfur), 산화물(Fe계, Mn계 등), 불화물, 황화물 등이 전극물질로 개발중이거나 사용되고 있다.

[0004] 그 중에서도 유황은 값이 저렴할 뿐만 아니라 이론에너지밀도가 높아 차세대 전극재료로 매우 유망하다. 그러나 유황은 부도체이므로 도전성 물질을 혼합하거나 코팅하여 전극을 제조함에도 불구하고, 전도성이 낮아서 급속 충방전시 전지의 성능이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 또한, 리튬/유황전지나 상온형 나트륨/유황전지의 충·방전중에 방전생성물이 전해질로 녹아나오는 문제로 인하여 사이클 특성이 나빠지는 문제점도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 부도체 활물질을 도전성 재료인 활성탄 기공 내에 채움으로서 도전성을 개선시켜 급속 충방전이 가능하도록 하며, 충·방전시 생성되는 반응 생성물을 기공 내에 흡착시킴으로서 우수한 사이클 특성을 나타내는 복합 전극물질, 이를 이용한 복합전극, 전지, 및 그 제조방법을 제공하기 위함이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 복합 전극 물질은 일면이 외부로 개방되고 그 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 포함하는 활성탄 및 상기 복수의 기공 내부를 채우는 활물질을 포함하고, 상기 활물질이 채워지지 않은 상기 활성탄의 비표면적은 $800\text{m}^2/\text{g}$ 보다 크거나 같은 탄소 집합체인 것을 특징으로 한다.

[0007] 또한 상기 활물질이 상기 활성탄에 채워지는 경우에는 상기 활성탄의 비표면적은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 보다 작거나 같은 탄소 집합체인 것을 특징으로 한다.

[0008] 또한, 상기 활성탄은, 석탄/석유계, 야자계, 목질계 및 BP-20 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한, 상기 활물질은, 황(S), 주석(Sn), 실리콘(Si) 및 Li_2S 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 활물질이 외부로 유출되는 것을 방지하도록 상기 활성탄의 외부를 코팅하는 코팅막을 더 포함한다.

[0011] 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 전극물질 제조 방법은, 활물질이 과포화된 용액 내에 활성탄을 함침시키는 단계 및 상기 활성탄이 함침된 과포화 용액을 냉각하거나 안정화시켜 상기 활물질을 상기 활성탄 기공 내부에 채우는 단계를 포함한다.

[0012] 또한, 상기 활물질을 상기 활성탄 기공 내부에 채우는 단계는, 가열, 감압 또는 초음파 중 어느 하나에 의해서

상기 활성탄의 기공 내에 채워지는 상기 활물질의 량을 조절하는 것을 특징으로 한다.

- [0013] 상기 활물질을 상기 활성탄 기공 내부에 채우는 단계는, solvothermal, hydrothermal, 침전, 석출 또는 냉각 중 어느 하나의 방식에 의하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 전극 제조 방법은, 일면이 개방되고 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 갖는 활성탄 및 상기 기공에 채워지는 활물질로 이루어진 복합 전극 물질을 압축, 소결하거나, 상기 복합 전극 물질에 바인더 또는 도전제를 첨가하여 필름형태로 제조한다.
- [0015] 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 전극 제조 방법은, 용매로 바인더를 녹이는 단계, 상기 용매에 복합체를 넣는 단계, 상기 용매와 상기 복합체를 볼밀링 또는 스테어링(stirring)에 의해 혼합하여 슬러리를 만드는 단계, 상기 슬러리를 집전체에 캐스팅(casting) 또는 페이스팅(pasting)하는 단계 및 건조하고 압착하여 전극을 생성하는 단계를 포함하고, 상기 복합체는 일면이 개방되고 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 갖는 활성탄 및 상기 기공에 채워지는 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 바인더는, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride), 폴리아크릴레이트 (polyacrilate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly vinylidene fluoride), 에틸렌프로필렌 디엔공중합체(EPDM) 또는 스티렌부타디엔고무(SBR) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 용매로 바인더를 녹이는 단계는, 금속, 합금 분말, 탄소 포함 물질 또는 도전성 고분자 중 하나인 도전제를 더 포함한다.
- [0018] 상기 탄소 포함 물질은 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연, 탄소나노튜브 중 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합 전극을 이용한 전지는, 양극, 음극 및
- [0020] 전해질을 포함하고, 상기 양극 또는 음극은, 일면이 개방되고 타면이 폐쇄된 복수의 기공을 갖는 활성탄 및 상기 기공에 채워지는 활물질로 이루어진 복합 전극 물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 전해질은 고분자 전해질, 액체 전해질, 산화물 전해질, 황화물 전해질 또는 질화물 전해질 중 어느 하나로 구성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따르면, 도전성을 갖는 활성탄 기공 내에 부도체인 유황 활물질을 채운 복합 전극 물질을 이용한 복합 전극을 사용하여 전기 전도성을 향상시키고, 이로 인하여 급속 충·방전이 가능하며,
- [0023] 또한, 방전생성물인 리튬-황화물 등이 전해질로 녹아 나오는 것을 방지함으로써 충방전 사이클특성을 개선할 수 있고,
- [0024] 특히, 활성탄은 가격이 저렴하고 대량생산되고 있고, 활물질을 채우는 방법또한 간단하며, 대량생산이 가능하므로, 저렴한 가격의 복합 전극 물질을 대량으로 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 활성탄 복합 물질의 단면을 나타낸 개념도이고,
- 도 2는 비표면적이 $800\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며, 양산중인 페놀수지계(BP-20), 석탄계(Coal), 야자각(Palm), 톱밥(Sawdust)계 상업용 활성탄의 표면주사현미경사진(SEM)과 각각의 활성탄의 비표면적을 나타내는 도면이며,
- 도 3은 도 2의 활성탄을 이용하여, 실시예 1에 의해 제조된 복합 전극 물질들의 SEM 및 활성탄의 비표면적을 나타내는 도면이고,
- 도 4는 도 3의 야자각계 활성탄(Palm계)을 이용한 복합 전극 물질의 EDS 맵핑(mapping) 원소분석 결과를 나타내는 도면이며,
- 도 5는 본 발명의 실시예 2에 의해 제조할 수 있는 다양한 조성의 복합 전극물질을 설명하는 개념도이고,
- 도 6은 본 발명의 실시예 2에 의해 제조할 수 있는 다양한 조성의 복합 전극물질의 열중량분석(TGA) 결과와 SEM 사진을 나타내는 도면이며,

도 7는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 복합 유황전극의 SEM 사진 결과를 나타내는 도면이고,

도 8은 본 발명의 도 6의 다양한 조성의 복합전극을 이용하여 실시예 4에 따라 제조한 리튬/복합유황전극 전지의 사이클 특성을 비교한 결과를 나타내는 도면이며,

도 9은 활성탄(페놀수지계)과 탄소(Super-P)의 SEM 사진과 비표면적의 측정 결과를 설명하는 도면이고,

도 10는 본 발명의 실시예 4(101-1)에 의해 제조된 복합 양극 활물질과, 비교 예 1에 의해 제조된 활물질을 이용한 전극을 사용한 리튬 전지를 1C 전류밀도에서 충방전하였을 때, 사이클 특성을 비교한 결과를 설명하는 도면이고,

도 11은 본 발명의 실시예 5에 의해 제조된 나트륨/복합 유황양극 전지의 사이클 특성을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서는, 본 발명의 다양한 실시 예들에 대하여 첨부된 도면과 함께 더욱 상세하게 설명하도록 한다.

[0027] 도 1은 본 발명에 복합 전극 물질(100)의 단면을 나타내는 도면이다. 도 1을 참고하면, 복합 전극 물질(100)은 복수의 기공(103)을 포함하는 활성탄(101)과 복수의 기공(103)에 채워지는 활물질(105)을 포함한다.

[0028] 도 1에 도시된 바와 같이, 활성탄(101)은 무수히 많은 기공(103 ; micro pore)을 가지고 있기 때문에 비표면적이 매우 넓다. 활성탄(101)의 기공(103)의 크기와 분포는 다양하며, 비표면적이 500m²/g 이상이다.

[0029] 또한, 도 1에서 활성탄(101)의 기공(103) 내에 채워지는 활물질(105)은 유황이 가장 바람직하며, 이외에도 전지(battery)에 사용되는 음극 활물질 또는 양극 활물질 중 어느 하나 또는 이들의 조합일 수도 있다.

활성탄의 종류와 특성

[0031] 본 발명의 복합 전극 물질(100)에 사용되는 활성탄(101)은 무수히 많은 기공으로 이루어진 불규칙한 형태의 탄소의 집합체로 흡착제(정화)로 많이 사용된다. 일반적으로 활성탄은 광석으로부터의 중요금속(금)의 회수와 촉매 담체로 사용된다. 이러한 활성탄은 흑색과립, 원형, 덩어리와 분말로 된 것이 사용되며, 그것들은 분자의 크기에 가까운 내부기공의 광대한 망상 조직을 가지고 있어 내부표면적이 500m²/g 이상이다.

[0032] 이러한 활성탄은 크게 석탄/석유계, 야자계, 목질계가 있으며, 유기 용매나 고분자에서 생성된 활성탄도 포함된다. 활성탄은 값이 저렴하고 제조가 용이한 자연계 물질이며, 제조공정이 단순하여 대량생산될 수 있다. 이로인하여 활성탄을 전지에 사용할 경우에 쉽게 상용화가 가능하며, 전지의 단가를 낮출 수 있는 장점을 갖고 있다.

[0033] 도 2는 비표면적이 800m²/g 이상인 상업용 활성탄의 표면주사현미경사진(SEM)과 각각의 활성탄의 비표면적(BET)을 나타내는 도면이다.

[0034] 도 2를 참고하면, 활성탄들은 매끄러운 표면 형상을 가지고 있으나, BET 측정 결과 비표면적이 800m²/g 이상으로 매우 넓다. 이는 활성탄이 눈에 보이지 않는 수많은 미세한 기공을 가지고 있음을 의미한다. 특히 BP-20 활성탄은 다른 샘플에 비하여 비표면적이 1700m²/g 정도로 더 넓은 비표면적을 가지므로 더 많은 기공을 가지는 것을 알 수 있다.

복합 전극 물질의 제조

[0036] 이하에서는, 활성탄의 기공 속에 다양한 활물질을 넣은 복합 전극재료와 그 제조방법에 대한 내용으로, 다양한 실시 예들을 통하여 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 후술하도록 한다.

[0037] 이러한 활성탄의 기공 내에 활물질을 채우는 방법으로는 활물질을 기체화시켜 흡착시키는 방법, 활물질을 용융시켜서 액체상태로 기공 내로 채우는 방법, 활물질을 용매에 용해시킨 후 기공 내에 석출시키는 방법 등이 가능하다.

[0038] 특히, 용매를 사용하는 경우에는 과량의 활물질을 용매에 용해시키기 위하여 가열하거나, 초음파, 진동, 스터

링 및 볼밀링 등의 혼합방법을 사용할 수 있다.

[0039] 먼저 과포화된 용액 내에 활성탄을 함침시킨 후, 과포화 용액을 냉각하거나 안정화시켜 활물질을 활성탄 내부의 기공에 채울 수 있다.

[0040] 복합 전극 물질 제조(제1 실시예)

[0041] 본 발명의 제1 실시예는 도 2에 도시된 활성탄 내의 기공에 양극 활물질인 유황을 채운 형태의 복합 전극 물질을 제조하는 방법이다. 이를 보다 구체적으로 살펴보면, 복합 전극 물질을 제조하는 방법은 다음 단계에 따른다.

[0042] 첫번째, 가열, 초음파 및 스테어링 중 어느 하나 또는 이들을 조합하여 용매에 유황을 과포화되게 녹이는 단계를 수행한다.

[0043] 두번째, 유황 용액에 활성탄을 함침시키고 초음파 또는 스테어링에 의해서 활성탄과 유황 용액을 고르게 섞는 단계를 수행한다.

[0044] 세번째, 활성탄과 유황 용액을 냉각시키거나 안정화시켜 유황을 활성탄 내에 석출시키는 단계를 수행한다. 필터링 및 세척을 하여 유황을 함유한 활성탄을 회수하는 단계를 수행한다.

[0045] 이를 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 유황을 녹일수 있는 용매인 DMSO(Dimethyl Sulfoxide)250ml에 유황을 1g 넣는다. 용액을 스테어로 혼합하는 동시에 가열하여서 유황을 녹인다. 유황용액에 활성탄(BP-20)을 0.3333g 넣고, 3시간동안 교반한다. 이후 유황이 용해된 DMSO 혼합용액의 온도를 상온으로 낮춘다. 활성탄이 포함된 DMSO 유황용액을 필터링한 후, 에탄올로 세척하는 과정을 반복한다. 이로부터 채워진 활성탄을 진공분위기에서 48시간 동안 건조함으로써 복합 전극 물질을 제조할 수 있다.

[0046] 이 방법은 유황을 용해시켰다가 다시 석출시키는 과정만을 거치므로 매우 간단하며, 대량 생산하는 것이 용이하다. 이때, 용매로는 DMSO(Dimethyl Sulfoxide)뿐만 아니라 유황의 용해도가 있는 모든 액체가 가능하다. 또한, 유황을 활성탄에 충분하게 넣기 위하여 가열과 교반뿐만 아니라 초음파 또는 레이저등의 여러 종류의 에너지를 가할 수 있다.

[0047] 제1 실시예에 따른 복합 전극 물질은 활물질이 외부로 유출되는 것을 방지하도록 활성탄의 외부를 코팅하는 코팅막을 더 포함할 수 있다. 여기서 코팅막은 전도성 재료로 구성되면서 활물질이 녹아서 외부로 유출되는 것을 방지하는 기능을 수행한다.

[0048] 도 3은 도 2의 활성탄을 이용하여, 실시예 1에 의해 제조된 복합 전극 물질들의 SEM 및 활성탄의 비표면적(BET)을 나타내는 도면이다. 도 3을 참고하면, 복합 전극 물질은 도 2의 활성탄의 분말 크기등이 변화하지 않고 그대로 유지되는 것을 알 수 있지만, 비표면적은 크게 감소하였음을 확인할 수 있다. 즉, 비표면적이 $800\text{m}^2/\text{g}$ 이상이었던 활성탄이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이하로 감소된 활성탄-유황복합 물질을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 이때 활성탄의 기공에 활물질인 유황이 채워졌기 때문에 비표면적이 크게 감소한다.

[0049] 도 4는 도 3의 야자각 활성탄(Palm계)을 이용한 복합 전극 물질의 EDS 맵핑(mapping) 원소분석 결과를 나타내는 도면이다.

[0050] 도 4를 참고하면, 복합 전극 물질은 탄소와 유황이 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 1에 의해서 활성탄 기공 내에 활물질을 채워지는 것이 가능하다. 이는 도 1에서 도시한 것과 같이 활성탄 기공내에 활물질인 유황이 채워져 있음을 도시한다.

[0051] 다양한 조성비를 갖는 복합 전극 물질의 제조(실시예 2)

[0052] 본 발명의 제 2 실시예는 활성탄의 기공에 채워지는 유황의 함량을 조절하여 다양한 조성비를 갖는 활성탄-유황 복합 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 활성탄 복합 전극 물질 제조방법은 제 1 실시예와 같으며, 다만, 활

성탄의 기공의 부피에 들어갈 수 있는 유황의 함량을 계산하고, 이를 바탕으로 활성탄과 유황의 비율을 조절함으로써 다양한 조성비를 갖는 복합 전극 물질을 제조한다.

[0053] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 의해 생성될 수 있는 다양한 조성의 복합 전극물질을 설명하는 개념도이다. 도 5를 참고하면, 활물질(105)이 기공(103)에 들어가 있는 형태는 3가지 형태이다. 첫 번째 형태는 활물질(105)이 기공(103)의 부피보다 많이 들어가서 기공(103)을 채운 후 표면까지 석출되는 경우(101-1)이다. 두 번째 형태는 활물질(105)이 기공(103)을 완전하게 채운 경우(101-2)이다. 세 번째 형태는 활물질(105)이 기공(103)을 완전하게 채우지 못하고 기공(103)에 빈 공간이 있는 경우(101-3)이다.

[0054] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 의해 생성될 수 있는 다양한 조성의 복합 전극물질의 열중량분석(TGA) 결과와 SEM 사진을 나타내는 도면이다. 도 6을 참고하면, 활성탄 내부에만 유황이 있을 경우(101-2, 101-3)에는 300°C에서 기공 내부의 유황이 증발함에 의하여 질량이 감소하는 것을 알 수 있다. 유황이 활성탄 외부에도 존재할 경우(101-1)에는, 220°C 부근에서 유황이 증발하여 질량이 감소된다. 그러므로 도 5의 첫번째(101-1)의 경우에는 외부에 있는 유황이 증발하여 감소하는 형태와 내부에 있는 유황의 증발에 의한 함량 감소하는 형태가 모두 나타남을 확인할 수 있다. 특히, 복합 전극 물질내의 유황함량이 32%에서 69%로 조성비를 조절하여 제조할 수 있다.

[0055] 복합 전극 물질을 이용한 복합 전극 제조(실시예 3)

[0056] 복합전극은 복합 전극 물질을 압축하거나 소결하여 제조하거나, 복합 전극 물질에 바인더 또는 도전재를 첨가하여 필름형태로 제조할 수 있다. 본 발명의 제 3 실시예에 따르면 제 1 실시예에서 제조된 복합 전극 물질(BP-20)를 이용하여 전지용 복합전극을 제조한다.

[0057] 제3 실시예에 따른 전지용 복합전극 제조방법은 복합 전극 물질에 도전재로 Super-P를 첨가하고, 바인더는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride), 폴리아크릴레이트 (polyacrilate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly vinylidene fluoride), 에틸렌프로필렌 디엔공중합체(EPDM) 또는 스티렌부타디엔고무(SBR) 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 그러나, 제 2 실시예에서는 바인더로 PVdF-co-HFP를 사용하며, 용매로 NMP를 사용한다.

[0058] 복합전극을 제조방법은, 먼저 용매로 바인더를 녹이는 단계, 용매에 복합체를 넣는 단계, 용매와 복합체를 볼밀링 또는 스테어링(stirring)에 의해 혼합하여 슬러리를 만드는 단계, 상기 슬러리를 집전체에 캐스팅(casting) 또는 페이스팅(pasting)하는 단계 및 건조하고 압착하여 전극을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0059] 이를 보다 구체적으로 살펴보면, PVdF-co-HFP(0.083g), NMP(3ml), 복합 전극 물질BP-20(S)(0.25g), 탄소(0.083g)를 유성형 볼밀(ballmill)에 넣은 후, 300 rpm 속도로 3시간 혼합함으로써 균질한 슬러리를 얻는다. 혼합된 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포한 후 60°C에서 12시간 건조하여 용매인 NMP와 수분을 제거한다. 이렇게 제조된 복합전극은 직경 1cm의 원형으로 편칭한다.

[0060] 도 7는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 복합 유황전극물질의 SEM 사진 결과를 나타내는 도면이다. 도 7을 참고하면, 매끈한 표면의 복합 전극 물질이 도전재와 바인더로 둘러싸여 있는 것을 확인할 수 있다.

[0061] 복합전극을 이용한 리튬 전지의 사이클 평가(실시예 4)

[0062] 제4 실시예는 제2 실시예에 따라 제조된 복합전극을 이용하여 제 3 실시예와 같은 방법에 의해서 전극을 제조하고 이를 리튬 전지를 적용하여 평가하는 방법에 관한 것이다. 리튬 전지 제조는 음극으로는 리튬을 사용하고, 양극으로는 제조된 복합 양극을 사용한다. 전해질로는 0.5 M LiTFSI in DME/DOX(8/2, v/v)를 사용한다. 리튬, 전해질, 복합 양극을 순차적으로 적층하여 1/4C 속도로 충방전 사이클을 평가한다.

[0063] 도 8은 본 발명의 실시예 4에 따른 활성탄 내부의 유황함량에 따른 복합 전극 물질을 이용한 전극을 사용한 리

튴 전지의 1/4C에서 사이클 특성을 비교한 결과를 나타내는 도면이다.

[0064] 도 8을 참고하면, 유황이 활성탄의 기공 내부뿐만 아니라 활성탄 표면에 있을 경우(100-1) 초기의 용량은 크게 나타나지만 사이클이 진행함에 따라 점차적으로 감소한다. 특히, 모든 복합전극이 35 사이클 이후에는 용량의 감소가 거의 발생하지 않는다. 이는 활성탄의 기공이 방전 생성물을 흡착함으로써 방전 생성물이 전해액으로 유출되는 것을 방지하기 때문이다. 즉, 복합 전극으로 제조함으로써 유황 전극의 사이클 특성이 크게 개선될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0065] **비표면적이 낮은 탄소를 이용한 유황 전극 제조와 이를 이용한 리튬 전지의 사이클 평가(비교예 1)**

[0066] 제 1 비교예는 활성탄 대신에 낮은 비표면적을 가지는 탄소(Super-P)를 사용하여 유황 전극을 제조하고, 전지를 구성하여 본 발명에 의해 제작된 전지와 비교한다.

[0067] 도 9는 활성탄(BP-20)과 탄소(Super-P)의 SEM 사진과 비표면적(BET)의 측정 결과를 설명하는 도면이다. 도 9를 참고하면, 활성탄의 경우 $1700\text{m}^2/\text{g}$ 정도의 높은 비표면적을 가지는 반면에 Super-P의 경우 $40\text{m}^2/\text{g}$ 정도의 낮은 비표면적을 가짐을 알 수 있다. 그러나 입자의 크기는 Super-P의 경우가 더 작으므로, 표면적이 커야 함에도 더 작은 이유는 활성탄 내부에 존재하는 기공이 매우 적기 때문이다.

[0068] 제3 실시예에서 제조된 복합 전극과 비교하기 위하여 같은 함량의 유황(함량이 높은 100-1과 같은 조성), Super-P, PVdF-co-HFP를 넣어 제3 실시예와 같은 방법으로 비교 전극을 제조한다. 비교(Super-P)전극과 제3 실시예(100-1)의 복합전극물질을 이용하여 제작된 복합전극을 이용하여 제4 실시예와 같은 방법으로 전지를 구성하고, 1C 속도로 충·방전 사이클 평가를 하여 그 특성을 비교한다.

[0069] 도 10는 본 발명의 실시예 4(101-1)에 의해 제조된 복합 양극 활물질과, 비교 예 1에 의해 제조된 활물질을 이용한 전극을 사용한 리튬 전지의 1C에서 사이클 특성을 비교한 결과를 설명하는 도면이다. 도 10을 참고하면, 제1 비교예의 경우처럼, 기존의 일반적인 방법으로 제조한 유황 전지의 경우 1C에서 500mAh/g-S 이하의 낮은 초기 방전용량을 나타내며, 사이클이 진행됨에 따라 급격하게 감소하여 9사이클 이후에는 충방전이 불가능하게 된다.

[0070] 그러나 본 발명에 의해 제조된 복합 전극물질을 이용한 경우 1C(1650mA/g)에서 초기 용량이 600mAh/g-S 이상을 나타내며 50사이클까지 500mAh/g-S 의 용량을 나타내어 급속 충·방전시에도 우수한 사이클특성을 나타낸다.

[0071] 따라서, 활성탄의 기공 내에 활물질을 채워서 복합 전극 물질을 제조함으로써 도전성을 개선하여 1650mA/g 의 급속 충·방전이 가능하며, 급속 충·방전시도 매우 우수한 사이클 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0072] 여기서 복합 전극을 양극 또는 음극으로 제조하는 것에 대해서 개시하고 있으나, 양극 또는 음극을 모두 복합 전극으로 구성할 수도 있고, 양극은 복합 전극으로 구성하고 음극은 일반적인 금속 전극으로 구성할 수 있다. 반대로 음극은 복합 전극으로 구성하고 양극에 대해서는 일반적으로 사용되는 금속으로 구성할 수 있다.

[0073] **복합전극을 이용한 나트륨/유황 전지의 전기화학적 특성 평가(실시예 5)**

[0074] 제5 실시예는, 제3 실시예에서 제조된 복합전극을 나트륨 전지에 적용하여 그 전기화학적 특성을 확인하는 실시예이다. 제5 실시예의 나트륨/유황전지의 구성은 복합전극을 양극으로 사용하고, 음극으로서 나트륨 금속을 사용한다. 전해질로서 $1\text{M NaCF}_3\text{SO}_3 + \text{TEGDME} + 2\%\text{VC}$ 을 사용한다. 이렇게 전지를 구성한 후 100mA/g 의 전류밀도에서 방전 실험을 한다.

[0075] 도 11은 본 발명의 실시예 5에 의해 제조된 나트륨/복합 유황양극 전지의 사이클 특성을 설명하는 도면이다.

[0076] 도 11을 참고하면, 일반적인 유황의 경우 자기방전 반응이 크기 때문에 용량이 작게 나타나지만 복합전극에 사용할 경우 805mAh/g 의 높은 초기 용량 특성을 확인할 수 있다. 따라서 복합 전극 물질 및 복합전극은 리튬전지 뿐만 아니라 나트륨전지, 마그네슘전지 등 음극재료에 따라 여러 종류의 전지에 적용 가능하다.

[0077] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않

으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형 가능함은 물론이다.

[0078]

부호의 설명

[0079]

100 : 복합 전극 물질

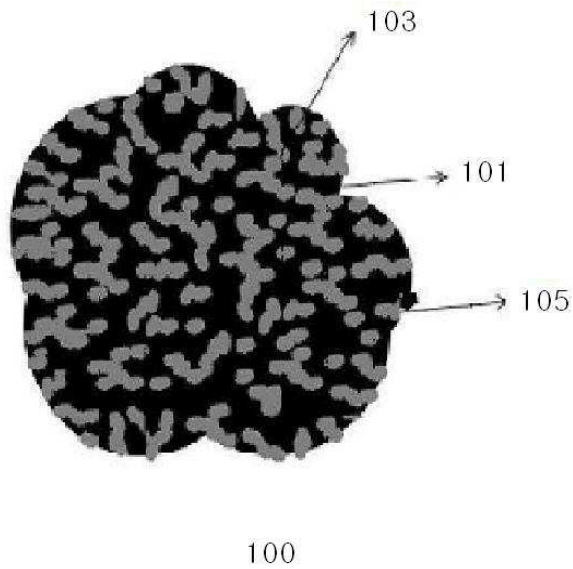
101 : 활성탄

103 : 기공

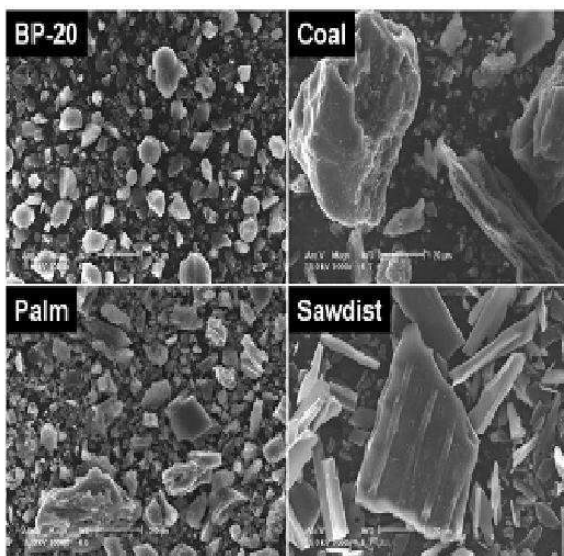
105 : 활물질

도면

도면1



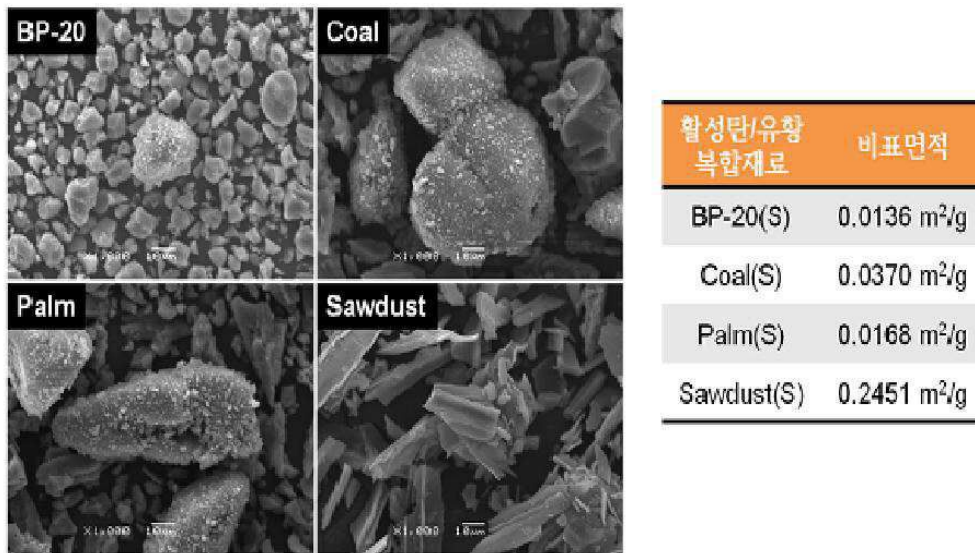
도면2



활성탄 종류	비표면적
BP-20	1696.1216 m ² /g
Coal	887.0438 m ² /g
Palm	971.0339 m ² /g
Sawdust	894.3949 m ² /g

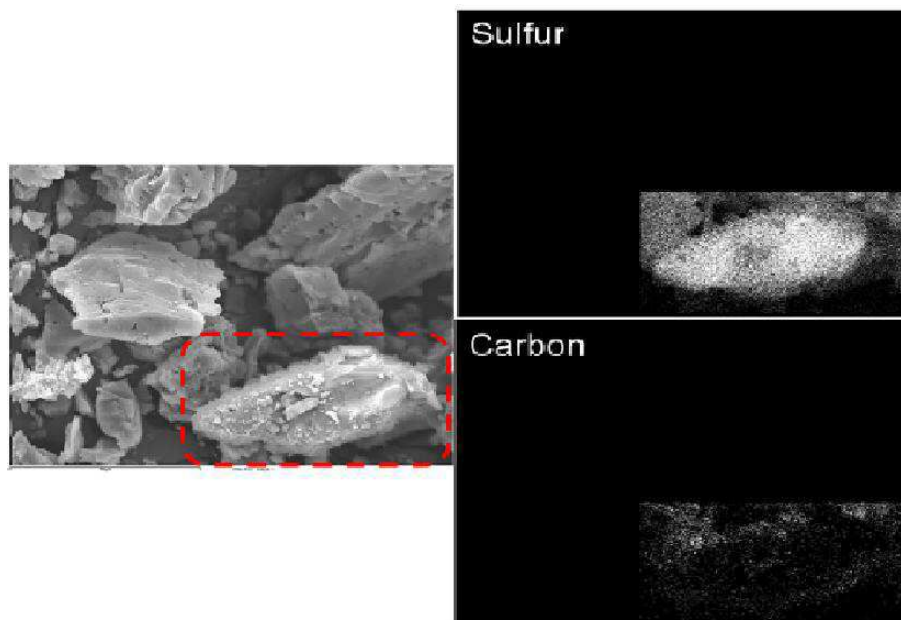
100

도면3

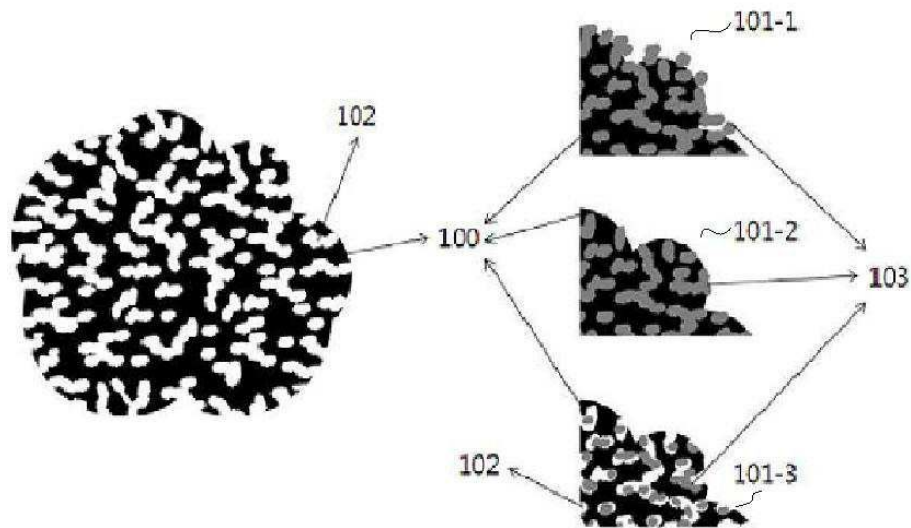


101

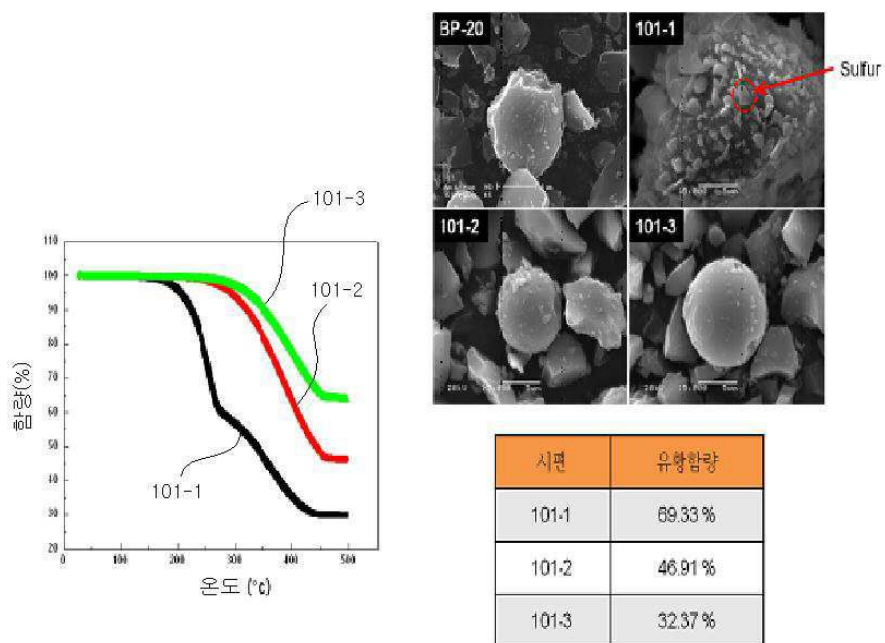
도면4



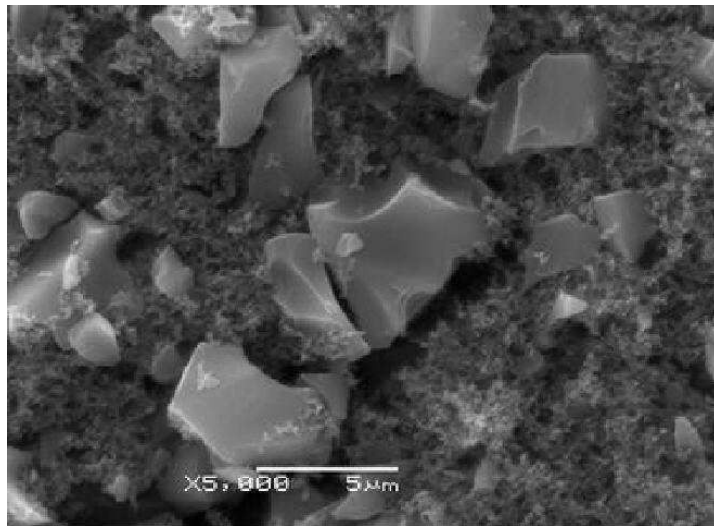
도면5



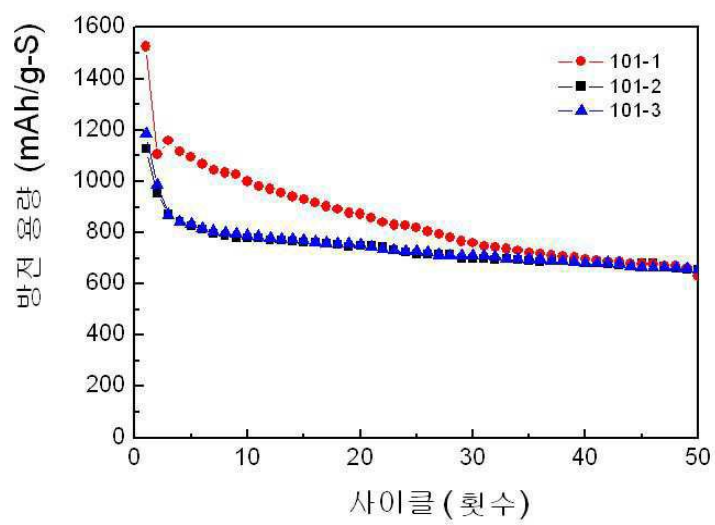
도면6



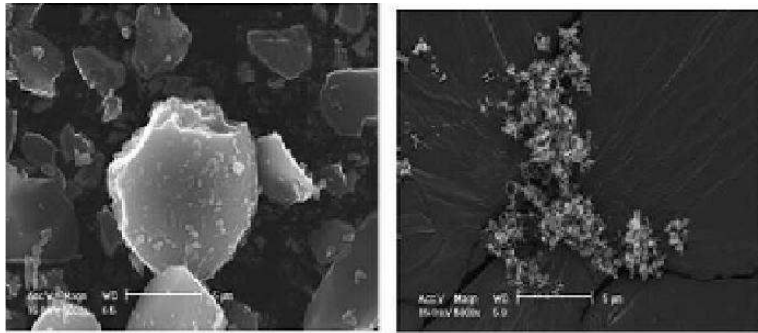
도면7



도면8

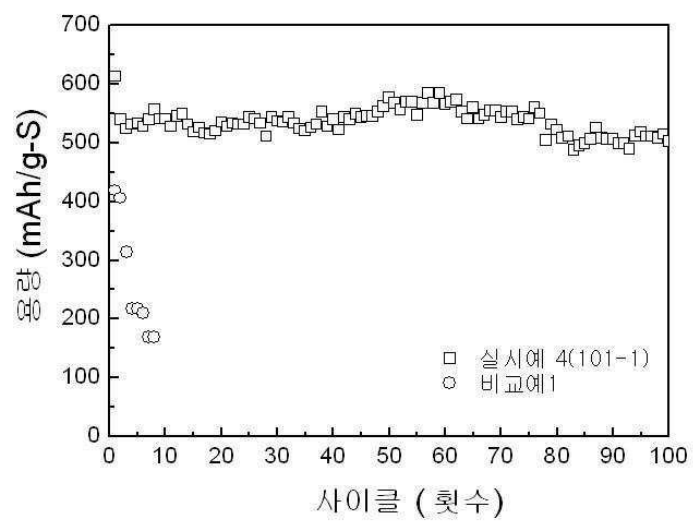


도면9



Sample	Carbon BET
Super-P	43.8012 m ² /g
BP-20	1696.1216 m ² /g

도면10



도면11

