

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0092713 (43) 공개일자 2016년08월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/136</i> (2010.01) <i>H01M 10/05</i> (2010.01) <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>H01M 4/66</i> (2006.01)		(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(52) CPC특허분류 <i>H01M 4/136</i> (2013.01) <i>H01M 10/05</i> (2013.01)		(72) 발명자 조규봉 경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170 2호 (주약동, 주약현대아파트)
(21) 출원번호	10-2015-0013436	남태현 경남 진주시 신안들말길 47 주공2차아파트 205-1107 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자	2015년01월28일	(74) 대리인 정홍식, 이현수, 김태현
심사청구일자	2015년01월28일	

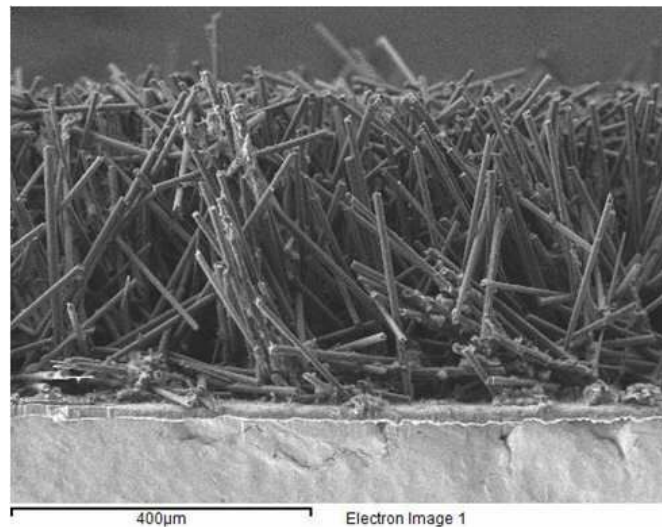
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전극, 전지 및 전극의 제조 방법

(57) 요약

전극이 개시된다. 본 전극은 활물질 층 및 복수의 전도성 필라멘트로 구성된 집전체를 포함하며, 복수의 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 활물질 층에 박혀있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/36 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

(72) 발명자

류호석

경상남도 진주시 하대로40번길 4 하대동 도동대림
아파트 1동 1102호

안주현

경상남도 진주시 충의로 67 (충무공동, 혁신도시엘
에이치아파트5단지) 502동 1401호

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17 들말한보아파트
105동 207호

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30 (평거동, 엠코타운
더 프라하) 엠코타운 113-304

안효준

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711010779

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 차세대 상온형 Na 이차전지의 개발

기 여 율 1/3

주관기관 경상대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711011221

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 나노스케일 표면형상 제어 비선형 초탄성 인공 뼈대체제 개발

기 여 율 1/3

주관기관 경상대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711012511

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발

기 여 율 1/3

주관기관 경상대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극에 있어서,

활물질 층; 및

복수의 전도성 필라멘트로 구성된 집전체;를 포함하며,

상기 복수의 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 상기 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 상기 활물질 층에 박혀있는, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 전도성 필라멘트는,

금속 파이버, 카본 파이버 또는 카본 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활물질 층은,

황(S) 또는 황 화합물을 포함하며,

상기 황 화합물은,

S-C 화합물 또는 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 집전체는,

상기 복수의 전도성 필라멘트가 서로 얹혀있는 형상인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

전지에 있어서,

양극;

전해질; 및

음극;을 포함하며,

상기 양극은,

활물질 층; 및

복수의 전도성 필라멘트로 구성된 집전체;를 포함하며,

상기 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 상기 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 상기 활물질 층에 박혀있는, 전지.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 전지는,
알칼리계 전지인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7

전극을 제조하는 방법에 있어서,
활물질 슬러리(slurry)를 금속 박막에 도포하는 단계;
상기 금속 박막 상에 도포된 활물질 슬러리에 복수의 전도성 필라멘트를 박는 단계; 및
상기 복수의 전도성 필라멘트가 박혀있는 활물질 슬러리를 기 설정된 온도로 열처리하는 단계;를 포함하는 전극을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 복수의 전도성 필라멘트는,
금속 파이버, 카본 파이버 또는 카본 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극을 제조하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 활물질 슬러리는,
황(S) 또는 황 화합물을 포함하며,
상기 황 화합물은,
S-C 화합물 또는 S-M(M= Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물인 것을 특징으로 하는 전극을 제조하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는,
상기 기 설정된 온도로 열처리하여, 상기 복수의 전도성 필라멘트가 박혀있는 활물질 슬러리를 상기 금속 박막과 분리하는 것을 특징으로 하는 전극을 제조하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는,
300℃ 내지 500℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극, 전지 및 전극의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 집전체로서 전도성 필라멘트를 사용하여 무게를 최소화한 전극, 전지 및 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근래 들어 노트북, PDA, MP3, 휴대폰 등과 같은 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화, 고성능화가 진행되고 있었다. 이에 따라 휴대용 전자기기의 전원에는 고용량이고 안정성이 높은 이차전지가 필요하게 되었다. 이러한 목

적에 합치한 이차전지로서는, 니켈카드뮴 축전지가 사용되어 왔는데, 보다 에너지 밀도가 높은 전지로서 니켈수소 축전지, 비수전해액 이차전지로서 리튬 이차전지가 상용화 되었다.

[0003] 상용화되어있는 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질로는 LiCoO_2 이 있으며, 최근에는 LiNiO_2 , LiMnO_4 , V_2O_5 등으로 대체하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있었으나, 이론 에너지밀도가 낮다는 한계가 있었다. 따라서 고 에너지밀도의 전지를 개발하기 위해서는 이론에너지 밀도가 큰 전극재료에 대한 연구가 필요하다. 최근 연구된 바에 의하면 상온에서 리튬/유황 전지가 2600Wh/kg의 높은 이론 에너지 밀도를 가진다고 보고되었다. 또한 유황은 자원이 풍부하고, 다른 전극재료보다 가격이 저렴하다는 장점을 가진다.

[0004] 고에너지 밀도의 전지를 만들기 위해서 전극을 두껍게 설계할 경우 전극 내에서 전위의 불균형이 생길 수 있어 두꺼운 전극을 제조하기 어려웠다. 따라서 얇은 전극을 여러 겹 적층을 해서 전지를 제조하는 것이 대부분이었는데, 이 경우 여러 겹의 금속 집전체 때문에 전극의 무게가 증가하여 에너지밀도를 높이는데 어려움이 있었다.

[0005] 이에 따라, 충분한 에너지 밀도를 가지도록 두꺼우면서도, 무게가 가벼운 전극에 대한 필요성이 증대되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 발명의 목적은 집전체로서 전도성 필라멘트를 사용하여 무게를 최소화한 전극, 전지 및 전극의 제조 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은, 활물질 층 및 복수의 전도성 필라멘트로 구성된 집전체를 포함하며, 상기 복수의 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 상기 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 상기 활물질 층에 박혀있는 것이다.

[0008] 이 경우, 상기 복수의 전도성 필라멘트는, 금속 파이버, 카본 파이버 또는 카본 나노튜브를 포함할 수 있다.

[0009] 한편, 상기 활물질 층은, 황(S) 또는 황 화합물을 포함하며, 상기 황 화합물은, S-C 화합물 또는 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물일 수 있다.

[0010] 한편, 상기 집전체는, 상기 복수의 전도성 필라멘트가 서로 얹혀있는 형상일 수 있다.

[0011] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는, 양극, 전해질 및 음극을 포함하며, 상기 양극은, 활물질 층 및 복수의 전도성 필라멘트로 구성된 집전체를 포함하며, 상기 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 상기 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 상기 활물질 층에 박혀있는 것이다.

[0012] 이 경우, 상기 전지는, 알칼리계 전지일 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 제조하는 방법은, 활물질 슬러리(slurry)를 금속 박막에 도포하는 단계, 상기 금속 박막 상에 도포된 활물질 슬러리에 복수의 전도성 필라멘트를 박는 단계 및 상기 복수의 전도성 필라멘트가 박혀있는 활물질 슬러리를 기 설정된 온도로 열처리하는 단계를 포함한다.

[0014] 이 경우, 상기 복수의 전도성 필라멘트는, 금속 파이버, 카본 파이버 또는 카본 나노튜브를 포함할 수 있다.

[0015] 한편, 상기 활물질 슬러리는, 황(S) 또는 황 화합물을 포함하며, 상기 황 화합물은, S-C 화합물 또는 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물일 수 있다.

[0016] 한편, 상기 열처리하는 단계는, 상기 기 설정된 온도로 열처리하여, 상기 복수의 전도성 필라멘트가 박혀있는 활물질 슬러리를 상기 금속 박막과 분리할 수 있다.

[0017] 한편, 상기 열처리하는 단계는, 300℃ 내지 500℃에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 상술한 다양한 실시 예에 따르면, 무거운 금속 집전체를 이용하지 않고도 전극을 제조할 수 있으므로, 이를 이용하면 고에너지 밀도를 달성하면서도 매우 가벼운 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도,
 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따라 플라잉 공정을 이용하여 전극을 제조하는 방법을 설명하기 위한 도면,
 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 SEM이미지,
 도 4 내지 도 5는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전지를 설명하기 위한 도면,
 도 6은 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물과 pPAN-S/CF전극의 XRD 결과,
 도 7은 유황, 폴리아크릴로니트릴 및 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 열 중량분석 결과,
 도 8은 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물과 pPAN-S/CF전극의 원소분석을 실시한 결과,
 도 9는 열처리 온도변화에 따른 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 초기 충·방전 그래프,
 도 10은 열처리 시간 변화에 따른 pPAN-S/CF 전극의 표면 SEM 이미지,
 도 11은 pPAN-S/CF 전극의 단면형상의 SEM 이미지,
 도 12는 열처리 시간에 따른 pPAN-S/CF 전극과 유황-폴리아크릴로니트릴 혼합물의 RAMAN을 측정된 결과,
 도 13은 열처리 시간에 따른 pPAN-S/CF 전극과 폴리아크릴로니트릴 혼합물의 FT-IR을 측정된 결과,
 도 14는 열처리 시간의 변화에 따른 pPAN-S/CF 전극의 CV 결과,
 도 15는 0.2C-rate에서 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과,
 도 16은 0.5C-rate에서의 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과,
 도 17은 1.0C-rate에서의 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과, 그리고,
 도 18은 Pouch type의 전지를 만들어 카본 파이버를 집전체로 사용한 pPAN-S/CF전극의 전기화학적 실험을 진행한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 도면을 참고하여 본 발명의 다양한 실시 예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그에 대한 상세한 설명은 생략한다. 덧붙여, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0021] 또한, 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은, 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [0022] 본 발명의 전극은 무거운 금속 집전체를 대신하여, 복수의 전도성 필라멘트(pillar)를 이용하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 전도성 필라멘트란, 얇고 긴 형태이며 전기적으로 전도성이 있는 구조체로서, 그 길이는 수 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 카본 파이버(carbon fiber) 또는 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 나노 와이어(nanowire), 금속 섬유 등이 전도성 필라멘트로 이용될 수 있다.
- [0024] 여기서, 카본 파이버란 탄소로 이루어진 섬유를 포함하며, 또는 탄소와 그 밖의 물질을 재료로 하여 만들어진 CFRP(Carbon Fiber Reinforced Polymer)를 포함할 수 있다. 그리고, 카본 나노튜브란 하나의 탄소 원자가 다른 탄소원자와 육각형 벌집무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있는 물질을 포함한다. 탄소나노튜브의 종류는 탄소 벽 개수에 따라 Single-walled, Double-walled, Multi-walled로 나누어지며, 탄소층의 배열 방법 등에 따라 Torus, Nanobud, Cup stacked, Extreme등으로 나뉜다. 그리고, 나노 와이어란 나노미터 단위의 크기를 가지는 와이어 구조체를 의미한다. 그리고, 금속 섬유란 구리, 알루미늄 등과 같은 금속으로 만들어진 섬유를 의미한다.
- [0025] 한편, 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극은 알칼리계 전지의 양극에 이용가능하다. 구체적으로, 본 전극을

사용하는 전지는 리튬 이차 전지일 수 있다. 하지만, 이에 한정되지 않으며, 전지는 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지가 될 수 있다. 예를 들어, H(수소), Li(리튬), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 그리고, 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있다. 또한, 형태에 따라 코인형, 버튼형, 시트형, 실린더형, 원통형, 각형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이하에선 설명의 편의를 위해 본 전극이 리튬 전지에 사용되는 것으로 가정하도록 한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따라 전극을 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0027] 도 1을 참고하면, 먼저 활물질 슬러리(slurry)를 금속 박막에 도포한다(S110). 활물질 슬러리는 바인더 용액에 활물질이 혼합된 것이다. 추가적으로, 도전재가 더 첨가되어 혼합될 수 있다.

[0028] 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 의미한다. 일 예로, 활물질로서 황(S) 또는 황 화합물이 이용될 수 있다.

[0029] 황 화합물이란 설파이드(Sulfide) 결합을 가진 화합물로서, 황과 탄소의 결합을 가진 S-C 화합물 또는, 황과 금속의 결합을 가진 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물을 의미할 수 있다. S-C 화합물의 구체적인 예로, 황-폴리아크릴로니트릴 복합물(sulfur-polyacrylonitrile composite; S-PAN)이 있다.

[0030] 활물질의 또 다른 예로서, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$), LiCoPO_4 , 및 LiFePO_4 중 적어도 어느 하나가 활물질로서 이용될 수 있다.

[0031] 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 바인더는 접착력 및 용량에 문제가 없을 정도로 활물질 층 총 중량에 대하여 적당한 용량으로 혼합될 수 있다.

[0032] 바인더를 용해시키기 위한 용매에는 바인더 특성에 따라 카보네이트류, 에스테르류, 락톤류 등의 유기용매 또는, DMAc(dimethylacetate)나 NMP(N-Methylpyrrolidone) 등이 사용될 수 있다.

[0033] 도전재란, 전극에 도전성을 부여해주는 것으로, 활물질로 황을 이용할 경우 탄소물질이 도전재로서 이용되는 것이 일반적이다. 도전재의 예로는, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙 또는 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키, 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재를 들 수 있다.

[0034] 이상과 같이 활물질, 바인더, 도전재 등이 혼합된 활물질 슬러리가 제조되었으면, 제조된 활물질 슬러리를 일정 두께로 금속 박막에 도포한다. 구체적으로 도포 공정은 전극층 구성 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드를 이용한 코팅법, 그라비아 코팅법, 딥코팅법, 실크 스크린법, 페인팅법, 슬롯다이(slot die)법, 에어로졸 증착법 등이 이용될 수 있다.

[0035] 한편, 활물질이 도포되는 금속 박막으로 알루미늄 호일 등을 이용할 수 있다.

[0036] 그 다음 단계로, 금속 박막에 도포된 활물질 슬러리에 복수의 전도성 필라멘트를 박는다(S120). 이 경우, 플로킹(flocking) 공정이 이용될 수 있다.

[0037] 플로킹 공정이란, 일반적으로 섬유를 짧게 잘라 만든 원사를 목적물의 표면에 고착시키는 공정을 의미한다. 플로킹 방식에는 정전 식모(Electrostatic flocking) 방식이 가장 많이 이용된다. 하지만 이에 한정되는 것은 아니고, 스프레이 방식의 플로킹 공정 등도 본 발명에 이용될 수 있다. 본 발명에선 이러한 플로킹 공정을 이용하여 전도성 필라멘트를 활물질 슬러리에 고착시킨다. 전도성 필라멘트란, 얇고 긴 형태이며 전기적으로 전도성이 있는 구조체로서, 그 길이는 수 나노미터 내지 수 마이크로미터일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 예컨대, 카본 파이버(carbon fiber) 또는 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 나노 와이어(nanowire), 금속 섬유 등

이 전도성 필라멘트로 이용될 수 있다.

- [0038] 도 2는 정전식 플로킹 공정을 이용하여 전도성 필라멘트를 활물질 슬러리에 박는 방법을 설명하기 위한 도면이다. 도 2를 참고하면, 금속 박막(21) 상에 활물질 슬러리(23)가 도포되어 있고, 이것을 플로킹 장비(20)에 장착한 후, 전기장을 발생시키면, 복수의 전도성 필라멘트(25)들이 활물질 슬러리(23)로 박히게 된다.
- [0039] 도 3은 전도성 필라멘트가 활물질 슬러리 상에 박힌 SEM 이미지이다. 여기서 카본 파이버가 전도성 필라멘트로서 이용되었다.
- [0040] 도 3에 도시된 것처럼, 복수의 전도성 필라멘트 중 적어도 하나는 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출되도록 활물질 층에 박혀있는 형상일 수 있다.
- [0041] 전도성 필라멘트의 길이는 활물질 층 표면으로부터 일정 길이가 노출될 수 있기에 충분하도록 선택된다. 한편, 전도성 필라멘트의 길이가 너무 길 경우 집전체의 안정성에 영향을 줄 수 있다. 이러한 점들을 종합적으로 고려하여 전도성 필라멘트의 길이가 선택될 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 전도성 필라멘트의 길이는 300 μ m 내지 500 μ m로 선택될 수 있다.
- [0042] 복수의 전도성 필라멘트는 일정 간격을 두고 서로 떨어져 정렬되어 있을 수 있거나, 도 3에 도시된 것처럼 복수의 전도성 필라멘트는 서로 얹혀있을 수 있다.
- [0043] 이처럼 활물질 슬러리 상에 박힌 복수의 전도성 필라멘트가 본 발명의 전극의 집전체를 구성하게 된다. 즉, 종래의 무거운 금속 집전체 대신, 가벼운 카본 파이버 또는 카본 나노 튜브와 같은 전도성 필라멘트가 집전체 역할을 하게되므로, 전극의 무게가 훨씬 가벼워질 수 있게 된다.
- [0044] 플로킹 공정 이후에, 복수의 전도성 필라멘트가 박혀있는 활물질 슬러리를 기 설정된 온도로 열처리한다(S130).
- [0045] 열처리를 통해 활물질층에 박힌 복수의 전도성 필라멘트가 고정될 수 있다.
- [0046] 열처리 공정은 자연 건조, 열풍 건조 등으로 실시되는 건조 공정을 포함할 수 있다.
- [0047] 건조된 이후, 추가적으로 비교적 높은 온도에서 열처리가 더 수행될 수 있다. 이 경우, 고온 열처리가 수행되는 시간에 따라 전극 특성이 달라질 수 있다.
- [0048] 한편, 열처리에 의해 용점이 낮은 바인더는 기화될 수 있고, 바인더가 기화된 자리에 기공이 형성될 수 있다. 형성된 기공은 충 방전시 전극 변형을 최소화하는 역할을 한다.
- [0049] 또한, 열처리 과정을 통해 활물질 슬러리가 도포되었던 금속 박막을 분리할 수 있다. 그 결과, 활물질 층에 복수의 전도성 필라멘트가 박힌 전극을 얻을 수 있다.
- [0050] 한편, 이와 같이 얻어진 전극은 금속판을 집전체로 이용하지 않으므로 휘어짐 가능할 수 있다. 따라서 이를 이용하여 플렉서블 전지를 제조할 수 있다.
- [0051] 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0052] 도 4를 참조하면 본 전지(400)는 양극 집전체(41), 양극 활물질층(43), 전해질(45), 분리막(47), 음극 활물질층(49)을 포함한다.
- [0053] 양극 집전체(41)는 복수의 전도성 필라멘트로 이루어진다. 구체적으로, 복수의 전도성 필라멘트는 양극 활물질층(43)에 박힌 것이다. 전도성 필라멘트를 양극 활물질층(43)에 박기 위한 방법으로 플로킹 공정이 이용될 수 있다. 이 경우, 양극 활물질층(43)에 박힌 전도성 필라멘트의 밀도는 플로킹 공정 시간 등에 따라 조절될 수 있다.
- [0054] 양극 활물질층(43)은 활물질을 포함하는 층으로서, 활물질로서 황(S) 또는 황 화합물이 이용될 수 있다. 황 화합물이란 설파이드(Sulfide) 결합을 가진 화합물로서, 황과 탄소의 결합을 가진 S-C 화합물 또는, 황과 금속의 결합을 가진 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물을 의미할 수 있다. S-C 화합물의 구체적인 예로, 황-폴리아크릴로니트릴 복합물(sulfur-polyacrylonitrile composite; S-PAN)이 있다.
- [0055] 구체적으로, 양극 활물질층(43)은 활물질(입자 또는 분말) 및 바인더가 혼합된 슬러리가 열처리된 것이며, 양극 활물질층(43)은 도전재를 더 포함할 수 있다. 경우에 따라서는 바인더를 제외한 활물질 및 도전재만으로 양극 활물질층(43)이 구성될 수 있다. 한편, 양극 활물질층(43)의 두께를 두껍게 할수록 고에너지 밀도의 전극을 얻을 수 있다.

- [0056] 본 발명의 일 실시 예에 따르면, 충 방전시 전극 변형을 완충하기 위하여, 양극 활물질층(43)은 기공을 포함할 수 있다. 양극 활물질층(43) 내 기공은 기공형성제의 크기, 함량 및 그 처리방법에 따라 조절될 수 있다. 여기서, 기공형성제는 열처리에 의해 휘발 제거되어 양극 활물질층(43) 내 기공을 형성할 수 있는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 및 이들의 혼합물, 비수성 유기 용매에 용해되어 용출가능한 폴리(알킬렌카보네이트), 폴리(알킬렌옥사이드), 폴리(디알킬실록산), 아크릴레이트계 고분자 등의 고분자 물질, 또는 산에 용해되어 용출가능한 Li_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}(\text{CO}_3)_2$ 등의 알칼리 금속 함유 탄산염 등일 수 있다.
- [0057] 이와 같은 양극 집전체(41)와 양극 활물질층(43)이 전지의 양극을 구성할 수 있다.
- [0058] 전해질(45)로는 얇은 필름 형태나 벌크 형태의 물질이 사용되는데, 실제 사용되는 장치에는 고체 무기 전해질이나 유기 고분자 전해질이 많이 사용되는 반면, 실험용으로는 액체 전해질이 많이 사용된다.
- [0059] 전해질(45)은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다. 여기서 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [0060] 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{CpF}_2\text{p}+1\text{SO}_2)(\text{CqF}_2\text{q}+1\text{SO}_2)$ (여기서, p 및 q는 자연수임), LiSO_3CF_3 , LiCl , LiI , 리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bisoxalate borate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0062] 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당업자의 수준에서 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0063] 분리막(47)은 음극과 양극을 분리시키고 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막(47)으로는 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리 에스테르, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리 에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리 에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0064] 음극 활물질층(49)으로는 통상적으로 리튬 전지에서 이용되는 금속 리튬, 탄화 또는 흑연화 된 탄소재료 또는 리튬티탄산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)을 이용할 수 있다.
- [0065] 한편, 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 다양한 형태로 전지의 제조가 가능하다. 도 4에 도시된 이차 전지는 스와즐락 타입(Swagelok type)인 것으로 이해될 수 있다. 스와즐락 타입의 경우, 스테인레스 스틸 재질의 케이스가 집전체 역할을 할 수도 있다.
- [0066] 반면, 또 다른 실시 예에 따르면 케이스가 집전체 역할을 하지 않는 파우치 형태로 제조할 수도 있다. 따라서 이 경우엔 양극 쪽은 복수의 전도성 필러로 이루어진 집전체가 양극 집전체로서의 역할을 홀로 수행하게 된다.
- [0067] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 파우치 형태의 전지를 도시한 도면이다.
- [0068] 도 5를 참고하면, 파우치 형태의 전지(500)는 포장재(50), 양극 집전체(51), 양극 활물질층(53), 분리막(55), 음극 활물질층(57), 음극 집전체(59), 양극탭(51a) 및 음극탭(59a)을 포함한다.
- [0069] 포장재(50)는 실링 역할을 하는 내부수지층과 배리어 역할을 하는 금속박막층 및 외부로부터 전지를 보호하는 역할을 하는 외부수지층의 다층 필름형태로 이루어진 것일 수 있다. 여기서 금속 박막층은 공기, 수분 등이 전지 내부로 유입되는 것을 방지하고 전지 내부에서 발생된 가스의 외부 유출을 차단하기 위한 것으로 알루미늄(Al)재질을 사용할 수 있다.
- [0070] 양극 집전체(51)는 복수의 전도성 필라멘트로 이루어진다. 구체적으로, 복수의 전도성 필라멘트는 양극 활물질층(53)에 박힌 것이다. 이 경우, 양극탭(51a)이 복수의 전도성 필라멘트로 구성된 양극 집전체(51)와 접촉하도록 배치된다.

- [0071] 양극 활물질층(53)은 활물질을 포함하는 층으로서, 활물질로서 황(S) 또는 황 화합물이 이용될 수 있다. 황 화합물이란 설파이드(Sulfide) 결합을 가진 화합물로서, 황과 탄소의 결합을 가진 S-C 화합물 또는, 황과 금속의 결합을 가진 S-M(M=Fe, Ni, Ti, Co, Mn) 화합물을 의미할 수 있다. S-C 화합물의 구체적인 예로, 황-폴리아크릴로니트릴 복합물(sulfur-polyacrylonitrile composite;S-PAN)이 있다.
- [0072] 구체적으로 양극 활물질층(53)은 활물질(입자 또는 분말) 및 바인더가 혼합된 슬러리가 건조된 것이며, 양극 활물질층(53)은 도전재를 더 포함할 수 있다. 경우에 따라서는 바인더를 제외한 활물질 및 도전재만으로 양극 활물질층(53)이 구성될 수 있다. 양극 활물질층(53)의 두께를 두껍게 할수록 고에너지 밀도의 전극을 얻을 수 있다.
- [0073] 분리막(55)은 음극과 양극을 분리시키고 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막(55)은 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 선편레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 선편레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 선편레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0074] 음극 활물질층(57)으로는 통상적으로 리튬 전지에서 이용되는, 금속 리튬, 탄화 또는 흑연화 된 탄소재료 또는 리튬티탄산화물(Li₄Ti₅O₁₂, LTO)을 이용할 수 있다.
- [0075] 음극 집전체(59)는 금속 박막이 사용될 수 있고, 일 예로 구리 호일을 이용할 수 있다.
- [0076] 양극탭(51a) 및 음극탭(59a)은 양극과 음극 쪽 집전체와 외부 도선을 전기적으로 연결하기 위한 구성으로, 알루미늄, 니켈 재질 등이 사용될 수 있다.
- [0077] 그리고 도 5에 도시하지 않았으나 전지(500)는 전해질을 더 포함한다. 파우치 형태의 전지에 사용되는 전해질은 주로 겔형 또는 폴리머이다.
- [0078] 이하에선 본 발명의 이해를 돕기 위해, 몇몇 실시 예에 따른 전극의 제조 방법, 그 제조 방법에 의해 제조된 전극 및 그 전극을 이용하여 제조된 전지에 대해 설명하도록 한다.
- [0079] **전극 제조**
- [0080] 먼저, 활물질로 사용될 황-폴리아크릴로니트릴 복합물(sulfur-polyacrylonitrile composite;S-PAN)을 제조하기 위하여 유황(100mesh이하, Aldrich Co.)과 PAN(Polyacrylonitrile)를 준비한다. 모든 원재료에 대하여, 사용 전 수분과 불순물을 제거하기 위해 전처리가 수행되었다. 유황과 결합재로 사용될 PAN은 60℃에서 24시간 이상 건조하였다. 유황은 원재료 분말을 325mesh의 체를 통과한 45 μ m 이하의 크기를 사용하였다.
- [0081] 유황과 PAN을 무게비 4:1 비율로 섞어 막자사발을 이용하여 5분간 혼합 및 분쇄하였다. 그 후 아르곤(Ar) 분위기에서 350℃, 400℃, 450℃의 각각의 온도에서 3시간 열처리하였고, 얻어진 분말을 열처리 온도에 따라 SPAN 350, SPAN 400, SPAN 450으로 명명한다.
- [0082] 위와 같이 얻어진 황-폴리아크릴로니트릴 복합물(S-PAN)과 바인더인 PAN, 도전제인 아세틸렌블랙(acetylene black, AB, <1 μ m, Alfa Co.)을 무게비 85:10:5로 칭량 하고 N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5%, Aldrich Co.)용매와 지르코니아 볼을 지르코니아 용기에 넣은 후 350rpm으로 2시간 동안 planetary ball milling기기를 이용하여 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 알루미늄 호일위에 테이프 캐스팅(6겹)으로 도포하였다.
- [0083] 그리고 Flocking machine SPG 100 (maagflock, germany)을 이용하여 기기 아래쪽 전극에 카본 파이버를, 위쪽에는 슬러리가 도포된 알루미늄 호일을 붙여 40kV의 전압을 가하여 발생한 전기장으로 카본 파이버를 슬러리에 고착시켰다. 이후 60℃ 오븐에서 24시간 건조 후 아르곤 분위기에서 450℃로 1, 3, 5, 7시간 열처리를 통해 전극을 제조하였다. 제조된 각 전극을 pPAN-S/CF 1h, pPAN-S/CF 3h, pPAN-S/CF 5h, pPAN-S/CF 7h으로 명명한다.
- [0084] **전지 제조**
- [0085] 상술한 전극 제조 실시 예를 통해 제조된 전극을 양극으로 하고, 음극으로 리튬 금속 (Aldrich Co.)을 사용하였다. 리튬 금속은 아르곤 분위기의 글로브 박스(glove box)에서 원재료를 직경 1cm의 원형으로 펀칭하여 음극으

로 사용하였다.

[0086] 전지에 사용된 전해질은 EC(Ethylene carbonate, Cheil Industries Inc.), DEC(Diethyl carbonate, Cheil Industries Inc.) 용매 1:1(vol.%)에 1M의 LIPF6(Lithium hexafluorophosphate, Cheil Industries Inc.) 전해염을 첨가하여 Ar 가스 분위기의 글러브 박스(Glove box) 내에서 제조된 것이다.

[0087] 분리막으로는 Celgard 2400을 사용하였다.

[0088] 리튬/액체전해질/분리막/액체전해질/pPAN-S 전극 순으로 적층하여, 두 가지 타입의 전지를 제조하였다. 하나는 스테인레스 스틸 재질의 Swagelok type 전지이고, 또 다른 하나로 Pouch type 전지를 제조하였다.

[0089] 스테인레스 재질로 이루어진 Swagelok type 전지로 실험을 하면 금속 집전체가 없어도 스테인레스가 금속 집전체의 역할을 하기 때문에 카본 파이버가 집전체 역할을 하는지 정확히 파악이 힘들다. 따라서 양극면에 금속 집전체가 없는 Pouch type의 전지를 만들어 카본 파이버가 집전체 역할을 하는지 실험하였다.

[0090] 전지 제작의 모든 공정은 상온, Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 실시하였다.

[0091] 전극의 구조적 특성 평가

[0092] 1) XRD (X-ray diffraction)

[0093] 제조된 전극의 결정성 및 결정 구조를 알아보기 위하여 X선 회절 시험을 하였다. CuK α 선을 이용하였으며, 20°에서 80°의 2 θ 범위를 2°/min의 주사속도로 실시하였다. X선 회절시험기는 Bruker사의 D2 PHASER를 사용하였다.

[0094] 2) FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

[0095] 제조된 전극의 표면과 단면 형상 및 충·방전 이후의 전극 표면형상을 관찰하기 위하여 Philips사의 XL30S FEG을 사용하였다.

[0096] 3) EA (ElementalAnalyzer)

[0097] 제조한 분말의 원소(C,H,N,S)를 분석하기 위해 EA(2400series2)를 사용하였다. 표 1은 제조한 황-폴리아크릴로니트릴 분말의 원소분석 결과를 나타낸 것이다.

[0098] <표 1>

No.	Sample name	Carbon(wt.%)	Hydrogen(wt.%)	Nitrogen(wt.%)	Sulfur(wt.%) In composite	Sulfur(wt.%) In electrode
1	SPAN 350	23.588674545	0.2337025705	8.4427822135	69.298534395	58.903754
2	SPAN 400	35.10388565	0.3540085405	12.58977175	51.73939705	43.978487
3	SPAN 450	39.084604265	0.5925151705	14.37441015	50.51754379	42.939912
4	pPAN-S/CF 1h	41.063562395	0.761236131	15.05839777	40.62837982	38.5969608
5	pPAN-S/CF 3h	41.410173415	0.8322159055	15.38502026	44.24015427	42.02814
6	pPAN-S/CF 5h	42.03085518	0.7610538605	15.53256464	43.32798195	41.161582
7	pPAN-S/CF 7h	44.85372353	0.9029652775	16.0152483	35.64500809	33.86275

[0099] 4) TGA(thermogravimetric analyzer)

[0101] 일정하게 상승하는 온도에서 질량 변화를 확인함으로써, 황-폴리아크릴로니트릴 복합물을 구성하는 물질에 대한 분석을 하였다. 실험 조건은 상온 ~ 600℃의 범위를 10℃/min의 승온 속도로 지정하였다.

[0102] 5) Raman spectroscopy

[0103] 단파장의 레이저를 이용하여 황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 분자 진동을 통하여 물성분을 위하여 LabRAM HR800 UV를 사용 하였다.

[0104] 6) FT-IR (fourier transform infrared) spectroscopy

- [0105] 적외선을 이용하여 황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 분자 진동을 통하여 물성분석을 위하여 SMART-APEX II ULTRA를 사용하였다.
- [0106] 7) 충·방전 실험
- [0107] 제조된 리튬/황 전지의 전기화학적 거동을 확인하기 위하여 WBCS 3000(WonA Tech CO.) 장비를 사용하여 정전류적 충 방전 실험을 실시하였다. 종지전압은 1~4V의 전압 범위에서 0.2, 0.5, 1.0 C-rate의 전류밀도로 실시하였다.
- [0108] **실험 결과**
- [0109] 도 6에서 결정 구조 분석을 위한 XRD 결과를 나타내었다. pPAN-S/CF 전극들은 흑연 구조의 피크인 26° 에서 JCPDS 75-1621의 주 피크와 일치하는 것을 확인하였고 Hexagonal 결정구조를 가진다. S/PAN 열처리 전의 분말은 (222), (026), (117)등의 피크가 나타났다. SPAN 350의 경우 황의 피크가 여전히 나타나지만 전체적으로 완만한 피크를 나타내는 것으로 보아 PAN의 탄소화가 부분적으로 일어난 것을 확인 할 수 있다.
- [0110] SPAN 400과 SPAN 450의 경우에는 결정성의 황의 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 PAN의 탄소화에 따른 25° 부근에서의 완만한 피크가 나타난 것으로 판단할 수 있다.
- [0111] 도 7은 유황과 폴리아크릴로니트릴 그리고 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 열 중량분석을 한 결과(TGA profile)이다. 유황은 300°C 에서 유황이 기화되고, 폴리아크릴로니트릴은 320°C 이후부터 무게감소가 발생한다. 그리고 유황과 폴리아크릴로니트릴을 혼합물은 280°C 까지 80 wt%의 무게 감소가 발생한다. 이는 유황과 같은 거동을 나타내는 것으로 보아 유황이 기화되는 것으로 판단할 수 있다. 그리고 280°C 에서 320°C 까지 무게 감소가 발생하지 않고, 320°C 이후로 점차적으로 무게가 감소하여 600°C 후에는 90 wt%의 무게 감소가 발생하였다.
- [0112] TGA 결과로 미루어보아, 320°C 이후부터 유황과 폴리아크릴로니트릴 이 반응하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 열처리 온도를 350°C 에서 450°C 까지 변화시켜서 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물을 제조하였다. 350°C 에서 열처리한 복합물은 300°C 이전에서 30wt%의 무게감소가 발생하였고 이는 유황의 기화와 관련된 것으로 판단할 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 유황의 기화와 관련된 무게 감소는 줄어들게 된다.
- [0113] 도 8은 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물과 pPAN-S/CF전극의 원소분석을 실시한 결과이다. 열처리 온도를 350°C 에서 450°C 까지 변화시킨 결과, 온도가 증가할 수 유황의 함량은 줄어들고 카본의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 과정 중에 폴리아크릴로니트릴과 반응하지 못하는 유황이 기화되는 것으로 볼 수 있다. pPAN-S/CF 전극의 경우 열처리 시간의 변화에 따라서 유황의 무게감소가 크지 않음을 확인 할 수 있었다.
- [0114] 도 9는 열처리 온도변화에 따른 유황-폴리아크릴로니트릴 복합물의 초기 충·방전 그래프를 나타낸 것이다. SPAN 450의 샘플이 1570 mAh/g-S로 가장 높은 방전용량을 나타내었다. 따라서 SPAN 450의 분말을 이용하여 pPAN-S/CF전극을 제조하였다.
- [0115] 도 10은 열처리 시간 변화에 따른 pPAN-S/CF 전극의 표면 SEM 이미지이다.
- [0116] 도 10의 (a) pPAN-S/CF 1h, (b) pPAN-S/CF 3h, (c) pPAN-S/CF 5h 및 (d) pPAN-S/CF 7h를 참고하면, 열처리 시간이 증가함에 따라 전극의 기공이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 열처리 과정 중에 탈수소화에 의해서 폴리아크릴로니트릴이 수축함에 따라 기공이 줄어드는 것으로 판단할 수 있다.
- [0117] 도 11은 pPAN-S/CF 전극의 단면형상의 SEM 이미지이다.
- [0118] 도 11의 (a) pPAN-S/CF 1h, (b) pPAN-S/CF 3h, (c) pPAN-S/CF 5h 및 (d) pPAN-S/CF 7h 를 참고하면, 열처리 시간이 증가할수록 전극의 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과로 볼 때 표면의 기공 감소뿐만 아니라 내부에서도 수축이 발생함을 알 수 있다.
- [0119] 도 12는 열처리 시간에 따른 pPAN-S/CF 전극과 유황-폴리아크릴로니트릴 혼합물의 RAMAN을 측정한 결과이다.
- [0120] 도 12 각각 (a) S/PAN, (b) pPAN-S/CF 1h, (c) pPAN-S/CF 3h, (d) pPAN-S/CF 5h 및 (e) pPAN-S/CF 7h에 대한 RAMAN 스펙트럼을 나타낸다. 도 12를 참고하면, 유황-폴리아크릴로니트릴 혼합물의 경우, 유황의 S-S 결합을 확인할 수 있다. 그리고 열처리 온도변화에 따른 pPAN-S/CF 전극은 PAN이 열처리 의해서 고리화에 의해서 D-band와 G-band가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그리고 열처리 시간에 따라서 큰 차이점을 확인할 수 없었다.

- [0121] 도 13은 열처리 시간에 따른 pPAN-S/CF 전극과 폴리아크릴로니트릴 혼합물의 FT-IR을 측정한 결과이다.
- [0122] 도 13 각각 (a) PAN, (b) pPAN-S/CF 1h, (c) pPAN-S/CF 3h, (d) pPAN-S/CF 5h 및 (e) pPAN-S/CF 7h에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 도 13을 참고하면, 폴리아크릴로니트릴은 -CH₂, C-C, C=N의 결합을 확인할 수 있다. pPAN-S/CF 전극의 경우 C=N의 결합에너지가 커지는 것으로 볼 때, 열처리에 의해서 C₃N의 결합이 C=N으로 변하면서 고리화가 진행된 것으로 판단할 수 있다. 폴리아크릴로니트릴은 고리화가 진행되면 전기전도성을 나타내는 것으로 알려져 있는 종래의 연구와 유사한 결과를 나타내었다.
- [0123] 도 14는 열처리 시간의 변화에 따른 pPAN-S/CF 전극의 CV 결과이다.
- [0124] 도 14는 각각 (a) pPAN-S/CF 1h, (b) pPAN-S/CF 3h, (c) pPAN-S/CF 5h 및 (d) pPAN-S/CF 7h를 사용한 Li/pPAN-S/CF 셀의 0.1mV/s scan rate에서의 CV 결과이다. 도 14를 참고하면, pPAN-S/CF 3h 전극의 경우 첫 방전에서는 1.17V 부근에서 환원 피크가 관찰되었고, 두 번째 방전에서는 1.46V와 1.74V에서의 환원 피크가 나타나는 반면, pPAN-S/CF 5h 전극에서는 두 번째 방전에서 1.75V에서만 환원 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 열처리 시간에 따라 전극내에 포함된 유황의 함량이 점차 감소하고 탄소의 양이 증가하므로 전기전도성이 증가하는 것으로 예상되었으나 pPAN-S/CF 1h전극의 경우에는 첫 번째 충전이 원활히 이루어지지 않아 용량을 나타내는 CV에서의 면적이 좁은 것으로 판단된다. pPAN-S/CF 7h 전극의 경우는 탄소 함량이 가장 높아 전기 전도성이 좋지만, 유황의 함량이 제일 낮기 때문에 가장 낮은 용량을 나타내는 것으로 판단된다. pPAN-S/CF 5h 시간의 전극의 경우 방전과 충전의 반응구간이 가장 좁아, 즉 과전압이 제일 적기 때문에 가장 좋은 거동을 보일 것으로 예상할 수 있다.
- [0125] 도 15는 0.2C-rate에서 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과이다. pPAN-S/CF 1h 전극의 경우 두 번째 방전 용량이 1162 mAh/g, 30번째 이후의 방전 용량이 1086 mAh/g으로 방전용량 유지율이 93.4%로 높은 가역성을 나타내는 것을 알 수 있다. pPAN-S/CF 3h 전극은 두 번째와 30번째의 방전용량의 방전용량 유지율은 96.4%, pPAN-S/CF 5h 전극의 방전용량 유지율은 95.9%로 전체적으로 우수한 방전용량유지율을 나타내지만 pPAN-S/CF 1h전극의 경우 20사이클이 지난 후의 충전 그래프를 보면 다른 전극들의 충전거동과 비교될 정도의 과전압이 발생한 것으로 보아 장 사이클 진행시 전지의 용량에 영향을 끼칠 것으로 결론지을 수 있다.
- [0126] 도 16은 0.5C-rate에서의 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과이다. pPAN-S/CF 3h과 pPAN-S/CF 5h 전극의 경우 두 번째 방전과 40 사이클 이후의 방전용량 유지율이 97.8%, 100.8%로 아주 좋은 사이클 특성을 나타내는 반면 pPAN-S/CF 1h 전극에서는 15 사이클까지 지속적인 용량 감소를 나타내다 15 사이클 이후에서는 사이클 퇴화가 더더지는 현상을 확인할 수 있는데, 사이클이 진행됨에 따른 과전압 현상이 발생하는 것으로 보아 전지 내부의 전기저항이 증가하여 용량이 감소가 큰 것으로 판단된다. 1h 전극의 용량 유지율은 22.7%로 0.2C-rate에서 93.4%의 높은 용량 유지율을 가졌던 것과 비교가 된다.
- [0127] 도 17은 1.0C-rate에서의 pPAN-S/CF 전극의 충·방전 거동과 사이클 특성을 조사한 결과이다. 앞서 도 15에서 언급한 것처럼 20 사이클 이후의 pPAN-S/CF 1h 전극의 과전압 현상이 초기 사이클부터 발생하여 용량이 급격히 감소하다 10 사이클 즈음 용량을 회복한 후 점차 사이클이 퇴화되는 거동을 확인할 수 있었다. pPAN-S/CF 3h 전극의 경우 50 사이클 이후 60 사이클 부근에서 전지가 불안정한 것이 나타나는 것을 확인하였다. pPAN-S/CF 1h과 pPAN-S/CF 3h 전극의 방전 용량 유지율은 각 64.8%와 42.8%로 오히려 pPAN-S/CF 1h 전극의 용량 유지율이 높지만 두 번째 방전용량이 535.5mAh/g으로 pPAN-S/CF 3h전극(1151mAh/g)에 비해 낮은 용량을 나타낸 결과 때문이다. 1.0C-rate에서는 사이클이 진행해도 과전압이 크게 발생하지 않았던 pPAN-S/CF 3h전극에서 60 사이클 부근에서 불안정한 충전 그래프와 100 사이클 부근에서는 높은 과전압 현상으로 인해 용량이 감소된 것으로 판단된다.
- [0128] pPAN-S/CF 5h 전극의 경우 100 사이클이 진행된 후의 방전 용량 유지율은 91.5%로 가장 높은 유지율을 가지는 것을 확인하였고, 열처리 시간이 진행됨에 따라 유황의 함량은 감소하나 PAN의 탄화가 더 많이 진행이 되어 전극의 전기전도성이 높아져 상대적으로 높은 율속에서도 과전압이 발생하지 않는 것으로 판단된다.
- [0129] 도 18은 Pouch type의 전지를 만들어 카본 파이버를 집전체로 사용한 pPAN-S/CF전극의 전기화학적 실험을 진행한 결과이다. 0.5C-rate의 실제 인가전류는 5.6mA로 인가하였고, 사이클 진행시 용량이 약 1200mAh/g의 용량을 나타내고 과전압의 크기가 작은 것을 확인하였다. 0.5C로 인가한 전지의 에너지 밀도를 계산해 보면 749.7Wh/kg으로 높은 에너지 밀도를 가지는 것을 확인하였다. 카본 파이버를 집전체로 사용한 pPAN-S/CF 전극의 두께를 더 두껍게 제조를 하게 된다면 고에너지 밀도의 전극을 제조할 수 있을 것이다.
- [0130] 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 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 이해되어서는 안 될 것이다.

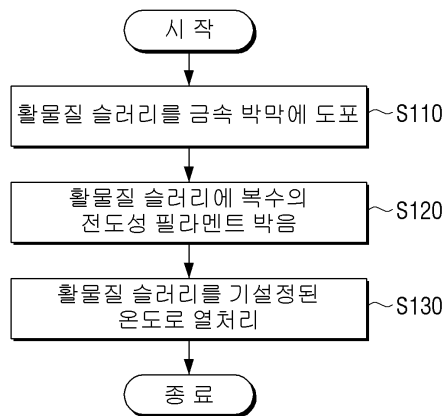
부호의 설명

21: 금속 박막 23: 활물질 층

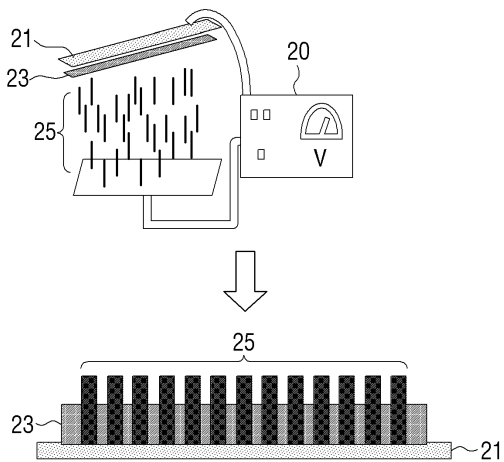
25: 전도성 필라멘트

도면

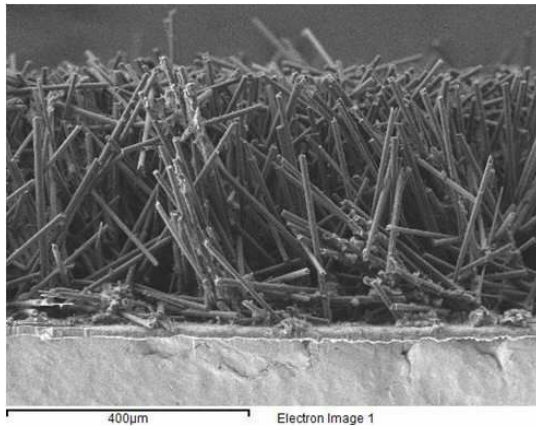
도면1



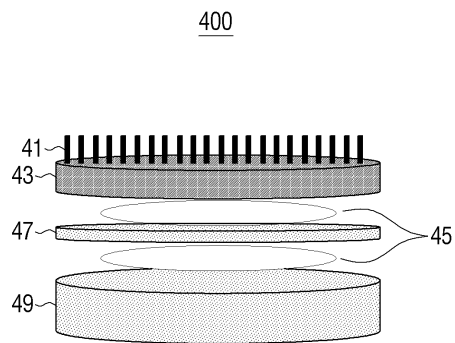
도면2



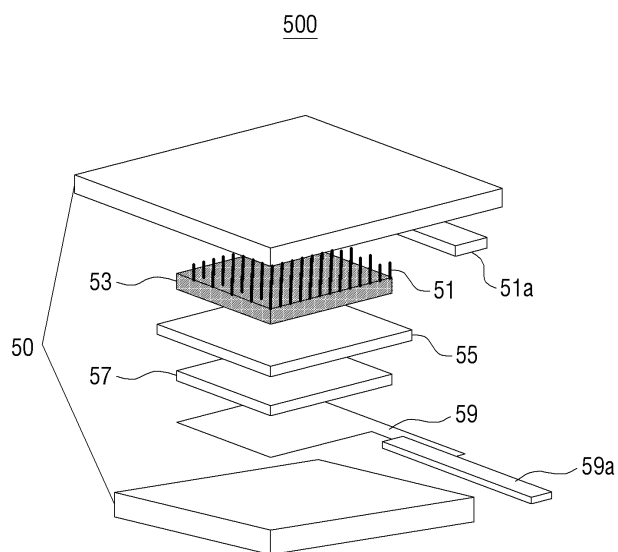
도면3



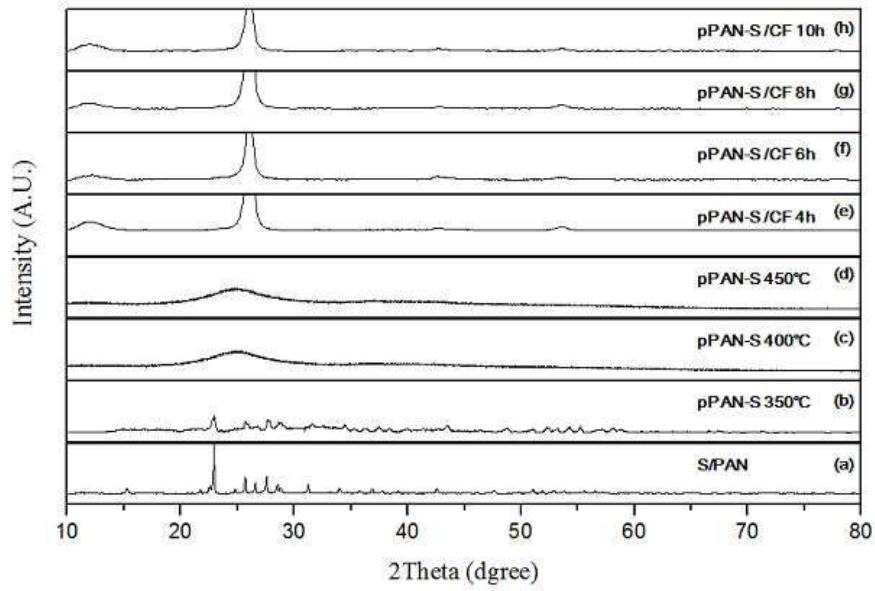
도면4



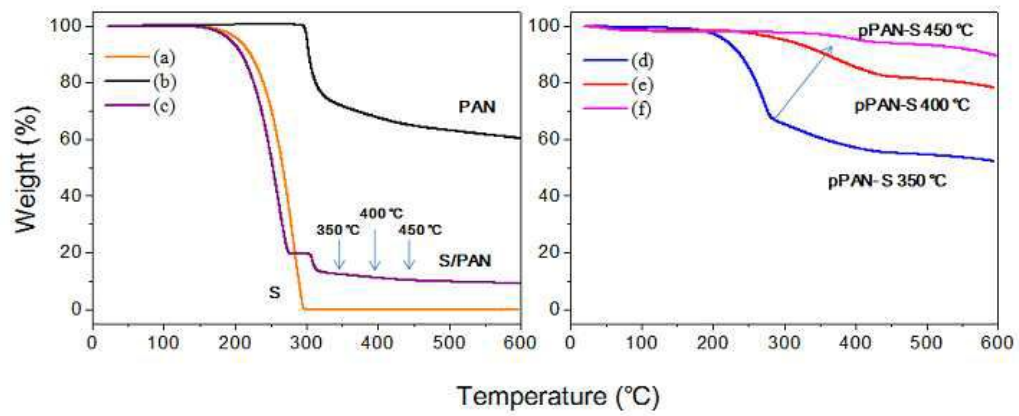
도면5



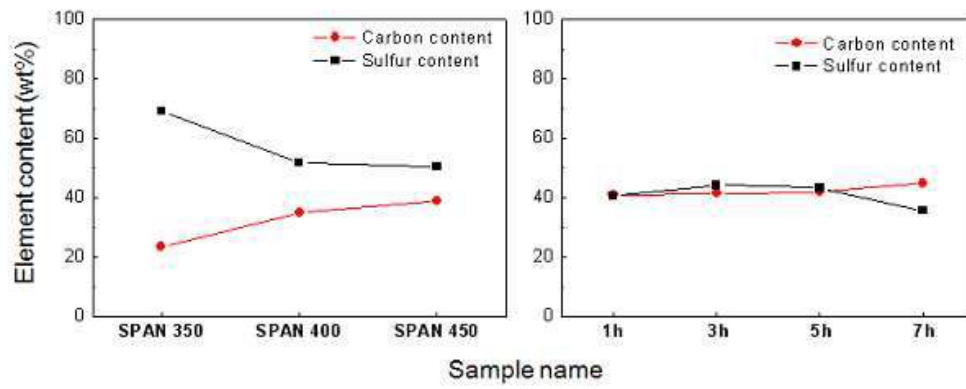
도면6



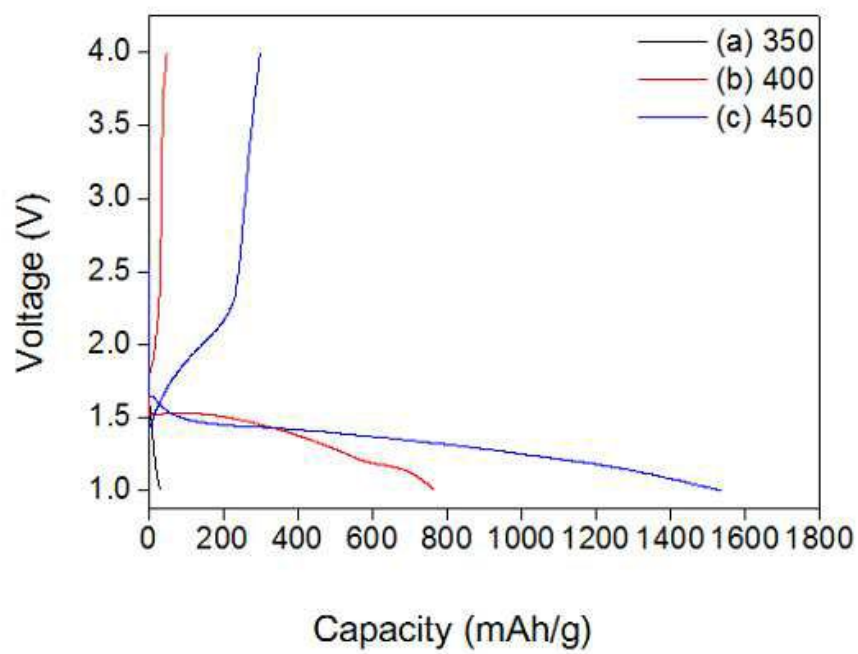
도면7



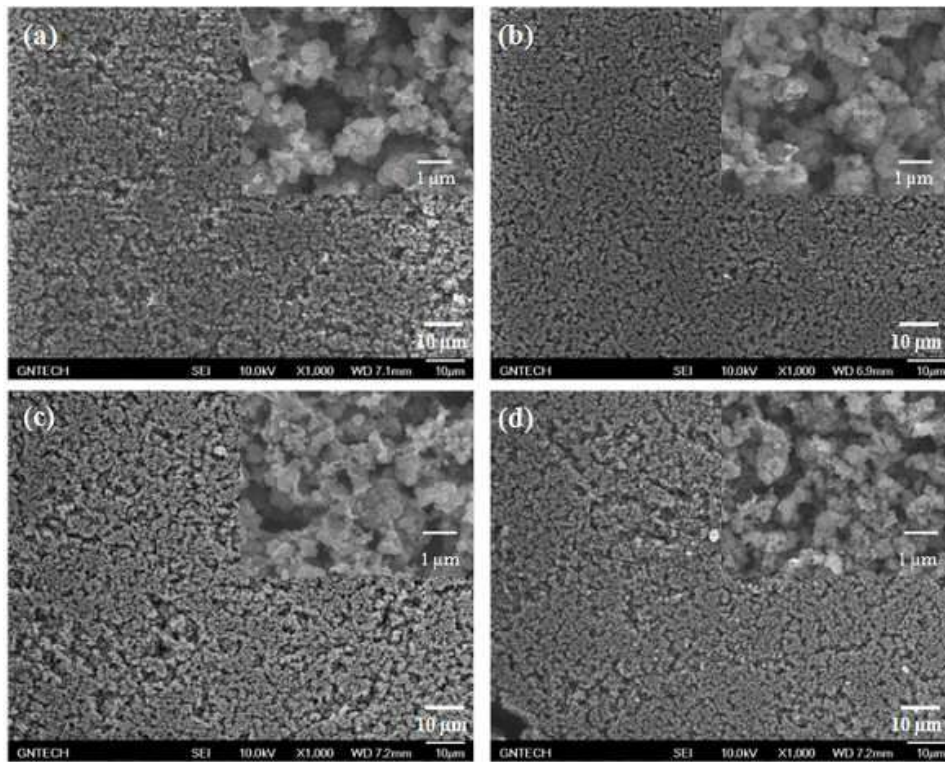
도면8



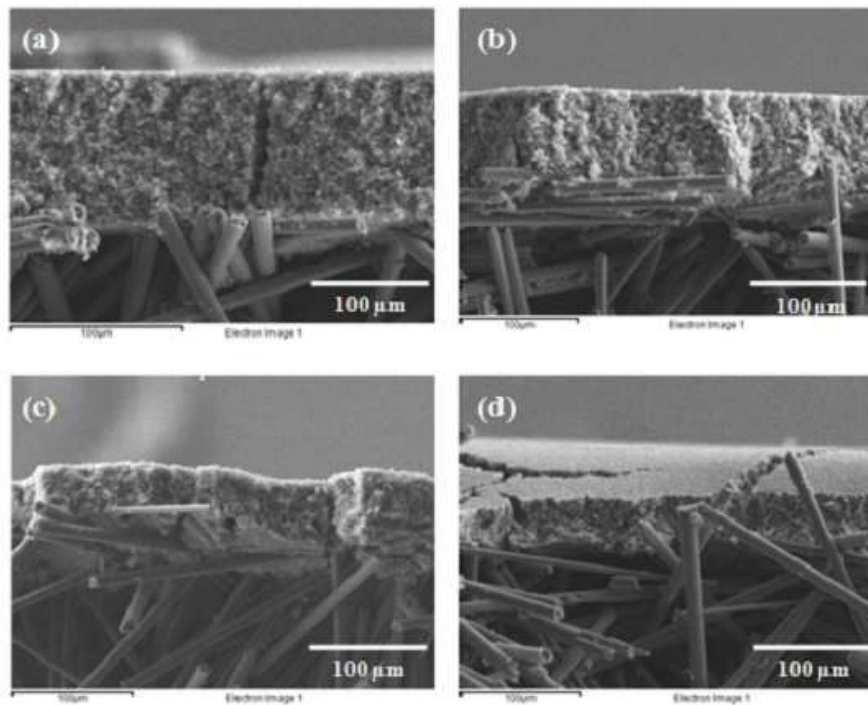
도면9



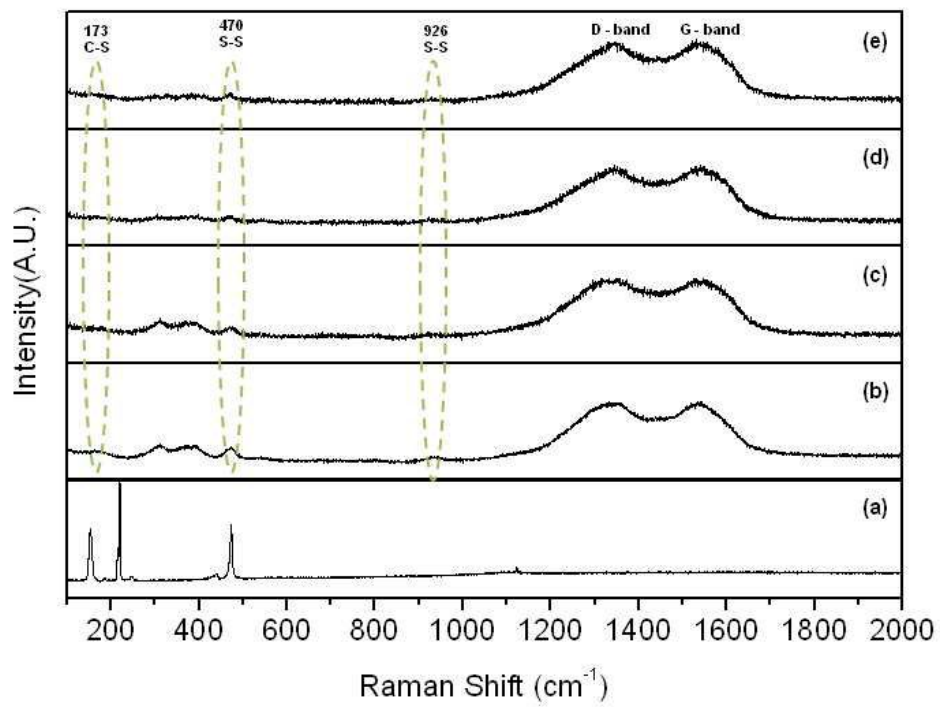
도면10



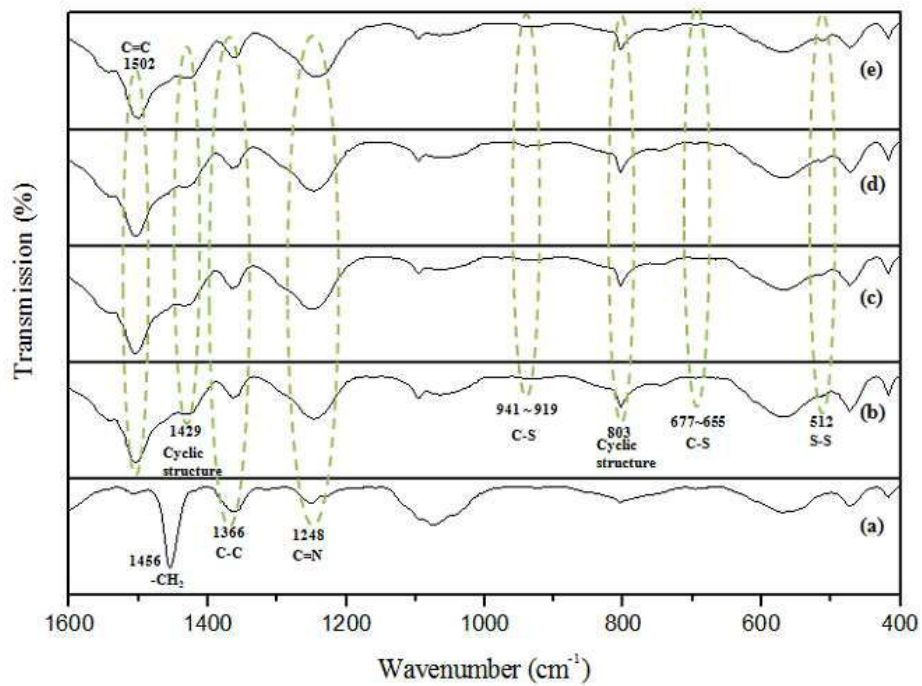
도면11



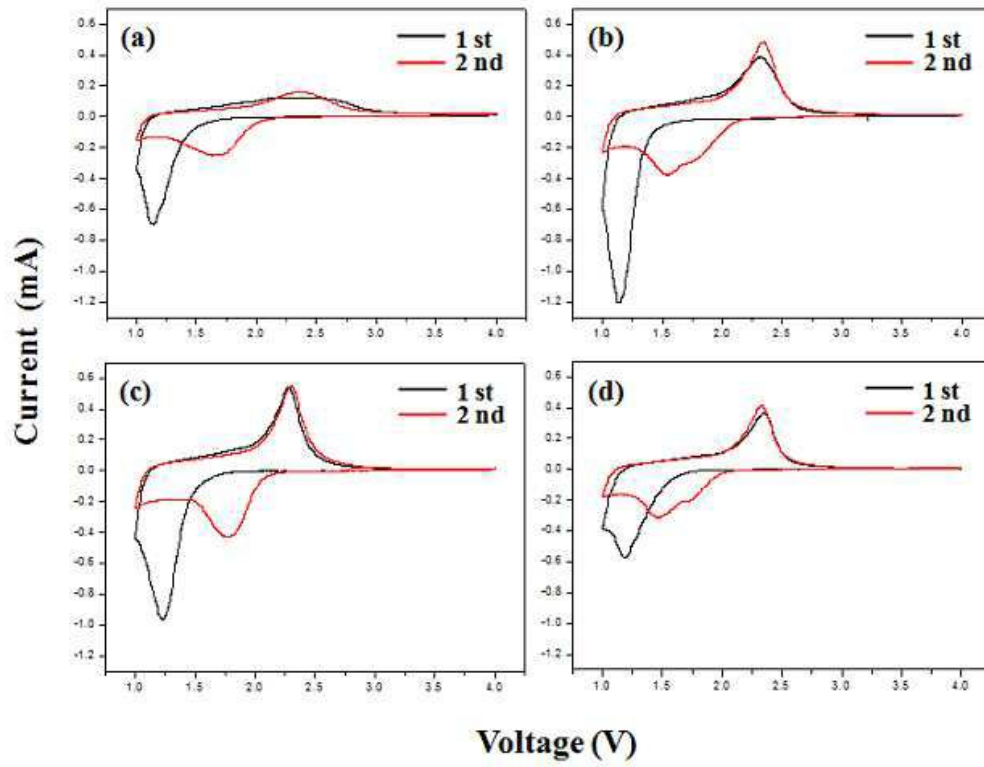
도면12



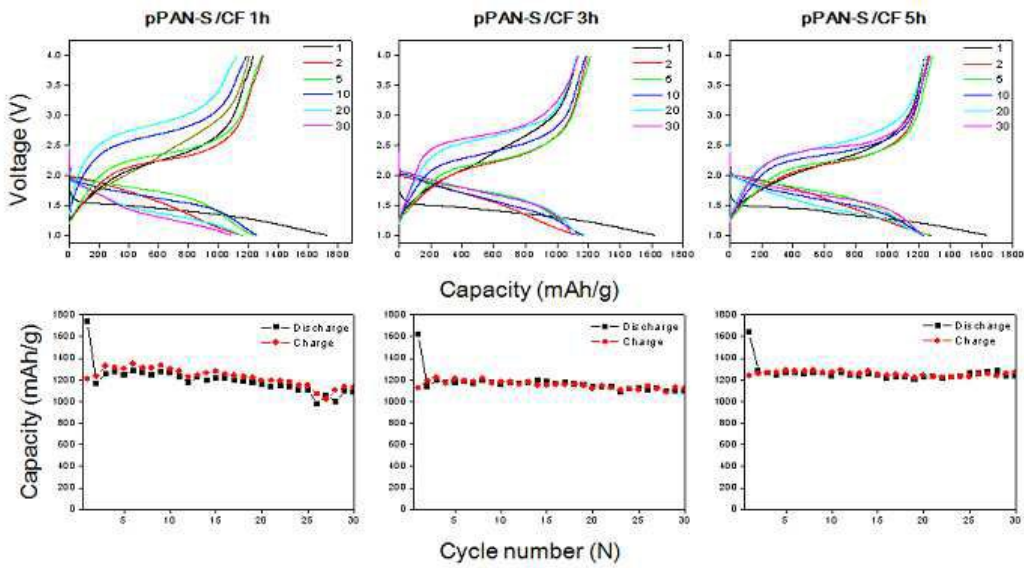
도면13



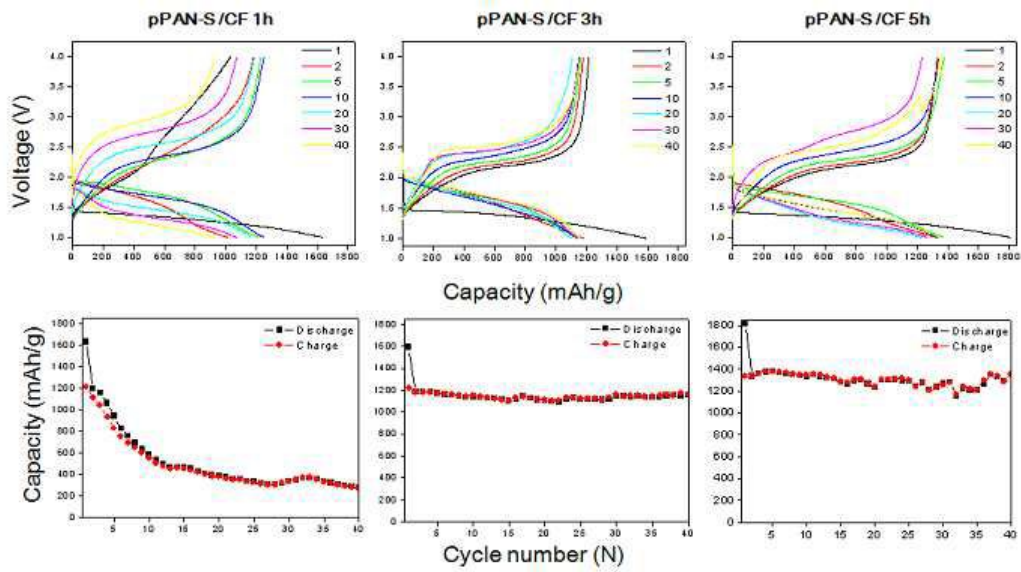
도면14



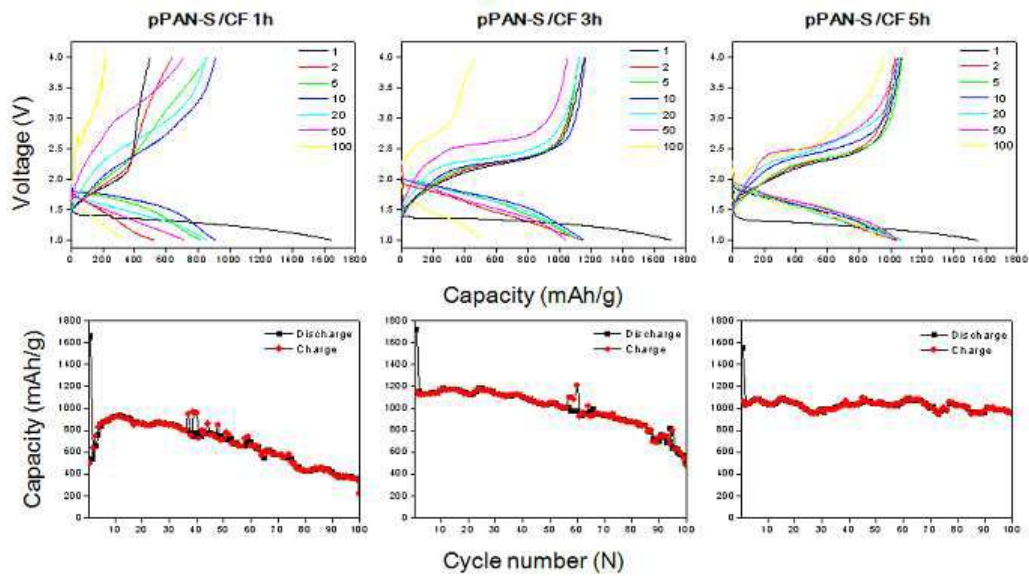
도면15



도면16



도면17



도면18

