



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124700
(43) 공개일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/32 (2013.01) C01B 17/22 (2006.01)
H01G 11/50 (2013.01) H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2013.01)
C01B 17/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0054395
(22) 출원일자 2016년05월03일
심사청구일자 2016년05월03일

(71) 출원인
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자
노광철
경남 진주시 초장로14번길 27, 107동 1904호 (초전동, 진주초전푸르지오아파트)

정대수
경상남도 창원시 마산회원구 삼호로 151, 303동 302호 (양덕동, 한일타운3차아파트)

김목화
경상남도 진주시 동진로131번길 14, 304호 (상대동, 샤인빌)

(74) 대리인
고길수

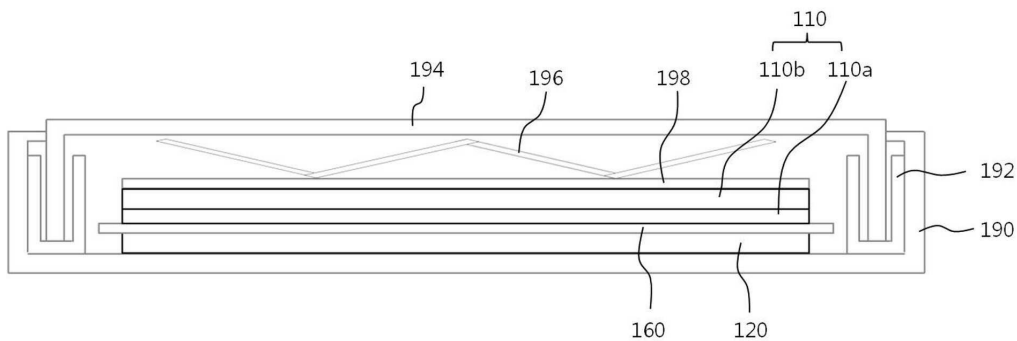
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하는 양극; 분리막; 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치된 리튬 금속 전극; 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치된 흑연계 전극; 상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 함침시키는 전해액을 포함하며, 상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 리튬 금속 전극과 흑연계 전극이 맞대어 있으므로 리튬 금속 전극과 흑연계 전극 간의 내부 쇼트(internal short)에 의해 리튬 금속 전극으로부터 나온 리튬 이온이 흑연계 전극에 프리 도핑(pre-doping) 되며, 방전 과정에서 리튬 이온은 흑연계 전극에서 양극으로 이동하고, 충전 과정 중에 리튬 이온은 양극에서 흑연계 전극으로 이동하며, 이러한 과정을 통해 우수한 충·방전 특성을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/50 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KPP15008
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국세라믹기술원
연구사업명	정책연구사업
연구과제명	리튬-황 전지 양극용 탄소 담지체 개발
기여율	1/1
주관기관	한국세라믹기술원
연구기간	2015.05.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

황-다공성 탄소재 복합체를 포함하는 양극;

분리막;

상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치된 리튬 금속 전극;

상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치된 흑연계 전극; 및

상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 함침시키는 전해액을 포함하며,

상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 양극은 양극활물질로 상기 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하고,

상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며,

상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 양극은 상기 양극활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극이고,

상기 도전제는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있고,

상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 $0.5\sim 5.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 의 기공 체적을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 흑연계 전극은 전극활물질로 흑연계 분말을 포함하고,

상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 흑연계 분말의 평균 입경은 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 흑연계 전극은 상기 전극활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극이고,

상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있고,

상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극이고,

상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액이고,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiNO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터.

청구항 9

황-다공성 탄소재 복합체를 양극활물질로 사용하여 양극을 제조하는 단계;

흑연계 분말을 전극활물질로 사용하여 흑연계 전극을 제조하는 단계;

케이스 내에 상기 양극, 분리막, 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 배치하는 단계;

상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극이 함침되게 전해액을 주입한 후, 밀봉하는 단계를 포함하며,

상기 리튬 금속 전극은 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치하고,

상기 흑연계 전극은 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치하며,

상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 황-다공성 탄소재 복합체는,

다공성 탄소재와 황을 혼합하는 단계; 및

상기 황의 녹는점보다 높고 끓는점보다 낮은 온도에서 비활성 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조하며,

상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며,

상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되게 하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 양극을 제조하는 단계는,

상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 양극용 조성물을 제조하는 단계;
 상기 양극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계;
 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 및
 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하고,
 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm³/g의 기공 체적을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 흑연계 전극을 제조하는 단계는,
 상기 전극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 흑연계 전극용 조성물을 제조하는 단계;
 상기 흑연계 전극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계;
 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 및
 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하고,
 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하며,
 상기 전극활물질은 흑연계 분말을 포함하고,
 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함하고,
 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20μm인 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극을 사용하고,
 상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액을 사용하고,
 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAlO₄, LiAlCl₄ 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극은 황을 포함하는 다공성 탄소재로 이루어져 있고, 리튬 금속 전극과 흑연계 전극이 맞대어 있으므로 리튬 금속 전극과 흑연계 전극 간의 내부 쇼트(internal short)에 의해 리튬 금속 전극으로부터 나온 리튬 이온이 흑연계 전극에 프리 도핑(pre-doping) 되며, 방전 과정에서 리튬 이온은 흑연계 전극에서 양극으로 이동하고, 충전 과정 중에 리튬 이온은 양극에서 흑연계 전극으로 이동하며, 이러한 과정을 통해 우수한 충·방전 특성을 갖는 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 울트라커패시터(Ultracapacitor)는 전기이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor; EDLC) 또는 슈퍼커패시터(Supercapacitor)라고도 일컬어지며, 이는 전극 및 도전체와, 그것에 함침된 전해질 용액의 계면에 각각 부호가 다른 한 쌍의 전하층(전기이중층)이 생성된 것을 이용하는 것으로, 충전/방전 동작의 반복으로 인한 열화가 매우 작아 보수가 필요없는 소자이다. 이에 따라 울트라커패시터는 각종 전기·전자기기의 IC(integrated circuit) 백업을 하는 형태로 주로 사용되고 있으며, 최근에는 그 용도가 확대되어 장난감, 태양열 에너지 저장, HEV(hybrid electric vehicle) 전원 등에까지 폭넓게 응용되고 있다.

[0004] 이와 같은 울트라커패시터는 일반적으로 전해액이 함침된 양극 및 음극의 두 전극과, 이러한 두 전극 사이에 개재되어 이온(ion) 전도만 가능케 하고 단락 방지를 위한 다공성 재질의 분리막(separator)과, 전해액의 누액을 방지하고 단락을 방지하기 위한 가스켓(gasket)과, 그리고 이들을 포장하는 케이스를 포함한다.

[0005] 이러한 구조를 갖는 울트라커패시터의 성능은 전극활물질, 전해액 등에 의하여 결정되며, 특히 충전용량 등 주요 성능은 전극활물질에 의하여 대부분 결정된다.

[0006] 최근에는 울트라커패시터의 응용 분야의 확대에 따라 보다 우수한 충·방전 특성이 요구되어 있으며, 이에 부응할 수 있는 울트라커패시터의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1268872호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 양극은 황을 포함하는 다공성 탄소재로 이루어져 있고, 리튬 금속 전극과 흑연계 전극이 맞대어 있으므로 리튬 금속 전극과 흑연계 전극 간의 내부 쇼트(internal short)에 의해 리튬 금속 전극으로부터 나온 리튬 이온이 흑연계 전극에 프리 도핑(pre-doping) 되며, 방전 과정에서 리튬 이온은 흑연계 전극에서 양극으로 이동하고, 충전 과정 중에 리튬 이온은 양극에서 흑연계 전극으로 이동하며, 이러한 과정을 통해 우수한 충·방전 특성을 갖는 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은, 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하는 양극; 분리막; 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치된 리튬 금속 전극; 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치된 흑연계 전극; 상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 함침시키는 전해액을 포함하며, 상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터를 제공한다.

[0012] 상기 양극은 양극활물질로 상기 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하고, 상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공

및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며, 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되어 있는 것이 바람직하다.

- [0013] 상기 양극은 상기 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm³/g의 기공 체적을 갖는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 흑연계 전극은 전극활물질로 흑연계 분말을 포함하고, 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20 μ m 인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 흑연계 전극은 상기 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극일 수 있고, 상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액일 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAlO₄, LiAlCl₄ 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 황-다공성 탄소재 복합체를 양극활물질로 사용하여 양극을 제조하는 단계; 흑연계 분말을 전극활물질로 사용하여 흑연계 전극을 제조하는 단계; 케이스 내에 상기 양극, 분리막, 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 배치하는 단계; 상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극이 함침되게 전해액을 주입한 후, 밀봉하는 단계를 포함하며, 상기 리튬 금속 전극은 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치하고, 상기 흑연계 전극은 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치하며, 상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이루는 것을 특징으로 하는 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 상기 황-다공성 탄소재 복합체는, 다공성 탄소재와 황을 혼합하는 단계; 및 상기 황의 녹는점보다 높고 끓는점보다 낮은 온도에서 비활성 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조할 수 있으며, 상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며, 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되게 하는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 양극을 제조하는 단계는, 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 양극용 조성물을 제조하는 단계; 상기 양극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계; 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm³/g의 기공 체적을 갖는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 흑연계 전극을 제조하는 단계는, 상기 전극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 흑연계 전극용 조성물을 제조하는 단계; 상기 흑연계 전극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계; 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 및 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하며, 상기 전극활물질은 흑연계 분말을 포함하고, 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20 μ m인 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극을 사용할 수 있고, 상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiNO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 리튬-황 울트라커패시터에 의하면, 양극은 황을 포함하는 다공성 탄소재로 이루어져 있고, 리튬 금속 전극과 흑연계 전극이 맞대어 있으므로 리튬 금속 전극과 흑연계 전극 간의 내부 쇼트(internal short)에 의해 리튬 금속 전극으로부터 나온 리튬 이온이 흑연계 전극에 프리 도핑(pre-doping) 되며, 방전 과정에서 리튬 이온은 흑연계 전극에서 양극으로 이동하고, 충전 과정 중에 리튬 이온은 양극에서 흑연계 전극으로 이동하며, 이러한 과정을 통해 우수한 충·방전 특성을 갖는다.

[0028] 높은 이론 용량을 갖지만 낮은 전도도를 갖는 황이 다공성 탄소재와 복합화 되어 있으므로 다공성 탄소재로만 이루어진 양극활물질에 비하여 용량이 향상되고 황만으로 이루어진 양극활물질에 비해 전도도가 크게 개선되는 등 전기화학 성능이 향상될 수 있고, 황이 다공성 탄소재의 기공 내에 주로 흡착되어 분포하므로 리튬-황 울트라커패시터의 전기화학 반응 중에 생성되는 중간 생성물인 리튬폴리설파이드가 전해액에 용출되는 것을 최소화할 수 있으며, 이에 따라 리튬-황 울트라커패시터의 수명 특성을 개선시킬 수 있고, 상기 다공성 탄소재는 높은 기공체적을 갖기 때문에 양극활물질에 함유되는 황의 함량을 조절할 수 있다.

[0029] 양극활물질은 다공성을 나타내면서 큰 비표면적을 가지며, 입자의 표면 및 벌크에 복수의 기공들이 분포되어 다공성을 나타내므로 충전 또는 방전 동작에 따라 상기 복수의 기공들을 통해 상기 입자의 표면 및 벌크 모두에서 리튬 이온의 물리적 흡착과 탈착이 원활하게 일어나서 이에 의해 우수한 용량이 발현될 수 있으며, 다공성 구조로 인하여 전해액과의 반응 활성 사이트를 극대화하여 출력밀도를 개선할 수 있다.

[0030] 또한, 간단한 방법으로 양극활물질을 제조할 수 있고, 저가의 출발물질을 사용할 수 있으므로 경제적이며, 공정이 간단하여 대량 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터를 도시한 도면이다.
 도 2 내지 도 5는 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터를 설명하기 위하여 도시한 도면이다.
 도 6은 실험예에서 제조된 황-다공성 탄소재 복합체에 함유된 황의 함량을 알아보기 위하여 질소 가스 분위기에 서 열중량분석(thermogravimetry; TG)을 실시한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 실험예에 따라 제조된 리튬-황 울트라커패시터의 충·방전 프로파일을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 이 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자에게 본 발명이 충분히 이해되도록 제공되는 것으로서 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 기술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0034] 이하에서, 벌크라 함은 입자의 표면에서부터 내부로 향하는 부분으로서 입자를 구성하는 표면 이외의 모든 부분을 의미하는 것으로 사용한다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터는, 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하는 양극과, 분리막과, 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치된 리튬 금속 전극과, 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치된 흑연계 전극과, 상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 함침시키는 전해액을 포함하며, 상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이룬다.

[0036] 상기 양극은 양극활물질로 상기 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하고, 상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이

온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며, 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되어 있는 것이 바람직하다.

- [0037] 상기 양극은 상기 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm³/g의 기공 체적을 갖는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 흑연계 전극은 전극활물질로 흑연계 분말을 포함하고, 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20 μ m 인 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 흑연계 전극은 상기 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극일 수 있고, 상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은 10% 이하의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액일 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAlO₄, LiAlCl₄ 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법은, 황-다공성 탄소재 복합체를 양극활물질로 사용하여 양극을 제조하는 단계와, 흑연계 분말을 전극활물질로 사용하여 흑연계 전극을 제조하는 단계와, 케이스 내에 상기 양극, 분리막, 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극을 배치하는 단계와, 상기 양극, 상기 리튬 금속 전극 및 상기 흑연계 전극이 합침되게 전해액을 주입한 후, 밀봉하는 단계를 포함하며, 상기 리튬 금속 전극은 상기 분리막을 기준으로 상기 양극에 대향되게 배치하고, 상기 흑연계 전극은 상기 리튬 금속 전극과 맞대게 배치하며, 상기 리튬 금속 전극과 상기 흑연계 전극이 음극을 이룬다.
- [0044] 상기 황-다공성 탄소재 복합체는, 다공성 탄소재와 황을 혼합하는 단계; 및 상기 황의 녹는점보다 높고 끓는점보다 낮은 온도에서 비활성 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하여 제조할 수 있으며, 상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함하며, 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되게 하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 양극을 제조하는 단계는, 상기 양극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 양극용 조성물을 제조하는 단계; 상기 양극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계; 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm³/g의 기공 체적을 갖는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 흑연계 전극을 제조하는 단계는, 상기 전극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 흑연계 전극용 조성물을 제조하는 단계; 상기 흑연계 전극용 조성물을 시트 형태로 성형하는 단계; 시트 형태로 성형된 결과물을 80℃~350℃의 온도에서 건조하는 단계; 및 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 시트 형태의 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하며, 상기 전극활물질은 흑연계 분말을 포함하고, 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20 μ m인 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 리튬 금속 전극은 평평한 판 형태의 전극을 사용할 수 있고, 상기 흑연계 전극과 상기 리튬 금속 전극은

10% 이내의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다.

- [0049] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiNO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터 및 그 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0051] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터를 도시한 도면이다. 도 1에서 도면부호 190은 케이스(case)이고, 도면부호 192는 전해액의 누액을 방지하고 밀봉을 위한 가스켓(gasket)이며, 도면부호 194는 케이스(190) 상부를 덮기 위한 캡(cap)이고, 도면부호 196은 완충 작용을 하는 와셔(washer)이며, 도면부호 198은 와셔(196)와 음극(110) 사이에 구비되는 스페이서(spacer)이고, 도면부호 160은 양극(120)과 음극(110) 간의 단락(short)을 방지하기 위한 다공성의 분리막(separator)이다.
- [0052] 도 1을 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터는, 황-다공성 탄소재 복합체를 포함하는 양극(120)과, 다공성의 분리막(160)과, 상기 분리막(160)을 기준으로 상기 양극(120)에 대향되게 배치된 리튬 금속 전극(110a)과, 상기 리튬 금속 전극(110a)과 맞대게 배치된 흑연계 전극(110b)과, 상기 양극(120), 상기 리튬 금속 전극(110a) 및 상기 흑연계 전극(110b)을 함침시키는 전해액을 포함하며, 상기 리튬 금속 전극(110a)과 상기 흑연계 전극(110b)이 음극(110)을 이룬다.
- [0053] 상기 양극(120)은 양극활물질로 황-다공성 탄소재 복합체를 포함한다. 상기 황-다공성 탄소재 복합체는 리튬 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재의 기공 및 표면에 흡착되어 있는 황을 포함한다. 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되어 있는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 양극(120)은 상기 양극활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전제는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다. 상기 양극(120)의 두께는 10~500 μm 정도인 것이 바람직하다. 이러한 양극(120)은 리튬 이온의 물리적 흡착과 탈착에 의하여 용량이 발현된다.
- [0055] 상기 양극활물질은 다공성 탄소재에 황이 1.0~35 중량% 함유되어 있는 황-다공성 탄소재 복합체로서, 다공성 탄소재에 황이 흡착(또는 담지)되어 있는 형태를 갖는다. 상기 다공성 탄소재는 0.5~5.0 cm^3/g 의 기공 체적을 갖는 것이 바람직하다. 상기 다공성 탄소재는 다공성의 활성탄, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber; CNF), 그래핀(graphene), 팽창흑연 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.
- [0056] 양극활물질에 사용되는 황은 가격이 매우 저렴한 장점이 있지만, 낮은 전도도를 가진다. 황만을 이용하여 양극활물질을 구성할 경우에는, 낮은 전도도로 인하여 전기화학 성능이 떨어질 수 있고, 리튬-황 울트라커패시터에서 전기화학 반응 중에 중간 생성물인 리튬폴리설파이드가 생성되는 양이 많아질 수 있다. 전해액에 용출된 리튬폴리설파이드는 전해액에 녹게 되며, 용출되는 리튬폴리설파이드의 양이 많아질 경우에는 리튬-황 울트라커패시터의 수명을 단축시키는 원인으로 작용할 수 있다.
- [0057] 양극활물질은 이온과 전자를 잘 전달하는 다공성 탄소재와 황을 복합화하여 복합체 형태로 만들어 사용한다. 황-다공성 탄소재 복합체는 볼밀(ball mill) 등을 사용하여 다공성 탄소재 분말과 황 분말을 혼합하고 비활성 분위기에서 열처리하여 제조할 수 있다.
- [0058] 이러한 양극활물질은 높은 이론 용량을 갖지만 낮은 전도도를 갖는 황이 다공성 탄소재와 복합화 되어 있으므로, 다공성 탄소재로만 이루어진 양극활물질에 비하여 용량이 향상되고 황만으로 이루어진 양극활물질에 비해 전도도가 크게 개선 되는 등 전기화학 성능이 향상될 수 있다. 또한, 대부분의 황은 다공성 탄소재의 기공 내에 흡착되어 분포하므로 리튬-황 울트라커패시터의 전기화학 반응 중에 생성되는 중간 생성물인 리튬폴리설파이드가 전해액에 용출되는 것을 최소화할 수 있고, 이에 따라 리튬-황 울트라커패시터의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0059] 상기 흑연계 전극(110b)은 전극활물질로 흑연계 분말을 포함한다. 상기 흑연계 분말은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 0.5~20 μm 인 것이 바람직하다. 상기 인조흑연은 코크스(석탄을 건류하여 만들어진 탄소질의 고체 연료) 분말과 결합체를 혼합한 후, 소성하여 탄화한 것을 다시 전기로에서 2,500~3,000 $^\circ\text{C}$ 로 가열하여 제조한 것이며, 고결정성

탄소재료이다. 상기 소프트카본계 흑연과 상기 하드카본계 흑연은 저결정성 탄소재료이다. 상기 소프트카본계 흑연은 작은 흑연 결정들이 절서 정연하게 모여 있어서 1,800~2,000℃의 열처리에 의해 흑연화가 되기 쉬운 탄소재료이다. 상기 하드카본계 흑연은 작은 흑연 결정들이 무질서하게 모여 있어서 더 이상의 흑연화 및 층상구조가 되기 어려운 탄소재료이다.

[0060] 상기 흑연계 전극(110b)은 상기 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 시트 형태의 전극일 수 있고, 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 함유되어 있는 것이 바람직하다. 상기 흑연계 전극(110b)의 두께는 10~500 μ m 정도인 것이 바람직하다. 이러한 흑연계 전극(110b)은 리튬 이온의 삽입과 탈리 반응에 의한 화학반응을 수반한다.

[0061] 상기 리튬 금속 전극(110a)은 평평한 판 형태의 전극일 수 있고, 상기 흑연계 전극(110b)과 상기 리튬 금속 전극(110a)은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다. 상기 리튬 금속 전극(110a)의 두께는 10~500 μ m 정도인 것이 바람직하다.

[0062] 상기 분리막(160)은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크라프트지 또는 레이온 섬유 등 울트라커패시터 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막이라면 특별히 제한되지 않는다.

[0063] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액일 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂(LITFSI; Lithium bis(TriFluoromethaneSulfonyl)Imide), LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAlO₄, LiAlCl₄ 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 비수계 용매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 환상 카보네이트계 용매, 쇄상 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 아미드계 용매 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 환상 카보네이트계 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등을 사용할 수 있고, 상기 쇄상 카보네이트계 용매로는 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티롤락톤 등을 사용할 수 있고, 상기 에테르계 용매로는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥소란(dioxolane) 등을 사용할 수 있으며, 상기 니트릴계 용매로는 아세트니트릴 등을 사용할 수 있고, 상기 아미드계 용매로는 디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.

[0065] 도 1에 도시된 바와 같이 케이스(190) 상부를 덮기 위한 캡(cap)(194)이 구비되고, 전해액의 누액을 방지하고 밀봉을 위한 가스켓(gasket)(192)이 구비될 수 있다. 캡(194)의 하부에는 완충 작용을 위한 와셔(washer)(196)가 구비될 수 있으며, 와셔(196)와 음극(110) 사이에 구비되는 스페이서(spacer)(198)가 구비될 수 있다.

[0066] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터의 경우, 리튬 금속 전극(110a)과 흑연계 전극(110b)이 맞대어 있으므로 리튬 금속 전극(110a)과 흑연계 전극(110b) 간의 내부 쇼트(internal short)에 의해 리튬 금속 전극(110a)으로부터 나온 리튬 이온이 흑연계 전극(110b)에 프리 도핑(pre-doping) 되게 되고, 방전 과정에서 리튬 이온은 흑연계 전극(110b)에서 양극(120)으로 이동하고, 충전 과정 중에 리튬 이온은 양극(120)에서 흑연계 전극(110b)으로 이동하게 된다.

[0067] 이하에서, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0068] 황-다공성 탄소재 복합체를 양극활물질로 사용하여 양극(120)을 제조한다.

[0069] 먼저, 양극활물질(황-다공성 탄소재 복합체)을 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0070] 다공성 탄소재의 기공 체적에 따라 흡착(또는 담지)되는 황의 양을 조절할 수 있는데, 다공성 탄소재의 기공에 흡착(또는 담지)되는 황의 양에 따라 용량을 향상시킬 수 있다. 그러나, 다공성 탄소재의 기공 체적이 낮을 경우에는 흡착(또는 담지)할 수 있는 황의 양이 작고 리튬-황 울트라커패시터에 적용 시 이온의 흡착, 탈착에 의한 용량을 높이는데 한계가 있다. 상기 다공성 탄소재는 황을 1.0~35 중량% 함량으로 흡착 또는 담지시킬 수 있을 만큼 높은 0.5~5.0cm³/g 정도의 기공 체적을 가지는 것이 바람직하며, 이에 따라 리튬-황 울트라커패시터의 용량을 높일 수 있는 효과가 있다. 상기 다공성 탄소재는 다공성의 활성탄, 탄소나노튜브(carbon nanotube);

CNT), 탄소나노섬유(carbon nanofiber; CNF), 그래핀(graphene), 팽창흑연 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.

- [0071] 상기 다공성 탄소재와 황을 혼합하고, 황의 녹는점보다 높고 끓는점보다 낮은 온도에서 열처리한다. 상기 열처리는 질소(N₂), 아르곤(Ar)과 같은 비활성 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다. 황은 녹는점이 115.21℃ 정도이고 끓는점은 444.6 ℃ 정도이며, 황의 녹는점보다 높은 온도(예컨대, 120~200℃)로 높여 열처리하게 되면, 상기 열처리에 의해 황은 녹게 되어 다공성 탄소재에 흡착(또는 담지)되게 한다. 상기 열처리에 의해 황은 상기 다공성 탄소재의 표면에 흡착될 뿐만 아니라 상기 다공성 탄소재의 기공 내로도 스며들게 된다. 상기 다공성 탄소재는 수많은 기공들이 존재하며, 상기 다공성 탄소재의 표면뿐만 아니라 기공에 황이 흡착 또는 담지되어 양극활물질이 제조됨으로써 리튬-황 울트라커패시터의 용량을 높일 수 있는 효과가 있다.
- [0072] 이렇게 제조된 양극활물질은 전해질 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재에 흡착되어 있는 황을 포함하며, 상기 황은 상기 황-다공성 탄소재 복합체에 1.0~35.0 중량% 함유되게 하는 것이 바람직하다.
- [0073] 상술한 바와 같이 제조된 양극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 양극용 조성물을 형성한다.
- [0074] 상기 양극활물질은 전해질 이온이 유입되거나 배출되는 통로를 제공하는 복수의 기공들을 갖는 다공성 탄소재와, 상기 다공성 탄소재에 흡착되어 있는 황을 포함한다. 상기 양극활물질은 다공성을 나타내면서 큰 비표면적을 가지며, 상기 양극활물질은 다공성으로 형성됨으로써 리튬-황 울트라커패시터의 에너지밀도 및 출력밀도를 향상시킬 수 있다. 양극활물질은 입자의 표면 및 벌크에 복수의 기공들이 분포되어 다공성을 나타내며, 리튬-황 울트라커패시터의 양극(120) 제조에 이러한 양극활물질을 사용함으로써, 다공성 구조로 인하여 전해액과의 반응 활성 사이트(site)를 극대화하여 출력밀도를 개선할 수 있다.
- [0075] 상기 양극활물질은 리튬-황 울트라커패시터에 사용되는 경우에 충전 또는 방전 동작에 따라 상기 복수의 기공들을 통해 양극활물질의 표면 및 벌크 모두에서 리튬 이온의 물리적 흡착과 탈착이 가능하다. 양극활물질의 표면뿐만 아니라 벌크(bulk)에 형성된 기공들을 따라 양극활물질의 내부 깊숙한 위치에서도 리튬 이온의 물리적 흡착과 탈착 과정이 일어날 수 있다.
- [0076] 상기 도전재는 화학 변화를 야기하지 않는 전자 전도성 재료이면 특별히 제한되지 않으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼-피(Super-P), 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등이 가능하다. 상기 도전재는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0077] 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF), 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose; CMC), 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol; PVA), 폴리비닐부티랄(poly vinyl butyral; PVB), 폴리비닐피롤리돈(poly-N-vinylpyrrolidone; PVP), 스티렌부타디엔고무(styrene butadiene rubber; SBR), 폴리아마이드-이미드(Polyamide-imide), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기 분산매는 에탄올(EtOH), 아세톤, 이소프로필알콜, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidinone; NMP), 프로필렌글리콜(PG) 등의 유기 용매 또는 물을 사용할 수 있다. 상기 분산매는 상기 양극활물질 100중량부에 대하여 200~500중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0079] 상기 양극활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 균일한 혼합을 위해 고속믹서기를 사용하여 소정 시간(예컨대, 1분~24시간) 동안 교반시키면 전극(양극(120)) 제조에 적합한 양극용 조성물을 얻을 수 있다. 상기 교반은 100~4,000rpm 정도의 회전속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0080] 이렇게 제조된 양극용 조성물은 슬러리 상태를 이루고 있다.
- [0081] 상기 양극활물질, 상기 바인더, 상기 도전재 및 상기 분산매를 혼합한 양극용 조성물을 전극 형태로 성형한다. 예컨대, 상기 양극용 조성물을 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태로 만들거나 롤프레스 성형기로 압착하여 전극 형태로 성형할 수 있고, 전극 형태로 성형된 결과물을 80~350℃의 온도에서 건조하고, 건조된 결과물을 원하는 크기로 펀칭하거나 절단하여 원하는 형태(예컨대, 시트 형태)의 양극(120)을 형성한다.
- [0082] 리튬-황 울트라커패시터의 양극(120)을 형성하는 예를 보다 구체적으로 설명하면, 양극용 조성물을 롤프레스 성형기를 이용하여 압착하여 성형할 수 있다. 롤프레스 성형기는 압연을 통한 전극밀도 향상 및 전극의 두께 제어

를 목적으로 하고 있으며, 상단과 하단의 롤과 롤의 두께 및 가열 온도를 제어할 수 있는 컨트롤러와, 전극을 풀어주고 감아줄 수 있는 와인딩부로 구성된다. 롤상태의 전극이 롤프레스를 지나면서 압연공정이 진행되고 이것이 다시 롤상태로 감겨진다. 이때, 프레스의 가압 압력은 5~20 ton/cm²로 롤의 온도는 0~150℃로 하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 프레스 압착 공정을 거친 양극용 조성물은 건조 공정을 거친다. 건조 공정은 80~350℃, 바람직하게는 100~150℃의 온도에서 수행된다. 이때, 건조 온도가 80℃ 미만인 경우 분산매의 증발이 어려워 바람직하지 않으며, 350℃를 초과하는 고온 건조 시에는 도전재의 산화가 일어날 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 건조 온도는 80℃ 이상이고, 350℃를 넘지 않는 것이 바람직하다. 그리고 건조 공정은 위와 같은 온도에서 약 10분~6시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 건조 공정은 성형된 양극용 조성물을 건조(분산매 증발)시킴과 동시에 분말 입자를 결속시켜 양극의 강도를 향상시킨다. 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 원하는 형태(예컨대, 시트 형태)의 전극을 형성한다. 이렇게 제조된 양극(120)의 두께는 10~500μm 정도인 것이 바람직하다.

- [0083] 흑연계 분말을 전극활물질로 사용하여 흑연계 전극(110b)을 제조한다.
- [0084] 이하에서, 흑연계 전극(110b)을 제조하는 방법을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0085] 전극활물질, 도전재, 바인더 및 분산매를 혼합하여 흑연계 전극용 조성물을 형성한다.
- [0086] 상기 전극활물질은 흑연계 분말을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 분말은 특별히 제한되지는 않으며, 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본계 흑연, 하드카본계 흑연, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 흑연계 분말의 평균 입경은 전극 성형 및 분산을 용이하게 하기 위하여 0.5~20μm인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 인조흑연은 코크스(석탄을 건류하여 만들어진 탄소질의 고체 연료) 분말과 결합체를 혼합한 후, 소성하여 탄화한 것을 다시 전기로에서 2,500~3,000℃로 가열하여 제조한 것이며, 고결정성 탄소재료이다. 상기 소프트카본계 흑연과 상기 하드카본계 흑연은 저결정성 탄소재료이다. 상기 소프트카본계 흑연은 작은 흑연 결정들이 절서 정연하게 모여 있어서 1,800~2,000℃의 열처리에 의해 흑연화가 되기 쉬운 탄소재료이다. 상기 하드카본계 흑연은 작은 흑연 결정들이 무질서하게 모여 있어서 더 이상의 흑연화 및 층상구조가 되기 어려운 탄소재료이다.
- [0087] 상기 도전재는 화학 변화를 야기하지 않는 전자 전도성 재료이면 특별히 제한되지 않으며, 그 예로 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼-피(Super-P), 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등이 가능하다. 상기 도전재는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~35중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride; PVDF), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose; CMC), 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol; PVA), 폴리비닐부티랄(poly vinyl butyral; PVB), 폴리비닐피롤리돈(poly-N-vinylpyrrolidone; PVP), 스티렌부타디엔고무(styrene butadiene rubber; SBR), 폴리아마이드-이미드(Polyamide-imide), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 바인더는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 1~25중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0089] 상기 분산매는 에탄올(EtOH), 아세톤, 이소프로필알콜, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidinone; NMP), 프로필렌글리콜(PG) 등의 유기 용매 또는 물을 사용할 수 있다. 상기 분산매는 상기 전극활물질 100중량부에 대하여 200~500중량부 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0090] 상기 전극활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 균일한 혼합을 위해 고속믹서를 사용하여 소정 시간(예컨대, 1분~24시간) 동안 교반시키면 전극(흑연계 전극(110b)) 제조에 적합한 흑연계 전극용 조성물을 얻을 수 있다. 상기 교반은 100~4,000rpm 정도의 회전속도로 수행하는 것이 바람직하다.
- [0091] 이렇게 제조된 흑연계 전극용 조성물은 슬러리 상태를 이루고 있다.
- [0092] 상기 전극활물질, 상기 바인더, 상기 도전재 및 상기 분산매를 혼합한 흑연계 전극용 조성물을 전극 형태로 성형한다. 예컨대, 상기 흑연계 전극용 조성물을 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태로 만들거나 롤프레스 성형기로 압착하여 전극 형태로 성형할 수 있고, 전극 형태로 성형된 결과물을 80~350℃의 온도에서 건조하고, 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 원하는 형태(예컨대, 시트 형태)의 흑연계 전극(110b)을 형성한다.
- [0093] 리튬-황 울트라커패시터의 흑연계 전극(110b)을 형성하는 예를 보다 구체적으로 설명하면, 흑연계 전극용 조성물을 롤프레스 성형기를 이용하여 압착하여 성형할 수 있다. 롤프레스 성형기는 압연을 통한 전극밀도 향상 및 전극의 두께 제어를 목적으로 하고 있으며, 상단과 하단의 롤과 롤의 두께 및 가열 온도를 제어할 수 있는 컨트롤러와, 감아줄 수 있는 와인딩부로 구성된다. 롤상태의 전극이 롤프레스를 지나면서 압연공정이 진행되고 이것이 다시 롤상태로 감겨진다. 이때, 프레스의 가압 압력은 5~20 ton/cm²로 롤의 온도는 0~150℃로 하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 프레스 압착 공정을 거친 양극용 조성물은 건조 공정을 거친다. 건조 공정은 80~350℃, 바람직하게는 100~150℃의 온도에서 수행된다. 이때, 건조 온도가 80℃ 미만인 경우 분산매의 증발이 어려워 바람직하지 않으며, 350℃를 초과하는 고온 건조 시에는 도전재의 산화가 일어날 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 건조 온도는 80℃ 이상이고, 350℃를 넘지 않는 것이 바람직하다. 그리고 건조 공정은 위와 같은 온도에서 약 10분~6시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 건조 공정은 성형된 양극용 조성물을 건조(분산매 증발)시킴과 동시에 분말 입자를 결속시켜 양극의 강도를 향상시킨다. 건조된 결과물을 원하는 크기로 편칭하거나 절단하여 원하는 형태(예컨대, 시트 형태)의 전극을 형성한다. 이렇게 제조된 양극(120)의 두께는 10~500μm 정도인 것이 바람직하다.

롤러와, 전극을 풀어주고 감아줄 수 있는 와인딩부로 구성된다. 롤상태의 전극이 롤프레스를 지나면서 압연공정이 진행되고 이것이 다시 롤상태로 감겨진다. 이때, 프레스의 가압 압력은 5~20 ton/cm²로 롤의 온도는 0~150℃로 하는 것이 바람직하다. 상기와 같은 프레스 압착 공정을 거친 흑연계 전극용 조성물은 건조 공정을 거친다. 건조 공정은 80~350℃, 바람직하게는 100~150℃의 온도에서 수행된다. 이때, 건조 온도가 80℃ 미만인 경우 분산매의 증발이 어려워 바람직하지 않으며, 350℃를 초과하는 고온 건조 시에는 도전재의 산화가 일어날 수 있으므로 바람직하지 않다. 따라서 건조 온도는 80℃ 이상이고, 350℃를 넘지 않는 것이 바람직하다. 그리고 건조 공정은 위와 같은 온도에서 약 10분~6시간 동안 진행시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 건조 공정은 성형된 흑연계 전극용 조성물을 건조(분산매 증발)시킴과 동시에 분말 입자를 결속시켜 흑연계 전극(110b)의 강도를 향상시킨다. 건조된 결과물을 원하는 크기로 펀칭하거나 절단하여 원하는 형태(예컨대, 시트 형태)의 전극을 형성한다. 이렇게 제조된 흑연계의 두께는 10~500μm 정도인 것이 바람직하다.

- [0094] 상기 리튬 금속 전극(110a)은 평평한 판 형태의 전극을 사용할 수 있고, 상기 흑연계 전극(110b)과 상기 리튬 금속 전극(110a)은 10% 이내의 면적 편차를 갖는 것이 바람직하다. 상기 리튬 금속 전극(110a)의 두께는 10~500μm 정도인 것이 바람직하다.
- [0095] 상기 리튬 금속 전극(110a)과 상기 흑연계 전극(110b)은 리튬-황 울트라커패시터의 음극(110)을 이룬다.
- [0096] 상술한 양극(120) 및 음극(110)은 원하는 형태의 리튬-황 울트라커패시터에 유용하게 적용될 수 있다.
- [0097] 케이스(190) 내에 양극(120), 분리막(160), 리튬 금속 전극(110a) 및 흑연계 전극(110b)을 배치하는데, 상기 리튬 금속 전극(110a)은 상기 분리막(160)을 기준으로 상기 양극(120)에 대향되게 배치하고, 상기 흑연계 전극(110b)은 상기 리튬 금속 전극(110a)과 맞대게 배치한다. 리튬-황 울트라커패시터에서 리튬 금속 전극(110a)과 흑연계 전극(110b)이 음극(110)을 이룬다. 상기 양극(120)은 상술한 바와 같이 황-다공성 탄소재 복합체를 양극 활물질로 사용하여 제조된 양극(120)이고, 상기 흑연계 전극(110b)은 흑연계 분말을 전극활물질로 사용하여 제조된 전극이다.
- [0098] 상기 분리막(160)은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크라프트지 또는 레이온 섬유 등 울트라커패시터 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0099] 상기 양극(120), 상기 리튬 금속 전극(110a) 및 상기 흑연계 전극(110b)이 함침되게 전해액을 주입한 후, 밀봉하여 리튬-황 울트라커패시터를 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 전해액은 리튬염이 비수계 용매에 0.1~2.0M의 농도로 용해되어 있는 전해액일 수 있고, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂(LITFSI; Lithium bis(TriFluoromethaneSulfonyl)Imide), LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAlO₄, LiAlCl₄ 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 비수계 용매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 환상 카보네이트계 용매, 쇄상 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 아미드계 용매 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 환상 카보네이트계 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등을 사용할 수 있고, 상기 쇄상 카보네이트계 용매로는 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ-부티롤락톤 등을 사용할 수 있고, 상기 에테르계 용매로는 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란, 디옥소란(dioxolane) 등을 사용할 수 있으며, 상기 니트릴계 용매로는 아세토니트릴 등을 사용할 수 있고, 상기 아미드계 용매로는 디메틸포름아미드 등을 사용할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터의 일 예로 도 1에 코인형 울트라커패시터를 나타내었는데, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬-황 울트라커패시터는 도 2 내지 도 5에 도시된 바와 같은 권취형 울트라커패시터 형태로도 제작이 가능하다.
- [0103] 이하에서, 도 2 내지 도 5를 참조하여 권취형 울트라커패시터를 제조하는 방법을 구체적으로 설명한다.
- [0104] 도 2에 도시된 바와 같이, 상술한 양극(120) 및 음극(110)에 각각 리드선(130, 140)을 부착한다. 이때, 음극(110)은 리튬 금속 전극(110a)과 흑연계 전극(110b)이 적층된 형태를 이루는 것이다.

- [0105] 도 3에 도시된 바와 같이, 제1 분리막(150), 양극(120), 제2 분리막(160) 및 음극(110)을 적층하고, 코일링(coiling)하여 롤(roll) 형태의 권취소자(175)로 제작한 후, 롤(roll) 주위로 접착 테이프(170) 등으로 감아 롤 형태가 유지될 수 있게 한다.
- [0106] 상기 양극(120)과 음극(110) 사이에 구비된 제2 분리막(160)은 양극(120)과 음극(110)의 단락을 방지하는 역할을 한다. 제1 및 제2 분리막(150, 160)은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크라프트지 또는 레이온 섬유 등 전지 및 커패시터 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0107] 도 4에 도시된 바와 같이, 롤(roll) 형태의 결과물에 실링 고무(sealing rubber)(180)를 장착하고, 케이스(Case)(190)에 삽착시킨다.
- [0108] 롤 형태의 권취소자(175)(또는 양극(120)과 음극(110))가 함침되게 전해액을 주입하고, 밀봉한다.
- [0109] 이와 같이 제작된 권취형 울트라커패시터를 도 5에 개략적으로 나타내었다.
- [0110] 이하에서, 본 발명에 따른 실험예를 구체적으로 제시하며, 다음에 제시하는 실험예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0111] <실험예>
- [0112] 양극활물질을 제조하기 위하여 폐놀계 분말(다공성 활성탄 분말)(Kansai Coke & Chemical Co.의 제품명 MSP20)과 황 분말(Sigma Aldrich 사의 제품)을 사용하였다. 다공성 활성탄 분말과 황 분말을 80:20의 중량비로 혼합하여 비활성 분위기인 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 140℃에서 1시간 동안 열처리를 수행하여 양극활물질인 황-다공성 활성탄 복합체를 얻었다.
- [0113] 양극을 제조하기 위하여 분산매인 에탄올에 양극활물질(황-다공성 활성탄 복합체), 도전제 및 바인더를 90:5:5의 중량비로 혼합하고, 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태로 성형하고(러버(rubber) 타입의 전극 형태로 성형), 120℃에서 건조시켰다. 상기 도전제는 슈퍼-P(Supre-P)을 사용하였고, 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE)을 사용하였다. 건조된 결과물을 직경 12mm로 펀칭하여 양극으로 사용하였다.
- [0114] 흑연계 전극을 제조하기 위하여 분산매인 에탄올에 전극활물질인 흑연계 분말, 도전제 및 바인더를 90:5:5의 중량비로 혼합하고, 롤러로 밀어 시트(sheet) 상태로 성형하고(러버(rubber) 타입의 전극 형태로 성형), 120℃에서 건조시켰다. 상기 흑연계 분말은 인조 흑연(Osaka gas Co. LTD 사의 GRAMX-S80)을 사용하였으며, 상기 도전제는 슈퍼-P(Supre-P)을 사용하였고, 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE)을 사용하였다. 건조된 결과물을 직경 12mm로 펀칭하여 흑연계 전극으로 사용하였다.
- [0115] 도 1에 도시된 바와 같이, 케이스 내에 양극과 흑연계 전극을 이격되게 배치하고, 상기 양극과 상기 흑연계 전극 사이에 분리막을 배치하였으며, 리튬 금속 전극을 상기 흑연계 전극과 직접 맞대어 상기 흑연계 전극과 상기 분리막 사이에 배치하였다. 상기 양극, 상기 흑연계 전극 및 상기 리튬 금속 전극이 함침될 수 있도록 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 주입하고, 캡(cap)으로 밀봉하여 리튬-황 울트라커패시터를 제조하였다. 상기 전해액은 디메톡시에탄(dimethoxyethane)과 1,3 디옥소란(1,3 dioxolane)이 1:1의 부피비로 혼합된 용매에 1M LITFSI(Lithium bis (TriFluoromethaneSulfonyl)Imide; $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)가 용해되어 있고 여기에 0.2M 리튬질산염(Lithium nitrate; LiNO_3)가 용해되어 있는 전해액을 사용하였다. 상기 분리막은 다공성 셀룰로오스 계열을 사용하였다.
- [0116] 이렇게 제조된 리튬-황 울트라커패시터는 면적당 1mA 전류로 충·방전 하였으며, 전압 범위는 1.5~3.8V로 진행하였다.
- [0117] 도 6은 실험예에서 제조된 황-다공성 탄소재 복합체(황-다공성 활성탄 복합체)에 함유된 황의 함량을 알아보기 위하여 질소 가스 분위기에서 열중량분석(thermogravimetry; TG)을 실시한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0118] 도 6을 참조하면, 황-다공성 활성탄 복합체에 황이 약 17.2중량% 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0119] 도 7은 실험예에 따라 제조된 리튬-황 울트라커패시터의 충·방전 프로파일을 보여주는 그래프이다. 면적당 1mA의 전류로 1.5~3.8V 범위에서 충·방전을 진행하였다.
- [0120] 도 7을 참조하면, 실험예에 따라 제조된 리튬-황 울트라커패시터는 충·방전 특성이 우수한 것을 확인할 수 있

었다.

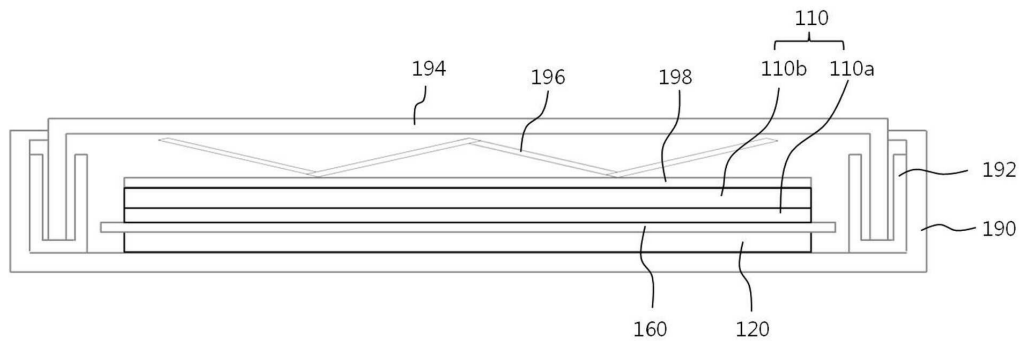
[0122] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형이 가능하다.

부호의 설명

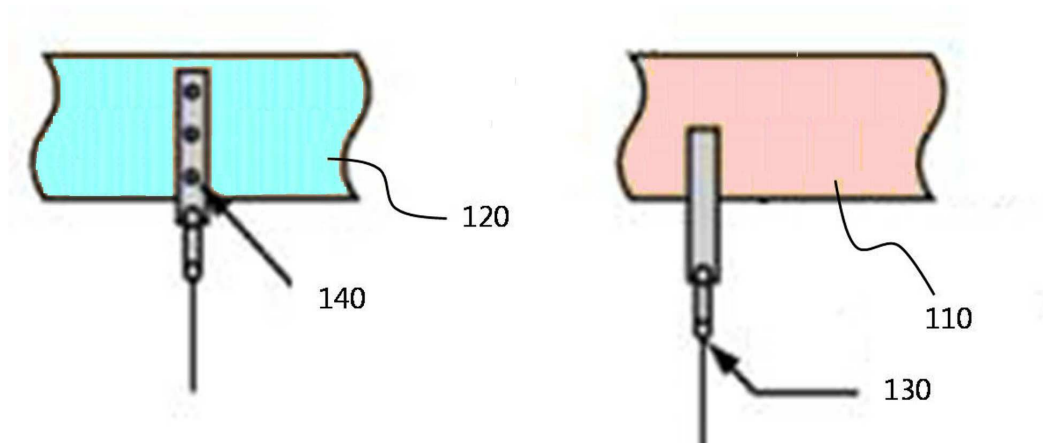
- [0124] 110: 음극 110a: 리튬 금속 전극
 110b: 흑연계 전극 120: 양극
 130: 제1 리드선 140: 제2 리드선
 150: 제1 분리막 160: 제2 분리막
 170: 접착 테이프 175: 권취소자
 180: 실링 고무 190: 케이스
 192: 가스켓 194: 캡
 196: 와셔(washer) 198: 스페이서(spacer)

도면

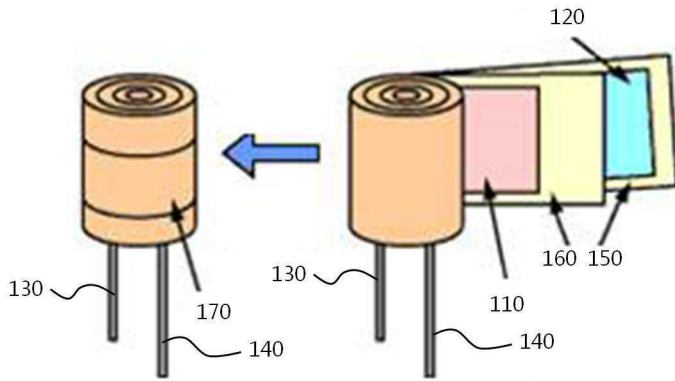
도면1



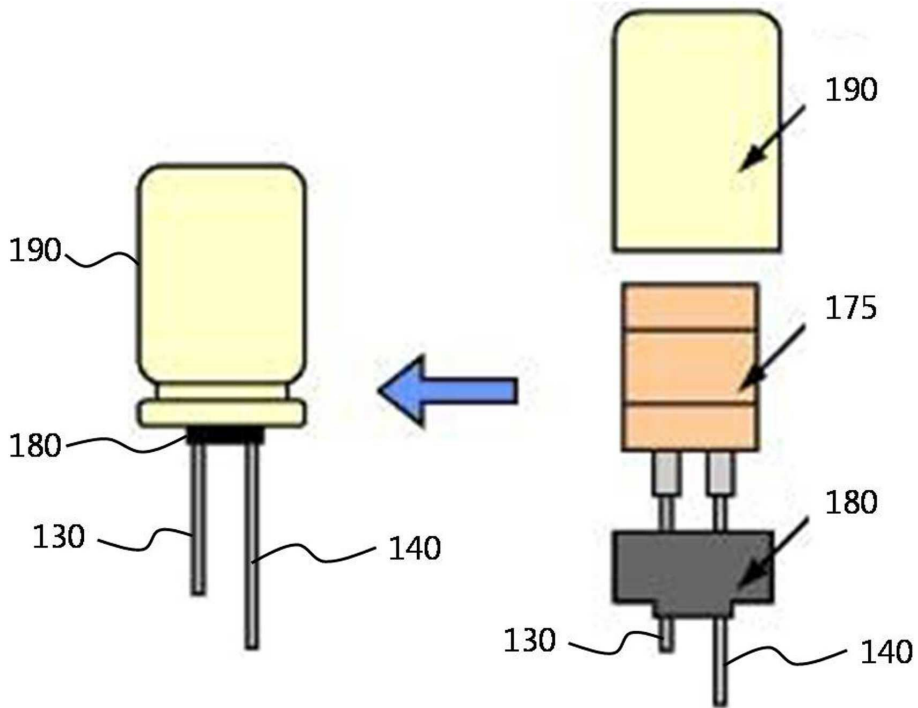
도면2



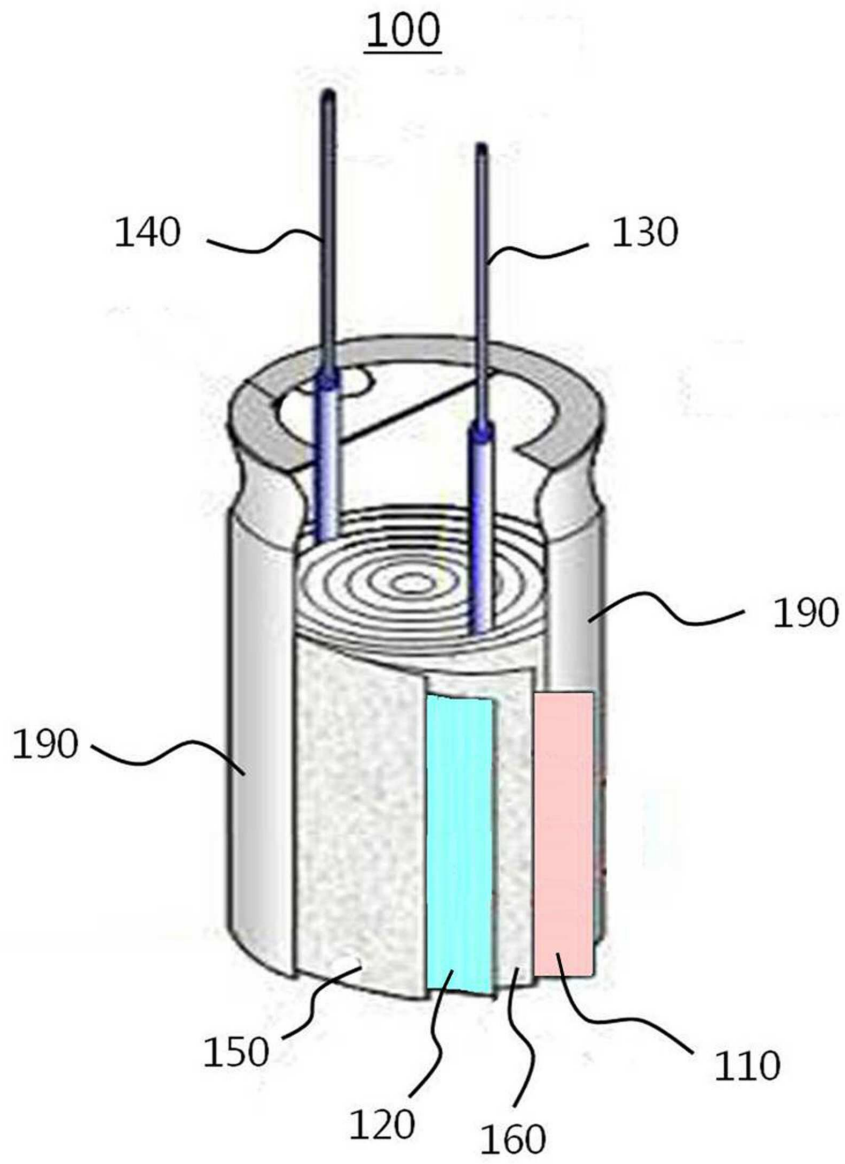
도면3



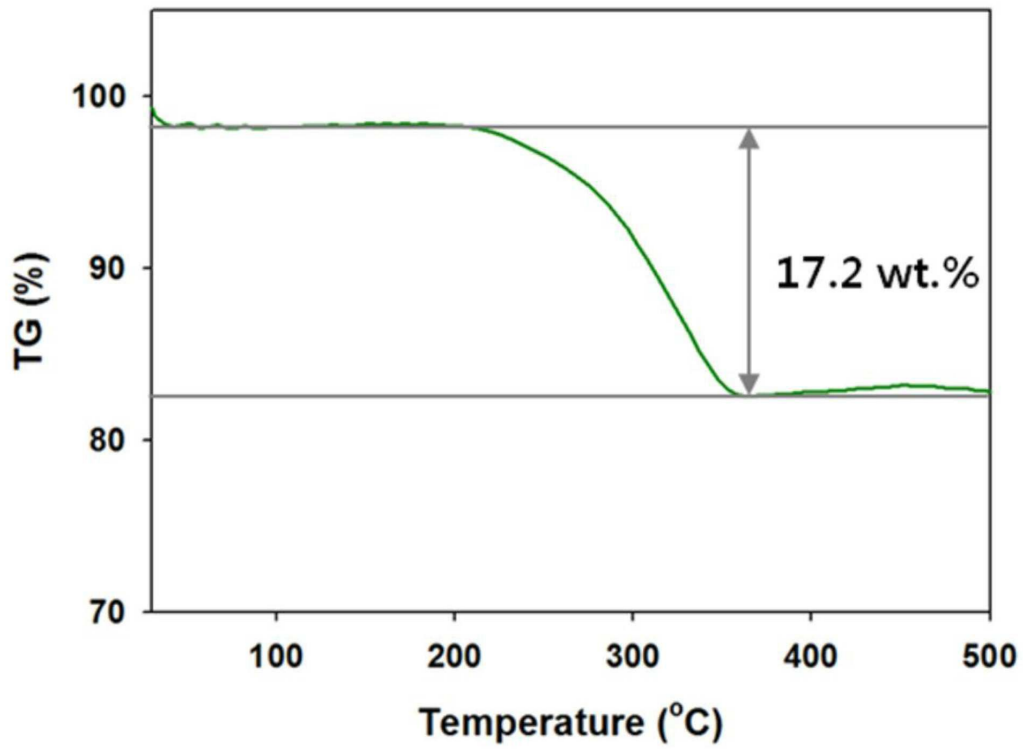
도면4



도면5



도면6



도면7

