



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0011097

(43) 공개일자 2016년01월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0092145

(22) 출원일자 2014년07월21일

심사청구일자 2014년07월21일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안효준

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

안주현

경상남도 진주시 신안들말길 58 평거 2차 현대아파트 202-1204

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정홍식, 이현수, 김태현

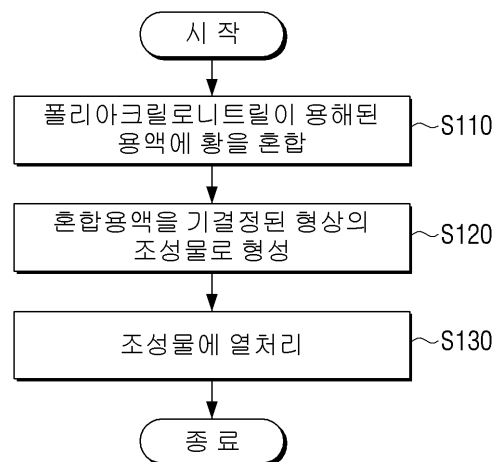
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전극, 전지 및 전극의 제조방법

(57) 요약

전극의 제조방법이 개시된다. 본 방법은, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액에 황(Sulfur)을 혼합하여 혼합 용액을 마련하는 단계, 혼합 용액을 기 결정된 형상의 조성물로 형성하는 단계; 및 형성된 조성물에 열처리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

남태현

경남 진주시 신안들말길 47 주공2차아파트
205-1107

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17 들말한보아파트
105동 207호

송해선

경상남도 진주시 동부로43번길 10-13 삼성아파트
101동 1006호

한정희

경상남도 밀양시 상남면 예림1길 48-25

류호석

경상남도 진주시 하대로40번길 4 하대동 도동대림
아파트 1동 1102호

조규봉

경상남도 진주시 진주대로 805 현대아파트 105동
1702호

박진우

경상남도 진주시 진주대로930번길 10

김기원

경남 진주시 진양호로97번길 19-6 한보타운 101동
1409호

이동규

부산광역시 해운대구 해운대로 1188 206동 1702호
(송정동, 송정2 휴먼시아)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345205194

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경상대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극의 제조방법에 있어서,

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액에 황(Sulfur)을 혼합하여 혼합 용액을 마련하는 단계;

상기 혼합 용액을 기 결정된 형상의 조성물로 형성하는 단계; 및

상기 형성된 조성물에 열처리하는 단계;를 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 형성하는 단계는,

상기 혼합 용액을 주조방식으로 상기 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 형성하는 단계는,

상기 혼합 용액을 노즐을 통해 분사하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 형성하는 단계는,

상기 혼합 용액을 전기방사(electrospinning) 방식으로 상기 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계 전, 상기 조성물의 황 농도를 높이기 위해 용융된 황에 상기 조성물을 통과시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리된 조성물에 이온을 주입하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액은,

디메틸포름아미드 용매에 상기 폴리아크릴로니트릴이 용해된 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 8

전극에 있어서,

바인더 및 도전재가 불포함되며,

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액과 황(Sulfur)이 혼합된 혼합 용액이 기 결정된 형상의 조성물로 형성된 것인 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전극의 형상은,

실 형태, 웹(web) 형태 또는 직물 형태인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 전극은 플렉서블한 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 11

전지에 있어서,

양극;

음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하며,

상기 양극은 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 전극인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양극, 전해질 및 음극은 플렉서블한 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극, 그 제조 방법 및 그 전극을 포함하는 전지에 대한 것으로, 더욱 상세하게는, 다양한 형상으로 제조 가능한 전극, 그 제조 방법 및 그 전극을 포함하는 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 차세대 전지로서, 활물질로 황을 이용한 전지(리튬-황 전지, 나트륨-황 전지 등)는 높은 이론적 에너지밀도로 인해 활발히 연구가 진행되었다.

[0003] 활물질로 황을 사용하면 높은 방전용량의 전극을 제조할 수 있다. 다만 황은 부도체이므로 종래엔 전극 제조 시 도전재와 바인더를 이용하였다.

[0004] 하지만 이와 같이 제조된 전극의 실제 방전용량은 이론 방전용량보다 낮게 나타난다. 그 이유는, 제조된 전극에는 실제 전지 반응에 참여하는 활물질인 황 이외에 도전재, 바인더 등이 존재하기 때문이었다.

[0005] 때문에, 이론에너지밀도에 근접한 실제 고성능 황 전지를 구현하기 위해서는 전극 내 활물질인 황의 비율을 높이는 것이 필요하며, 도전재와 바인더가 없으면 전극은 100 % 활물질(황)로 구성된다.

[0006] 또한, 다양한 형태의 전자기기가 개발되어 보급되면서, 높은 에너지밀도의 전자 기기를 요구할 뿐만 아니라, 실이나 파이버 같은 선형 혹은 기어 등 복잡한 형상의 전지에 대한 필요성도 역시 증대되고 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 발명의 목적은 다양한 형상으로 제조 가능하면서도, 높은 방전용량을 가지는 전극, 그 제조 방법 및 그 전극을 포함하는 고 에너지밀도의 전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조방법은, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액에 황(Sulfur)을 혼합하여 혼합 용액을 마련하는 단계, 상기 혼합 용액을 기 결정된 형상의 조성물로 형성하는 단계 및 상기 형성된 조성물에 열처리하는 단계를 포함한다.

[0009] 이 경우, 상기 형성하는 단계는, 상기 혼합 용액을 주조방식으로 상기 조성물을 형성할 수 있다.

[0010] 한편, 상기 형성하는 단계는, 상기 혼합 용액을 노즐을 통해 분사할 수 있다.

[0011] 한편, 상기 혼합 용액을 전기방사(electrospinning) 방식으로 상기 조성물을 형성할 수 있다.

[0012] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조방법은 상기 열처리 단계 전, 상기 조성물의 황 농도를 높이기 위해 용융된 황에 상기 조성물을 통과시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조방법은 상기 열처리된 조성물에 이온을 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0014] 한편, 상기 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액은, 디메틸포름아미드 용매에 상기 폴리아크릴로니트릴이 용해된 것일 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은, 바인더 및 도전재가 불포함되며, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액과 황(Sulfur)이 혼합된 혼합 용액이 기 결정된 형상의 조성물로 형성된 것이다.

[0016] 이 경우, 상기 전극의 형상은, 실 형태, 웹(web) 형태 또는 직물 형태일 수 있다.

[0017] 한편, 상기 전극은 플렉서블한 것일 수 있다.

[0018] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는, 양극, 음극 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하며, 상기 양극은 상술한 다양한 실시 예에 따른 전극 중 어느 하나일 수 있다.

[0019] 이 경우, 상기 양극, 전해질 및 음극은 플렉서블한 것일 수 있다.

발명의 효과

[0020] 상술한 다양한 실시 예에 따르면, 전기전도성이 높으면서, 방전용량이 큰 새로운 개념의 전극인 황-폴리아크릴로니트릴 복합물 전극이 제조될 수 있다. 이를 이용하여 다양한 형태를 가진 높은 에너지밀도 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도,

도 2 내지 도 3은 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조된 다양한 형태의 전극 이미지,

도 4는 열처리한 황-폴리아크릴로니트릴 전극을 온도마다 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지,

도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 구조를 다양한 방식으로 분석한 결과,

도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 플렉서블한 특성을 보여주는 이미지,

도 9는 본 발명의 일 실시 예에 따라 주조법으로 제조한 전극의 이미지,

도 10은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극과 비교 실시 예에 다른 전극들의 플렉서블한 특성을 비교 설명하기 위한 도면,

도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따라 전기화학적 방법으로 수행한 활성화 처리 결과,

도 12 내지 도 17은 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조된 전지들의 충방전 결과, 그리고,

도 18은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지와 비교 실시 예에 따라 제조된 전지들의 전극당 용량 비교

설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 다양한 실시 예에 따르면, 종래와 다르게 도전재와 바인더 없이도, 활물질로서 황을 사용하는 전극을 제조할 수 있다. 도전재란, 전극에 도전성을 부여해주는 것으로, 활물질로 황을 이용할 경우 탄소물질이 도전재로서 이용되는 것이 일반적이었다. 그리고 바인더란 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 예컨대 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올 등이 사용되어 왔다. 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조되는 전극은 도전재 및 바인더와 같은 기타 첨가제를 포함하지 않기 때문에, 다양한 형상으로 제조할 수 있다.
- [0023] 이하 도면을 참고하여 본 발명의 다양한 실시 예에 대해 상세히 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 전극을 제조하는 순서는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액에 황(Sulfur)을 혼합하여 혼합 용액을 마련하고(S110), 혼합 용액을 기 결정된 형상의 조성물로 형성하여(S120), 형성된 조성물에 열처리를 한다(S130). 열처리 이후 형성된 전극에, 전기 전도성 및 전기화학적 활성을 부여하기 위해 이온 주입단계가 더 수행될 수 있다.
- [0026] 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)이 용해된 용액에 황(Sulfur)을 혼합하는 단계(S110)에서, 황을 첨가하는 방식은 다양하다. 예를 들어, 황을 용해하여 첨가하는 방법, 환원하여 첨가하는 방법 및 황을 분산시켜 첨가하는 방법이 있을 수 있다.
- [0027] 황을 용해시키는 방법은, 폴리아크릴로니트릴을 디메틸포름아미드(N, N-Dimethylformamide;DMF) 용매에 용해시킨 용액과 황을 1-메틸-2-피롤리디논(NMP), 다이메틸설폭사이드(DMSO), 카본디설파이드(CS₂)와 같은 용매에 용해시킨 용액을 혼합하여 황-폴리아크릴로니트릴 용액을 제조할 수 있다.
- [0028] 황을 환원시키는 방법은, 폴리아크릴로니트릴을 디메틸포름아미드 용매에 용해시킨 용액과 소듐폴리설파이드(sodium polysulfide;Na₂S_x), 싸이오황산나트륨(sodium thiosulfate;Na₂S₂O₃), 소듐설파이트(Sodium sulfite;Na₂SO₃)와 같은 용액을 혼합하여 용액을 제조한다.
- [0029] 황을 분산시키는 방법은 폴리아크릴로니트릴을 디메틸포름아미드 용매에 용해시킨 용액에 황을 첨가한 후, 볼밀링 및 교반을 통하여 황-폴리아크릴로니트릴 용액을 제조할 수 있다.
- [0030] 이상과 같이 혼합 용액이 마련되면, 혼합 용액을 기 결정된 형상의 조성물로 형성한다(S120).
- [0031] 본 발명의 다양한 실시 예에서 사용될 수 있는 방식에는 예컨대, 노즐을 이용한 건식방사방법, 습식방사방법, 전기방사방법, 주조 방법 등이 있다. 이 밖에도 필름 가공, 섬유 가공 등 원하는 형상을 얻기 위한 어떠한 방식도 이용 가능하다.
- [0032] 노즐분사방법으로는 노즐을 통해 실 형태의 조성물을 얻을 수 있고, 전기방사 방법으로는 실 형태 또는 웹(web) 형태의 조성물을 얻을 수 있다. 그리고 이와 같이 얻어진 실 형태의 조성물은 직조될 수도 있다.
- [0033] 노즐을 이용한 습식방사방법에선, 구체적으로, 황과 폴리아크릴로니트릴이 혼합된 혼합 용액이 노즐을 통해 에탄올 용액 내부로 분사되고, 에탄올 용액 내부에서, 혼합 용액의 폴리아크릴로니트릴을 용해시킬 수 있는 용매가 에탄올로 치환된다(즉, 폴리아크릴로니트릴의 용매인 DMF와 같은 용매가 에탄올에 용해됨). 이 결과, 폴리아크릴로니트릴이 용해될 수 있는 용매가 없어져 고상(solid)이 되므로, 결과적으로 노즐 직경에 대응하는 실 형태의 고체 조성물을 얻을 수 있다. 이후, 실 형태의 조성물이 분사되어 있는 에탄올 용액으로부터, 실 형태의 조성물을 분리한다. 다음으로 건조과정을 통하여, 최종 실 형태의 조성물을 얻을 수 있다.
- [0034] 전기방사 방법의 경우, 폴리아크릴로니트릴과 황이 혼합된 혼합 용액과 수집기 사이에 높은 전압을 걸어 혼합 용액을 분사한다. 혼합 용액을 전압이 걸려있는 수집기에 분사하면, 전압의 세기에 따라 실 형태 및 웹(web) 형태의 조성물을 얻을 수 있다.
- [0035] 주조 방법의 경우, 폴리아크릴로니트릴과 황을 혼합한 혼합 용액을 다양한 형태의 주형에 채워 넣은 후, 건조과정을 통하여 주형과 같은 형상의 조성물을 얻을 수 있다.
- [0036] 이와 같이 조성물을 원하는 형상으로 가공한 후, 조성물에 열처리를 한다(S130). 열처리를 통해 황과 폴리아크

릴로니트릴이 결합된 화합물이 형성될 수 있다. 열처리의 온도 조건은 황의 녹는점(약 118℃)과 황과 폴리아크릴로니트릴의 결합이 이루어지는 온도 조건에 따라 결정될 수 있다.

[0037] 일 실시 예에 따르면, 황과 폴리아크릴로니트릴의 결합이 이루어지게 하는 온도까지 지속적으로 가열시켜 열처리가 수행될 수 있다. 예컨대, 2800℃까지 가열될 수 있다. 한편, 450℃ 이상부터는 조성물이 플렉서블한 특성을 갖게 됨을 확인하였다.

[0038] 또는, 가열온도를 증가시키면서 반복적으로 수행할 수 있다. 예컨대, 조성물을 황의 녹는점 부근까지 가열한 뒤에, 가열을 멈추고, 조성물에 황을 더 첨가한 후 황과 폴리아크릴로니트릴의 결합이 이루어지게 하는 온도까지 다시 가열시킨다. 즉, 온도구간을 총 두 구간으로 나누어 열처리를 수행할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 첫 번째 온도구간은 황이 용융되어 폴리아크릴로니트릴과 섞여있는 상태로, 110℃에서 200℃까지이고, 두 번째 열처리는 황과 폴리아크릴로니트릴이 반응하여 새로운 화합물을 생성하는 구간으로, 그 온도는 200℃에서 2800℃까지이다.

[0039] 이와 같이, 열처리를 수행하기 전에 조성물에 유황을 더 첨가함으로써 조성물의 유황함량을 높일 수 있다. 황을 첨가하는 방법의 일 예로, 황이 용융되어 있는 도가니에 실 형태로 제조된 본 조성물을 통과시킴으로써 황이 첨가될 수 있다. 혹은 황 분말을 조성물에 뿌리는 방식으로 황 함량을 높일 수도 있다.

[0040] 이는, 황의 용해도가 낮기 때문에, 혼합 용액 중에서 황의 농도가 충분하지 않을 수 있으므로, 열처리 단계 전에 형성된 조성물에 황을 더 첨가해주는 것이다.

[0041] 열처리는 산소(O₂), 아르곤(Ar), 질소(N₂) 분위기에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 450℃ 이상부터는 조성물이 플렉서블한 성질을 나타냄을 확인하였다.

[0042] 이와 같이 열처리된 조성물은 나트륨 전지, 소듐 전지 등의 전극으로 사용할 수 있다. 한편, 이상과 같이 얻어진 전극에, 전기전도성 및 전기화학적 활성을 향상시키기 위하여, 활성화처리 단계가 더 수행될 수 있다.

[0043] 구체적으로 활성화처리란, 전극에 전기전도성 및 전기화학적 활성을 부여하기 위해 이온을 주입하는 것을 말한다. 활성화 처리를 하는 방식은, 화학적 방법과 전기화학적 방법으로 나눌 수 있다.

[0044] 화학적 방법은 Li⁺, Na⁺, Mg⁺, Fe⁺ 등의 이온이 용해되어 있는 용액에 전극을 기 설정된 시간 이상 동안 담가둠으로써 전극에 이온을 주입하는 방법이다.

[0045] 전기화학적 방법은 열처리된 조성물을 전극으로 하고, 이의 상대전극으로서, Li, Na, Mg 등과 같은 전극을 사용하여, 전기화학적으로 이온을 주입하여 활성화 처리하는 방법이다.

[0046] 이하에선 본 발명의 이해를 돕기 위해, 몇몇 실시 예에 따른 전극의 제조 방법 및 그 제조 방법에 의해 제조된 전극에 대해 설명하도록 한다.

[0047] 전극 제조 실시 예 1

[0048] 먼저, 디메틸포름아미드 16 ml에 폴리아크릴로니트릴 0.833 g을 용해시킨 용액에 황 1.666 g을 첨가하여 볼밀링으로 혼합한다.

[0049] 그 다음으로, 볼밀링으로 혼합된 혼합 용액을, 내경이 0.45 mm의 노즐로 통하여 에탄올 용액 내부로 분사하여, 실 형태의 조성물을 얻는다.

[0050] 이와 같이 실 형태로 성형 후, 남아 있는 에탄올을 제거하기 위해 60℃ 오븐에서 건조한 뒤, 아르곤분위기에서 분당 10℃로 200℃ 까지 가열하여, 황을 용해시켜 폴리아크릴로니트릴과 잘 혼합되도록 하였으며, 계속하여 450℃ 까지 분당 10℃로 가열하는 열처리를 실시하였으며, 450℃에서 6시간 동안 유지시켰다.

[0051] 도 2는 전극 제조 실시 예 1에서 제조한 실 형태(직경:46.15 μm)의 전극에 플렉서블한 성질이 있음을 확인한 결과이다. 힘을 가하여 굽혀도 전극에 균열이 생기지 않고 잘 휘는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 전극 제조 실시 예 2

[0053] 먼저, 디메틸포름아미드 48.6 ml에 폴리아크릴로니트릴 6 g을 용해시킨 용액에 황 1.666 g을 첨가하여 80℃에서

교반한다.

[0054] 그리고, 교반되어 제조된 혼합 용액을 주사기에 4 ml 담은 다음, 내경 0.51 mm의 노즐을 연결하여 전기방사장치를 이용하여, 웹(web) 형태의 조성물을 제조한다. 전기방사장치의 조건은 인가전압 20 kV, 토출속도 2.5 ml/h, 집적장치의 회전속도는 180 rpm, 주사기와 집적장치 사이의 거리는 18 cm 의 조건으로 실시하였다. 제조된 조성물은 도 3에 도시하였다. 흰색을 띄는 웹에 황이 분산되어 있는 것을 확인하였다.

[0055] 그 다음으로, 웹 형태의 조성물에 남아있는 디메틸포름아미드를 건조시킨 뒤, 열처리를 하여 웹 형태의 황-폴리아크릴로니트릴 전극을 얻을 수 있다. 열처리 전, 웹 형태의 전극에 황의 함량을 증가시키기 위해서 황을 2 g 더 첨가하였다. 이때 첨가하는 황의 양은 32g까지 첨가할 수 있다. 열처리는 아르곤 분위기에서 실시하였다.

[0056] 열처리 조건은 150℃ 에서 600℃까지 실험을 하였다. 도 4는 각 온도에서 열처리한 황-폴리아크릴로니트릴 전극을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지이고, 아래 표 1은 황의 함량을 알아보기 위해서 Elemental Analyzer로 측정한 값이다.

[0057] 표 1

	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur
150 °C	8.13	0.56	2.7	89.51
200 °C	15.92	0.64	5.44	77.8
250 °C	20.87	0.26	7.62	70.04
300 °C	17.52	0.17	6.35	61.57
350 °C	11.06	0.07	4.49	52.38
450 °C	22.49	0.17	13.55	41.97
500 °C	42.3	0.38	16.90	37.14
600 °C	24.88	0.31	14.69	21.79

[0058]

[0059] 열처리 조건의 온도가 높아질수록, 황의 함량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 두 단계의 열처리를 거치는 과정에서, 즉 200℃까지의 첫 번째 열처리 이후, 온도를 증가시켜 두 번째 열처리를 하는 동안, 황의 함량은 250℃ 부근에서 최대 70.04% 임을 알 수 있다.

[0060] 도 5는 200℃까지 열처리를 한 후 연속하여, 450℃까지 가열한 전극의 결정구조를 X-선 회절시험분석한 결과이다. 열처리 전에는 황의 결정성 피크가 관찰되었으나, 열처리 후에는 황의 결정질 피크가 사라지고 비정질 피크만 관찰되었다. 이 결과로 볼 때, 열처리 과정을 통하여 황도 아닌, 폴리아크릴로니트릴도 아닌, 어떤 새로운 화합물이 형성되었음을 알 수 있다.

[0061] 또한, 도 6을 참고하면, 450℃까지 가열한 전극 구조의 IR실험결과에서, 폴리아크릴로니트릴의 탄소-질소 3중결합피크가 사라지고, 탄소-질소 이중결합피크가 나타나고, 탄소-탄소 이중결합피크가 나타난 것으로 보아 새로 생성된 도전성 황-고분자화합물이 아로마틱구조를 가지며, 황이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 그리고 450℃까지 가열한 전극 구조의 라만실험결과를 나타낸 도 7을 참고하면, 폴리아크릴로니트릴이나 황에서는 나타나지 않았던, 탄소의 G, D 밴드를 관찰할 수 있었다.

[0062] 도 8을 참고하면, 450℃에서 연속적으로 열처리한 전극을 직경 1cm²의 펀치로 펀칭한 후, 힘을 가하여 플레서블한 성질을 확인하였다.

[0063] 전극 제조 실시 예 3

[0064] 먼저, 디메틸포름아미드 12ml에 폴리아크릴로니트릴 0.666 g을 용해시킨 용액에 황 1.333 g을 첨가하여 불밀링

으로 혼합한다.

[0065] 그리고, 볼밀링으로 혼합된 혼합용액을 도 9에 도시된 것과 같은 판상과 링 형태의 유리주형에 넣어 주조물을 얻었다.

[0066] 그리고, 다양한 형태로 주조된 조성물을 200℃까지 10℃/min 속도로 가열한 후, 10분간 유지 후, 320℃까지 가열하여 황-폴리아크릴로니트릴 전극을 제조하였다. 열처리는 아르곤 분위기에서 실시하였다.

[0067] 전극 제조 비교 예 1

[0068] 비교 실시 예로서, Elemental S전극을 제조하였다.

[0069] Elemental S전극은, 황: 60 wt%, 도전재(Super-P): 20 wt%, 바인더(폴리플루오린화비닐리덴:PVdF): 20 wt%와 NMP를 넣고, 볼밀링을 이용하여 300 rpm 속도로 3시간 혼합하여 균질한 슬러리를 얻은 후, 알루미늄 호일에 도포하여 제조되었다.

[0070] 그리고 또 다른 비교 실시 예로서, SPAN(sulfur-polyacrylonitrile) 일반전극을 제조하였다.

[0071] SPAN일반전극은 황과 폴리아크릴로니트릴을 4:1 비율로 막자 사발을 이용해 섞은 후, 320℃에서 아르곤 분위기로 열처리를 한다. 이렇게 제조된 SPAN 복합물: 80 wt%, 도전재(MWCNT): 20 wt%, 바인더(β -cyclodextrin): 20 wt%와 증류수(7 ml)를 넣고, 볼밀링을 이용하여 300 rpm 속도로 3시간 혼합하여 균질한 슬러리를 얻은 후, 알루미늄 호일에 도포하여 제조하였다.

[0072] 도 10에 도시된 것과 같이, 이상에서 제조된 전극들은 1cm²의 직경으로 펀칭되었다. 전극제조 비교예 1에서 제조한 Elemental S전극과 SPAN 일반전극을 10회 구부렸을 경우, 알루미늄 호일이 구부러지고 전극이 탈리되는 현상을 보였다. 하지만, 전극 제조 실시 예 2에서 제조한 전극은 전극이 탈리되지 않고, 플렉서블한 성질을 나타내었다.

[0073] 이하에선, 이상과 같이 제조된 전극에 이온을 주입하기 위한 활성화처리에 대해 더 자세히 설명하도록 한다.

[0074]

[0075] 전극의 활성화 처리 실시 예 1

[0076] 전극 제조 실시 예2에서 제조한 전극을, 리튬 이온이 첨가되어 있는 용액에 3일동안 함침한 후, Ar분위기의 진공 챔버에서 건조하였다.

[0077] 전극의 활성화 처리 실시 예 2

[0078] 실시 예2에서 제조한 전극에 리튬이온을 전기화학적으로 주입하고 빼내는 과정을 5회 반복 실시하는 활성화처리 과정을 하였다. 활성화처리 전 후의 충전곡선의 변화를 도 11에 도시하였다. 활성화처리 후 충전용량이 많이 증가하였다.

[0079] 또한 실시예 2의 전극의 활성화 처리의 전과 후 저항값을 측정한 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

[0080] 표 2

	활성화 처리 전 저항 값	활성화 처리 후 저항 값
저항값	1 GΩ 이상	2.1 kΩ

[0081]

[0082] 활성화 처리 전과 비교하여, 활성화 처리 후의 저항값이 1 GΩ이상에서 2.1 kΩ으로 감소되었음을 알 수 있다.

[0083] **전극의 활성화 처리 실시 예 3**

[0084] 실시 예2에서 제조한 전극에 소듐이온을 전기화학적으로 1회 주입하는 활성화처리과정을 하였다.

[0085] 이상에서 제조된 전극을 양극으로 이용하여, 전지를 제조할 수 있다. 전지에 플렉서블한 성질을 부여하기 위해 음극도 양극과 마찬가지로 플렉서블한 물질을 이용할 수 있다. 그리고 전해질도 고분자 전해질과 같은 플렉서블한 재질을 이용할 수 있다. 제조한 전극과 리튬, 소듐, 탄소를 이용한 전지 제조의 구체적인 몇몇 실시 예를 이하에서 설명한다.

[0086] **리튬 전지 제조 실시 예 1**

[0087] 양극으로 전극의 활성화 처리 실시 예 2에서 제조한 전극을 사용하고, 음극으로 리튬 호일을 사용하였다. 그리고 분리막은 셀가드 2400 (Celgard Co.)을 사용하여 양 극간의 접촉을 억제하였다. 전해질은 에틸렌카보네이트(EC, ethylene carbonate)와 디에틸카보네이트(DEC, diethyl carbonate)를 부피 비로 1:1로 혼합된 용액에 리튬 염 LiPF_6 가 1 M 농도로 용해된 전해질을 사용하였다.

[0088] 이와 같이 제조된 전지는 130.94 μA 의 전류로 1 V에서 3 V 전압범위에서 방전과 충전을 35회 실시한 결과를 도 12 내지 도 13에 나타내었다. 전극당 방전용량이 500mAh/g이상이었으며, 사이클에 따라 방전용량이 줄어들지 않았다.

[0089] **나트륨 전지 제조 실시 예 2**

[0090] 양극으로 전극의 활성화 처리 실시 예2에서 제조한 전극을 사용하고, 음극으로 나트륨 호일을 사용하였다. 그리고 분리막은 Celgard 2400 (Celgard Co.)을 사용하여 양 극간의 접촉을 억제하였다. 전해질은 EC와 DEC를 부피 비로 1:1로 혼합된 용액에 나트륨 염 NaPF_6 가 1 M로 용해된 전해질을 사용하였다.

[0091] 이와 같이 제조된 전지로 14.81 μA 전류로 0.7 V에서 2.8 V전압범위에서 방전과 충전을 7회 실시한 결과를 도 14 내지 도 15에 나타내었다. 초기방전용량은 340 mAh/g의 용량을 나타내었고, 7사이클 이후 방전용량은 333 mAh/g의 용량을 나타내었다. 약 98%용량 유지율을 나타내었다.

[0092] **전지 제조 실시 예 3**

[0093] 양극으로 상술한 전극 제조 실시 예 2에 따라 제조한 전극을 사용하고, 음극으로 리튬/나트륨 이온을 함유하고 있는 카본펠트를 사용하였다. 그리고 분리막으로는 유리필터(WhatmanTM)를 사용하여 양 극간의 접촉을 억제하였다. 전해질은 에틸렌카보네이트와 디에틸렌카보네이트를 부피 비로 1:1로 혼합한 용액에 나트륨 염 NaPF_6 가 1M로 용해된 전해질을 사용하였다.

[0094] 이와 같이 제조된 전지로 0.1 C의 전류밀도로 0.7 V에서 2.8 V 전압범위에서 방전과 충전을 100회 실시한 결과를 도 16 내지 도 17에 나타내었다. 초기 비가역 용량이 1491 mAh/g의 값을 나타내었고, 2번째 사이클부터 100 사이클 까지는 약 750 mAh/g의 용량을 유지하였다. 이때, 양극과 음극 모두 플렉서블한 성질을 가진 플렉서블 전지를 제조할 수 있다.

[0095] **전지 제조 비교 예 1**

[0096] SPAN 웹 일반전극은 전극 제조 실시 예 2에서 제조한 전극을 잘게 잘라 도전재(Super-P): 20 wt%, 바인더(PVdF): 20 wt%와 NMP를 넣고, 볼밀링을 이용하여 300 rpm 속도로 3시간 혼합하여 균질한 슬러리를 얻은 후, 알루미늄 호일에 도포하여 제조하였다.

[0097] 전극 제조 비교 예 1에서 제조한 SPAN 일반전극과 SPAN 웹 일반전극 그리고 전극제조 실시 예 2 전극의 전극당 용량을 비교하였다. 도 18을 참고하면, 실시 예 2 전극이 다른 일반전극에 비해서 높은 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

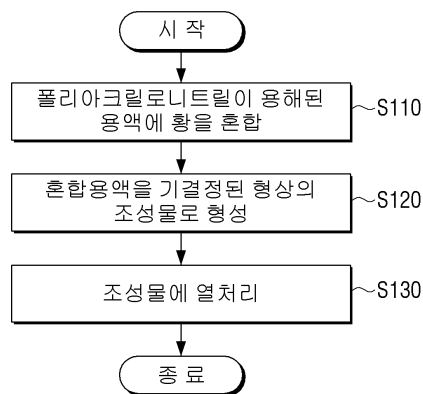
[0098] 상술한 다양한 실시 예에 따른 전극은 플렉서블한 성질을 가지므로 시계나 목걸이, 의료용 패치 등과 같이 웨어러블 디바이스에 적용할 수 있다. 또한 본 전극의 형태는 어떠한 방식으로 가공하느냐에 따라 다양할 수 있으므로, 적용될 디바이스 형태에 맞게 복잡한 형상으로도 제조할 수 있으며, 본 전극은 나노 사이즈 전지에서부터 크기가 큰 대용량 전지까지 다양한 사이즈의 전지에 적합하다.

[0099] 또한, 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극은, 다양한 형태를 가지면서도, 전극 내 활물질인 황의 비율이 높기 때문에 방전용량이 크다.

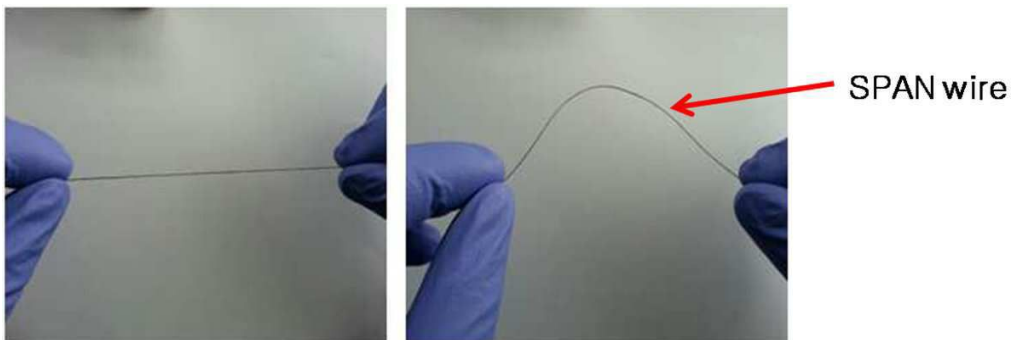
[0100] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안 될 것이다.

도면

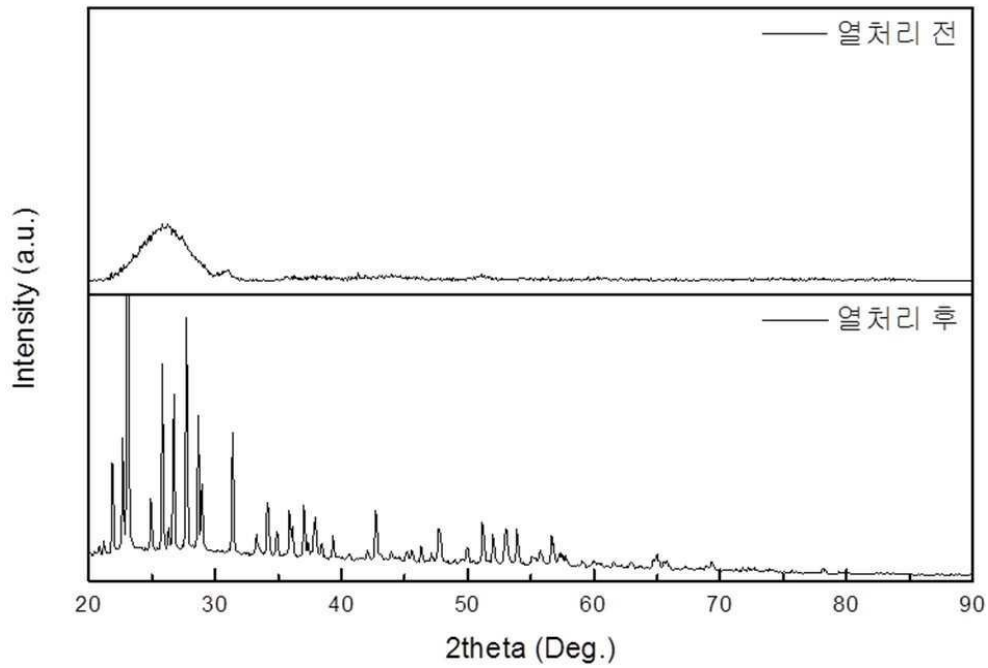
도면1



도면2

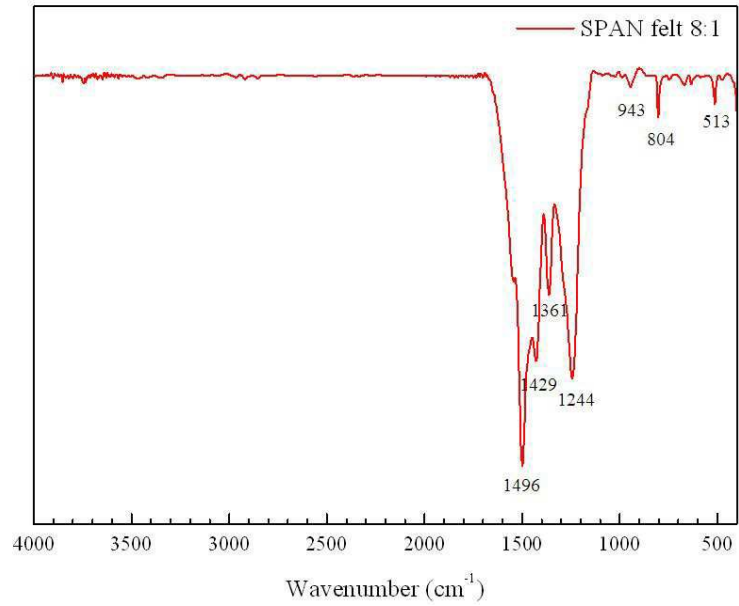


도면5



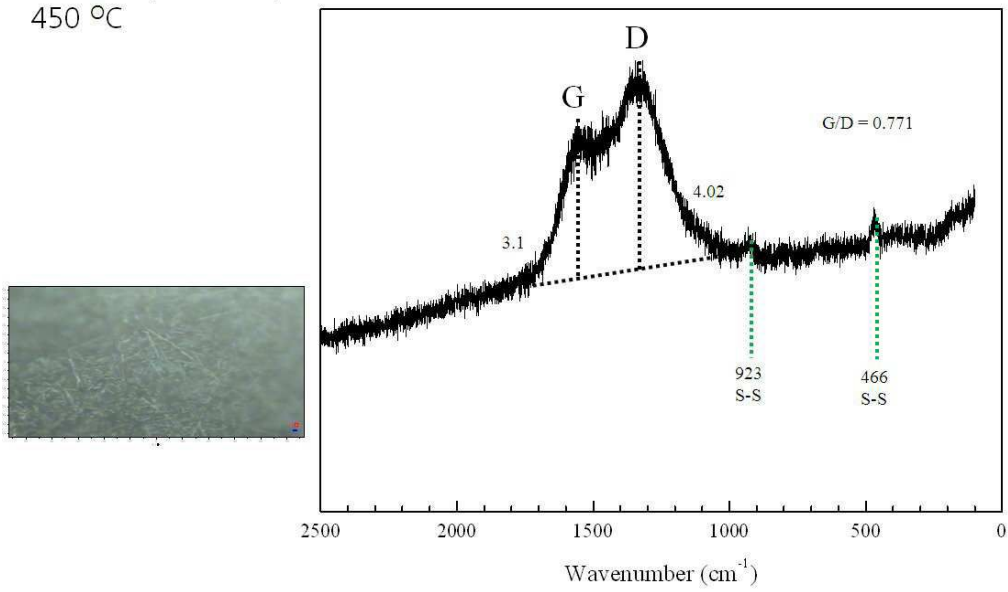
도면6

FT-IR (SPAN 8:1)
450 °C

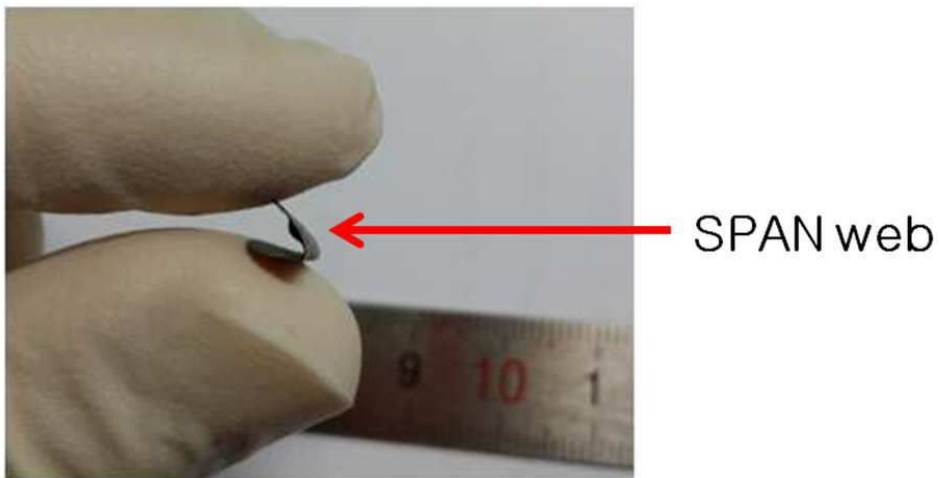


도면7

RAMAN (SPAN 8:1)
450 °C



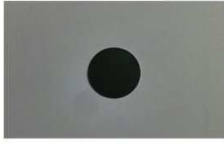
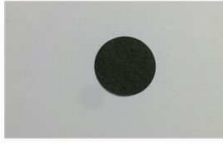
도면8



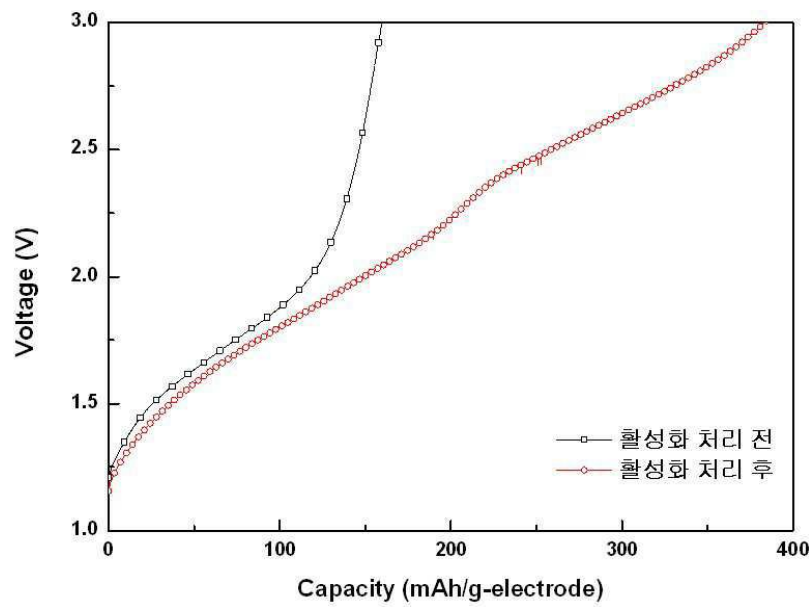
도면9



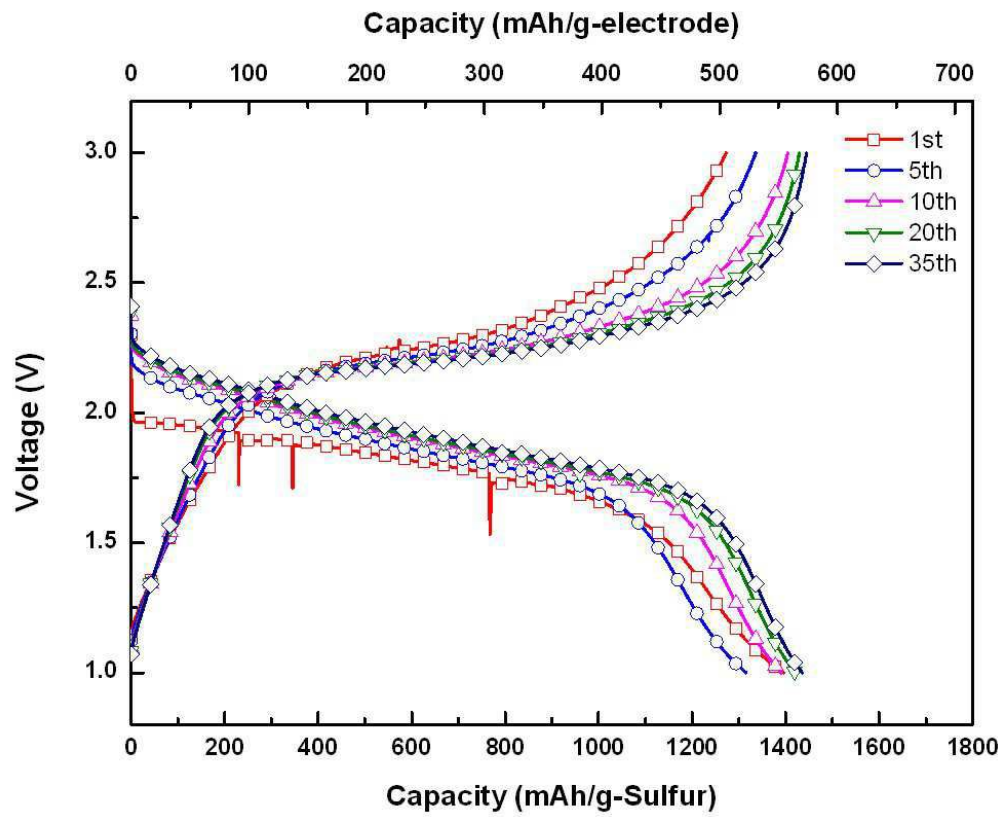
도면10

	Elemental S 전극	SPAN 일반전극	SPAN web
초기상태			
10회 구부린 후			

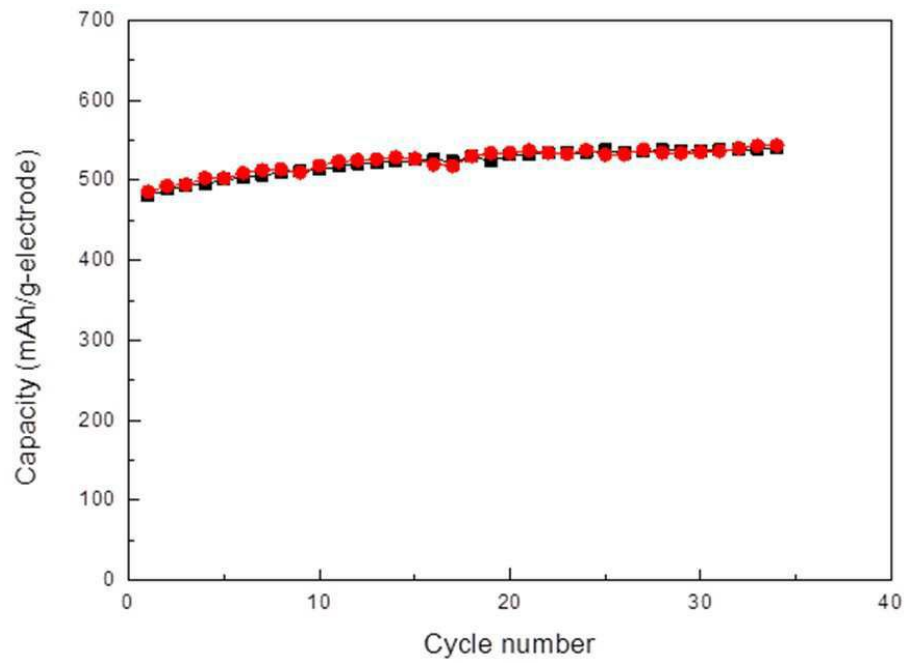
도면11



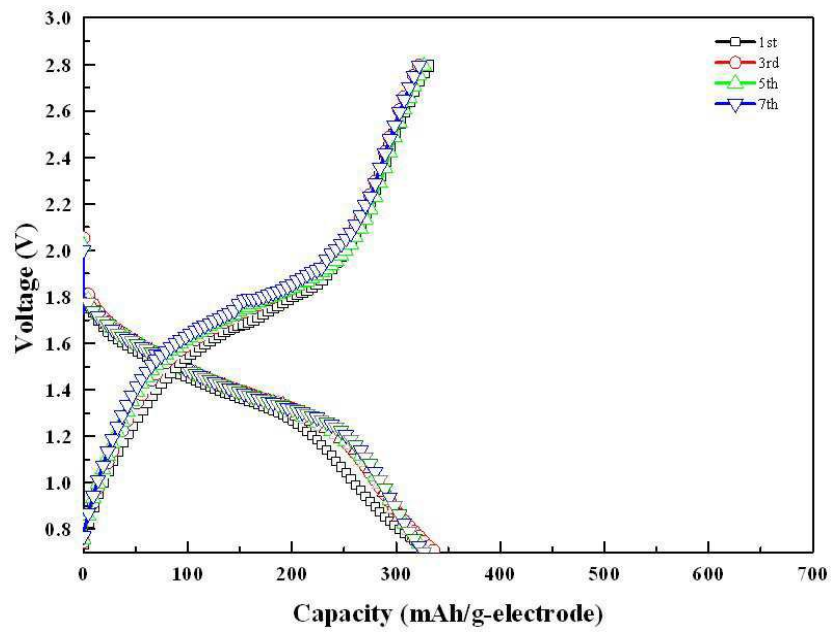
도면12



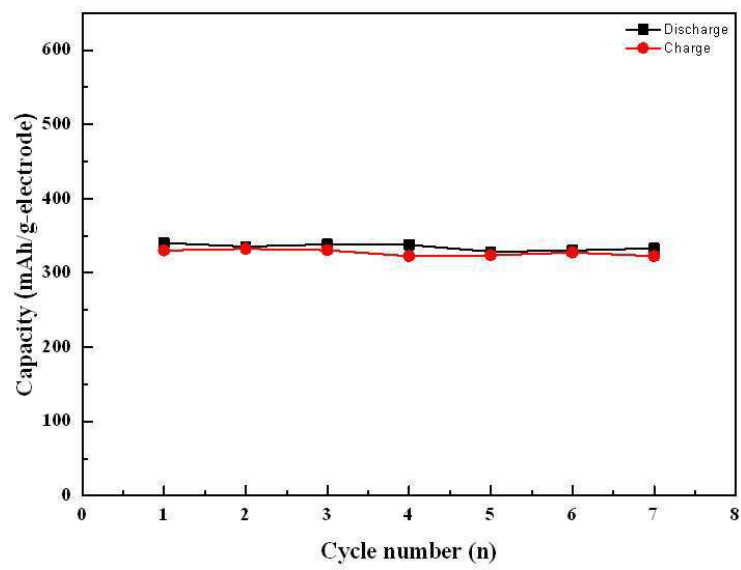
도면13



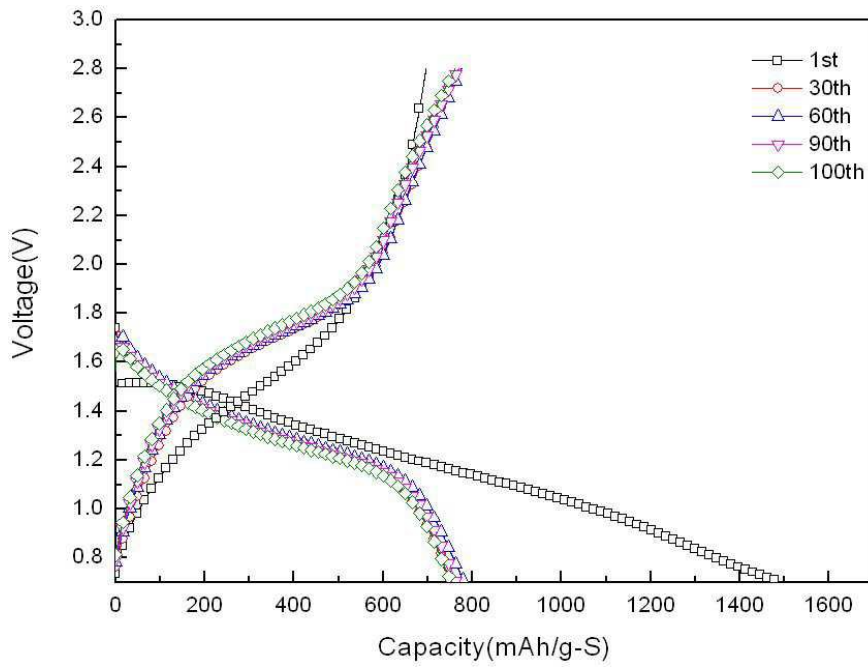
도면14



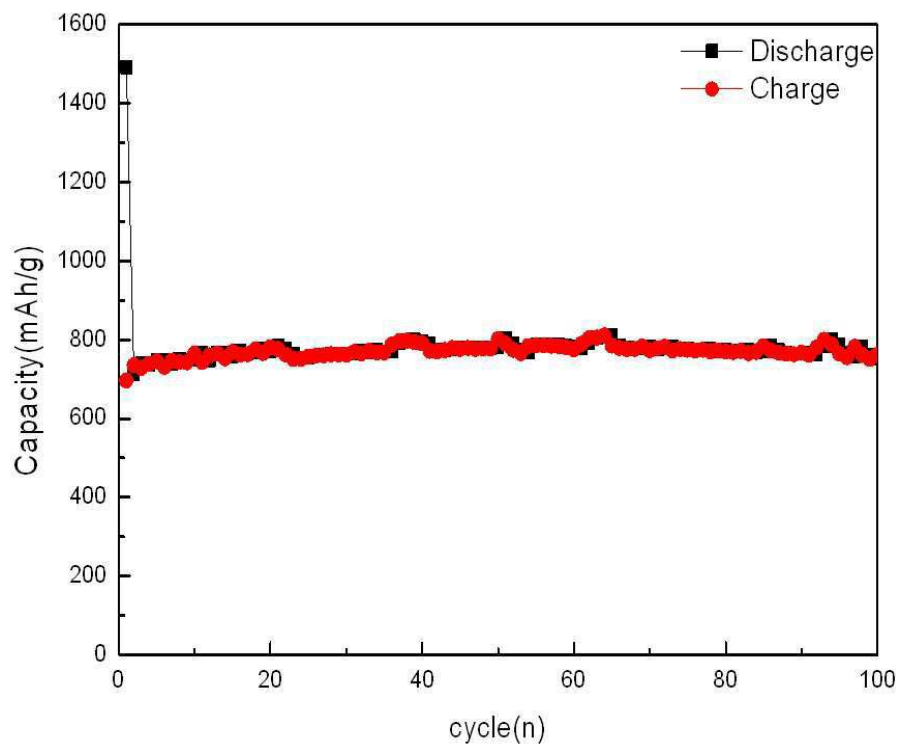
도면15



도면16



도면17



도면18

