



등록특허 10-2655552



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월05일

(11) 등록번호 10-2655552

(24) 등록일자 2024년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 10/05 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0109541

(22) 출원일자 2021년08월19일

심사청구일자 2021년08월19일

(65) 공개번호 10-2023-0027580

(43) 공개일자 2023년02월28일

(56) 선행기술조사문헌

JP2014096327 A

US20190372113 A1

KR1020200038936 A

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

조창흠

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 9 항

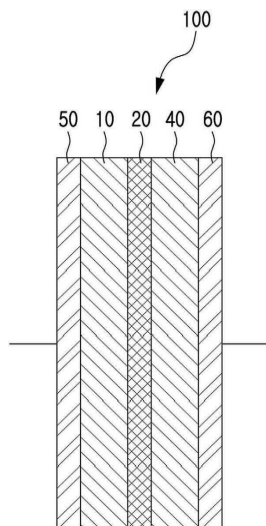
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 황-탄소 복합체 제조방법 및 이 복합체를 포함하는 나트륨-황 전지

### (57) 요약

황-탄소 복합체 제조방법 및 이 복합체를 포함하는 나트륨-황 전지를 제공한다. 상기 황-탄소 복합체는, 고체 황( $S_8$ )과 프탈산 또는 프탈레이트를 혼합하여 혼합물을 형성한 후, 상기 혼합물을 환원 분위기에서 열처리하여 상기 프탈산 또는 프탈레이트를 탄화하여 탄소로 변화시키고 황을 탄소에 함침시켜 제조한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128231
과제번호	2015M3D1A1069713
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율	25/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2021.01.04 ~ 2021.12.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120722
과제번호	2020R1A2B5B01095954
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2020.09.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331641
과제번호	2020R1A6A1A03043435
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	하이브리드재료응용연구소
기 여 율	25/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121752
과제번호	2020K1A3A1A30103765
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	국가간협력기반조성(R&D)
연구과제명	비수계 아연이온전지용 신규 양극소재 개발
기 여 율	25/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2020.12.01 ~ 2021.11.30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

고체 황( $S_8$ )과 프탈산 또는 프탈레이트를 혼합하여 혼합물을 형성한 후,

상기 혼합물을 환원 분위기에서 열처리하여, 상기 프탈산 또는 프탈레이트를 탄화하여 탄소로 변화시키고 황을 탄소에 함침시켜, 황-탄소 복합체를 형성하는,

황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 프탈산은 테레프탈산인, 황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 프탈산 또는 프탈레이트가 탄화하여 얻어지는 탄소는 결정질 탄소인, 황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 결정질 탄소는 풀러라이트 C60의 결정구조를 갖는, 황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 상기 프탈산 또는 프탈레이트는 페플라스틱인 PET를 분해하여 얻는, 황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 PAN(Polyacrylonitrile)를 더 포함하는, 황-탄소 복합체 제조방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합체 제조방법을 통해 얻어진 황-탄소 복합체를 사용하여 양극 활물질층을 제조하는 단계; 및

상기 양극 활물질층, 방전시 나트륨의 산화반응이 발생하는 음극 활물질층, 및 상기 양극 활물질층 및 상기 음극 활물질층 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전지를 조립하는 단계를 포함하는, 나트륨-황 전지 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 도전재와 바인더를 더 포함하는, 나트륨-황 전지 제조방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 전해질은 유기 용매 내에 나트륨염이 용해된 것인, 나트륨-황 전지 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨-황 전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 나트륨-황 전지용 양극에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 전자 기기 분야와 전기 자동차 분야의 급속한 발전에 따라 이차 전지의 수요가 증가하고 있다. 특히, 휴대용 전자 기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라, 그에 부응할 수 있는 고 에너지 밀도를 갖는 이차 전지에 대한 요구가 커지고 있다.

[0003] 이차 전지 중 리튬-황 전지는 황-황 결합(sulfur-sulfur combination)을 가지는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 카본계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 이러한 리튬-황 전지의 양극에서는, 환원 반응시(방전시) 황과 황 사이의 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) 황의 산화수가 증가하면서 황과 황 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장하고 생성한다.

[0004] 이러한, 리튬-황 전지는 높은 중량당 고 에너지 밀도의 발현이 가능한 장점을 가지며, 양극 활물질에 사용되는 원소 황(Sulfur)은 그의 질량에 비해 에너지 밀도가 높고 값이 저렴하며 인체에 무해하다는 장점 등을 가진다. 따라서, 향후 리튬 이차전지 시장을 대체할 차세대 이차전지로서, 리튬-황 전지가 크게 각광받고 있으며, 예를 들어, 대용량 전력 저장 장치(ESS) 및 드론 시장에서 큰 영향력을 행사할 것으로 기대되고 있다.

[0005] 그러나, 리튬-황 전지는 전지의 구동 시 황(리튬 폴리설파이드)이 전해질로 용출되고, 경우에 따라 리튬 설파이드의 석출로 인해 전지의 수명이 짧아지는 한계가 있으며, 리튬 자원의 한계로 인해 가격 경쟁력이 낮은 문제가 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0023470호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 높은 용량 및 안정적인 수명 특성을 갖는 나트륨-황 전지용 양극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 나트륨-황 전지를 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 황-탄소 복합체 제조방법을 제공한다. 먼저, 고체 황( $S_8$ )과 프탈산 또는 프탈레이트를 혼합하여 혼합물을 형성한다. 상기 혼합물을 환원 분위기에서 열처리하여, 상기 프탈산 또는 프탈레이트를 탄화하여 탄소로 변화시키고 황을 탄소에 함침시켜, 황-탄소 복합체를 형성한다.

[0009] 상기 프탈산은 테레프탈산일 수 있다. 상기 프탈산 또는 프탈레이트가 탄화하여 얻어지는 탄소는 결정질 탄소일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 풀러라이트 C60의 결정구조를 가질 수 있다. 상기 상기 프탈산 또는 프탈레이트는 페플라스틱인 PET를 분해하여 얻을 수 있다.

[0010] 상기 혼합물은 PAN(Polyacrylonitrile)를 더 포함할 수 있다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나트륨-황 전지 제조방법을 제공한다. 먼저, 상기 황-탄소 복합체 제조방법을 통해 얻어진 황-탄소 복합체를 사용하여 양극 활물질층을 제조한다. 상기 양극 활물질층, 방전시 나트륨의 산화반응이 발생하는 음극 활물질층, 및 상기 양극 활물질층 및 상기 음극 활물질층 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전지를 조립한다.

[0012] 상기 양극 활물질층은 도전재와 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 전해질은 유기 용매 내에 나트륨염이 용해된 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 양극 활물질로서 사용되는 황-탄소 복합체를 제조함에 있어, 탄소 전구체의 탄화와 동시에 탄소에 황을 함침시켜 폴리설파이드의 용출을 억제하여 전지 수명을 향상시킬 수 있는 한편, 탄소 전구체로서 프탈산 또는 프탈레이트를 사용하여 결정질 탄소를 얻음에 따라 황-탄소 복합체의 전기적 활성을 향상시킬 수 있다. 이에 더하여, 탄소 전구체로서 PAN을 더 사용함에 따라 다공성 비정질 탄소 영역을 형성하여 또한 황-탄소 복합체의 전기적 활성을 향상시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-황전지의 단위 셀을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2a는 제조예 A2 및 제조예 A3에 따른 황-탄소 복합체와 비교예 A1에 따른 탄소 복합체의 XRD (X-ray Diffraction) 그래프이고, 도 2b는 제조예 A1 및 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 XRD 그래프이고, 도 2c는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체의 XRD 그래프이다.

도 3a는 제조예 A1 및 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이고, 도 3b는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이고, 도 3c는 비교예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

도 5는 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

도 6은 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 TEM (Transmission Electron Microscopy)-원소 매핑 이미지이다.

도 7a 및 7b는 각각 제조예 A2 및 제조예 A1에 따른 황-탄소 복합체 분말들에 대한 CV(cyclic voltammetry) 커브들을 보여준다.

도 8은 제조예 B1 및 제조예 B2에 따른 반전지의 다수의 사이클에서의 충방전 곡선(a), 다수의 사이클에서의 방전용량 그래프(b), 및 율속특성(c)을 나타낸 그래프이다.

도 9는 제조예 B1 및 제조예 B2에 따른 반전지의 첫 충방전 특성(a), 율속특성(b), 다수의 사이클에서의 충방전 곡선(c), 및 다수의 사이클에서의 방전용량 그래프(d)을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0017] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나트륨-황전지의 단위 셀을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[0020] 도 1을 참조하면, 나트륨-황전지는 음극 활물질층(40), 양극 활물질층(10), 및 이들 사이에 개재된 분리막(20)을 포함한다. 음극 활물질층(40)과 양극 활물질층(10) 사이에 전해액(미도시)이 배치될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질층(40)은 음극 집전체(60) 상에 배치될 수 있고, 상기 양극 활물질층(10)은 양극 집전체(50) 상에 배치될 수 있다.

[0021] 상기 양극 집전체(50)는 카본 페이퍼(gas diffusion layer), 니켈메시(Ni mesh), 스테인레스 메시(Stainless mesh), 니켈 폼(Ni foam), 글래스 파이버(glass filter), 알루미늄 호일, 카본나노튜브층 또는 그래핀층일 수 있다.

- [0022] 상기 양극 활물질층(10)은 전지의 방전시 황의 환원 반응이 발생하는 층으로, 양극활물질인 황-탄소 복합체를 함유할 수 있다.
- [0023] 상기 황-탄소 복합체는 탄소 전구체와 고체 황( $S_8$ )을 혼합한 후, 탄소 전구체를 탄화하는 열처리를 통해 얻어진 것일 수 있다. 이러한 방법을 통해 얻어진 황-탄소 복합체는 황의 환원 반응시 생성되는 폴리설파이드를 흡착하여 폴리설파이드가 전해질 내에 용출되는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 전지의 수명 특성이 크게 향상될 수 있다.
- [0024] 상기 탄소 전구체는 프탈산 또는 프탈레이트를 포함할 수 있다. 상기 프탈산은 테레프탈산 (terephthalic acid, TPA)일 수 있고, 상기 프탈레이트는 테레프탈레이트일 수 있다. 또한, 상기 탄소 전구체는 PAN(Polyacrylonitrile)를 더 포함할 수 있다. 프탈산 또는 TPA (terephthalic acid)는 페플라스틱인 PET를 분해하여 얻을 수 있다. 이 경우, 페플라스틱의 재활용을 도모하여 자원절감 또한 수행할 수 있다. 프탈산 또는 프탈레이트와 PAN은 2:1 내지 1:2의 중량비로 포함될 수 있다. 일 예에서, 프탈산 또는 프탈레이트와 PAN은 1:1의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0025] 상기 황-탄소 복합체 제조방법에서 상기 고체 황( $S_8$ )을 100 중량부로 했을 때, 상기 탄소 전구체는 20 내지 40 구체적으로 22 내지 30 중량부로 사용될 수 있다.
- [0026] 상기 탄소 전구체를 탄화하는 열처리는 200℃를 초과할 수 있다. 일 예로서, 250 내지 500℃, 구체적으로는 300℃ 이상일 수 있다. 이러한 열처리 온도에서 탄소 전구체는 충분히 탄화됨과 동시에 탄소는 황을 흡착하여 탄소와 황이 서로 충분히 분산된 황-탄소 복합체를 형성할 수 있다. 상기 황-탄소 복합체 내에는 탄소 전구체로부터 유래된 산소 또한 분산되어 있을 수 있다.
- [0027] 상기 황-탄소 복합체 내에서, 상기 프탈산 또는 프탈레이트가 탄화하여 얻어지는 탄소는 결정질 탄소일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 풀러라이트 C60의 결정구조를 가질 수 있다. 이 결정질 탄소는 또한, 라만 스펙트럼에서  $I_G/I_D$ 가 1 이상일 수 있다. 한편, PAN이 탄화하여 얻어지는 탄소는 비정질 탄소일 수 있다. 이 경우, 비정질 탄소 매트릭스 내에 결정질 탄소가 분산되어 있을 수 있다. 또한, 상기 황-탄소 복합체 내에서, 탄소는 다공성 탄소일 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 탄소 전구체를 탄화하는 열처리는 불활성 기체 분위기 구체적으로, 아르곤 분위기에서 진행할 수 있다.
- [0029] 프탈산 또는 프탈레이트만 열처리 하는 경우, 분산되기 쉬운 가벼운 소재가 되나, 황과 혼합한 상태에서 열처리할 경우, 황이 액화되며 프탈산 또는 프탈레이트가 분산되지 않고 액화된 황 안에서 프탈산 또는 프탈레이트간 강한 결합을 형성하고 프탈산 또는 프탈레이트가 탄화됨과 동시에 황이 함침될 수 있다. 이 때, 프탈산 또는 프탈레이트는 판상의 탄소 결정을 형성하고 황은 이 탄소 결정 내부에 함침될 수 있다. 이는 탄소 전구체로서 프탈산 또는 프탈레이트와 더불어 PAN을 추가하는 경우에도 유사하게 나타날 수 있다.
- [0030] 이와 같이, 양극 활물질로서 사용되는 황-탄소 복합체를 제조함에 있어, 탄소 전구체의 탄화와 동시에 탄소에 황을 함침시켜 폴리설파이드의 용출을 억제하여 전지 수명을 향상시킬 수 있는 한편, 탄소 전구체로서 프탈산 또는 프탈레이트를 사용하여 결정질 탄소를 얻음에 따라 황-탄소 복합체의 전기적 활성을 향상시킬 수 있다. 이에 더하여, 탄소 전구체로서 PAN을 더 사용함에 따라 다공성 비정질 탄소 영역을 형성하여 또한 황-탄소 복합체의 전기적 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 상기 양극 활물질층(10)은 도전재 및 바인더를 더 함유할 수 있다. 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 음극 활물질층(40)은 전지의 방전시 나트륨의 산화반응이 발생하는 전극으로 나트륨 금속 또는 나트륨 합금을 사용할 수 있다. 일 예에서, 상기 음극 활물질층(40)은 나트륨 호일이거나, 나트륨 이온 또는 나트륨 금속이 침지된(impregnated) 도전성 탄소를 포함하는 층일 수 있다. 일 예로서, 나트륨 이온 또는 나트륨 금속이 침지된(impregnated) 다공성 탄소층일 수 있다. 이 때, 다공성 탄소는 하드 카본, 소프트 카본, 그래핀, 또는 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0033] 상기 음극 집전체(60)는 카본 페이퍼(gas diffusion layer), 니켈메시 (Ni mesh), 스테인레스 메시 (Stainless



mesh), 니켈 폼 (Ni foam), 글래스 파이버 (glass filter), 카본나노튜브층 또는 그래핀층일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 상기 음극 활물질층(40)이 음극 집전체(60)의 역할을 수행할 수도 있다.

[0034] 상기 분리막(20)은 상기 양극 활물질층(10)과 음극 활물질층(40)을 서로 분리 또는 절연시키면서 상기 양극 활물질층(10)과 음극 활물질층(40) 사이에 나트륨 이온의 수송을 가능하게 할 수 있다. 이러한 상기 분리막(20)은 다공성이고, 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막(20)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다.

[0035] 상기 전해질은 액상(liquid) 혹은 용액상(solution-phase) 전해질로서, 비수 전해액, 즉, 유기 용매 내에 나트륨염이 용해된 것일 수 있다.

[0036] 상기 유기 용매는, 비양성자성 용매, 구체적으로, 에테르계 용매일 수 있다. 상기 에테르계 용매는 알킬렌 글리콜 다이알킬 에테르계 용매 구체적으로는 메틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(methylene glycol dimethyl ether 또는 dimethoxymethane), 프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르(propylene glycol methyl ether 또는 1,2-dimethoxypropane), EGDE (Ethylene glycol diethyl ether), DEGDME (diethylene glycol dimethyl ether), DEGDEE (diethylene glycol diethyl ether), 트라이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether), 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 용매들은 인화성이 낮아 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0037] 상기 나트륨염은 나트륨 이온을 함유하는 이온으로 구체적으로, 이미드계 나트륨염, 더 구체적으로는 나트륨 비스설포닐 이미드염, 예를 들어  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (NaTFSI),  $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$  또는  $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (NaFSI)일 수 있다. 상기 나트륨염은 0.3 내지 2M, 구체적으로는 0.5 내지 1.5M, 더 구체적으로는 0.8 내지 1.2M의 농도로 함유될 수 있다.

[0039] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

#### [0041] 황-탄소 복합체 제조예들

##### [0042] <제조예 A1: S+PAN으로부터 황-탄소 복합체 제조>

[0043] 황 분말( $\text{S}_8$  분말)과 DPAN(Dehydrogenated Polyacrylonitrile)을 무게비로 4:1 정량하여 교반 후, 300 °C의 불활성 기체 분위기에서 3시간동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

##### [0045] <제조예 A2: S+PAN+TPA으로부터 황-탄소 복합체 제조>

[0046] TPA (terephthalic acid)와 DPAN(Dehydrogenated Polyacrylonitrile)을 무게비로 1:1 정량하여 교반하여 혼합분말을 얻었다. 이 후, 황 분말( $\text{S}_8$  분말)과 상기 혼합분말을 무게비로 4:1 정량(황:TPA:DPAN=4:0.5:0.5)하여 교반 후, 300°C의 불활성 기체 분위기에서 3시간동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

##### [0048] <제조예 A3: S/PAN/TPA으로부터 황-탄소 복합체 제조>

[0049] 200°C의 불활성 기체 분위기에서 열처리한 것을 제외하고는 제조예 A2와 동일하게 진행하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

##### [0051] <제조예 A4: S+TPA으로부터 황-탄소 복합체 제조>

[0052] TPA (terephthalic acid)와 황 분말( $\text{S}_8$  분말)을 무게비로 1:1 정량하여 교반하여 혼합분말을 얻은 후, 상기 혼합분말을 300°C의 불활성 기체 분위기에서 3시간동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

##### [0054] <제조예 A5: S+PAN으로부터 황-탄소 복합체 제조 후 TPA 추가>

[0055] 제조예 A1에서 얻어진 황-탄소 복합체에 TPA (terephthalic acid)를 4:1의 무게비로 혼합하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

##### [0057] <비교예 A1: PAN+TPA으로부터 탄소 복합체 제조>

[0058] TPA (terephthalic acid)와 DPAN(Dehydrogenated Polyacrylonitrile)을 무게비로 1:1 정량하여 교반하여 혼합분

말을 얻은 후, 300 °C의 불활성 기체 분위기에서 3시간동안 열처리하여 탄소 복합체를 얻었다.

[0060] <비교예 A2: S+프탈이미드산으로부터 황-탄소 복합체 제조>

[0061] TPA (terephthalic acid) 대신 프탈이미드산을 사용한 것을 제외하고는 제조예 A4와 동일한 방법을 사용하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0063] **반전지 제조예들**

[0064] <제조예 B1>

[0065] 제조예 A1에서 얻어진 황-탄소 복합체, 도전체로서 super p 카본, 바인더로서 PVdF (polyvinylidene difluoride)를 70:20:10의 중량비로 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)내에서 혼합한 후, 알루미늄 호일에 캐스팅 하여 80 °C 에서 건조하여 상기 알루미늄 호일 상에 양극 활물질층을 제조하였다. 이 때, 양극 활물질층의 로딩량은 4-5 mg/cm<sup>3</sup>이었다. 양극 집전체인 상기 알루미늄 호일 상에 형성된 양극 활물질층, 나트륨 포일의 음극 및 전해질 (0.5M NaPF<sub>6</sub> in propylene carbonate (PC) + 2 % fluorinated ethylene carbonate (FEC))을 포함하는 R2032 형태의 코인 셀을 제조하였다.

[0067] <제조예 B2>

[0068] 제조예 A1에서 얻어진 황-탄소 복합체 대신 제조예 A2에서 얻어진 황-탄소 복합체를 사용한 것을 제외하고는 제조예 B1과 동일한 방법을 사용하여 코인 셀을 제조하였다.

[0070] <제조예 B3>

[0071] 제조예 A1에서 얻어진 황-탄소 복합체 대신 제조예 A5에서 얻어진 황-탄소 복합체, 도전체로서 super p 카본, 바인더로서 PVdF (polyvinylidene difluoride)를 70:20:10의 중량비로 사용한 것을 제외하고는 제조예 B1과 동일한 방법을 사용하여 코인 셀을 제조하였다.

[0073] 상기 제조예들 A1, A2, A3, A5, 및 비교예들 A1 및 A2에 기재된 내용 및 상기 제조예들 B1, B2, 및 B3에 기재된 내용을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

	황-탄소 복합체 제조예			반전지 제조예
	재료 (중량비)	탄화를 위한 열처리 온도	열처리 후 추가재료	
제조예 A1	S+PAN (4:1)	300°C	-	제조예 B1
제조예 A2	S+PAN+TPA (4:0.5:0.5)	300°C	-	제조예 B2
제조예 A3	S+PAN+TPA(4:0.5: 0.5)	200°C	-	-
제조예 A4	S+TPA (1:1)	300°C	-	-
제조예 A5	S+PAN (4:1)	300°C	TPA	제조예 B3
비교예 A1	PAN+TPA (1:1)	300°C	-	-
비교예 A2	S+프탈이미드산 (1:1)	300°C	-	-

[0075] 도 2a는 제조예 A2 및 제조예 A3에 따른 황-탄소 복합체와 비교예 A1에 따른 탄소 복합체의 XRD (X-ray Diffraction) 그래프이고, 도 2b는 제조예 A1 및 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 XRD 그래프이고, 도 2c는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체의 XRD 그래프이다.

[0076] 도 2a를 참조하면, 황과 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 200도에서 진행한 경우(제조예 A3) 황에 해당하는 피크들이 그대로 보이는 것으로 보아 황이 그대로 남아 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 열처리 온도가 300도일 때는 황이 확인되지 않는 것으로 보아, 탄소 전구체의 탄소화가 완료되면서 황이 탄소 내에 함침되는 것으로 추정할 수 있다. 한편, 황을 추가하지 않고 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(비교예 A1)에는 탄소화가 진행된 것으로는 보이나, 황이 탄소 내에 함침된 것으로 추정되는 제조예 A2와는 다른 위치에서 피크를 나타낸다. 이로부터 황이 탄소 내에 함침되는 경우, XRD에서 2θ가 25도 근처에서 피크를 나타내는 것으로 보인다.



- [0077] 도 2b를 참조하면, 황과 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(제조예 A2)와 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(제조예 A1) 모두 XRD에서  $2\theta$ 가 25도 근처에서 피크를 나타내는 등 유사한 위치에서 피크를 나타내었다. 이에 따라, 이 두 제조예들 모두 황이 탄소 내에 함침된 것으로 추정되었다.
- [0078] 도 2c를 참조하면, 황과 탄소 전구체인 TPA를 1:1의 중량비로 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(제조예 A4)에는 풀러라이트 C60 (fullerite C60)과 유사한 XRD 피크를 보여주었다.
- [0080] 도 3a는 제조예 A1 및 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이고, 도 3b는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이고, 도 3c는 비교예 A2에 따른 황-탄소 복합체의 라만 그래프이다.
- [0081] 도 3a를 참조하면, 제조예 A1 및 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체는 탄소와 함께 황의 피크들이 나타나는 것으로 보아 탄소와 황이 공존함을 확인할 수 있다. 이 때, 제조예 A1에 따른 황-탄소 복합체는 D-밴드에 대한 G-밴드의 세기 비율인  $I_G/I_D$ 가 약 0.5 정도이고, 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체는  $I_G/I_D$ 가 약 0.9 정도로 나타나, 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체는 탄소 전구체로서 TPA를 더 포함함에 따라 더 우수한 탄소 결정성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0082] 도 3b를 참조하면, 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체 즉, 황과 TPA를 혼합한 후 열처리한 경우의 황-탄소 복합체는 D-밴드에 대한 G-밴드의 세기 비율인  $I_G/I_D$ 가 약 3.5 - 4 정도이어서 탄소 결정성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.
- [0083] 도 3c를 참조하면, 비교예 A2에 따른 황-탄소 복합체 즉, 황과 프탈이미드산을 혼합한 후 열처리한 경우의 황-탄소 복합체는 D-밴드에 대한 G-밴드의 세기 비율인  $I_G/I_D$ 가 약 0.4 정도로 매우 낮은 탄소 결정성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0084] 도 3b 및 도 3c를 동시 참조할 때, 프탈이미드산을 사용한 경우대비 TPA를 사용한 경우 매우 우수한 탄소 결정성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0085] 도 4a 및 도 4b는 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지이다.
- [0086] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 제조예 A4에 따른 황-탄소 복합체 즉, 황과 TPA를 혼합한 후 열처리한 경우의 황-탄소 복합체의 입자 형태는 판상인 것으로 나타났다. 이는 TPA를 열처리하여 탄화하면 판상의 입자가 생성되고, 이 판상의 입자 내에 황이 함침된 것으로 추정되었다.
- [0088] 도 5는 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지이다.
- [0089] 도 5를 참조하면, 황-탄소 복합체 분말의 입자의 형태는 다각형의 형태를 갖고 있으며, 표면에 구형의 소립자들이 묻쳐 복합화되어 있는 형태를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0091] 도 6은 제조예 A2에 따른 황-탄소 복합체 분말을 촬영한 TEM (Transmission Electron Microscopy)-원소 매핑 이미지이다.
- [0092] 도 6을 참조하면, 황과 탄소가 균일하게 분산되어 복합화가 거의 완전하게 진행된 것을 확인할 수 있다. 이에 더해, 상기 황-탄소 복합체 입자 내에 탄소 전구체에서 기인하는 산소 또한 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0094] 제조예 A1 및 제조예 A5에 따른 황-탄소 복합체의 특성은 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

[0095]	평균 pore 직경	총 pore 부피	총 표면적	Tab 밀도
제조예 A1(S+PAN 혼합 후 열처리)	2.182 nm	$2.494 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$4.571 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\sim 0.52 \text{ g cm}^{-3}$
제조예 A5(S+PAN 혼합 및 열처리 후 TPA 추가)	2.105 nm	$2.294 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$4.450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\sim 0.71 \text{ g cm}^{-3}$

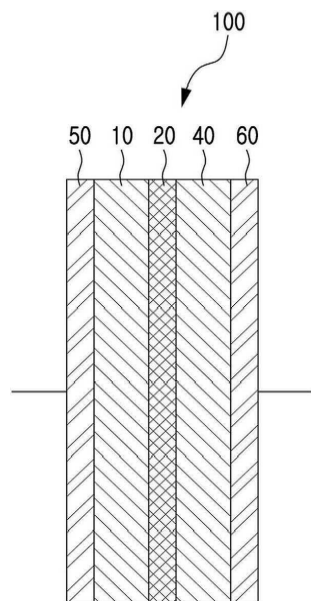
- [0096] 도 7a 및 7b는 각각 제조예 A2 및 제조예 A1에 따른 황-탄소 복합체 분말들에 대한 CV(cyclic voltammetry) 커

브들을 보여준다.

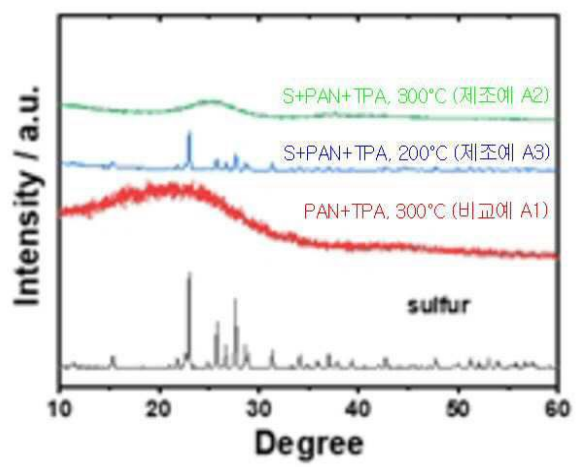
- [0097] 도 7a 및 7b를 참조하면, 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(제조예 A1) 대비 황과 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 300도에서 진행한 경우(제조예 A2)의 황-탄소 복합체는 더 우수한 전기화학적 반응성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0099] 도 8은 제조예 B1 및 제조예 B2에 따른 반전지의 다수의 사이클에서의 충방전 곡선(a), 다수의 사이클에서의 방전용량 그래프(b), 및 율속특성(c)을 나타낸 그래프이다. 도 9는 제조예 B1 및 제조예 B2에 따른 반전지의 첫 충방전 특성(a), 율속특성(b), 다수의 사이클에서의 충방전 곡선(c), 및 다수의 사이클에서의 방전용량 그래프(d)을 나타낸 그래프이다.
- [0100] 본 평가에서 1C는  $1200 \text{ mAhg}^{-1}$  이었고, 0.6 - 2.8 V의 전압범위에서, 0.05C-5C 범위의 율속으로 전지의 충전과 방전을 반복하였다. 또한, 도 8(a)와 도 8(b)에서 다수의 사이클은 0.1C의 전류밀도로 50사이클을 진행하였다. 도 8(c)에서 0.05C의 전류밀도부터 5C까지 단계적으로 각 전류밀도 당 3사이클씩 진행하였다.
- [0101] 도 8을 참조하면, 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 사용한 경우(제조예 B1)에는 초기용량이  $424.67 \text{ mAhg}^{-1}$ 에 불과하나, 대비 황과 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 얻은 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 사용한 경우(제조예 B2)에는 초기용량이  $1306.99 \text{ mAhg}^{-1}$ 으로 크게 향상된 것을 알 수 있으며, 더 우수한 율속특성(각 전류밀도에서 용량이 훨씬 높았음) 수명특성(용량 유지율 : 제조예 B1의 경우 69.4 %이고 제조예 B2의 경우 79.81 %임)을 나타냄을 알 수 있다.
- [0102] 도 9를 참조하면, 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 사용한 경우(제조예 B1) 대비, 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 황-탄소 복합체와 열처리되지 않은 TPA를 사용한 경우(제조예 B3)에는 더 우수한 충방전 특성, 율속특성, 및 수명특성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0103] 도 8 및 도 9를 동시에 참고하면, 황과 PAN을 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 황-탄소 복합체와 열처리되지 않은 TPA를 사용한 경우(제조예 B3)에 비해, 황과 탄소 전구체인 PAN 및 TPA를 혼합후 열처리를 300도에서 진행하여 얻은 얻은 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 사용한 경우(제조예 B2)에 초기 용량이 더 우수한 것을 알 수 있으며, 율속특성 그리고 수명특성이 더 우수한 것을 알 수 있다.
- [0104] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

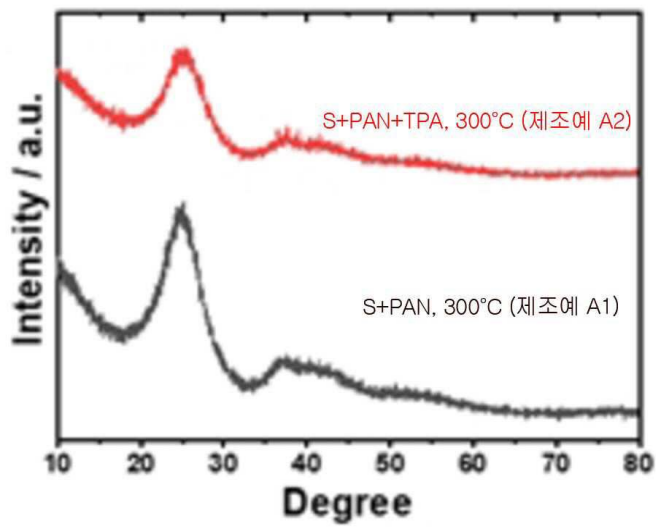
도면1



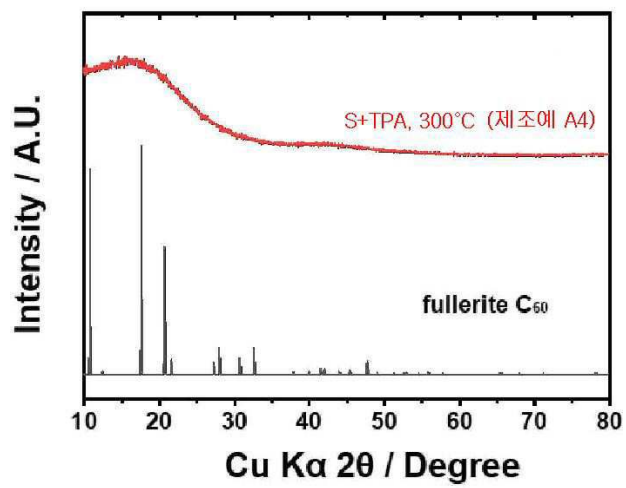
도면2a



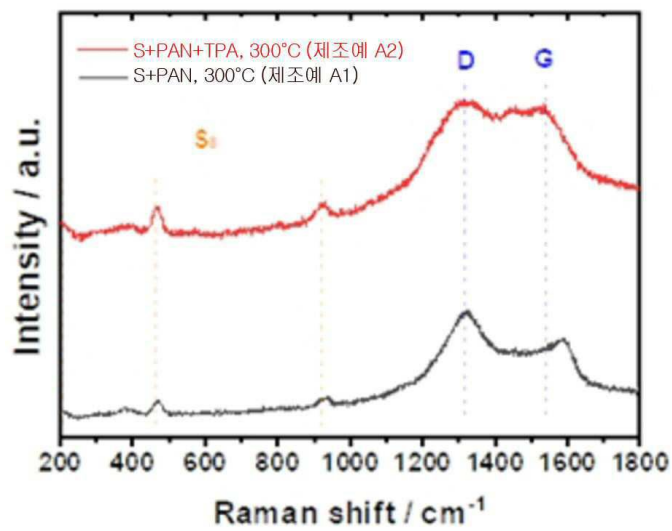
도면2b



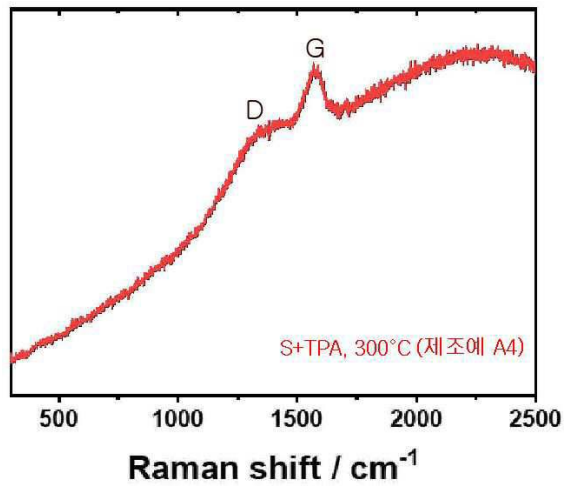
도면2c



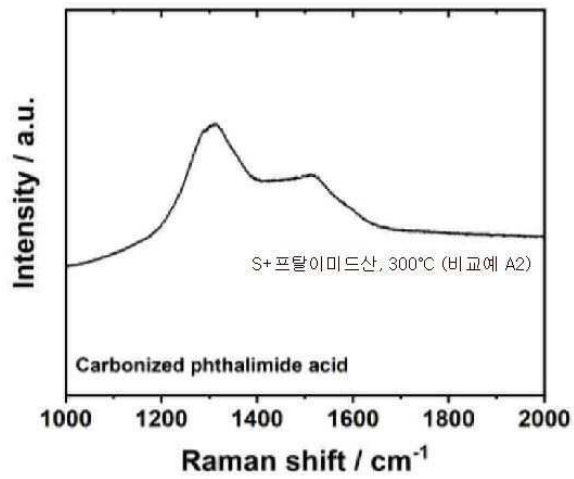
도면3a



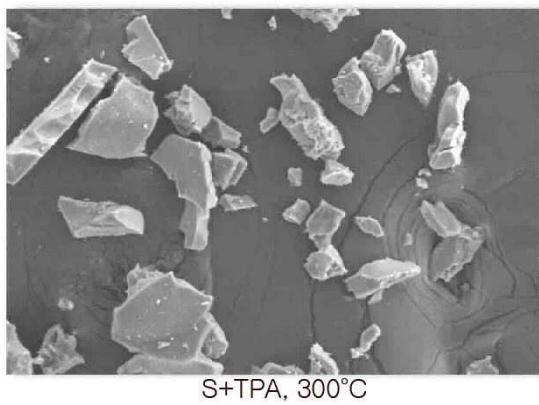
도면3b



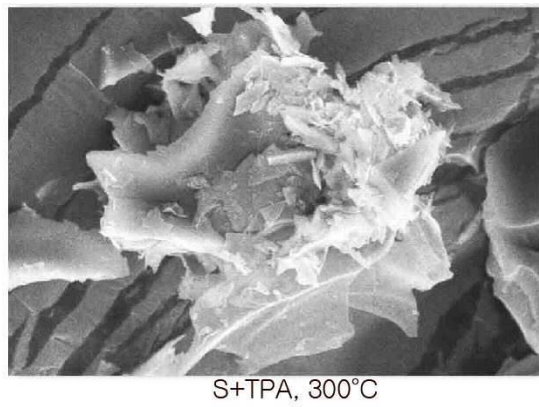
도면3c



도면4a

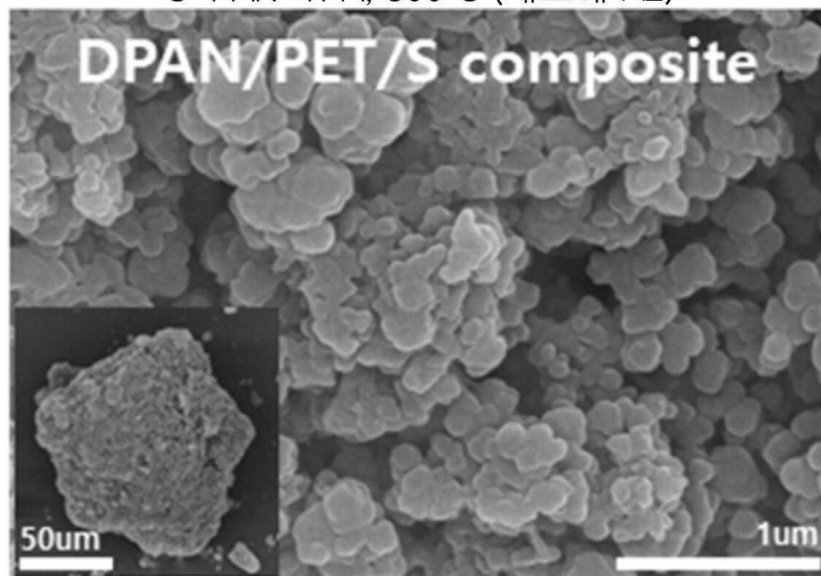


도면4b

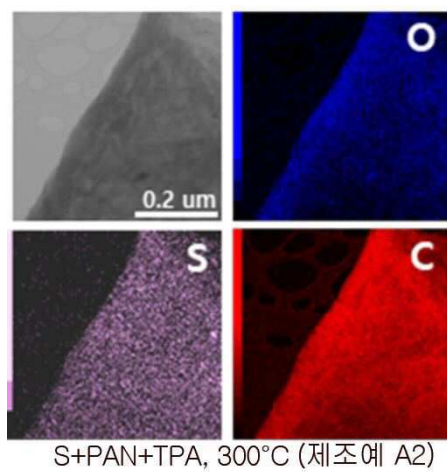


도면5

S+PAN+TPA, 300°C (제조예 A2)

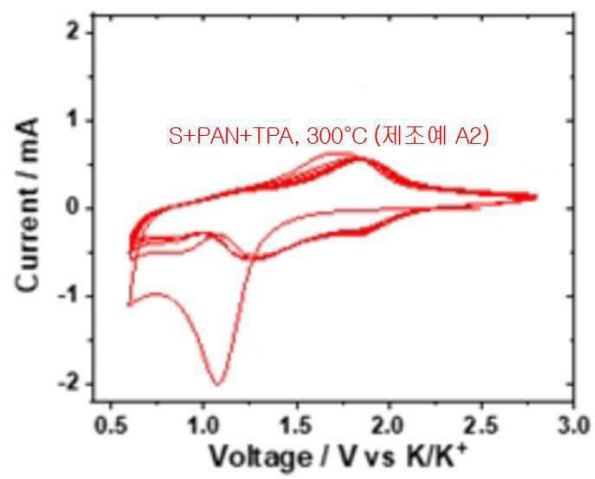


도면6

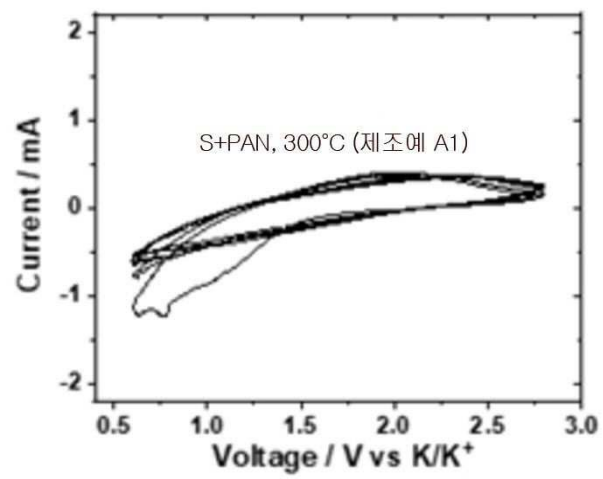




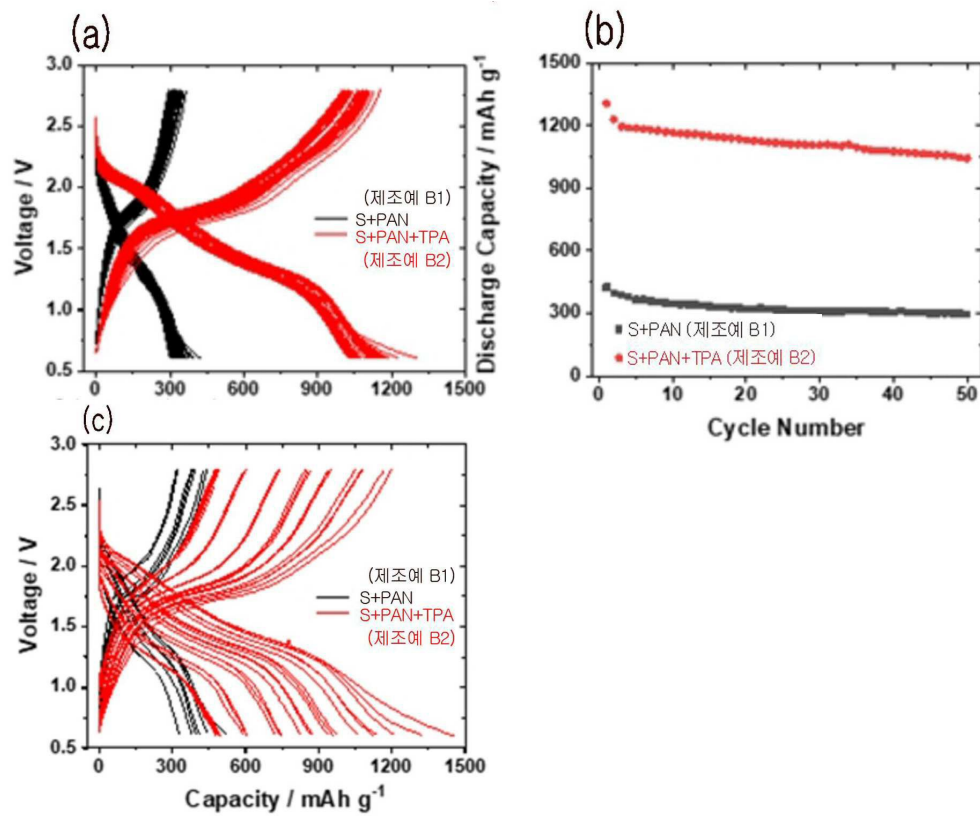
도면7a



도면7b



도면8



도면9

