



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109867
(43) 공개일자 2022년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/198 (2017.01)
C01G 17/00 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/198 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2021-0013395

(22) 출원일자 2021년01월29일

심사청구일자 2021년01월29일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

주식회사 에스오피텍

경상남도 진주시 진주대로 501, 비동201호경상대
학교창업보육센터(가좌동)

(72) 발명자

김주형

경남 진주시 진주대로 501

심영재

경남 진주시 진주대로 501

(74) 대리인

김중석

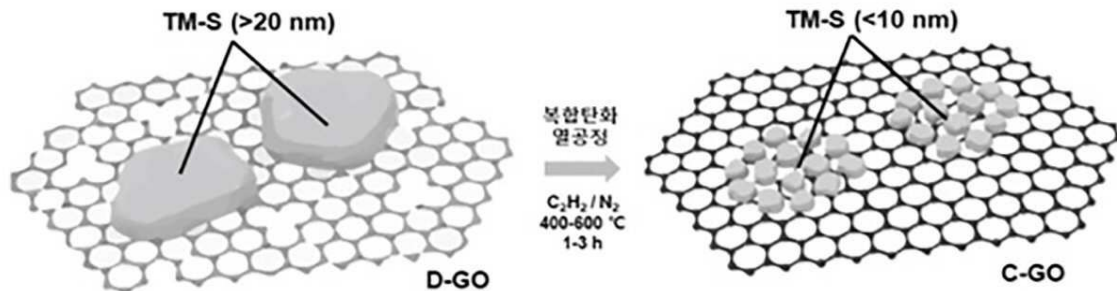
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법에 관한 것이고, 보다 구체적으로 탄화열공정에 의해 산화 그래핀의 결정성을 향상시켜 복합체의 전기전도도를 확보하고, 복합체에 부착된 황화물을 나노화하여 전극 표면적 및 이온 전도도를 증가시킬 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 17/00 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 전이금속 전구체와 산화 그래핀을 용매 내에서 혼합하는 단계;

(S2) 에탄올 존재 하에서 상기 혼합물의 황화를 진행하여, 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체를 수득하는 단계; 및

(S3) 탄화 열공정(carbo-thermal process)을 통해 환원 분위기 하에서 열처리하여 상기 전이금속 황화물을 나노화시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전이금속 황화물은 SnS, SbS, GeS, NiS, PbS, MoS, CuS, CoS, VS, FeS, MnS 및 WS 황화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 황화물 대 산화 그래핀의 비율은 9:1 내지 7:3인 것을 특징으로 하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계는 상기 전이금속 황화물을 2 nm 초과 내지 10 nm 미만의 크기로 나노화시키는 단계인 것을 특징으로 하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계에서 환원 분위기는 아세틸렌 및 질소 기체를 흘려줌으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법에 관한 것이고, 보다 구체적으로 탄화열공정에 의해 산화 그래핀의 결정성을 향상시켜 복합체의 전기전도도를 확보하고, 복합체에 부착된 황화물을 나노화하여 전극 표면적 및 이온 전도도를 증가시킬 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 음극, 양극, 전해질 및 집전체로 구성된다. 양극에서는 음극에서 발생된 전자에 의한 환원반응이 발생하며, 집전체는 전지의 방전시에 음극으로부터 발생하는 전자를 양극 활물질로 공급하거나 충전시에는 양극으로부터 공급되는 전자를 음극 활물질로 공급하는 역할을 한다.

[0003] 이차전지 중에서도 나트륨 이차전지는 지구상에 풍부한 나트륨을 이용함에 따라 재료 수급성 및 제조원가 측면에서 뛰어난 경쟁력을 갖추고 있으며, 대용량의 전지를 리튬이온전지 대비 단순한 구조로 만들 수 있는 장점을

갖고 있다.

[0004] 나아가, 충방전 용량이 우수한 나트륨 이차전지를 제조하기 위해서는 전기 전도성이 높은 물질을 전극 소재로 사용해야 한다. 그러나, 기존 나트륨 전극의 음극활물질로 사용하고 있는 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 낮은 전기전도도를 가져 전자 공급이 원활하지 못하므로 전극의 효율을 저해시키는 요인으로 작용한다. 따라서, 음극활물질의 전기전도도를 높이기 위한 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0005] 따라서, 전술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 전기전도도가 향상된 나트륨 이차전지용 복합체의 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2014-0073720호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제 10-2015-0099959호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법, 보다 구체적으로 열탄소 공정에 의한 나트륨 이차전지용 산화 그래핀 및 산화 그래핀 표면에 분산된 금속 황화물 입자를 포함하는 복합체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법 및 이를 사용한 나트륨 이차전지를 제공한다.

[0010] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0011] 본 발명은

[0012] (S1) 전이금속 전구체와 산화 그래핀을 용매 내에서 혼합하는 단계;

[0013] (S2) 에탄올 존재 하에서 상기 혼합물의 황화를 진행하여, 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체를 수득하는 단계; 및

[0014] (S3) 탄화 열공정(carbo-thermal process)을 통해 환원 분위기 하에서 열처리하여 상기 전이금속 황화물을 나노화시키는 단계;

[0015] 를 포함하는 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 전이금속 황화물은 SnS , SbS , GeS , NiS , PbS , MoS , CuS , CoS , VS , FeS , MnS 및 WS 황화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 전이금속 황화물 대 산화 그래핀의 비율은 9:1 내지 7:3이다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계는 상기 전이금속 황화물을 2 nm 초과 내지 10 nm 미만의 크기로 나노화시키는 단계이다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계는 400 내지 600℃의 온도에서 수행된다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서 환원 분위기는 아세틸렌 및 질소 기체를 흘려줌으로써 이루어진다.

[0021] 상기 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법에 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 나트륨 이차전지용 복합체의 제조 방법은 탄화열공정에 의해 산화 그래핀의 결정성을 향상시켜 복합체의 전기전도도를 확보하고, 복합체에 부착된 황화물을 나노화하여 전극 표면적 및 이온 전도도를 증가시킨다.

[0023] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 탄화 열공정 전후의 본 발명의 복합체 물질의 예시도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 복합체의 TEM 사진이다.

도 3은 비교예 2의 복합체의 TEM 사진이다.

도 4는 실시예 1의 복합체의 TEM 사진이다.

도 5는 실시예 1의 복합체의 SAED 이미지 및 STEM 이미지이다.

도 6은 실시예 및 비교예의 복합체의 라만 스펙트럼이다.

도 7은 비교예 2 및 실시예 1의 복합체를 이용한 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

복합체의 제조 방법

[0029] 본 발명은 복합 탄화 열공정을 이용한 산화 그래핀과 나트륨 이차전지용 음극용 물질의 복합체의 제조 방법에 및 이를 전극으로 하는 용량 및 율속 안정성이 향상된 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 나트륨 이차 전지용 전극 물질 복합체의 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0031] (S1) 전이금속 전구체와 산화 그래핀을 용매 내에서 혼합하는 단계;

[0032] (S2) 에탄올 존재 하에서 상기 혼합물의 황화를 진행하여, 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체를 수득하는 단계; 및

[0033] (S3) 탄화 열공정(carbo-thermal process)을 통해 환원 분위기 하에서 열처리하여 상기 전이금속 황화물을 나노화시키는 단계.

[0034] 상기 (S1) 단계는 전이금속 전구체와 산화 그래핀을 용매 내에서 혼합하는 단계로서, 혼합시 상기 산화 그래핀

은 복합체 재료의 전체 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%의 양으로 사용될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 산화 그래핀이 25 중량% 초과로 사용되는 경우, 산화 그래핀의 높은 분율로 인해 전제 전지 용량이 저하될 수 있다. 상기 산화 그래핀이 5 중량% 미만으로 사용되는 경우, 불량한 전지 성능으로 인해 활물질이 고르게 합성될 수 없다.

- [0035] 상기 (S1) 단계에서, 상기 전이금속 전구체는 0.01 mol/L 내지 0.15 mol/L의 양으로 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.02 mol/L 내지 0.07 mol/L의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0036] 상기 (S1) 단계에서, 상기 산화 그래핀은 0.2 g/L 내지 1.0 g/L의 양으로 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.3 g/L 내지 0.7 g/L의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0037] 상기 전이금속 전구체와 산화 그래핀은 용매 내에서 통상적인 온도와 압력 조건 하에서, 30분 이상 내지 1시간 이하 동안 격렬한 반응을 통해 혼합될 수 있다.
- [0038] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 벤질 알코올, 1,4-부탄디올, 부탄올, tert-부틸 알코올 및 1,2,4-부탄트리올로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 상기 (S2) 단계는 에탄올 존재 하에서 상기 혼합물의 황화를 진행하여 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체를 수득하는 단계이다.
- [0040] 상기 전이금속 황화물은 SnS, SbS, GeS, NiS, PbS, MoS, CuS, CoS, VS, FeS, MnS 및 WS 황화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 전이금속 황화물은 SnS, SbS, GeS 및 NiS 황화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0041] 상기 (S2) 단계에서, 황화는 유기 황 화합물을 첨가함으로써 수행될 수 있다. 상기 유기 황 화합물의 예는 티오아세트아미드, 술폰아미드, 알킬 술파이드, 및 알킬 디술파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0042] 상기 (S2) 단계에서, 상기 유기 황 화합물은 0.02 mol/L 내지 0.20 mol/L 범위의 양으로 첨가될 수 있고, 바람직하게는 0.05 mol/L 내지 0.15 mol/L 범위의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0043] 상기 (S2) 단계는 산소가 희박한 조건 하에 비반응성 기체가 채워진 글러브박스 내에서 교반하면서 수행될 수 있으며, 상기 비반응성 기체는 헬륨, 아르곤 또는 질소일 수 있으며, 바람직하게는 아르곤 또는 질소일 수 있고, 가장 바람직하게는 아르곤일 수 있다. 상기 혼합물은 15분 내지 45분, 바람직하게는 20분 내지 40분 동안 교반될 수 있다.
- [0044] 상기 교반 단계 후, 상기 혼합물은 160 내지 180℃의 온도에서 10 내지 15시간 동안 유지된 다음 실온(즉, 대략 23℃)으로 냉각되어 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체가 수득될 수 있다.
- [0045] 상기 수득된 복합체는 진공 조건 하에서 48시간 내지 52시간 동안 유지될 수 있다.
- [0046] (S3) 단계는 상기 (S2) 단계에서 수득한 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체를 탄화 열공정을 통해 열처리하여 상기 전이금속 황화물을 나노화시키는 단계이다.
- [0047] 상기 탄화 열공정은 종래의 비반응성 기체를 이용한 환원 열처리가 아니며, 상기 전이금속 황화물/산화 그래핀 복합체에 탄소 공급원과 비반응성 기체를 주입하여 열처리한 후, 열적으로 환원함으로써 전극의 환원 및 분해를 동시에 실시할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 탄화 열공정은 종래 합성법과는 차별성을 갖는 기술적 공정으로서, 이는 산화 그래핀 내의 탄소 결정성을 증가시키고, 전극 표면적의 증가와 이온전도도의 향상을 가능하게 한다.
- [0049] 상기 탄소 공급원은 메탄, 에탄, 아세틸렌, 에틸렌, 부탄 및 프로판으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 탄소 공급원은 아세틸렌 및 에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0050] 상기 비반응성 기체는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈 또는 질소일 수 있으며, 바람직하게는 아르곤 또는 질소일 수 있고, 가장 바람직하게는 질소일 수 있다.
- [0051] 상기 탄소 공급원과 비반응성 기체의 비(탄소 공급원/비반응성 기체)는 0.05 내지 0.3 범위일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.3 범위일 수 있다. 상기 탄소 공급원과 비반응성 기체의 비가 0.05 미만일 경우, 탄소 공급원의 부족으로 인해 산화 그래핀 내의 탄소 결정성이 저하되고, 충분한 환원 분위기가 형성되지 않아 바람직할

크기를 갖는 나노 입자가 형성될 수 없다. 상기 탄소 공급원과 비반응성 기체의 비가 0.3 초과일 경우, 과도한 탄소 공급으로 인해 강한 환원 분위기가 형성되어 산화 그래핀 상의 나노 입자가 분해될 수 있다.

[0052] 상기 탄화 열공정은 400 내지 600℃ 범위의 온도, 바람직하게는 450 내지 550℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 400℃ 보다 낮을 경우, 탄소를 공급하는 기체의 분해 능력이 저하되어 산화 그래핀의 결정성이 향상될 수 없고, 바람직한 나노화 반응이 수행될 수 없다. 상기 온도가 600℃ 보다 높을 경우, 산화 그래핀 상의 나노 입자의 뭉침으로 인해 목적하는 입자크기보다 크기가 큰 입자가 형성될 수 있다.

[0053] 상기 탄화 열공정은 0.5시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0054] 상기 (S3) 단계 후, 상기 전이금속 황화물은 4 nm 초과 내지 10 nm 미만 범위의 크기로 나노화될 수 있고, 바람직하게는 5 nm 초과 내지 10 nm 미만 범위의 크기로 나노화될 수 있다. 상기 전이금속 황화물이 20 nm 를 초과하는 경우, 이는 용량 활용, 전기전도도 및 반응성 등의 성능을 저하시킬 수 있다.

[0055] 본 발명의 방법으로 제조된 복합체는 폴리설파이드의 용출 억제 효과를 유도하여 충·방전 사이클이 진행되는 동안에도 전지의 용량 및 수명 특성이 양호하게 유지되며, 증가된 전극 표면적으로 인해 이온전도도가 증가한 나트륨 이차전지를 제공할 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0057] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0058] 실시예 1. 복합체의 제조

[0059] 산화 그래핀을 함유하는 고순도 에탄올 중에서 GeCl_4 를 30분 동안 교반하였다. 이후, 에탄올 존재 하에서 티오아세트아미드를 상기 용액에 첨가하고 30분 동안 교반하여 황화를 진행하였다. 상기 혼합물의 혼합은 아르곤 기체가 채워진 글러브박스에서 실시되었다. 이후 상기 혼합물은 160℃의 온도에서 15시간 동안 유지된 다음 실온으로 냉각되었다. 이후, 상기 수득한 혼합물은 0.055 mbar 의 진공 하에서 48시간 동안 유지되었다. 이후, 상기 혼합물에 아세틸렌과 질소를 주입하면서 500℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 그리고, 최종 복합체를 수득하였다.

[0060] 비교예 1. (S2) 단계 온도를 변경한 비교 복합체1의 제조

[0061] 상기 실시예 1에서 실온으로 냉각하는 단계 전에 혼합물을 160℃가 아닌 240℃의 온도에서 15시간 동안 유지시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 복합체를 제조하였다.

[0062] 비교예 2. (S3) 단계 온도를 변경한 비교 복합체2의 제조

[0063] 상기 실시예 1에서 혼합물에 아세틸렌과 질소를 주입하면서 600℃에서 1시간 동안 열처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 복합체를 제조하였다.

[0064] 실험예 1 - 투과전자현미경(TEM) 측정

[0065] 복합체의 형태, 결정성 및 격자간의 거리를 분석하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 분석을 수행하였으며, 이를 도 2에 나타내었다. 도 2a는 실시예 1의 TEM 사진이고, 도 2b는 비교예 1의 TEM 사진이다. 이로부터, (S2) 단계의 온도에 따른 복합체의 나노 입자의 크기의 차이를 확인할 수 있다.

[0066] 실험예 2 - 투과전자현미경(TEM) 측정

[0067] 복합체의 형태, 결정성 및 격자간의 거리를 분석하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 분석을 수행하였으며, 이를 도 3에 나타내었다. 도 3a 및 b는 비교예 2의 TEM 사진이고, 도 4는 실시예 1의 TEM 사진이다.

[0068] 실험예 3 - 투과전자현미경(TEM) 측정

[0069] 도 5a는 실시예 1에서 제조된 복합체에 존재하는 나노 입자의 제한시야 전자회절법(SAED)을 수행한 결과의 사진이다. 도 5b는 복합체의 STEM 이미지를 나타낸 사진이다. 이로부터, 산화 그래핀의 결정성과 전기전도도의 향상

효과를 확인할 수 있으며, 황화물의 박리가 개선되었음을 알 수 있다.

[0070] 실험예 4 - 라만 스펙트럼

[0071] 산화 그래핀의 결정성을 확인하기 위하여 실시예 1의 복합체를 대상으로 라만 스펙트럼을 분석하였다. 1570 내지 1590 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 G 모드 피크이고, 1340 내지 1360 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 D 모드 피크로서, 상기 D/G의 세기 비를 통하여 산화 그래핀의 결정성을 확인할 수 있었다. 도 6의 빨간색 피크는 실시예 1의 복합체에 대한 라만 스펙트럼이고, 이를 통해 산화 그래핀의 결정성의 향상을 확인할 수 있었다.

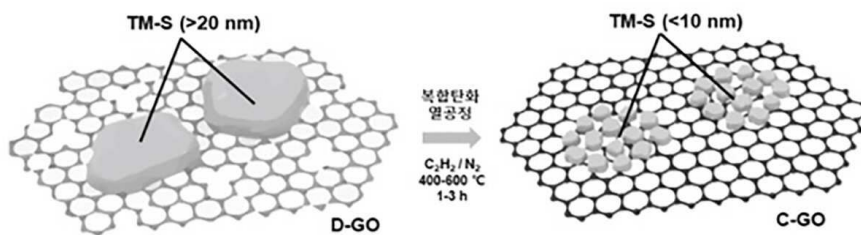
[0072] 실험예 5 - 수명 특성 측정

[0073] 실시예 1 및 비교예 2의 복합체를 이용한 이차전지의 수명 특성을 분석하여 도 7에 나타내었다. 도 7(b)를 통해, 본 발명의 방법으로 제조된 실시예 1의 복합체는 입자의 나노화를 통해 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 방지하는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 도 7(a)를 참조하면, 나노화가 적절히 수행되지 않은 비교예 2의 복합체는 폴리설파이드의 용출을 방지하지 못하여 충·방전 사이클이 진행될수록 전지의 용량 및 수명 특성을 저하시키는 것을 확인할 수 있었다.

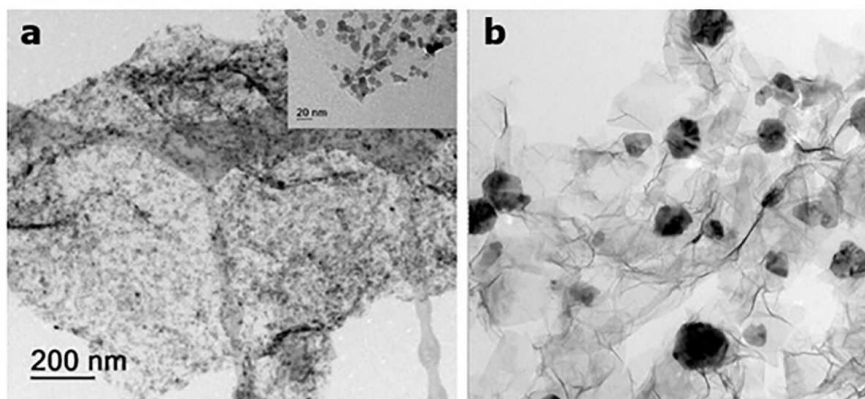
[0074] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

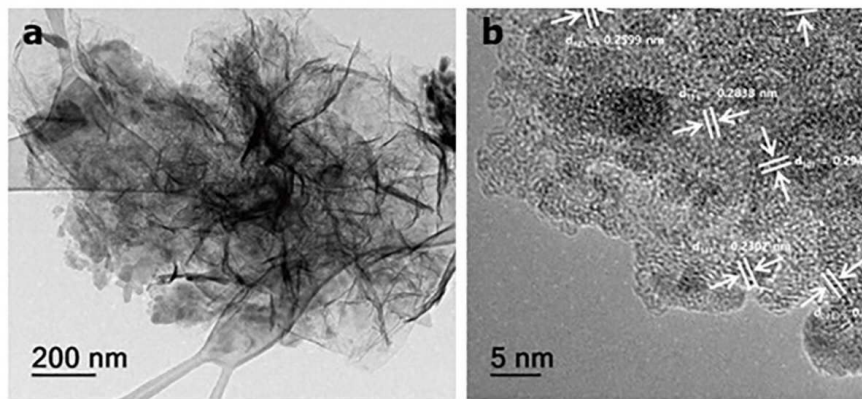
도면1



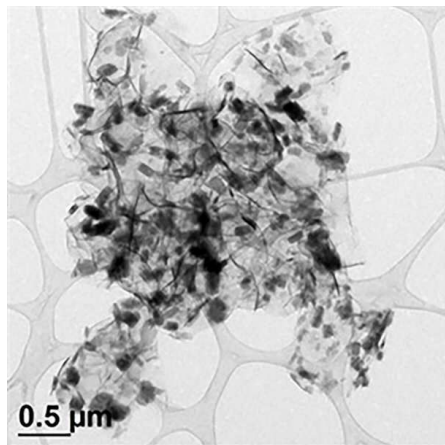
도면2



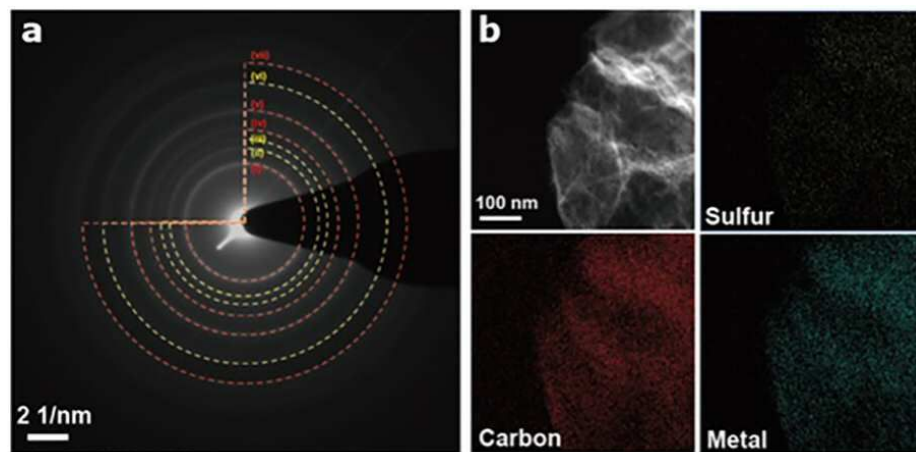
도면3



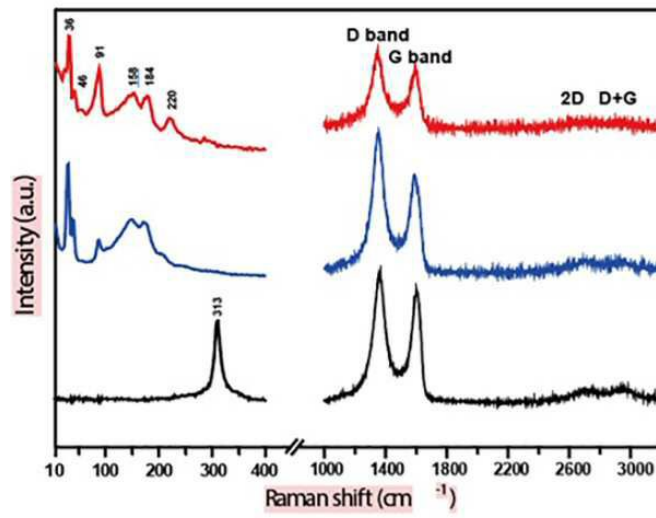
도면4



도면5



도면6



도면7

