

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-517877

(P2022-517877A)

(43)公表日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/136(2010.01)	H 0 1 M 4/136	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	A

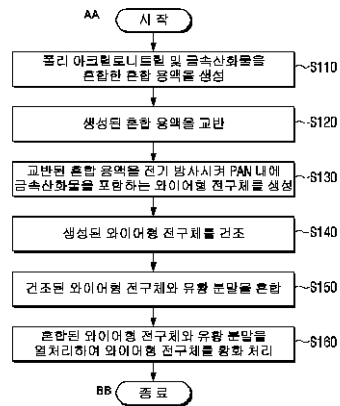
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全21頁)

(21)出願番号	特願2021-562771(P2021-562771)	(71)出願人	521300898
(86)(22)出願日	令和1年11月21日(2019.11.21)		インダストリー - アカデミック コーオ
(85)翻訳文提出日	令和3年9月2日(2021.9.2)		ペレーション ファウンダーション キョ
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/016015		ンサン ナショナル ユニバーシティ
(87)国際公開番号	WO2020/145504		INDUSTRY - ACADEMIC
(87)国際公開日	令和2年7月16日(2020.7.16)		COOPERATION FOUNDA
(31)優先権主張番号	10-2019-0001587		TION GYEONGSANG NAT
(32)優先日	平成31年1月7日(2019.1.7)		IONAL UNIVERSITY
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国 5 2 8 2 8 キョンサンナム -
			ド チンジュ - シ チンジュ - デロ 5 0 1
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		5 0 1 Jinju-daero Jin
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(ju - si Gyeongsangna
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		m - do 5 2 8 2 8 REPUBLIC
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR	(74)代理人	100121083
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合硫化物電極及び製造方法

(57)【要約】

複合硫化物電極及び製造方法が開示される。複合硫化物電極の製造方法は、ポリアクリロニトリル(Polyacrylonitrile: PAN)及び金属酸化物を混合した混合溶液を生成するステップと、生成された混合溶液を攪拌させるステップと、攪拌された混合溶液を電界紡糸(Electrospinning)させ、PAN内に金属酸化物を含むワイヤ型前駆体を生成するステップと、生成されたワイヤ型前駆体を乾燥させるステップと、乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合するステップと、混合されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とにガスを注入し、ワイヤ型前駆体を硫化処理するステップとを含む。



S110 ... Prepare mixed solution of polyacrylonitrile and metallic oxide
 S120 ... Stir prepared mixed solution
 S130 ... Electrospin stirred mixed solution to prepare wire-type precursor bearing metallic oxide in PAN
 S140 ... Dry prepared wire-type precursor
 S150 ... Mix dried wire-type precursor and sulfur powder
 S160 ... Thermally treat mixture of wire-type precursor and sulfur powder to sulfurate wire-type precursor
 AA ... Start
 BB ... End

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile : PAN) 及び金属酸化物を混合した混合溶液を生成するステップと、
 前記生成された混合溶液を攪拌させるステップと、
 前記攪拌された混合溶液を電界紡糸 (Electrospinning) させ、PAN内に金属酸化物を含むワイヤ型前駆体を生成するステップと、
 前記生成されたワイヤ型前駆体を乾燥させるステップと、
 前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合するステップと、
 前記混合されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを熱処理し、前記ワイヤ型前駆体を硫化処理するステップと
 を含む複合硫化物電極の製造方法。

【請求項 2】

前記混合溶液を生成するステップは、
 前記PANと前記金属酸化物とを、5 : 1ないし1 : 5の割合で混合することを特徴とする請求項 1 に記載の複合硫化物電極の製造方法。

【請求項 3】

前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合するステップは、
 前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを、1 : 1ないし1 : 9の割合で混合することを特徴とする請求項 1 に記載の複合硫化物電極の製造方法。

【請求項 4】

前記硫化処理するステップは、
 500度ないし700度の温度で5時間ないし7時間をかけて、アルゴン雰囲気下で前記ワイヤ型前駆体を硫化処理することを特徴とする請求項 1 に記載の複合硫化物電極の製造方法。

【請求項 5】

前記金属酸化物は、
 Fe、Ni、Co又はCuの金属成分を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の複合硫化物電極の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法で製造される複合硫化物電極。

【請求項 7】

前記複合硫化物電極は、
 繊維状の活物質を含み、
 前記繊維状の活物質は、
 硫化ポリアクリロニトリル (Sulfurized Polyacrylonitrile : SPAN) 及び前記SPAN内部に粒子状に含まれた金属硫化物を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の複合硫化物電極。

【請求項 8】

前記金属硫化物は、
 Fe、Ni、Co又はCuの金属成分と硫黄成分とが組み合わせられたことを特徴とする請求項 7 に記載の複合硫化物電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合硫化物電極及び製造方法に関し、より詳細には、合成された異種硫化物を含む複合硫化物電極及び製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気自動車及びエネルギー保存システム (ESS) のような高エネルギー密度アプリケー

ションに対するエネルギーの需要が増加するにつれ、先端のエネルギー保存装置に対する関心が高まっている。このような観点から、近来、リチウム及びナトリウムベースエネルギー保存装置に対する研究が盛んに行われている。高エネルギー密度アプリケーションを商用化するために、リチウムイオンバッテリー(Lithium-ion battery: LIB)及びナトリウムイオンバッテリー(Sodium-ion battery: SIB)のいずれにおいて、高性能電極物質を開発することが必須である。理論上高い容量を有する遷移金属硫化物は、リチウム及びナトリウムイオン保存のための電極物質として脚光を浴びている。しかし、広く研究されている二次電池用電極物質である FeS_2 の場合のように、 NaFe^0 の形成と凝集作業及びサイクリング過程で生成された多硫化物生成物による非可逆的な容量の損失のために、実際の応用は制限される。なお、大きな体積の変化による大きな変形(huge strain)は電極構造を破壊し、サイクル寿命(cycle life)を制限する。

10

【0003】

そのため、エネルギー密度を損なわずに、硫化物ベース電極の容量とサイクル性(cyclability)を向上させることができる複合物質硫化物電極に対する必要性が生じている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、特性に優れており、工程を簡素化できる複合硫化物電極及び製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

以上のような目的を達成するための本発明の一実施形態によると、複合硫化物電極の製造方法は、ポリアクリロニトリル(Polyacrylonitrile: PAN)及び金属酸化物を混合した混合溶液を生成するステップと、前記生成された混合溶液を攪拌させるステップと、前記攪拌された混合溶液を電界紡糸(Electrospinning)させ、PAN内に金属酸化物を含むワイヤ型前駆体を生成するステップと、前記生成されたワイヤ型前駆体を乾燥させるステップと、前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合するステップと、前記混合されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを熱処理し、前記ワイヤ型前駆体を硫化処理するステップとを含む。

30

【0006】

そして、前記混合溶液を生成するステップは、前記PANと前記金属酸化物とを、5:1ないし1:5の割合で混合してよい。

【0007】

なお、前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合するステップは、前記乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを、1:1ないし1:9の割合で混合してよい。

【0008】

なお、前記硫化処理するステップは、500度ないし700度の温度で5時間ないし7時間をかけて、アルゴン雰囲気下で前記ワイヤ型前駆体を硫化処理してよい。

40

【0009】

一方、前記金属酸化物は、Fe、Ni、Co又はCuの金属成分を含んでよい。

【0010】

以上のような目的を達成するための本発明の一実施形態によると、複合硫化物電極は上述の製造方法で製造される。

【0011】

そして、前記複合硫化物電極は、繊維状の活物質を含み、前記繊維状の活物質は、硫化ポリアクリロニトリル(Sulfurized Polyacrylonitrile: SPAN)及び前記SPAN内部に粒子状に含まれた金属硫化物を含んでよい。

50

【 0 0 1 2 】

一方、前記金属硫化物は、F e、N i、C o又はC uの金属成分と硫黄成分とが組み合わ
せられてよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

以上説明したように、本発明によれば、複合硫化物電極及び製造方法は、金属硫化物とS
P A Nとのいずれもを含む複合活物質電極を提供することができるようになる。

【 0 0 1 4 】

そして、複合硫化物電極及び製造方法は、高い理論的容量と安定性とを備えたS P A Nに
より、金属硫化物の容量と寿命を向上させることができるようになる。

10

【 0 0 1 5 】

なお、複合硫化物電極及び製造方法は、金属硫化物により、S P A Nの伝導性の問題を補
うことで、高エネルギー密度アプリケーションのための相乗効果のある二重活物質電極を
提供することができるようになる。

【 0 0 1 6 】

本発明の効果は、以上で言及した効果に限らず、言及していない更に別の効果は、以下の
記載から通常の技術者に明確に理解されるだろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極の製造方法を示すフローチャートであ
る。

20

【 図 2 】本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極を製造する過程を説明する図である。

【 図 3 】本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極を説明する図である。

【 図 4 A 】本発明の一実施形態に係る電極物質の走査電子顕微鏡イメージを示す図である
。

【 図 4 B 】本発明の一実施形態に係る電極物質の走査電子顕微鏡イメージを示す図である
。

【 図 4 C 】本発明の一実施形態に係るX線回折パターンを示す図である。

【 図 5 A 】本発明の一実施形態に係るTEMイメージを示す図である。

【 図 5 B 】本発明の一実施形態に係るTEMイメージを示す図である。

30

【 図 5 C 】本発明の一実施形態に係るEDSマッピングイメージを示す図である。

【 図 5 D 】本発明の一実施形態に係るEDSマッピングイメージを示す図である。

【 図 6 A 】本発明の一実施形態に係るラマンスペクトルイメージを示す図である。

【 図 6 B 】本発明の一実施形態に係るFTIRスペクトルイメージを示す図である。

【 図 6 C 】本発明の一実施形態に係るTGA曲線を示す図である。

【 図 7 A 】本発明の一実施形態に係るリチウムセルの複合硫化物電極の充放電曲線を示す
図である。

【 図 7 B 】本発明の一実施形態に係るリチウムセルの複合硫化物電極のサイクル性能を示
す図である。

【 図 8 A 】本発明の一実施形態に係るナトリウムセルの複合硫化物電極の充放電曲線を示
す図である。

40

【 図 8 B 】本発明の一実施形態に係るナトリウムセルの複合硫化物電極のサイクル性能を
示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下では、添付図面を参照し、多様な実施形態を更に詳細に説明する。本明細書に記載さ
れた実施形態は、多種多様に変形されてよい。特定の実施形態が図面に示され、詳細な説
明で詳しく説明されてよい。しかし、添付の図に示された特定の実施形態は、多様な実施
形態を簡単に理解できるようにするためのものである。従って、添付の図面に示された特
定の実施形態によって技術的思想が制限されるものではなく、発明の思想及び技術範囲に

50

含まれる全ての均等物又は代替物を含むものとして理解されるべきである。

【0019】

第2などのような序数を含む用語は、多様な構成要素を説明するのに使われてよいが、このような構成要素は、上述の用語によって限定されることはない。上述の用語は、一つの構成要素を他の構成要素から区別する目的のみで使用される。

【0020】

本発明において、「含む」又は「有する」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、ステップ、動作、構成要素、部品又はそれらを組み合わせたことが存在することを指定するためのものであって、一つ又はそれ以上の他の特徴や、数字、ステップ、動作、構成要素、部品又はそれらを組み合わせたものの存在又は付加の可能性を予め排除しないものとして理解されるべきである。ある構成要素が他の構成要素に「連結されている」か「接続されている」と言及された際には、その他の構成要素に直接接続されているか、又は接続されていることもあるが、中間で他の構成要素が存在することもあると理解されるべきである。一方で、ある構成要素が他の構成要素に「直接連結されている」か「直接接続されている」と言及される際には、中間で他の構成要素が存在しないと理解されるべきである。

10

【0021】

その他にも、本発明を説明するうえで、関連の公知の機能或いは構成に対する具体的な説明が、本発明の要旨を不要に曖昧にするおそれがあると判断される場合、それに関する詳しい説明は省略する。一方、各実施形態は、独立的に実現されるか動作されることもあるが、各実施形態は組み合わせられて実現されるか動作されてよい。

20

【0022】

図1は、本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極の製造方法を示すフローチャートであり、図2は、本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極を製造する過程を説明する図である。図1及び図2を参照し、複合硫化物電極の製造過程について説明する。

【0023】

複合硫化物電極は、硫化金属 ($MwSz$) を含むポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile: PAN) を含む。硫化金属を含むポリアクリロニトリルは、繊維状に形成されてよい。硫化金属を含むポリアクリロニトリル繊維は、電界紡糸法に続く硫化処理工程で合成されてよい。

30

【0024】

複合硫化物電極を製造するためには、まず、複合硫化物電極の製造工程は、ポリアクリロニトリル及び金属酸化物 ($MxOy$) を混合した混合溶液の生成過程を行う (S110)。金属酸化物は、Fe、Ni、Co又はCuの金属成分を含んでよい。例えば、金属酸化物が Fe_2O_3 である場合、PAN及び Fe_2O_3 ナノ粒子は、約5:1ないし1:5の割合でN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 10ml溶液に均一に分散されてよい。即ち、混合溶液は、PANと金属酸化物とを約5:1ないし1:5の割合で混合して生成されてよい。

【0025】

複合硫化物電極の製造工程は、生成された混合溶液を攪拌する過程を行う (S120)。例えば、混合溶液は、均一に攪拌できるように約6時間ないし12時間攪拌されてよい。

40

【0026】

複合硫化物電極の製造工程は、攪拌された混合溶液を電界紡糸させ、PAN内に金属酸化物を含むワイヤ型前駆体の生成過程を行う (S130)。例えば、複合硫化物電極の製造工程は、混合溶液を脱気させる脱気過程を行ってよい。そして、複合硫化物電極の製造工程は、混合溶液を注射器のポンプに備えられた注射器11に入れ (loaded)、電界紡糸過程を施して金属酸化物/PANナノ繊維を生成してよい。電界紡糸過程は、高電圧電源装置12を介して電圧を印加し、グラウンドと接続された集電装置 (current collector) 13を回転させ、集電装置13の表面から金属硫化物/PANナノ繊維を獲得する過程を意味する。一実施形態として、作動電圧は20kV、流速は0.3

50

m l h - 1、ニードルチップと集電装置との間の距離は15cm、湿度は26~28%で維持されてよい。獲得された金属硫化物/PANナノ繊維は、繊維質マット状であってよい。金属酸化物/PANナノ繊維がワイヤ型前駆体であり、金属酸化物が Fe_2O_3 である場合、 Fe_2O_3 /PANナノ繊維が生成されてよい。即ち、図2に示すように、 Fe_2O_3 /PANナノ繊維は、ワイヤ状のPAN51の内部に Fe_2O_3 (52)ナノ粒子の分布された形態であってよい。

【0027】

複合硫化物電極の製造工程は、生成されたワイヤ型前駆体を乾燥する過程を行う(S140)。生成された繊維質マット状のワイヤ型前駆体は、残留溶媒を除去するために乾燥されてよい。例えば、生成された繊維質マット状のワイヤ型前駆体は、約6時間真空状態で乾燥されてよい。

10

【0028】

複合硫化物電極の製造工程は、乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合する過程を行う(S150)。例えば、ワイヤ型前駆体と硫黄粉末とは、約1:1ないし1:9の割合で混合されてよい。

【0029】

複合硫化物電極の製造工程は、混合されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とにガスを注入し、ワイヤ型前駆体を硫化処理する過程を行う(S160)。例えば、ワイヤ型前駆体と硫黄粉末との混合物は、約500度ないし700度の温度で、約5時間ないし7時間アルゴン雰囲気下でランプ速度約5度(5°)/分の速度で硫化処理されてよい。上述の過程により、金属硫化物の混入された硫化ポリアクリロニトリルナノ繊維(metal sulfide incorporated sulfurized polyacrylonitrile nanofiber)が獲得されてよい。上述のように、複合硫化物の製造工程で金属酸化物が Fe_2O_3 である場合、硫化鉄(FeS)又は二硫化鉄(FeS_2)の混入された硫化ポリアクリロニトリル(sulfurized polyacrylonitrile:SPAN)ナノ繊維が獲得されてよい。ワイヤ型前駆体と硫黄粉末との混合割合に応じて、硫化ポリアクリロニトリルナノ繊維に硫化鉄又は二硫化鉄が混入されてよい。

20

【0030】

なお、金属酸化物が Fe 、 Ni 、 Co 又は Cu の金属成分を含む場合、金属硫化物はそれぞれ Fe 、 Ni 、 Co 又は Cu の金属成分を含んでよい。獲得された金属硫化物の混入された硫化ポリアクリロニトリルナノ繊維は、複合硫化物電極として使用されてよい。即ち、図2に示すように、複合硫化物電極は、硫化ポリアクリロニトリルナノ繊維110の内部に硫化鉄120を含んでよい。

30

【0031】

図3は、本発明の一実施形態に係る複合硫化物電極を説明する図である。

【0032】

図3を参照すると、ワイヤ型前駆体が見られている。ワイヤ型前駆体は、金属酸化物($MxOy$)52粒子が内部に分布されたPAN51であってよい。上述のように、ワイヤ型前駆体は、PANと金属酸化物とを混合した混合溶液を電界紡糸させて獲得されてよい。金属酸化物52は、 Fe 、 Ni 、 Co 又は Cu の金属成分を含んでよい。ワイヤ型前駆体は、硫化処理されてよい。硫化処理は、乾燥されたワイヤ型前駆体と硫黄粉末とを混合した後、アルゴン雰囲気下で行われてよい。ワイヤ型前駆体が硫化処理されると、金属硫化物($MwSz$)120の混入されたSPAN110ナノ繊維が獲得されてよい。例えば、金属酸化物が Fe_2O_3 である場合、金属硫化物は FeS であってよい。硫化処理されたナノ繊維は、SPAN110の内部に金属硫化物120粒子を含んでよい。SPAN110及び金属硫化物120は、いずれも正極活物質の役割を行ってよい。

40

【0033】

従来技術の場合、正極活物質としてSPAN又は FeS のみを使用する。SPANを活物質として使用する電極は、安定性の長所を有するが、容量や伝導性が劣るという短所を

50

有し、FeSを活物質として使用する電極は、容量や伝導性の長所を有するが、安定性が劣るといふ短所を有する。しかし、本発明の複合硫化物電極は、SPANの内部にFeS（又は、金属硫化物）粒子が含まれているため、FeSを活物質として使用する電極と、SPANを活物質として使用する電極の長所を全て備え持つことができる。なお、本発明の複合硫化物電極のSPANは、硫化処理されたグラファイト（graphite）であってよい。従って、従来の電極は、活物質の他に、導電材とバインダとが追加で必要になるが、本発明の複合硫化物電極のSPANは、導電材の役割を行うことができるため、別途の導電材が必要でなくなる。なお、本発明の複合硫化物電極は、SPANの内部にFeS（又は、金属硫化物）粒子の混入された構造であるため、別途のバインダを必要としないう長所がある。

10

【0034】

以下では、一実施形態として、金属酸化物は Fe_2O_3 であり、金属硫化物はFeSであるサンプルを分析した結果について説明する。硫化処理前の電界紡糸されたナノ繊維（ Fe_2O_3/PAN 繊維）及び複合硫化ナノ繊維（FeS/SPAN繊維）の形態学的分析は、電界放出走査電子顕微鏡（Field emission scanning electron microscopy：FE-SEM）で行われ、構造的特徴は、CuK α X線ソースを有するX線回折計を使って、サンプルの回折パターンを記録して決定されている。高解像度透過電子顕微鏡（High-resolution transmission electron microscopy：HR-TEM）イメージは、複合硫化ナノ繊維の構造的及び形態学的側面から確認するために、300kVの加速電圧で作動する透過電子顕微鏡を使って、記録されて分析されている。FeS/SPANの特性ピークは、FT-IR分光器及びHRマイクロラマン分光計で分析されている。活性物質含量（FeS/SPAN）（amount of active material content）は、大気圧下の常温で800度まで10度/分のランプ速度でサンプルの熱重量分析によって測定されている。X線光電子分光スペクトル（X-ray photoelectron spectroscopy spectrum, XPS）は、単色Al K α X線ソースを使って収集されている。

20

【0035】

図4A及び図4Bは、本発明の一実施形態に係る電極物質の走査電子顕微鏡イメージを示す図である。

30

【0036】

図4Aは、電界紡糸された Fe_2O_3/PAN 繊維のFE-SEMイメージであり、図4Bは、硫化処理されたFeS/SPAN繊維のFE-SEMイメージである。図4Aに示すように、電界紡糸された Fe_2O_3/PAN 繊維の平均直径は約200nm程度であってよい。そして、硫化処理前と後との繊維は、FE-SEMイメージ上で大きな変化はないことが分かった。

【0037】

図4Cは、本発明の一実施形態に係るX線回折パターンを示す図である。

【0038】

FeS/SPAN繊維の主要X線回折ピークは、六角形の鉄硫化物に対応するICCDカード番号01-089-6926に割り当ててよい。しかし、広い（broad）グラファイト型ピーク（graphite-like peak）は、脱水素（dehydrogenation）、環化（cyclization）及び無秩序なカーボンと類似するPANと硫黄との共有結合構造（covalent bond formation）の結果として、（002）面に対応する $24-28^\circ$ で見られてよく、PAN繊維の硫化によって合成された純粋なSPAN合成物と一致する。なお、元素硫黄の結晶質ピークは、複合体から観察されておらず、元素硫黄が Fe_2O_3 及びPANと完全に反応し、FeSがエンベデッドされたSPAN繊維マトリクスが形成されることを意味する。

40

【0039】

図5Aないし図5Bは、本発明の一実施形態に係るTEMイメージを示す図である。

50

【0040】

図5Aは、FeSナノ粒子の含まれた繊維マトリクスのTEMイメージである。図5Aを参照すると、様々な大きさ(約70nm)のFeSが硫化処理された繊維マトリクスに含まれていることが分かる。図5Bは、FeS/SPAN繊維の高解像度TEMイメージである。図5Bを参照すると、(101)平面に対応するFeSの面間距離(約0.26nm)が確認される。

【0041】

図5Cないし図5Dは、本発明の一実施形態に係るEDSマッピングイメージを示す図である。

【0042】

図5Cは、硫黄元素に対する合成物(複合硫化繊維)のEDSマッピングイメージであり、図5Dは、鉄元素に対する合成物のEDSマッピングイメージである。図5C及び図5Dを参照すると、鉄元素と硫黄元素とが共存していることを確認することができる。

10

【0043】

図6Aは、本発明の一実施形態に係るラマンスペクトルイメージを示す図であり、図6Bは、本発明の一実施形態に係るFTIRスペクトルイメージを示す図であり、図6Cは、本発明の一実施形態に係るTGA曲線を示す図である。

【0044】

図6Aを参照すると、FeS商用粉末、SPAN繊維及び合成されたFeS/SPAN複合繊維のラマンスペクトルが示されている。FeSで対称及び非対称モードに寄与する217、283及び401 cm^{-1} の特性振動バンドは、FeS/SPAN複合繊維及び商用FeSサンプルから観察されてよい。SPANから観測された一般のC-S及びS-S結合は、FeS/SPAN複合繊維でも、309、378及び930 cm^{-1} で現れてよい。なお、それぞれPANの熱分解を示すグラフアイト平面のGモードsp²カーボン結合ストレッチング(G mode sp² carbon-bond stretching)及び無秩序なカーボンのDモードsp³カーボン結合ブレイシング(D mode sp³ carbon-bond breathing)に寄与する高強度吸収バンドは、1325及び1513 cm^{-1} の周辺でSPAN及びFeS/SPAN複合繊維全てから獲得されてよい。一般的に、ID/IGの割合で材料の無秩序/欠陥のレベルを示し、およそ合成温度が1000度以下のときに増加することが分かった。

20

30

【0045】

図6Bを参照すると、FeS/SPAN複合繊維のFT-IRスペクトルは、商用FeSの特性ピークである3416、1606、1124及び617 cm^{-1} と一致する。六角環構造の形状を示すC-C及びC-N対称ストレッチング振動は、1500-1000、801 cm^{-1} で明らかに現れる。

【0046】

図6Cを参照すると、大気圧で熱重量分析(Thermogravimetric analysis: TGA)を介して合成されたFeS/SPAN複合繊維の活性物質の含量の測定結果が示されている。合成繊維は、FeSがFe₂O₃で酸化されることで、200-350度で漸進的に重量が増加している。350-550度で観察された重量損失は合成繊維内の硫黄及び炭素の酸化に起因してよい。しかし、純粋なSPAN繊維は、450度で急激に重さが減少する。TGA曲線を分析することで、複合繊維に含まれたFeSとSPANの含量は、それぞれ約51.61%及び48.38%で推定されてよい。複合繊維の活性物質の含量は、FeSの量とSPANの活性硫黄の含量のパーセンテージを考慮し、約79%で計算される。

40

【0047】

図7Aは、本発明の一実施形態に係るリチウムセルの複合硫化物電極の充放電曲線を示す図であり、図7Bは、本発明の一実施形態に係るリチウムセルの複合硫化物電極のサイクル性能を示す図である。

【0048】

50

FeS / SPAN 複合電極の電気化学的な性質は、リチウムに関連して分析されている。図 7 A には、 0.2 A g^{-1} の低い電流密度で FeS / SPAN 複合電極の充放電曲線が示されている。第 1 のサイクルは、SPAN 及び FeS に対応する二つの典型的な放電プラトー (plateau) を示し、前方は 2.1 V から始まって 1.3 V 、後方は 1.3 V から 1 V に商用 FeS と本来の SPAN の充放電プロファイルを組み合わせたものと類似している。第 2 のサイクルは、電極の活性物質として存在する FeS と SPAN のいずれも確認する FeS の転換反応に対応する第 1 のサイクルより更に高いポテンシャル ($\sim 1.45 \text{ V}$) でプラトー電圧プラトーが続く SPAN と類似する初期スロッピー (slippy) 放電プロファイルを示す。

【0049】

図 7 B は、100 サイクル後にも、 716 mA h g^{-1} の高容量を示す 0.2 A g^{-1} における FeS / SPAN 複合繊維のサイクリング性能を示す。

【0050】

図 8 A は、本発明の一実施形態に係るナトリウムセルの複合硫化物電極の充放電曲線を示す図であり、図 8 B は、本発明の一実施形態に係るナトリウムセルの複合硫化物電極のサイクル性能を示す図である。

【0051】

FeS / SPAN 複合電極の電気化学的性質は、ナトリウムに関連して分析されている。図 8 A を参照すると、初期サイクルで負極ピークは 1.4 V で現れ、負極ピークは後続サイクルでより低い電位で僅か移動する。2 回目のサイクル以後からは、 1.89 V で現れる主要正極ピークを除くと、容量性動作が支配的である。ナトリウムを使った電気化学的特徴は、主に 100 mA g^{-1} の低い電流密度で試行されている。初期で 910 mA h g^{-1} の非常に高い放電容量が得られており、放電プラトーは約 1 V 傾いている。2 回目のサイクル以後からは、充放電プロファイルが SPAN と似たように緩慢に現れた。

【0052】

図 8 B を参照すると、合成硫化物繊維は、約 83.5% の容量 ($759.4 \text{ mA h g}^{-1}$) を維持してよく、その後、40 サイクル間維持されてよい。

【0053】

上述のように、本発明に係る複合硫化物電極は、リチウム及びナトリウムイオン保存のための二重活物質電極の役割を行うことができるため、 1 A g^{-1} だけ高い電流速度で優れた容量を示し、複合硫化物電極は多硫化物の吸着を促す FeS の優れた触媒吸着力のために、電池のサイクル寿命を延長することができる。そして、複合硫化物電極は、FeS の放電過程で形成された Fe ナノ粒子により Li_2S の酸化を促してシステムの電荷移動速度を向上させることができる。なお、複合硫化物電極は、ナノサイズの FeS 及び一次元繊維状によってリチウム / ナトリウムイオン拡散の障壁だけでなく、界面抵抗性を大幅に減少させ、システムの動力学的な能力を向上させ、複合硫化物電極の構造の安定性のために、可逆容量及び速度を維持することができる。

【0054】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は以上の実施形態に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的趣旨の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

10

20

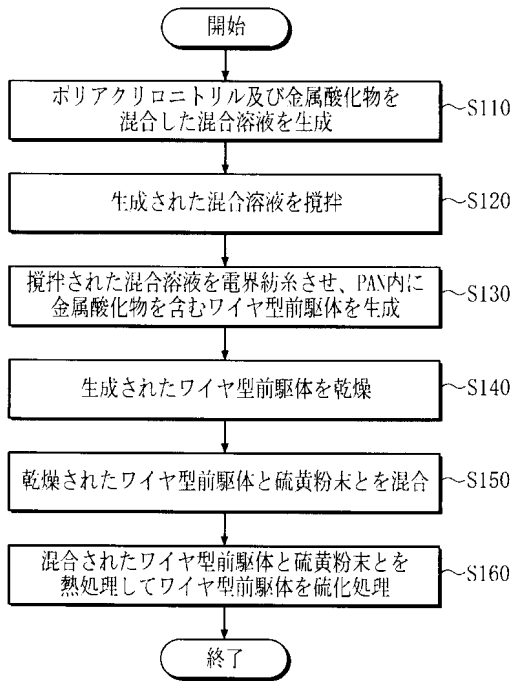
30

40

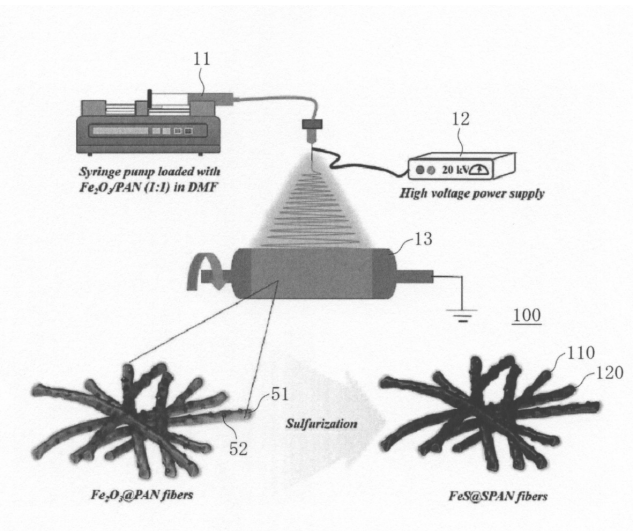
50

【 図 面 】

【 図 1 】



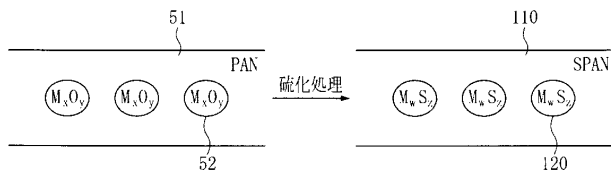
【 図 2 】



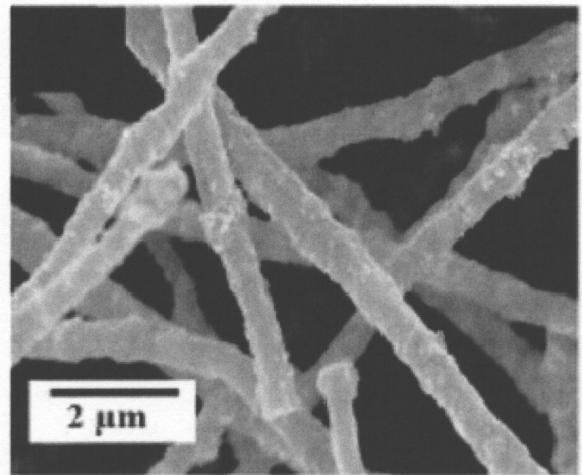
10

20

【 図 3 】



【 図 4 A 】

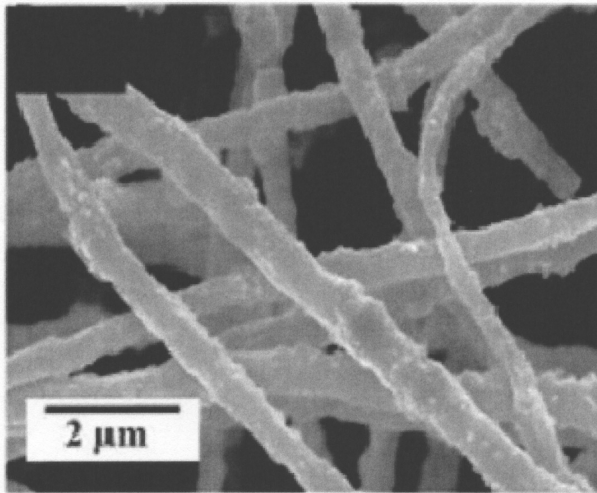


30

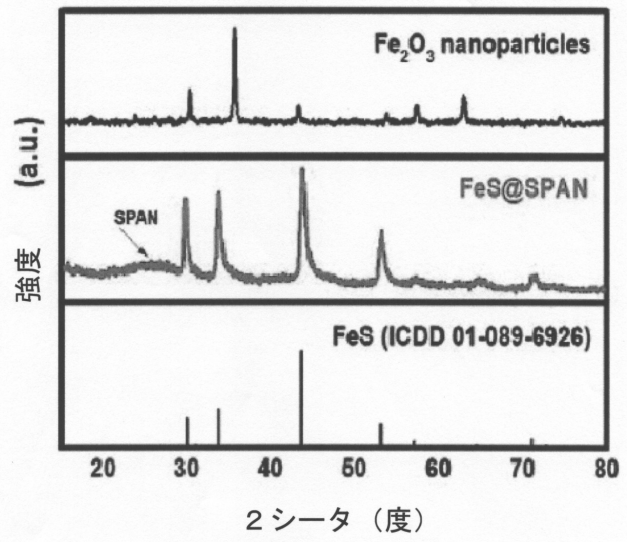
40

50

【 図 4 B 】



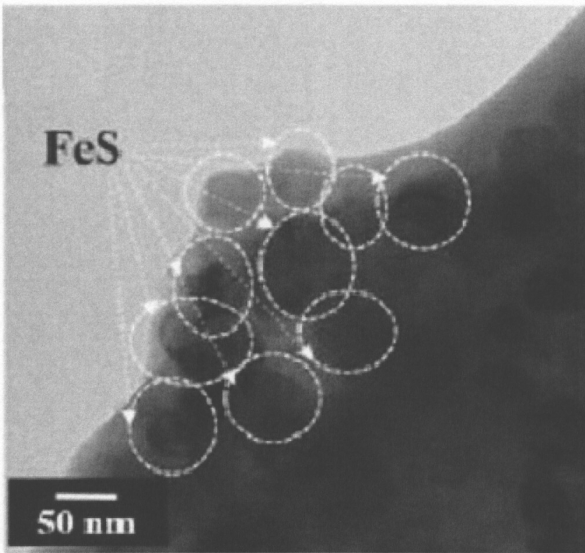
【 図 4 C 】



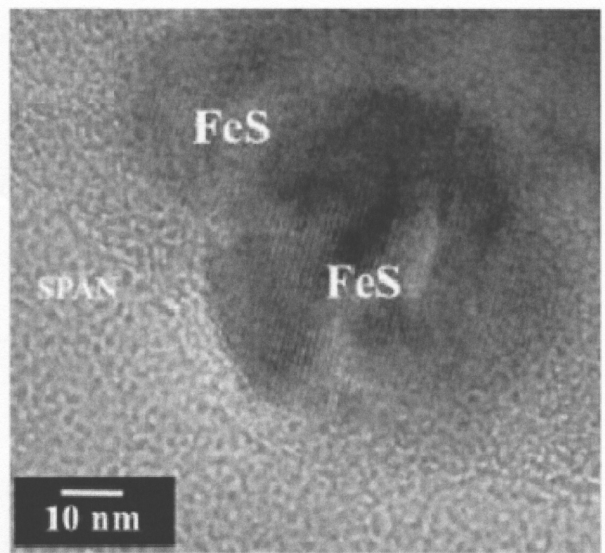
10

20

【 図 5 A 】



【 図 5 B 】

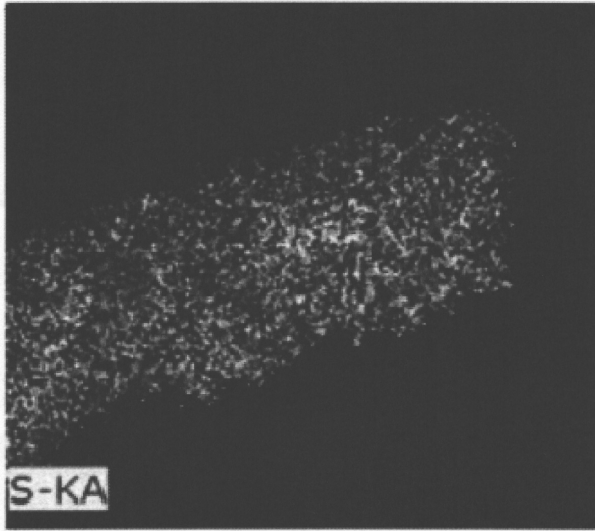


30

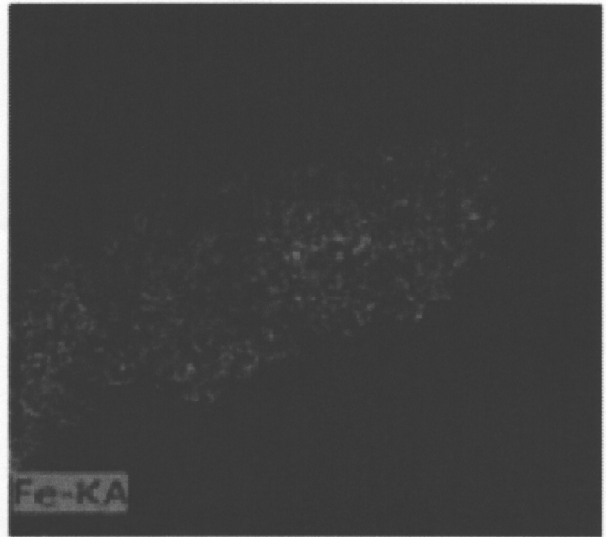
40

50

【 図 5 C 】

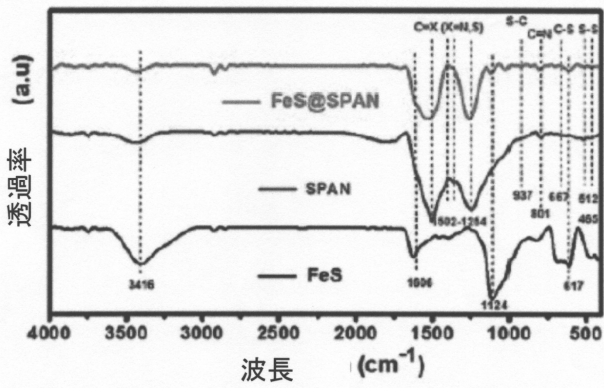


【 図 5 D 】

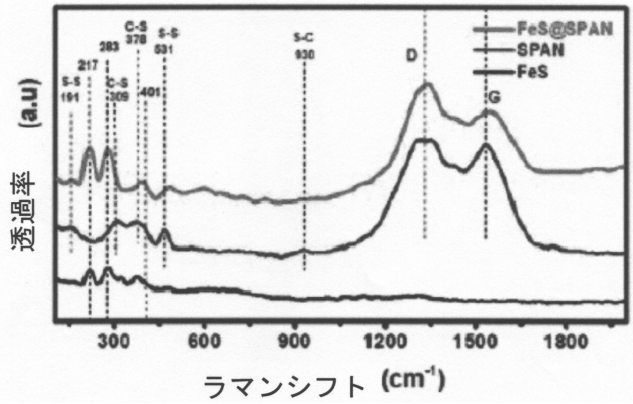


10

【 図 6 A 】



【 図 6 B 】



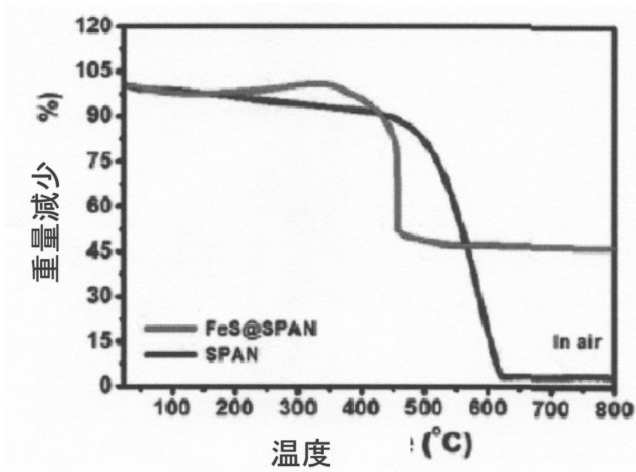
20

30

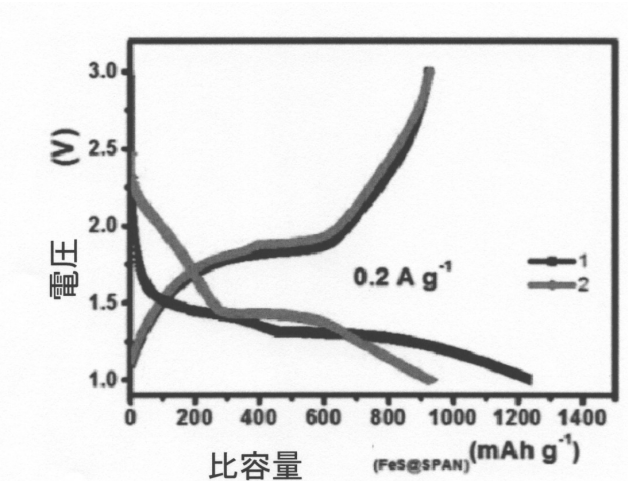
40

50

【 図 6 C 】

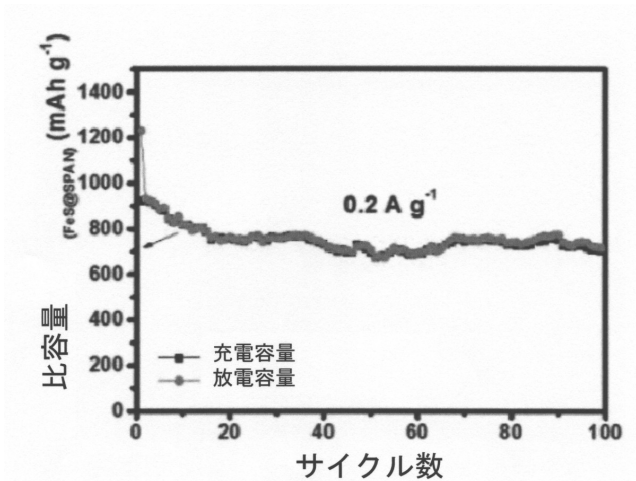


【 図 7 A 】

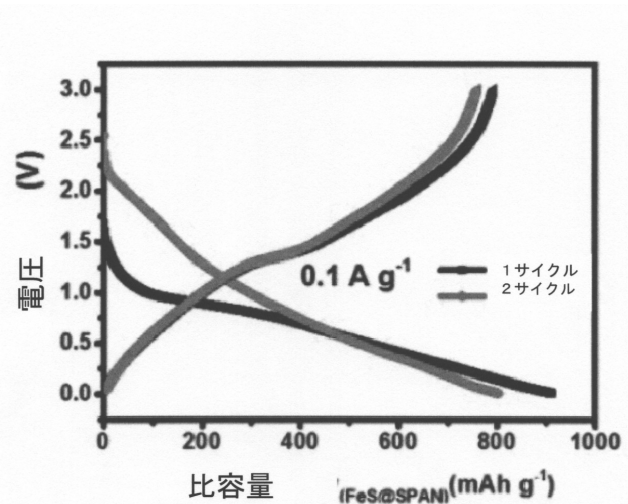


10

【 図 7 B 】



【 図 8 A 】



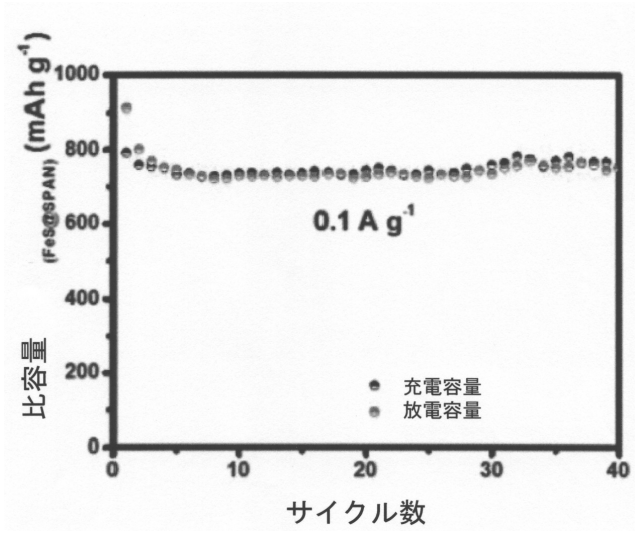
20

30

40

50

【 図 8 B 】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年9月2日(2021.9.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

複合硫化物電極は、硫化金属(MwSz)を含む硫化ポリアクリロニトリル(Sulfurized Polyacrylonitrile:SPAN)を含む。硫化金属を含む硫化ポリアクリロニトリルは、繊維状に形成されてよい。硫化金属を含む硫化ポリアクリロニトリル繊維は、電界紡糸法に続く硫化処理工程で合成されてよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

複合硫化物電極の製造工程は、攪拌された混合溶液を電界紡糸させ、PAN内に金属酸化物を含むワイヤ型前駆体の生成過程を行う(S130)。例えば、複合硫化物電極の製造工程は、混合溶液を脱気させる脱気過程を行ってよい。そして、複合硫化物電極の製造工程は、混合溶液を注射器のポンプに備えられた注射器11に入れ(loaded)、電界紡糸過程を施して金属酸化物/PANナノ繊維を生成してよい。電界紡糸過程は、高電圧電源装置12を介して電圧を印加し、グラウンドと接続された集電装置(current collector)13を回転させ、集電装置13の表面から金属酸化物/PANナノ繊維を獲得する過程を意味する。一実施形態として、作動電圧は20kV、流速は0.3ml/h、ニードルチップと集電装置との間の距離は15cm、湿度は26~28%で維持されてよい。獲得された金属酸化物/PANナノ繊維は、繊維質マット状であってよい。金属酸化物/PANナノ繊維がワイヤ型前駆体であり、金属酸化物がFe₂O₃である場合、Fe₂O₃/PANナノ繊維が生成されてよい。即ち、図2に示すように、Fe₂O₃/PANナノ繊維は、ワイヤ状のPAN51の内部にFe₂O₃(52)ナノ粒子の分布された形態であってよい。

【手続補正3】

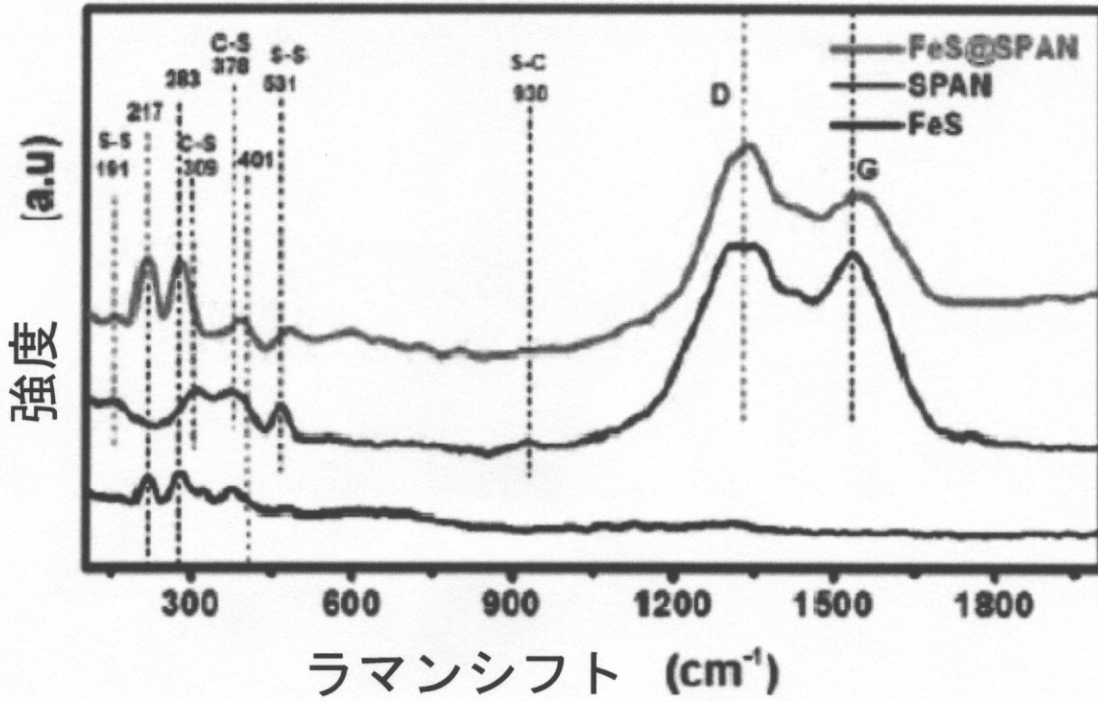
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6A

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 6 A 】



10

20

【 手続補正 4 】

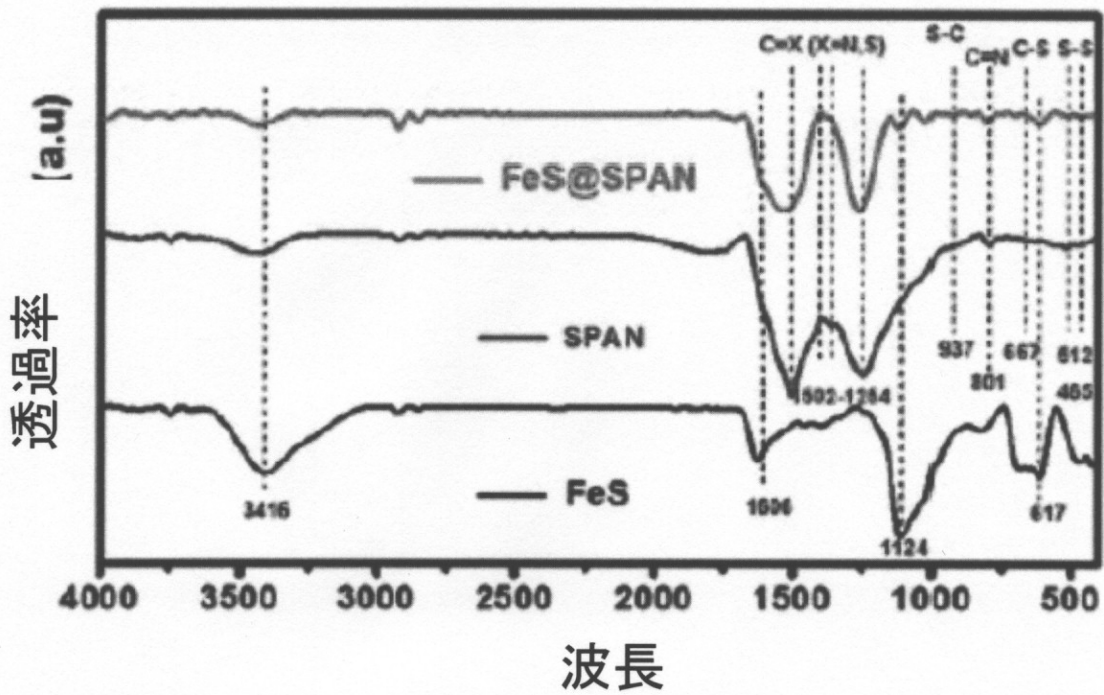
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 6 B

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 図 6 B 】



30

40


50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/016015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/75(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 49/12(2006.01)i, D01D 5/00(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; B01J 31/12; B01J 37/08; D01F 1/10; D01F 9/12; H01M 10/04; H01M 10/0525; H01M 4/1397; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/75; H01M 4/136; C01G 49/12; D01D 5/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: composite sulfide electrode, polyacrylonitrile, metal oxide, electrospinning, sulfurization		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0675923 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 30 January 2007 See claims 1-3, 8, 11; paragraph [0018].	1-8
Y	JP 2013-037960 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. et al.) 21 February 2013 See claim 1; paragraphs [0010], [0020], [0032]-[0035].	1-8
A	KR 10-2014-0065515 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 30 May 2014 See claims 1-3, 5; example 1.	1-8
A	KR 10-1802301 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 November 2017 See claims 1, 4, 6; paragraphs [0047], [0070], [0071]; example 1.	1-8
A	KR 10-2016-0011097 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 29 January 2016 See the entire document.	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
09 MARCH 2020 (09.03.2020)		09 MARCH 2020 (09.03.2020)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/016015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0675923 B1	30/01/2007	None	
JP 2013-037960 A	21/02/2013	JP 5754590 B2	29/07/2015
KR 10-2014-0065515 A	30/05/2014	KR 10-1451905 B1	23/10/2014
KR 10-1802301 B1	29/11/2017	KR 10-2017-0110186 A WO 2017-164561 A1	11/10/2017 28/09/2017
KR 10-2016-0011097 A	29/01/2016	KR 10-1656406 B1 WO 2016-013724 A1	12/09/2016 28/01/2016


10

20

30

40

50

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2019/016015
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/75(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 49/12(2006.01)i, D01D 5/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; B01J 31/12; B01J 37/08; D01F 1/10; D01F 9/12; H01M 10/04; H01M 10/0525; H01M 4/1397; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/75; H01M 4/136; C01G 49/12; D01D 5/00		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: 복합 황화물 전극(composite sulfide/sulfur electrode), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 금속산화물(metal oxide), 전기 방사(electrospinning), 황화처리(sulfurization)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0675923 B1 (전남대학교산학협력단) 2007.01.30 청구항 1-3, 8, 11; 단락 [0018]	1-8
Y	JP 2013-037960 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. 등) 2013.02.21 청구항 1; 단락 [0010], [0020], [0032]-[0035]	1-8
A	KR 10-2014-0065515 A (한국에너지기술연구원) 2014.05.30 청구항 1-3, 5; 실시예 1	1-8
A	KR 10-1802301 B1 (한국과학기술원) 2017.11.29 청구항 1, 4, 6; 단락 [0047], [0070], [0071]; 실시예 1	1-8
A	KR 10-2016-0011097 A (경상대학교산학협력단) 2016.01.29 전체 문헌	1-8
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년 03월 09일 (09.03.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 03월 09일 (09.03.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

10

20

30

40

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/016015

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0675923 B1	2007/01/30	없음	
JP 2013-037960 A	2013/02/21	JP 5754590 B2	2015/07/29
KR 10-2014-0065515 A	2014/05/30	KR 10-1451905 B1	2014/10/23
KR 10-1802301 B1	2017/11/29	KR 10-2017-0110186 A WO 2017-164561 A1	2017/10/11 2017/09/28
KR 10-2016-0011097 A	2016/01/29	KR 10-1656406 B1 WO 2016-013724 A1	2016/09/12 2016/01/28

10

20

30

40

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2019년 7월)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

弁理士 青木 宏義

(74)代理人 100138391

弁理士 天田 昌行

(74)代理人 100137903

弁理士 菅野 亨

(72)発明者 アン ジュヒョン

大韓民国 5 2 8 5 3 キョンサンナム - ド チンジュ - シ チュンギュイ - 口 6 7 5 0 2 - 1 4 0 1

(72)発明者 リ ヨンキ

大韓民国 5 2 8 5 5 キョンサンナム - ド チンジュ - シ サドウル - 口 3 5 8 0 7 - 9 0 2

(72)発明者 チョ ギュボン

大韓民国 5 2 7 1 8 キョンサンナム - ド チンジュ - シ チンジュ - デ口 8 0 5 1 0 5 - 1 7 0 2

(72)発明者 チョ クォン - クー

大韓民国 5 2 7 0 1 キョンサンナム - ド チンジュ - シ 3 9 ボン - ギル ピョンゴ - 口 1 7 1 0 5 - 2 0 7

(72)発明者 アン ヒョジュン

大韓民国 5 2 7 1 7 キョンサンナム - ド チンジュ - シ 8 2 9 ボン - ギル チンジュ - デ口 2 1 1 0 2 - 1 4 0 2

F ターム (参考) 5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 CA11 CB12 GA02 GA10 GA27 HA01
HA14