

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0070685  
(43) 공개일자 2020년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/139 (2010.01) C25D 9/04 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/80 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)  
C25D 9/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0158102

(22) 출원일자 2018년12월10일

심사청구일자 2018년12월10일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

조규봉

경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170  
2호(주약동, 주약현대아파트)

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호(평거  
동, 엠코타운 더 프라하)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태현

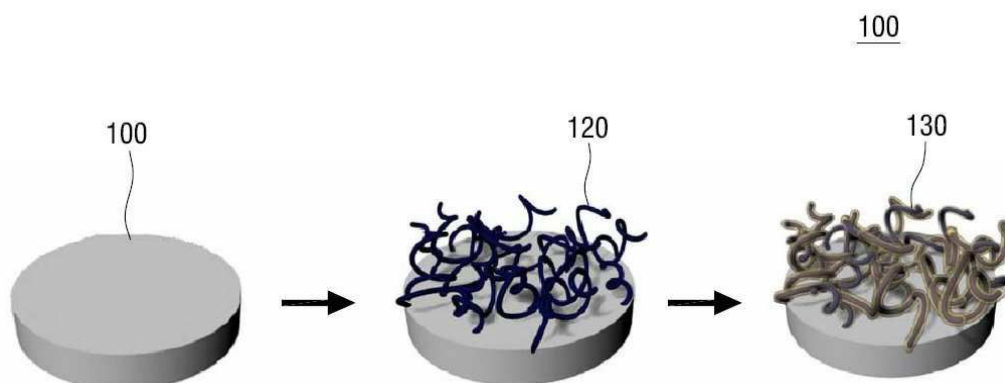
전체 청구항 수 : 총 8 항

## (54) 발명의 명칭 유황 전극 및 제조 방법

## (57) 요약

유황 전극 및 제조 방법이 개시된다. 유황 전극 제조 방법은 스테인레스 스틸(stainless steel) 표면에 탄소 섬유를 성장시키는 단계, 유황이온이 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 양극에 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸을 연결하는 단계 및 전류 제어기의 전류를 제어하여 스테인레스 스틸 표면에 성장된 탄소 섬유 표면 및 사이 공간에 유황 박막을 형성시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 10/052** (2013.01)  
**H01M 4/0452** (2013.01)  
**H01M 4/13** (2013.01)  
**H01M 4/38** (2013.01)  
**H01M 4/625** (2013.01)  
**H01M 4/663** (2013.01)  
**H01M 4/665** (2013.01)  
**H01M 4/669** (2013.01)  
**H01M 4/80** (2013.01)

(72) 발명자

**노정필**

경상남도 진주시 초장로14번길 29, 205동 502호(초전동, 진주초전푸르지오2단지)

**조권구**

경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동)

**남태현**

경상남도 진주시 진주대로 1317, 107동 1002호(이현동, 이현하이클래스웰가아파트)

**안주현**

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

**안효준**

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환 나우빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711065915  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 집단연구지원  
 연구과제명 이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 경상대학교  
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711071462  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)  
 연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 경상대학교  
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

스테인레스 스틸(stainless steel) 표면에 탄소 섬유를 성장시키는 단계;

유황이온이 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 양극에 상기 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸을 연결하는 단계; 및

상기 전류 제어기의 전류를 제어하여 상기 스테인레스 스틸 표면에 성장된 탄소 섬유 표면 및 사이 공간에 유황 박막을 형성시키는 단계;를 포함하는 유황 전극 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 스테인레스 스틸은,

다공성 포일 구조인, 유황 전극 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소 섬유를 성장시키는 단계는,

상기 다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸 양면에 상기 탄소 섬유가 성장되는, 유황 전극 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유황 박막을 형성시키는 단계는,

상기 전류 제어기의 전류를 기 설정된 전류값으로 인가하고, 상기 양극의 전압이 3V 이상이 되지 않는 시간 동안 상기 양극에 전원이 공급되도록 상기 전류 제어기를 제어하는, 유황 전극 제조 방법.

#### 청구항 5

표면에 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸(stainless steel)을 포함하는 집전체;

상기 탄소 섬유 주변에 유황 박막으로 형성된 활물질;을 포함하고,

상기 활물질은,

유황이온이 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 제어에 의해 상기 탄소 섬유 표면 및 사이 공간에 형성된, 유황 전극.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 집전체는,

다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸을 포함하는, 유황 전극.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 집전체는,

상기 다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸 양면에 상기 탄소 섬유가 성장되고, 적어도 하나의 상기 집전체를 포함하는, 유황 전극.

## 청구항 8

제5항의 유황 전극을 포함하는, 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 유황 전극 및 제조 방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 탄소 섬유를 유황으로 도금한 유황 전극 및 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 이차전지는 많은 전자 장치의 전력원으로 사용되고 있다. 수많은 스탠드-얼론(stand-alone) 전자 장치가 개발되면서 이차전지의 활용범위 및 중요성이 더욱 커지고 있다. 최근에는 전기자동차 및 전력저장 분야의 개발이 진행됨에 따라 고용량의 이차전지에 대한 관심도 높아지고 있다.

[0003] 그러나, 기존의 리튬이온 전지는 전기자동차 및 스마트 그리드 전력저장 용도로 이용하기에 많은 문제점이 존재한다. 리튬이온 전지는 가격이 비싸기 때문에 전기자동차 구매 비용 중 이차전지의 비용이 약 70% 이상을 차지하기도 한다. 또한 리튬이온 전지가 전기자동차에 이용되어도 260Wh/kg 이상의 높은 에너지밀도가 달성되기 어려우며, 기존 전극 물질을 포함하는 리튬이온 이차전지가 300Wh/kg의 에너지밀도를 갖도록 구현되는 것 또한 기술적인 한계에 의해 어려운 실정이다.

[0004] 높은 에너지밀도와 낮은 가격을 달성할 수 있는 새로운 전지시스템의 후보군 중 가장 적합한 시스템으로는 유황 전지가 있다. 유황 전지의 경우, 양극 활물질로 사용되는 유황은 값이 싸고, 친환경적인 장점을 가지고 있다. 또한, 유황 전지는 이론적으로 2600Wh/kg의 매우 높은 에너지밀도를 가질 수 있다. 그러나, 유황 전지는 낮은 전도성과 리튬생성물의 용출이 발생하는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 낮은 전도성과 리튬생성물의 용출을 막을 수 있는 유황 전지 기술에 대한 필요성이 존재한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 개시는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 개시의 목적은 낮은 전도성과 리튬생성물이 용출되는 유황 전극의 단점을 극복할 수 있는 유황 전극 및 제조 방법에 관한 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 유황 전극 제조 방법은 스테인레스 스틸(stainless steel) 표면에 탄소 섬유를 성장시키는 단계, 유황이온이 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 양극에 상기 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸을 연결하는 단계 및 상기 전류 제어기의 전류를 제어하여 상기 스테인레스 스틸 표면에 성장된 탄소 섬유 표면 및 사이 공간에 유황 박막을 형성시키는 단계를 포함한다.

[0008] 또한, 상기 스테인레스 스틸은 다공성 포일 구조일 수 있다.

[0009] 그리고, 상기 탄소 섬유를 성장시키는 단계는 상기 다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸 양면에 상기 탄소 섬유가 성장될 수 있다.

[0010] 또는, 상기 유황 박막을 형성시키는 단계는 상기 전류 제어기의 전류를 기 설정된 전류값으로 인가하고, 상기 양극의 전압이 3V 이상이 되지 않는 시간 동안 상기 양극에 전원이 공급되도록 상기 전류 제어기를 제어할 수 있다.

[0011] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 유황 전극은 표면에 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸(stainless steel)을 포함하는 집전체, 상기 탄소 섬유 주변에 유황 박막으로 형성된 활물질을 포함하고,

상기 활물질은 유황이온이 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 제어에 의해 상기 탄소 섬유 표면 및 사이 공간에 형성된다.

[0012] 또한, 상기 집전체는 다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸을 포함할 수 있다.

[0013] 또는, 상기 집전체는 상기 다공성 포일 구조의 스테인레스 스틸 양면에 상기 탄소 섬유가 성장되고, 상기 유황 전극은 적어도 하나의 상기 집전체를 포함할 수 있다.

[0014] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는 상술한 유황 전극의 구성을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0015] 이상 설명한 바와 같이, 유황 전극 및 제조 방법은 낮은 전도성을 극복하고 리튬생성물의 용출을 막을 수 있다.

[0016] 그리고, 유황 전극 및 제조 방법은 용이하게 용량을 확장하고 기존 전지 구조에 적용할 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 제조 방법을 설명하는 도면이다.

도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 제조 방법의 흐름도이다.

도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 탄소 섬유 성장 조건을 설명하는 도면이다.

도 4 내지 도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 도금 과정을 설명하는 도면이다.

도 7a 내지 도 7d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 소재를 나타내는 도면이다.

도 8a 내지 도 9b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황이 도금된 탄소 섬유를 나타내는 도면이다.

도 10은 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극의 성분을 분석한 결과를 나타내는 도면이다.

도 11a 내지 도 11b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극의 충방전 테스트 결과를 나타내는 도면이다.

도 12a 내지 도 12e는 본 개시의 일 실시 예에 따른 다공성 스테인레스 스틸 및 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸을 나타내는 도면이다.

도 13은 본 개시의 일 실시 예에 따른 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸의 단면을 나타내는 도면이다.

도 14a 내지 도 14c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 다양한 형태의 유황 전극을 설명하는 도면이다.

도 15는 본 개시의 일 실시 예에 따른 스테인레스 스틸의 한 면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극과 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극의 충방전 테스트 결과를 설명하는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 다양한 실시 예를 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에 기재된 실시 예는 다양하게 변형될 수 있다. 특정한 실시 예가 도면에서 묘사되고 상세한 설명에서 자세하게 설명될 수 있다. 그러나, 첨부된 도면에 개시된 특정한 실시 예는 다양한 실시 예를 쉽게 이해하도록 하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 첨부된 도면에 개시된 특정 실시 예에 의해 기술적 사상이 제한되는 것은 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 이러한 구성요소들은 상술한 용어에 의해 한정되지는 않는다. 상술한 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0021] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른

구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0022] 그 밖에도, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그에 대한 상세한 설명은 축약하거나 생략한다. 한편, 각 실시 예는 독립적으로 구현되거나 동작될 수도 있지만, 각 실시 예는 조합되어 구현되거나 동작될 수도 있다.

[0023] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 제조 방법을 설명하는 도면이고, 도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 제조 방법의 흐름도이다. 아래에서는 유황 전극 제조 과정을 도 1 및 도 2를 참고하여 설명한다. 스테인레스 스틸(stainless steel)(110)이 준비된다. 예를 들어, 스테인레스 스틸은 포일(foil) 형태일 수 있다. 스테인레스 스틸(110) 표면에 탄소 섬유(120)가 성장된다(S210). 탄소 섬유는 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT), 탄소나노파이버(Carbon Nano Fiber, CNF) 등을 포함할 수 있다. 기존 기술의 경우, 탄소 섬유를 성장시키기 위해 Ni, Fe 등의 촉매제가 필요하다. 그러나, 본 개시의 경우, 스테인레스 스틸이 사용되기 때문에 촉매제가 필요하지 않다. 따라서, 추가적인 촉매제 없이 전도성을 가지는 탄소섬유가 용이하게 만들어질 수 있다.

[0024] 스테인레스 스틸 표면에 탄소 섬유가 성장되기 전에 스테인레스 스틸의 에칭 과정이 추가로 수행될 수 있다. 일 실시 예로서, 에칭 과정은 증류수(distilled water) 190ml, 질산(nitric acid) 5ml, 염산(hydrochloric acid) 3ml, 불산(hydrofluoric acid) 2ml가 혼합된 용액에 스테인레스 스틸을 약 30초간 넣은 후 스테인레스 스틸을 세척하고 건조하는 순서로 진행될 수 있다. 에칭 과정에 의해 스테인레스 스틸 표면은 거칠어져서 탄소 섬유의 형성 사이트가 많이 만들어질 수 있다. 따라서, 에칭 과정이 수행되는 경우, 스테인레스 스틸 표면에 보다 많은 탄소 섬유가 성장될 수 있다.

[0025] 탄소 섬유의 성장 과정은 아래에서 구체적으로 설명한다.

[0026] 스테인레스 스틸(110) 표면에 탄소 섬유(120)가 성장되면, 황화수소가 용해된 수용액 내에서 전류 제어기의 양극(+)에 탄소 섬유(120)가 성장된 스테인레스 스틸(110)이 연결된다(S220). 전류 제어기의 전류를 제어하여 스테인레스 스틸(110) 표면에 성장된 탄소 섬유(120)의 표면 및 탄소 섬유(120) 간의 공간에 유황 박막(130)이 형성된다(S230). 즉, 전해도금 방식에 의해 탄소 섬유(120)의 표면 및 탄소 섬유(120) 간의 공간에 유황 박막(130)이 형성된다. 구체적인 유황 박막 형성 과정은 아래에서 구체적으로 설명한다.

[0027] 상술한 과정을 통해 제조된 유황 전극은 스테인레스 스틸(110)이 집전체, 탄소 섬유(120)가 전도체, 유황 박막이 활물질로 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상술한 과정을 통해 제조된 유황 전극은 탄소 섬유(120)의 표면 및 사이 공간에 유황 박막(130)이 형성됨으로써 기존 유황 전극의 단점인 낮은 전도성과 리튬생성물의 용출을 막을 수 있는 장점이 있다. 즉, 유황 전극의 유황은 리튬과 반응하여 겔(gel) 상태의 반응생성물이 생성된다. 기존 유황 전극의 경우, 생성된 반응생성물이 용출되는 문제가 있다. 그러나, 본 개시의 유황 전극의 경우, 생성된 반응생성물이 유황 사이에 형성된 탄소 섬유에 흡착되기 때문에 반응생성물이 용출되는 문제를 막을 수 있다. 또한, 일반적으로 유황은 비전도 물질이기 때문에 유황 전극의 전기 전도도가 낮지만, 본 개시의 유황 전극은 유황이 탄소 섬유로부터 전자를 공급받을 수 있기 때문에 높은 전도성을 가질 수 있다.

[0028] 도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 탄소 섬유 성장 조건을 설명하는 도면이다.

[0029] 도 3을 참조하면, 스테인레스 스틸 표면 상에 탄소 섬유를 성장시키는 온도와 시간 조건이 도시되어 있다. 먼저, 튜브 내에 스테인레스 스틸이 위치되고, Ar 가스가 주입된다(I 영역). 예를 들어, Ar 가스는 100 SCCM으로 10분간 주입될 수 있다. 주입된 Ar 가스는 튜브 내에서 흐르고 반대쪽으로 배출될 수 있다. 그리고, 튜브의 온도가 약 800도로 상승된다(II 영역). 튜브의 온도 조건에 따라 스테인레스 스틸 표면에 생성되는 탄소 섬유의 비중은 달라질 수 있다. 따라서, 800도의 온도 조건은 일 실시 예이며, 경우에 따라 다른 온도로 탄소 섬유 성장 과정이 진행될 수 있다. 이때, 튜브 내에는 H<sub>2</sub> 기체와 Ar 가스가 약 50:100의 비율로 주입될 수 있다. 주입된 H<sub>2</sub> 기체와 Ar 가스는 튜브 내에서 흐르고 반대쪽으로 배출될 수 있다.

[0030] 다음으로, 튜브의 온도는 약 800도로 약 20분간 유지되고, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스가 추가로 주입된다(III 영역). 이때, 튜브 내에는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스, H<sub>2</sub> 기체 및 Ar 가스가 약 20:50:100의 비율로 주입될 수 있다. 상술한 바와 마찬가지로 튜브 내에 주입된 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스, H<sub>2</sub> 기체 및 Ar 가스는 튜브 내에서 흐르고 반대쪽으로 배출될 수 있다. 마지막으로, 튜

브 내에  $H_2$  기체와 Ar 가스가 약 50:100의 비율로 주입되면서 튜브의 온도가 급냉된다(IV 영역). 상술한 과정을 통해 스테인레스 스틸 표면에 탄소 섬유가 성장될 수 있다.

- [0031] 스테인레스 스틸 표면에 탄소 섬유가 성장된 뒤 탄소 섬유 표면 또는 사이에 유황 박막이 형성된다. 아래에서는 유황 박막을 형성하는 과정을 설명한다.
- [0032] 도 4 내지 도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 도금 과정을 설명하는 도면이다.
- [0033] 도 4를 참조하면, 황화수소( $H_2S$ )가 용해된 수용액 내에 전류 제어기(11)의 양극(12)에 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸이 연결된다. 그리고, 전류 제어기(11)의 음극(13)에는 전도성 소재가 연결될 수 있다. 예를 들어, 황화수소( $H_2S$ )가 용해된 수용액은 황화나트륨( $Na_2S$ )과 물( $H_2O$ )을 반응시켜 생성될 수 있다. 전류 제어기(11)의 전류값이 제어되면, 전류 제어기(11)의 양극(12)에서는 황 이온이 산화되어 스테인레스 스틸 표면의 탄소 섬유의 표면 또는 탄소 섬유 사이에 황 박막이 형성될 수 있다. 그리고, 전류 제어기(11)의 음극(13)에서는 수소 이온이 환원되어 전도성 소재 표면에서 수소 기체가 발생될 수 있다.
- [0034] 즉, 탄소 섬유가 성장된 스테인레스 스틸에 전해도금 방식을 이용하여 탄소 섬유 표면 또는 공간에 유황 박막이 형성될 수 있다. 일반적으로 전극에 형성되는 유황 박막은 유황 분말 또는 가스를 주입하고 열처리 방식을 통해 형성될 수 있다. 또는, 유황 성분이 용해된 용액 내에 전극을 넣어 침전시키는 화학처리 방식으로 유황 박막이 형성될 수 있다. 유황이 전도성 물질이 아니기 때문에 일반적으로 전극에 유황 박막 형성 과정에 전해도금 방식이 적용되지 않는다.
- [0035] 상술한 열처리 방식이나 화학처리 방식은 전극에 형성되는 유황 박막의 두께 또는 균일도를 제어하기 어려운 문제가 있다. 그러나, 본 개시에 도시된 전해도금 방식은 전류 및 시간을 제어하여 탄소 섬유 표면에 형성되는 유황 박막의 두께를 제어할 수 있으며, 탄소 섬유 영역 전체적으로 균일하게 유황 박막이 형성되는 장점이 있다.
- [0036] 도 5a 내지 도 6c에는 전류 제어 그래프와 탄소 섬유 표면 및 주변에 형성되는 유황 박막이 도시되어 있다. 도 5a 내지 도 5c는 상대적으로 저전류값과 짧은 시간으로 유황 박막을 형성하는 과정을 설명하는 도면이고, 도 6a 내지 도 6c는 상대적으로 고전류값과 긴 시간으로 유황 박막을 형성하는 과정을 설명하는 도면이다.
- [0037] 도 5a를 참조하면, 전류제어기의 전류는 최초 500s까지는 약  $2mA/cm^2$ 의 값으로 제어하고, 500s 이후부터 2000s까지는 약  $2.5mA/cm^2$ 의 값으로 제어될 수 있다. 스테인레스 스틸 표면에 성장된 탄소 섬유에 유황 박막이 형성됨에 따라 전압값은 증가될 수 있다. 스테인레스 스틸에 인가되는 전압은 3V 미만이 되도록 유지될 수 있다. 만일 스테인레스 스틸에 인가되는 전압이 3V 이상이 되면 전극에 손상이 발생될 수 있다. 따라서, 스테인레스 스틸에 인가되는 전압은 3V 미만으로 유지할 필요가 있다.
- [0038] 도 5b를 참조하면 도 5a의 조건하에서 탄소 섬유에 형성된 유황 박막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이 도시되어 있고, 도 5c를 참조하면 도 5a의 조건하에서 탄소 섬유에 유황 도금된 유황 전극의 도면이 도시되어 있다.
- [0039] 도 6a를 참조하면, 전류제어기의 전류는 약 750s까지 약  $2mA/cm^2$ , 약  $2.5mA/cm^2$  및 약  $2.7mA/cm^2$ 의 값으로 순차적으로 증가되고, 750s 이후부터 2500s까지는 약  $2.7mA/cm^2$ 의 값으로 제어될 수 있다. 도 6b를 참조하면 도 6a의 조건하에서 탄소 섬유에 형성된 유황 박막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이 도시되어 있고, 도 6c를 참조하면 도 6a의 조건하에서 탄소 섬유에 유황 도금된 유황전극의 도면이 도시되어 있다.
- [0040] 도 5b와 도 6b를 비교해보면, 상대적으로 높은 전류값 및 긴 시간으로 전류제어기를 제어하여 유황 박막을 형성한 경우, 탄소 섬유 표면 및 주변 공간에 더 많은 유황 박막이 형성될 수 있다.
- [0041] 즉, 전해도금 방식으로 유황 박막을 형성시키는 경우, 탄소 섬유의 체적 및 형성시키려는 유황 박막의 두께에 따라 전류제어기의 전류값 및 시간을 조절하여 탄소 섬유 표면 및 공간 상에 적절한 유황 박막이 형성될 수 있다.
- [0042] 도 7a 내지 도 7d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극 소재를 나타내는 도면이다. 도 7a를 참조하면, 탄소 섬유가 성장되기 전 스테인레스 스틸의 SEM 이미지가 도시되어 있고, 도 7b를 참조하면, 스테인레스 스틸 표면에 성장된 탄소 섬유의 SEM 이미지가 도시되어 있다.

- [0043] 도 7c를 참조하면 형성된 유황 박막 및 성장된 탄소 섬유를 포함하는 스테인레스 스틸 횡단면의 SEM 이미지가 도시되어 있고, 도 7d를 참조하면 형성된 유황 박막 및 성장된 탄소 섬유를 포함하는 스테인레스 스틸 횡단면의 EDS(Energy Disperse x-ray Spectrometer) 매핑 이미지가 도시되어 있다. 도 7c 및 도 7d의 I 영역은 유황 박막이 형성된 탄소 섬유를 나타내고, II 영역은 스테인레스 스틸을 나타낸다. 도 7c 및 도 7d를 참조하면 탄소 섬유 표면 및 공간 상에 유황 박막이 균일하게 형성된 것을 알 수 있다.
- [0044] 도 8a 내지 도 9b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황이 도금된 탄소 섬유를 나타내는 도면이다.
- [0045] 도 8a는 유황 박막이 형성된 상대적으로 작은 크기의 탄소 섬유의 SEM 이미지이고, 도 8b는 EDS 매핑 이미지이다. 도 9a는 유황 박막이 형성된 상대적으로 큰 크기의 탄소 섬유의 SEM 이미지이고, 도 9b는 EDS 매핑 이미지이다. 탄소 섬유의 크기와 양은 스테인레스 스틸 표면에 탄소 섬유를 성장시킬 때 온도와 시간을 제어하여 조절할 수 있다. 도 9a 내지 도 9b의 이미지를 참고하면, 각각 도 8a 내지 도 8b의 이미지에 포함된 탄소 섬유 또는 유황 분포가 더 많은 것을 알 수 있다.
- [0046] 도 10은 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극의 성분을 분석한 결과를 나타내는 도면이다. 도 10을 참조하면 유황 박막, 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸을 포함하는 유황 전극의 라만 이동(Raman Shift)을 측정한 결과가 도시되어 있다. 분자의 고유 진동 주파수로 인해 스테인레스 스틸 및 탄소 섬유 성분의 영역과 유황 분말의 영역이 분리되어 나타나며, 유황 박막, 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸을 포함하는 유황 전극 내에 포함된 탄소 섬유 및 스테인레스 스틸의 양과 형성된 유황 박막의 양이 표시될 수 있다.
- [0047] 본 개시에 의한 유황 전극은 안정적으로 충방전될 수 있다.
- [0048] 도 11a 내지 도 11b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 유황 전극의 충방전 테스트 결과를 나타내는 도면이다.
- [0049] 도 11a에는 유황 전극의 충방전을 반복한 테스트 결과가 도시되어 있다. 도 11a의 각 라인은 충방전 횟수에 따른 전압과 용량과의 관계를 나타낸다. 도 11a를 참조하면, 본 개시의 유황 전극은 용량이 700 mAh/g 내지 800 mAh/g 인 전지를 만들 수 있고, 200회를 반복적으로 충방전 하더라도 충방전 용량이 지속적으로 유지될 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0050] 도 11b에는 방전을 반복했을 때 유황 전극의 용량에 대한 테스트 결과가 도시되어 있다. 도 11b를 참조하면, 본 개시의 유황 전극은 200회의 방전을 진행하더라도 약 700mAh/g의 용량을 유지할 수 있다.
- [0051] 한편, 본 개시의 스테인레스 스틸은 다공성 포일 형태일 수 있다. 다공성 스테인레스 스틸은 스테인레스 스틸에 다수의 홀(hole)을 포함하는 것을 의미한다. 다공성 스테인레스 스틸에서 탄소 섬유가 성장되는 경우, 탄소 섬유는 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 성장할 수 있다. 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유가 성장된 경우, 유황은 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 성장한 탄소 섬유의 표면 및 주변 공간에 형성될 수 있다. 따라서, 양면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극은 이론적으로 일면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극보다 2배의 용량을 가질 수 있다. 또한, 본 개시의 유황 전극은 다공성 스테인레스 스틸의 홀을 통하여 전해질이 전달될 수 있으므로 복수형의 전극 구성이 가능하여 면적당 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0052] 도 12a 내지 도 12e는 본 개시의 일 실시 예에 따른 다공성 스테인레스 스틸 및 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸을 나타내는 도면이다.
- [0053] 도 12a를 참조하면 다공성 스테인레스 스틸의 SEM 이미지가 도시되어 있다. 상술한 바와 같이, 다공성 스테인레스 스틸은 표면에 홀을 포함하는 스테인레스 스틸을 의미한다. 도 12b는 약 700도에서 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸의 SEM 이미지이고, 도 12c는 약 700도에서 다공성 스테인레스 스틸 표면에 성장한 탄소 섬유의 SEM 이미지이다. 도 12d는 약 800도에서 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸의 SEM 이미지이고, 도 12e는 약 800도에서 다공성 스테인레스 스틸 표면에 성장한 탄소 섬유의 SEM 이미지이다. 도 12b와 도 12d를 비교해보면 높은 온도에서 탄소 섬유가 성장된 경우, 다공성 스테인레스 스틸의 표면에 더 촘촘하게 탄소 섬유가 성장될 수 있다.
- [0054] 도 13은 본 개시의 일 실시 예에 따른 탄소 섬유가 성장된 다공성 스테인레스 스틸의 단면을 나타내는 도면이다.
- [0055] 도 13을 참조하면 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유가 성장되고, 성장된 탄소 섬유 표면 및 공간에 유황이 형성된 유황 전극 횡단면의 SEM 이미지가 도시되어 있다. 도 13의 II 영역은 다공성 스테인레스 스틸 영역이고, I-1 영역 및 I-2 영역은 탄소 섬유와 유황이 형성된 영역이다. 유황 전극 횡단면의 상부를 확대한 EDS 매핑 이미지의 빨간 부분은 유황을 나타낸다. 도 13에 도시된 바와 같이, 다공성 스테인레스 스틸에 탄소 섬유

가 성장되면, 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유가 성장될 수 있고, 탄소 섬유 표면 및 주변 공간에 유황이 형성될 수 있다.

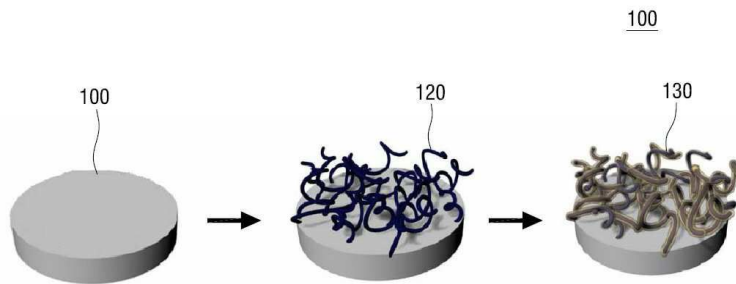
- [0056] 도 14a 내지 도 14c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 다양한 형태의 유황 전극을 설명하는 도면이다.
- [0057] 도 14a를 참조하면, 스테인레스 스틸(110)의 일면에 탄소 섬유(120) 및 유황(130)이 형성된 유황 전극(100)이 도시되어 있다. 스테인레스 스틸(110)이 다공성 구조가 아닌 경우, 스테인레스 스틸(110)의 일면에 탄소 섬유(120)가 성장되고, 일면에 성장된 탄소 섬유(120)의 표면 및 주변 공간에 유황(130)이 형성된다.
- [0058] 도 14b를 참조하면, 다공성 스테인레스 스틸(110a)의 양면에 탄소 섬유(120) 및 유황(130a, 130b)이 형성된 유황 전극(100a)이 도시되어 있다. 스테인레스 스틸(110a)이 다공성 구조인 경우, 스테인레스 스틸(110a)은 표면에 복수의 홀(21)을 포함한다. 복수의 홀(21)을 통해 다공성 스테인레스 스틸(110a)의 양면에 탄소 섬유(120)가 성장되고, 양면에 성장된 탄소 섬유(120)의 표면 및 주변 공간에 유황(130a, 130b)이 형성될 수 있다.
- [0059] 한편, 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극의 경우, 복수 개를 결합하여 대용량의 유황 전극이 구현될 수 있다.
- [0060] 도 14c를 참조하면, 복수 개의 유황 전극을 결합한 대용량 유황 전극이 도시되어 있다. 대용량 유황 전극은 다공성 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극(100a, 100b)을 결합한 구조일 수 있다. 예를 들어, 대용량 유황 전극은 복수 개의 양면 유황 전극(100a, 100b)을 적층하여 구현될 수 있다. 양면 유황 전극(100a, 100b)는 다공성 스테인레스 스틸을 포함하므로 홀을 통해 액체 전해질이 공급될 수 있다. 도 14c에는 두 개의 양면 유황 전극(100a, 100b)을 적층한 형태가 도시되어 있으나, 대용량 유황 전극은 세 개 이상 복수 개의 양면 유황 전극을 적층하여 구현될 수 있다.
- [0061] 도 15는 본 개시의 일 실시 예에 따른 스테인레스 스틸의 일면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극과 스테인레스 스틸의 양면에 탄소 섬유가 성장된 유황 전극의 충방전 테스트 결과를 설명하는 도면이다.
- [0062] 도 15를 참조하면 유황전극 1은 일면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극의 충방전 테스트 결과이고, 유황 전극 2는 양면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극의 충방전 테스트 결과이다. 양면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극은 이론상으로 일면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극보다 약 2배의 용량을 가질 수 있다. 그러나, 다공성 스테인레스 스틸의 하면에 형성된 탄소 섬유는 상면에 형성된 탄소 섬유보다 적기 때문에 용량면에서 2배까지 차이가 나는 것은 아니다. 하지만, 양면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극은 일면에 탄소 섬유 및 유황이 형성된 유황 전극보다 더 큰 용량을 가질 수 있다.
- [0063] 한편, 본 개시에 따른 유황 전극을 포함하는 전지를 만들 수 있다. 본 개시에 따른 유황 전극을 포함하는 전지는 상술한 기존 유황 전극의 단점을 보완할 수 있다. 또한, 일반 코인셀 전지에 본 개시의 유황 전극이 적용될 수 있다. 일 실시 예로서, 코인셀 생산자는 일반 코인셀 전지의 스테인레스 스틸(can)에 직접 탄소 섬유를 성장시키고 유황을 형성시켜 일반 코인셀 전지의 양극의 전극을 구현할 수 있다.
- [0064] 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 이해되어져서는 안될 것이다.

## 부호의 설명

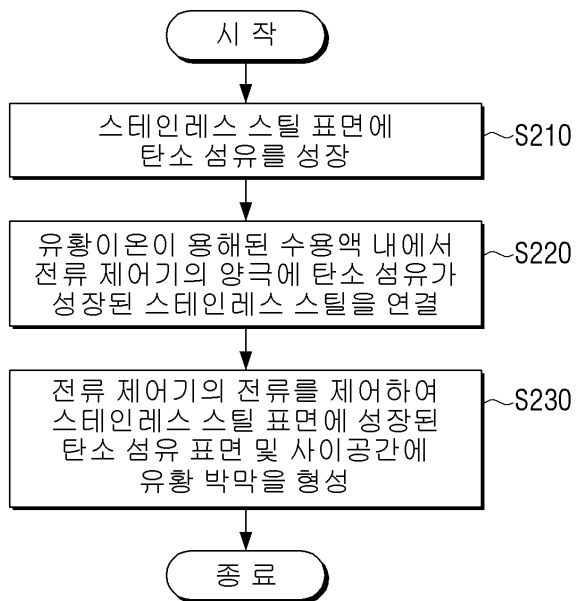
- [0065]
- |                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| 100, 100a, 100b: 유황 전극 | 110, 110a: 스테인레스 스틸 |
| 120: 탄소 섬유             | 130, 130a, 130b: 유황 |

## 도면

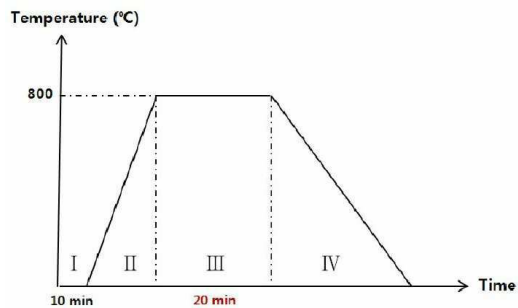
### 도면1



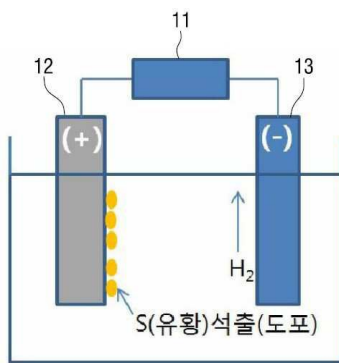
### 도면2



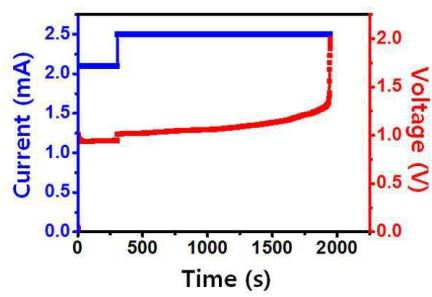
### 도면3



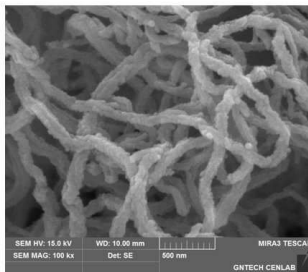
도면4



도면5a



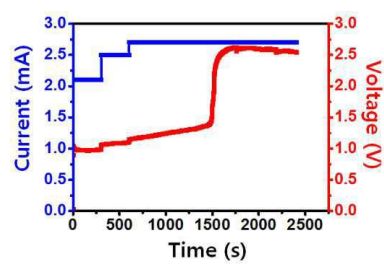
도면5b



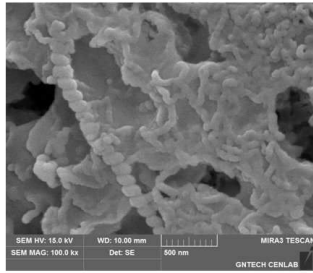
도면5c



도면6a



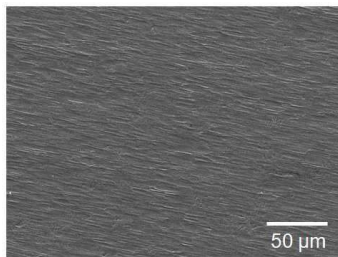
도면6b



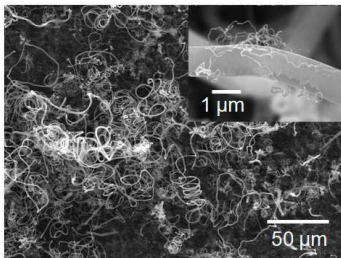
도면6c



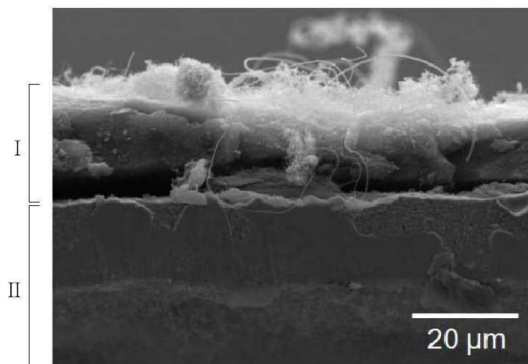
도면7a



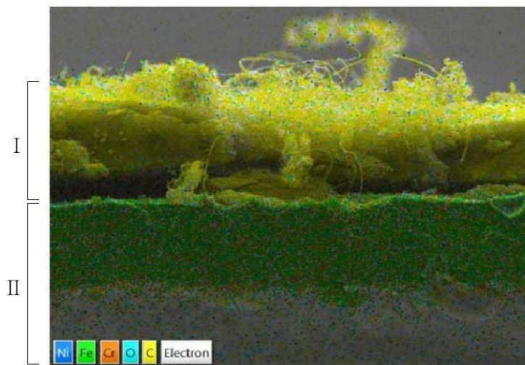
도면7b



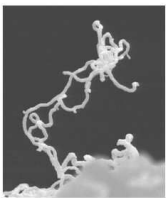
도면7c



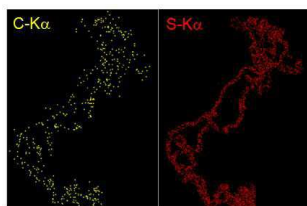
도면7d



도면8a



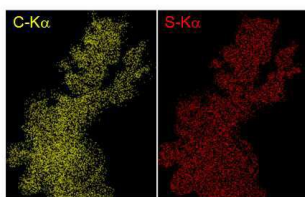
도면8b



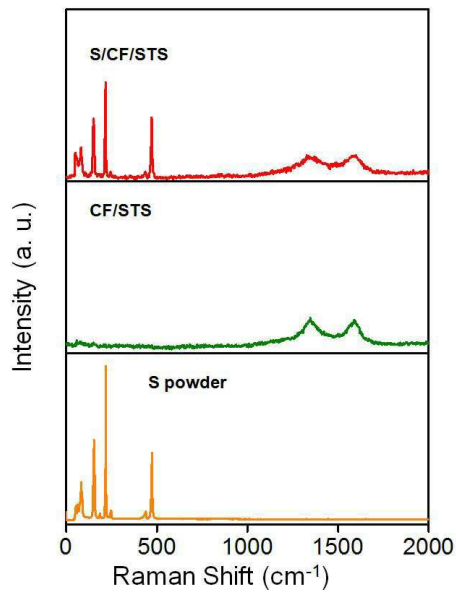
도면9a



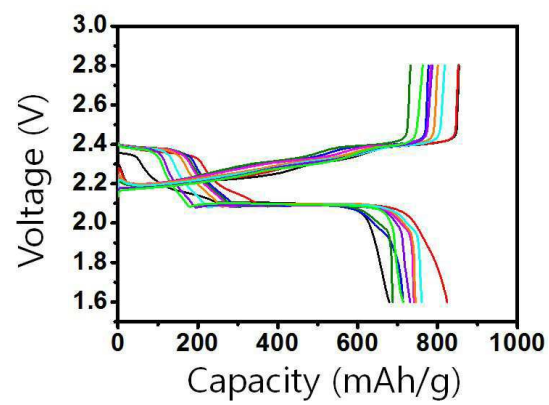
도면9b



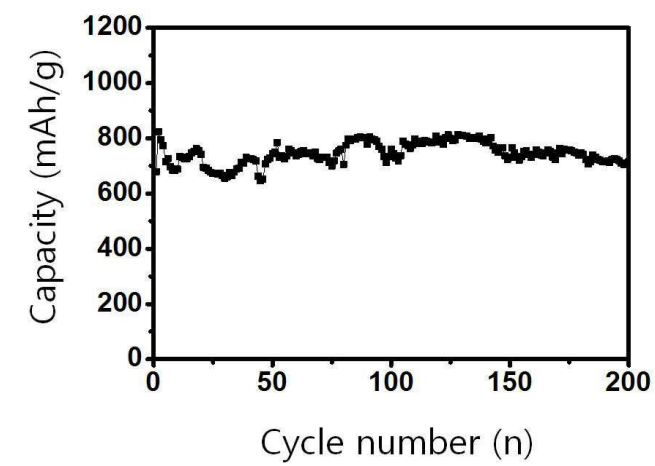
도면10



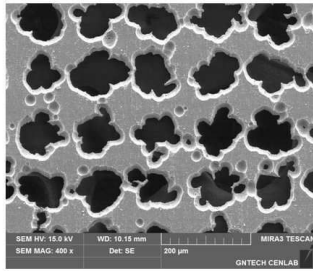
도면11a



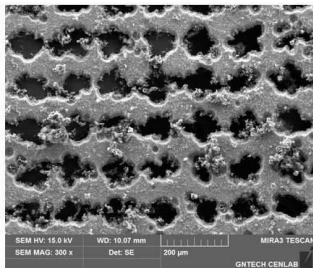
도면11b



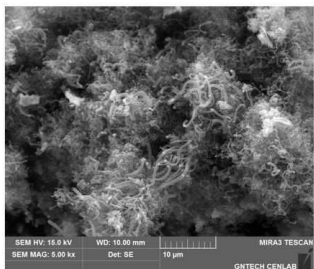
도면12a



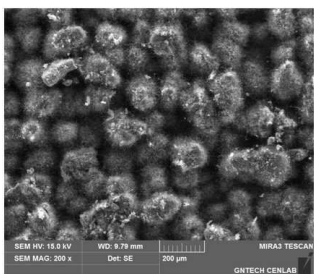
도면12b



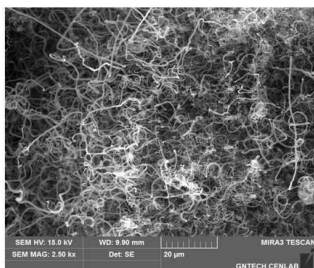
도면12c



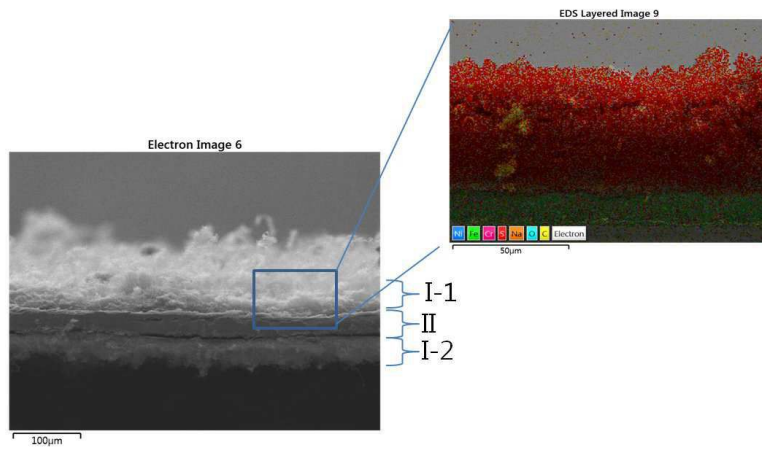
도면12d



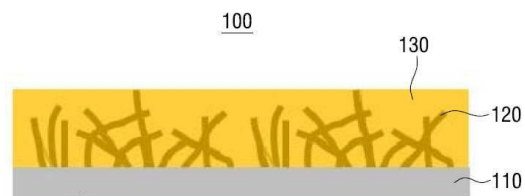
도면12e



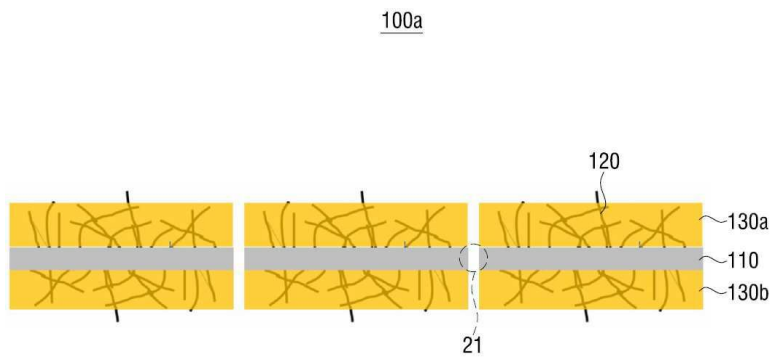
도면13



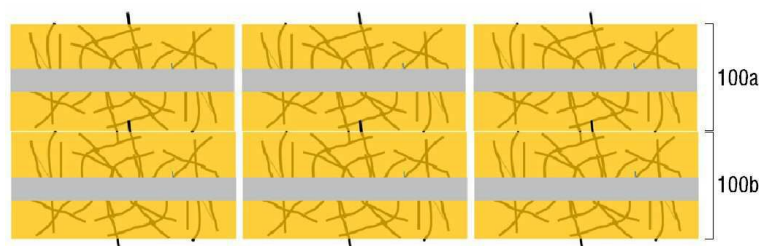
도면14a



도면14b



도면14c



도면15

