



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163915
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/133 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0061123
(22) 출원일자 2023년05월11일
심사청구일자 2023년05월11일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자
문준혁
서울특별시 양천구 목동남로2길 60-7, 103동 603호 (신정동, 양천중앙하이츠)

김기원
서울특별시 동작구 만양로 19, 708동 2201호 (노량진동)

(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

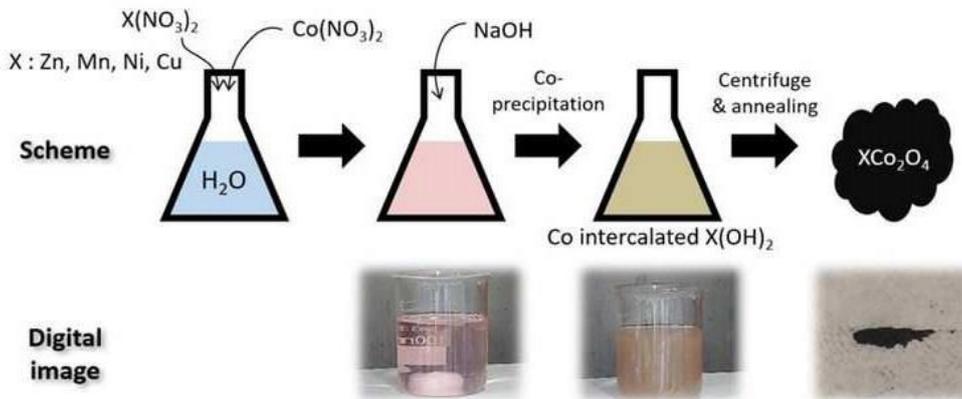
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는 리튬-황 전지 캐소드용 전극

(57) 요약

본원은 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는 리튬-황 전지 캐소드용 전극에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191403
과제번호	2022R1A2C2005228
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	압축응력-부착력 제어에 의한 고분자 유래-탄소 나노구조 형성및 에너지 소자 응용
기여율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1 로서 표시되는 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는,
리튬-황 전지 캐소드용 전극으로서,
상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 스피넬 구조인 것인,
리튬-황 전지 캐소드용 전극:

[화학식 1]

XCo_2O_4 ;

상기 화학식 1에서,

X는 Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Ga, Ti, V, Cr, Sc, Mo, W, Te, Pt 및 Au에서 선택되는 것이고,

X는 코발트 산화물의 사면체 위치에 치환되는 것임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

X는 Mn, Zn, Ni, 또는 Cu인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 $MnCo_2O_4$ 인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 탄소 기반 호스트 물질에 코팅된 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 탄소 기반 호스트 물질은 카본 블랙(carbon black), 탄소 섬유, 탄소 와이어, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 그래핀(graphene), 또는 그래파이트(graphite)에서 선택되는 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

리튬폴리설파이드(lithium polysulfide; Li_2S_6)에 대한 바인딩 에너지(binding energy)는 4 eV 내지 8 eV인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 직경은 10 nm 내지 50 nm인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 공침법(co-precipitation)으로 제조되는 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는 리튬-황 전지 캐소드용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-황(Li-S) 배터리의 이론적 및 중량 측정 에너지 밀도는 각각 $1,675 \text{ mAh g}^{-1}$ 및 $2,510 \text{ Wh kg}^{-1}$ 로서, 유망한 차세대 에너지 저장 장치이다. 그러나, 현재 리튬-황 배터리의 캐소드의 황 활용도는 낮은 편이며, 이는 배터리의 충방전 과정에서 생성되는 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide; LiPS) 중간체가 높은 용해도로 전해질에 용해되기 때문이다. 상기 용해된 LiPS는 '셔틀 효과(shuttle effect)'를 일으켜 황의 영구적인 손실을 유발한다. 따라서, LiPS에 대하여 친화력이 강한 캐소드가 선호되어 왔으며, LiPS와의 화학적 친화성이 높은 TiO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , NiCo_2O_4 , NiMoO_4 등의 다양한 산화물이 널리 도입되어 왔다. 또한, 강력한 LiPS 바인딩 에너지를 가진 다양한 첨단 기판으로서, TiN , VN , Co_4N , MoS_2 , CoS_2 등이 적용되었다.

[0003] 그러나, 최근 연구를 통하여 방전 중 LiPS의 환원에 의해 생성되는 캐소드에서의 Li_2S 의 성장 형태가 황 활용에 중요하다는 사실이 밝혀졌다. Li_2S 성장은 고전적인 전착 이론(electrodeposition theory)에 따라, 3D 또는 2D 확산 기반 성장으로 분류되었다. 2D 성장은 기판을 평면적으로 덮는 형태이며, 전기적으로 절연된 Li_2S 가 기판을 부동태화하여 지속적인 황 전환을 방지한다. 이와 대조적으로, 3D 성장은 기판 접촉이 적은 미립자 Li_2S 가 형성됨으로써 황 활용도가 높다. 3D 성장에 의한 높은 황 활용도는 전해질 도니시티(donicity)의 제어를 통해 처음 확인되었다.

[0004] 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane; DOL), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane; DME); 및 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxideDMSO)의 혼합물을 사용하여 전해질 도니시티를 제어함으로써 3D 성장을 달성했으며, 낮은 C-레이트(rate) 조건에서 거의 완전한 황 활용을 달성한 선행 연구가 존재하나, 높은 도닉성 전해질은 강한 용해로 인하여 LiPS의 전환을 지연시키거나 강한 반응성으로 인하여 Li 애노드 및 기타 구성 요소에 악영향을 미칠 수 있다.

[0005] 이러한 결과는, 리튬-황 배터리 캐소드에 있어서, LiPS에 대한 강한 흡착성 제어의 필요성을 시사하며, 3D Li_2S 성장을 유도하는 LiPS 친화성 탐구의 중요성을 시사한다. 그러나, 많은 종래의 연구는 고급 캐소드의 도입에 관한 것이었기 때문에, 캐소드의 LiPS 친화도가 Li_2S 성장에 미치는 영향은 아직 밝혀지지 않았다. 현재, LiPS 친화도가 다른 물질의 비교에 관한 여러 선행 연구 결과가 발표되었지만, 상기 선행 연구들의 결과는 일치하지 않으며, 따라서, LiPS 친화도와 관련하여 Li_2S 성장에 대한 연구는 리튬 이온 전지에 대한 과제로 남아있는 실정

이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허공보 제10-0582115호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는 리튬-황 전지 캐소드용 전극을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 로서 표시되는 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는, 리튬-황 전지 캐소드용 전극으로서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 스피넬 구조인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극을 제공한다:

[0010] [화학식 1]

[0011] XCo_2O_4 ;

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] X는 Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Ga, Ti, V, Cr, Sc, Mo, W, Te, Pt 및 Au에서 선택되는 것이고,

[0014] X는 코발트 산화물의 사면체 위치에 치환되는 것임.

발명의 효과

[0015] 본원의 구현예들에 따른 리튬-황 전지 캐소드용 전극은 높은 황 로딩(loading) 및 희박한(lean) 전해질 조건에서도 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 리튬-황 전지 캐소드용 전극은 안정적인 충방전 사이클을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 본원의 구현예들에 따른 리튬-황 전지 캐소드용 전극은 향상된 방전용량을 구현할 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 리튬-황 전지 캐소드용 전극은 리튬폴리설파이드(lithium polysulfide; LiPS)에 대한 최적의 바인딩 에너지(binding energy)를 보유할 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 $MnCo_2O_4$ 를 포함하는 리튬-황 전지 캐소드용 전극은 리튬설파이드(lithium sulfide; Li_2S)의 3D 성장을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자 (XCo_2O_4 ; X는 Zn, Mn, Ni, 및 Cu임)의 제조방법의 모식도이다.

도 2a 내지 2e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, Co를 나타내는 Co_3O_4 의 원소 맵핑 이미지(elemental mapping image)이다.

도 4a 및 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Zn 및 Co를 나타내는 $ZnCo_2O_4$ 의 원소 맵핑 이미지이다.

도 5a 및 5b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Mn 및 Co를 나타내는 $MnCo_2O_4$ 의 원소 맵핑 이미지이다.

도 6a 및 6b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Ni 및 Co를 나타내는 $NiCo_2O_4$ 의 원소 맵핑 이미지이다.

도 7a 및 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Cu 및 Co를 나타내는 $CuCo_2O_4$ 의 원소 맵핑 이미지이다.

도 8a 내지 8e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, 및 $CuCo_2O_4$ 나노입자의 TEM 이미지이다.

도 9a 내지 9e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, 및 $CuCo_2O_4$ 의 나노입자의 크기 히스토그램(histogram)이다.

도 10a 및 10b는, 본원의 일 실시예에 있어서, $MnCo_2O_4$ 나노입자로 코팅된 CNT($MnCo_2O_4/CNT$)의 고해상도 TEM(high-resolution TEM; HR-TEM) 이미지이다.

도 11a 및 11b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 등온선(isotherm) 그래프; 및 특정 표면 영역을 나타내는 그래프이다.

도 12a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은(Bare) CNT; 10 wt% 및 20 wt%의 $MnCo_2O_4$ 를 포함하는 $MnCo_2O_4/CNT$ 셀의 방전 및 전하 프로파일이며, 도 12b는, 본원의 일 실시예에 있어서, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 열중량분석(thermogravimetric analysis; TGA) 그래프이다.

도 13a 내지 13e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석 스펙트럼이다.

도 14a 내지 14e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, 및 $CuCo_2O_4$ 나노입자의 HR-TEM 이미지이다.

도 15a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 나노입자를 포함하는 전해질의 Li_2S_6 흡착량을 나타내는 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼이며, 도 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 15a에서 획득한 Li_2S_6 의 흡착량; 및 밀도 기능이론(density functional theory; DFT)으로부터 획득한 리튬폴리설파이드(lithium polysulfide; Li_2S_6)의 바인딩 에너지(binding energy; BE)를 나타낸 그래프이다.

도 16a 내지 16e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Li_2S_6 에 흡착된 $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$ 및 Co_3O_4 의 S 2p X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼이다.

도 17a 내지 17e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, 및 $CuCo_2O_4$ 기판에 흡착된 Li_2S_6 의 최적화된 원자 구성 및 전하 밀도 차이를 나타낸 모식도이다.

도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, 2 C에서, 종래의 캐소드 기판; 및 $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $CuCo_2O_4$ 및 Co_3O_4 기판의 Li_2S_6 바인딩 에너지에 따른 방전 용량을 나타내는 맵핑 그래프이다.

도 19a 내지 19e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 캐소드의 정전 용량 방전 $i-t$ 곡선(potentiostatic discharge $i-t$ curve)이다.

도 20a 내지 20e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 캐소드의 무차원 $i-t$ 곡선(dimensionless $i-t$ curve)이다.

도 21a 내지 21e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Li_2S_6 가 성장한 Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$,

NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT 기판의 SEM 이미지이다.

도 22a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2.05 V의 정전 방전(potentiostatic discharge) 하에서, Co₃O₄의 정전 용량 방전 *i-t* 곡선이며, 도 22b 내지 22e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 22a에서 로마자(I, II, III, 및 IV)로 표시되는 각 지점에 대한 SEM 이미지(스케일바: 500 nm)이다.

도 23a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2.05 V의 정전 방전하에서, ZnCo₂O₄의 정전 용량 방전 *i-t* 곡선이며, 도 23b 내지 23e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 23a에서 로마자(I, II, III, 및 IV)로 표시되는 각 지점에 대한 SEM 이미지(스케일바: 500 nm)이다.

도 24a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2.05 V의 정전 방전 하에서, MnCo₂O₄의 정전 용량 방전 *i-t* 곡선이며, 도 24b 내지 24e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 24a에서 로마자(I, II, III, 및 IV)로 표시되는 각 지점에 대한 SEM 이미지(스케일바: 500 nm)이다.

도 25a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2.05 V의 정전 방전 하에서, NiCo₂O₄의 정전 용량 방전 *i-t* 곡선이며, 도 25b 내지 25e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 25a에서 로마자(I, II, III, 및 IV)로 표시되는 각 지점에 대한 SEM 이미지(스케일바: 500 nm)이다.

도 26a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2.05 V의 정전 방전 하에서, CuCo₂O₄의 정전 용량 방전 *i-t* 곡선이며, 도 26b 내지 26e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 26a에서 로마자(I, II, III, 및 IV)로 표시되는 각 지점에 대한 SEM 이미지(스케일바: 500 nm)이다.

도 27a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.2 C에서, 아무 처리하지 않은(Bare) CNT의 정전류 충방전 프로파일(galvanostatic discharge/charge profiles)이며, 도 27b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.2 C에서, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 정전류 충방전 프로파일이며, 도 27c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2 C에서, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 정전류 충방전 프로파일이다.

도 28은, 본원의 일 실시예에 있어서, 2 C에서, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 두번째 플래토 용량(2nd plateau capacity) 그래프이다.

도 29는, 본원의 일 실시예에 있어서, 0.2 C, 0.3 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 및 3 C에서, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 사이클에 따른 비용량(specific capacity) 그래프이다.

도 30a 및 30b는, 본원의 일 실시예에 있어서, C-레이트(rate)가 10 배 증가 시, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 용량 유지율; 및 200 사이클까지의 사이클 당 감쇠율(decay per cycle) 그래프이다.

도 31은, 본원의 일 실시예에 있어서, 1 mg cm⁻²의 황 로딩 하에서, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 200 사이클까지의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.

도 32a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 6 mg cm⁻²의 황 로딩, 0.1 C-레이트, 및 E/S 4.4에서, MnCo₂O₄/CNT의 100 사이클까지의 비용량(specific capacity) 그래프이며, 도 32b는, 본원의 일 실시예에 있어서, MnCo₂O₄/CNT의 10 C-레이트에서의 비용량 그래프이다.

도 33a 내지 33c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, LiPS에 대하여 약한 친화력, 강한 친화력, 및 중간 정도의 친화력을 가진 기판의 Li₂S의 침전 성장 메커니즘이다.

도 34는, 본원의 일 실시예에 있어서, MnCo₂O₄, ZnCo₂O₄, NiCo₂O₄, CuCo₂O₄ 및 Co₃O₄의 방전 깊이(depth of discharge; DOD)에 따른 직렬 저항(series resistance) 그래프이다.

도 35a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 10 mv s⁻¹의 스캔 속도에서, 대칭형 MnCo₂O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT,

NiCo₂O₄/CNT, CuCo₂O₄/CNT 및 Co₃O₄/CNT의 CV 곡선이며, 도 35b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 2 mV s⁻¹ 내지 10mV s⁻¹ 범위의 스캔 속도 시프트(shift) 하에서의 MnCo₂O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT, CuCo₂O₄/CNT 및 Co₃O₄/CNT의 CV 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "Co₃O₄/CNT", "ZnCo₂O₄/CNT", "MnCo₂O₄/CNT", "NiCo₂O₄/CNT" 및 "CuCo₂O₄/CNT"는, 각각, Co₃O₄, ZnCo₂O₄, MnCo₂O₄, NiCo₂O₄ 및 CuCo₂O₄ 입자로 코팅된 CNT를 의미한다.
- [0030] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 로서 표시되는 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자를 포함하는, 리튬-황 전지 캐소드용 전극으로서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 스피넬 구조인 것인, 리튬-황 전지 캐소드용 전극을 제공한다:
- [0033] [화학식 1]
- [0034] XCo₂O₄;
- [0035] 상기 화학식 1에서,
- [0036] X는 Mn, Zn, Ni, Cu, Fe, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Ga, Ti, V, Cr, Sc, Mo, W, Te, Pt 및 Au에서 선택되는 것이고,
- [0037] X는 코발트 산화물의 사면체 위치에 치환되는 것임.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 X는 Mn, Zn, Ni, 또는 Cu인 것일 수 있다.

- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 $MnCo_2O_4$ 인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 $ZnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, 또는 $CuCo_2O_4$ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 특히, 리튬폴리설파이드에 대한 바인딩 에너지(binding energy)는 Cu-, Ni-, Mn-, Zn-이 도입된 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 순으로 감소하나, 충방전 용량은 Mn-이 도입된 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자에 대하여 가장 효과적으로 나타나는 점에 특이점이 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 탄소 기반 호스트 물질에 코팅된 것일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 기반 호스트 물질은 카본 블랙(carbon black), 탄소 섬유, 탄소 와이어, 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT), 그래핀(graphene), 또는 그래파이트(graphite)인 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 리튬폴리설파이드(lithium polysulfide; Li_2S_6)에 대한 바인딩 에너지는 약 4 eV 내지 약 8 eV인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 Li_2S_6 에 대한 바인딩 에너지는 약 4 eV 내지 약 8 eV, 약 4 eV 내지 약 7.5 eV, 약 4 eV 내지 약 7 eV, 약 4 eV 내지 약 6.5 eV, 약 4 eV 내지 약 6 eV, 약 4 eV 내지 약 5.5 eV, 약 4.5 eV 내지 약 8 eV, 약 4.5 eV 내지 약 7.5 eV, 약 4.5 eV 내지 약 7 eV, 약 4.5 eV 내지 약 6.5 eV, 약 4.5 eV 내지 약 6 eV, 약 4.5 eV 내지 약 5.5 eV, 약 5 eV 내지 약 8 eV, 약 5 eV 내지 약 7.5 eV, 약 5 eV 내지 약 7 eV, 약 5 eV 내지 약 6.5 eV, 약 5 eV 내지 약 6 eV, 또는 약 5 eV 내지 약 5.5 eV인 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 47 nm, 약 10 nm 내지 약 44 nm, 약 10 nm 내지 약 41 nm, 약 13 nm 내지 약 50 nm, 약 13 nm 내지 약 47 nm, 약 13 nm 내지 약 44 nm, 약 13 nm 내지 약 41 nm, 약 16 nm 내지 약 50 nm, 약 16 nm 내지 약 47 nm, 약 16 nm 내지 약 44 nm, 약 16 nm 내지 약 41 nm, 약 19 nm 내지 약 50 nm, 약 19 nm 내지 약 47 nm, 약 19 nm 내지 약 44 nm, 또는 약 19 nm 내지 약 41 nm인 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 약 $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 BET 표면적은 약 $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $11\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $11\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $11\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 약 $12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $18\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 또는 약 $12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $16\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 BET 표면적은 약 $13\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 내지 약 $15\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 인 것이 바람직할 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, CNT에 코팅되는 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 함량은 0 wt% 초과 내지 약 25 wt%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, CNT에 코팅되는 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 함량은 0 wt% 초과 내지 약 25 wt%, 0 wt% 초과 내지 약 23 wt%, 0 wt% 초과 내지 약 21 wt%, 약 5 wt% 내지 약 25 wt%, 5 wt% 내지 약 23 wt%, 5 wt% 내지 약 21 wt%, 약 10 wt% 내지 약 25 wt%, 10 wt% 내지 약 23 wt%, 10 wt% 내지 약 21 wt%, 약 15 wt% 내지 약 25 wt%, 15 wt% 내지 약 23 wt%, 또는 15 wt% 내지 약 21 wt%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, CNT에 코팅되는 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 함량은 약 18 wt% 내지 약 20 wt%인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, CNT에 코팅되는 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 함량은 약 20 wt%인 것이 바람직할 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 격자 파라미터(lattice parameter)는 약 0.2 nm 내지 약 0.3 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 격자 파라미터는 약 0.2 nm 내지 약 0.3 nm, 약 0.2 nm 내지 약 0.28 nm, 약 0.2 nm 내지 약 0.26 nm, 약 0.22 nm 내지 약 0.3 nm, 약 0.22 nm 내지 약 0.28 nm, 또는 약 0.22 nm 내지 약 0.26 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자의 격자 파라미터는 약 0.24 nm 또는 약 0.25 nm인 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자는 공침법(co-precipitation)으로 제조되

는 것일 수 있다.

[0048] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **[실시예]**

[0051] **코발트 삼원계 산화물 나노입자로 코팅된 CNT 제조 (도 1 참조)**

[0052] 트리톤 X-100(Triton X-100) 계면활성제를 사용하여 다중벽탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT, Aldrich)를 분산시킨후, 폴리비닐리덴 플로라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF) 멤브레인 필터를 사용하여 상기 분산 용액을 진공 여과(vacuum filtration)함으로써 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)를 수득하였다.

[0053] 0.1 M의 $X(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($X = Mn, Zn, Ni,$ 및 Cu) 및 0.2 M $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 의 혼합 용액에 0.5 M의 NaOH를 방울 단위로 첨가하여 수산화물을 수득하였다. 상기 수산화물을 에탄올에 분산시킨 용액을 CNT에 코팅하고 건조시킨 후, 400°C에서 2 시간 동안 소결하여 각각 $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 입자로 코팅된 CNT 필름을 수득하였다. Co_3O_4 는 Co 양이온 염만을 사용하여 반응시킨 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 수득되었다. 상기와 같은 방법으로 직경 50 nm이하의 삼원계 스피넬 산화물 나노입자를 수득할 수 있으며, 코발트 산화물의 4 면체(tetrahedral) 위치를 Zn, Mn, Ni, 또는 Cu로 치환할 수 있다.

[0054] 이하의 실험예의 기재에서, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 입자로 코팅된 CNT를, 각각, ' Co_3O_4/CNT ', ' $ZnCo_2O_4/CNT$ ', ' $MnCo_2O_4/CNT$ ', ' $NiCo_2O_4/CNT$ ' 및 ' $CuCo_2O_4/CNT$ '로서 표기하였다.

[0055] **[실험예 1] 코발트 삼원계 산화물 나노입자/CNT의 특성**

[0056] **1. 투과 전자 현미경 분석(TEM) 및 원소 맵핑(mapping image) 이미지**

[0057] 도 2a 내지 2e를 참조하면, 상기 Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 를 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy; TEM, JEM-3010, JEOL)을 이용하여 CNT에 코팅되어 있는 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 입자의 미세구조를 분석한 결과, 각각의 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 의 입자 및 CNT가 고르게 복합화된 것을 확인하였다. 또한, 원소 맵핑 이미지를 원소 분석 결과, 상기 Co_3O_4 의 Co(도 3), 상기 $ZnCo_2O_4$ 의 Zn 및 Co(도 4a 및 4b), 상기 $MnCo_2O_4$ 의 Mn 및 Co(도 5a 및 5b), 상기 $NiCo_2O_4$ 의 Ni 및 Co(도 6a 및 6b); 및 상기 $CuCo_2O_4$ 의 Cu 및 Co(도 7a 및 7b)의 입자가 CNT에 잘 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[0058] 도 8a 내지 8e; 및 도 9a 내지 9e에서 확인할 수 있듯이, 상기 수득된 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 입자는 각각 20 nm 내지 40 nm 범위의 직경으로 형성되었으며, CNT 필름에 균일하게 코팅되었다. 고분해능 투과전자현미경(high-resoluton transmission electron microscopy; HR-TEM)을 이용하여 $MnCo_2O_4$ 가 CNT에 코팅된 형태를 분석한 결과, $MnCo_2O_4$ 입자가 CNT에 넓은 계면으로 부착 되어있음을 확인하였다 (도 10a 및 10b 참조).

[0059] **2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석**

[0060] 각각의 Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 는 유사한 BET(Brunauer-Emmett-Teller; ASAP 2020, Micrometrics Inc.) 표면적을 갖도록 제어되어 제조되었다. 도 11a 및 11b를 참조하면, 상기 각 Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 BET 표면적은 모두 $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 내지 $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 범위 내에 포함되는 것으로서, 유사한 값을 나타내었다.

[0061] **3. 열중량 분석 (thermogravimetric analysis; TGA)**

[0062] CNT에 코팅되는 코발트 삼원계 산화물 나노입자의 적절한 함량을 확인하기 위하여, 10 wt% 및 20 wt%의 $MnCo_2O_4$

를 포함하는 $MnCo_2O_4/CNT$ 셀; 및 아무 처리하지 않은(Bare) CNT 셀의 충방전 프로파일을 비교하였다. 도 12a를 참조하면, $MnCo_2O_4$ 을 20 wt%로 포함하는 CNT 셀이 가장 높은 용량을 나타내었으며, 이를 바탕으로 CNT에 대한 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 의 함량을 20 wt%로 제어하였다.

[0063] 도 12b를 참조하면, 코발트 산화물 나노입자의 함량을 제어하여 제조된 Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 코발트 산화물 나노입자의 질량 함량은 각각 18 wt% 내지 20 wt% 범위 내에 포함되는 것으로서, 모두 유사한 함량을 나타내었다.

[0064] **4. X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 분석**

[0065] X-선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD, Davinci D8 Advance 회절분석기)은 10° 내지 80° 의 스캔 범위에서 $0.05^\circ s^{-1}$ 의 스캔 속도로 수행하였다.

[0066] 도 13a 내지 13e를 참조하면, Co_3O_4/CNT , $ZnCo_2O_4/CNT$, $MnCo_2O_4/CNT$, $NiCo_2O_4/CNT$ 및 $CuCo_2O_4/CNT$ 의 회절 피크(peak)는, 각 나노입자의 JCPDS 기준 (23-1237, 23-1390, 20-0781, 25-0270, 및 42-1467)과 상응하였다. 상기 회절 피크 이외의 이차 피크(secondary peaks)는 관찰되지 않았으며, 이로써 상 분리된 산화물이 없음을 확인하였다. 모든 삼원계 산화물은 스피넬 구조($Fd\bar{3}m$ 공간군)를 나타내었으며, 이양이온 산화물은 사면체 및 팔면체 구조를 형성하였다.

[0067] **5. 격자 파라미터(lattice parameter) 계산**

[0068] 상기 XRD 분석에 있어서, 가장 강한 피크는 스피넬 구조의 특징인 (311) 평면에 해당하며, (311) 피크 및 브래그(Bragg) 방정식을 사용하여 격자 파라미터를 계산하였다. HR-TEM을 이용하여 분석한 결과, 도 14a 내지 14e를 참조하면, Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 의 격자 파라미터는 각각 0.24 nm, 0.24 nm, 0.25 nm, 0.24 nm 및 0.24 nm이며, 이는 종래의 문헌의 결과와 일치하였다.

[0069] **[실험예 2] 리튬 폴리설파이드(LiPS)에 대한 친화성**

[0070] **1. Li_2S_6 흡착 용량 분석**

[0071] 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane; DOL)/1,2-디메톡시에테인(1,2-dimethoxyethane; DME)(v/v%=1:1)에 황화 리튬(Li_2S , Alfa Aesar)과 황 분말(S_8 , Alfa Aesar)을 8:5의 몰 비율로 넣고 $90^\circ C$ 에서 교반하여 Li_2S_6 함유 전해질 용액을 제조하였으며, 상기 Li_2S_6 용액은 DOL/DME를 사용하여 0.2 mM로 희석되었다.

[0072] **1) 자외선-가시광선 분광 (UV-visible spectroscopy) 분석**

[0073] 희석된 상기 Li_2S_6 용액에 20 mg의 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 나노입자를 각각 넣고, 시간에 따른 자외선-가시광선 분광 (UV-visible spectroscopy) 분석을 통하여 Li_2S_6 흡착 용량을 분석하였다. 도 15a 참조하면, 흡착 용량은 $CuCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, 및 Co_3O_4 의 순서로 감소하였다.

[0074] 도 15b를 참조하면, 상기 UV-vis 흡수 스펙트럼에서 S_6^{2-} 흡수에 해당하는 420 nm의 피크 강도를 사용하여 상기 산화물 입자의 흡착 용량을 정량화하였다. $CuCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, 및 Co_3O_4 의 흡착 용량은 각각 $146 \mu mol g^{-1}$, $138 \mu mol g^{-1}$, $104 \mu mol g^{-1}$, $73 \mu mol g^{-1}$, 및 $27 \mu mol g^{-1}$ 로서, Li_2S_6 흡착 용량은 $CuCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$ 및 Co_3O_4 의 순서로 감소하였으며, $CuCo_2O_4$ 가 가장 높은 흡착 용량을 나타내었다.

[0075] **2) X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)**

[0076] X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 이용하여, Li_2S_6 와 각각의 Co_3O_4 , $ZnCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$ 및 $CuCo_2O_4$ 사이의 화학적 상호작용을 분석하였다. 코발트 기반 삼원계 산화물 나노입자에 흡착된 Li_2S_6 에 의해 나타나는 S 2p 피크의 이동은 산화물-LiPS 상호 작용에 비례한다. XPS는 Al K α 단색 빔 (1,486.6 eV)이 있는 레이볼드(Leybold) 분광기에서 150 W의 입력 전력으로 수행되었다 (ESCALAB250 XPS 시스템).

템, Theta Probe XPS 시스템).

[0077] 도 16a 내지 16e를 참조하면, Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 및 CuCo_2O_4 의 S 2p 스펙트럼은 각각 162 eV 및 164 eV 주위에서 이중 피크를 나타내었다. 각 피크는 흡착된 황 종(sulfur species)의 말단(ST^{-1}) 및 브리징(bridging; SB^0) 구성에 해당한다. 166 eV 이상에서 나타나는 강한 강도 피크는 폴리티오네이트(polythionate)와 티오설페이트(thiosulfate)의 피크이다.

[0078] MnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 및 Co_3O_4 의 각각의 SB^0 피크 및 ST^{-1} 피크의 위치는 하기 표 1 과 같다:

표 1

	SB^0 피크 (eV)	ST^{-1} 피크 (eV)
Co	163.1	161.5
Zn	163.1	161.7
Mn	163.2	161.7
Ni	163.6	161.8
Cu	163.65	161.8

[0080] 이는, CuCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , 및 Co_3O_4 순으로 LiPS 결합이 약해진다는 것을 의미한다. SB^0 및 ST^{-1} 에 해당하는 피크의 양의 이동은 LiPS와 산화물 나노입자 사이의 강한 상호 작용에 의한 높은 전자 분극에 의해 유도된다.

[0081] **2. 바인딩 에너지(binding energy; BE)**

[0082] 밀도 기능 이론(density functional theory; DFT)을 이용하여 각 Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 및 CuCo_2O_4 의 Li_2S_6 바인딩 에너지(binding energy; BE)를 계산하였다. Li_2S_6 의 흡착 에너지에 대한 DFT 계산은 퀴텀 에스프레소(the Quantum ESPRESSO) 패키지를 사용하여 수행되었다. 코어와 원자가 전자 사이의 상호 작용은 동결 코어 프로젝터 증강파(frozen-core projector augmented wave; PAW) 접근법을 적용하였으며, 페르데-버크-에른저호프(Perde-Burke-Ernzerhof; PBE)의 일반화된 기울기 근사법(generalized gradient approximation; GGA)이 교환-상관(exchange-correlation) 함수로서 적용되었다. 반데르발스 (van der Waals; vdW) 상호 작용은 그림(Grimme)의 DFT-D3을 사용하여 적용되었으며, 전자 파동 함수를 확장하기 위하여 에너지 컷오프가 450 eV인 평면파 기저 세트(a plane-wave basis set)가 적용되었다. 2 차원 브릴루인 영역(Brillouin zone)을 샘플링하기 위해 $1 \times 3 \times 3$ k-포인트 메시가 있는 몬크호스트-팩(Monkhorst-Pack) 메시(meshes)를 사용하였으며, (400) 방향으로 20 Å의 진공 간격을 구성하였다. 에너지 정밀도는 10^{-5} eV이었으며, 최대 잔류력이 0.02 eV/Å 미만일 때까지 원자 좌표가 완화되었다. Li_2S_6 와 상기 산화물 사이의 바인딩 에너지(E_B)는 하기 계산식 1을 사용하여 계산하였다:

[0083] [계산식 1]

[0084]
$$E_B = E(\text{Li}_2\text{S}_6 + \text{sub.}) - E(\text{Li}_2\text{S}_6) - E(\text{sub.}) ;$$

[0085] 여기서, $E(\text{Li}_2\text{S}_6 + \text{sub.})$, $E(\text{Li}_2\text{S}_6)$ 및 $E(\text{sub.})$ 는 각각 Li_2S_6 -흡착 시스템, Li_2S_6 및 기판에 대한 에너지임.

[0086] 전하 밀도 차이(ρ)는 하기 계산식 2를 사용하여 계산하였다:

[0087] [계산식 2]

[0088]
$$\rho = \rho(\text{Li}_2\text{S}_6 + \text{sub.}) - \rho(\text{Li}_2\text{S}_6) - \rho(\text{sub.}) ;$$

[0089] 여기서, $\rho(\text{Li}_2\text{S}_6 + \text{sub.})$, $\rho(\text{Li}_2\text{S}_6)$ 및 $\rho(\text{sub.})$ 는 각각 E_B 계산에서 최적화된 원자 구성에서 Li_2S_6 흡착 시스템, Li_2S_6 및 기판에 대한 전하 밀도이며, 등면 레벨(isosurface level)은 $0.003 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ 으로 설정됨.

[0090] Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 및 CuCo_2O_4 가 흡착된 Li_2S_6 의 최적의 원자 배치 및 전하 밀도 차이는 각각 도

17a 내지 17e와 같다. 상기 코발트 산화물 나노입자의 (400) 평면은 표면으로 정의되었으며, 등면 레벨은 0.003 e \AA^{-3} 으로 설정되었다.

[0091] 각 기관에서 계산된 BE(도 15b 참조)의 순서는 흡착 용량 실험 결과와 일치하였다. 선행 연구에서 공지된 LiPS 흡착제의 BE가 약 2 eV 내지 약 9 eV 범위인 반면, 상기 Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 및 CuCo_2O_4 입자의 절대 바인딩 에너지(absolute binding energy)는 4.0 eV 내지 7.4 eV로서, 더 넓은 범위를 나타내었다 (도 18 참조). 도 18을 기반으로, LiPS 흡착 기관에 따른 바인딩 에너지 및 방전 용량은 하기 표 2와 같다:

표 2

[0092]

LiPS 친화성 기관	Li_2S_8 에 대한 바인딩 에너지(eV)	방전 용량 (mAh g^{-1})
MnCo_2O_4 (Our)	5.25	1,184
MnO	1.75	808
ZnSe	1.74	470
Ni_2Co	1.87	594
CoP	1.89	700
NiO	1.92	578
V_2O_3	2.01	574
Fe_3O_4	2.24	617
NiTe_2	2.34	708
$\text{SnP}_{0.94}$	2.41	160
CoSe-ZnSe	2.5	881
NbC-Co	2.69	754
Co-MoSe ₂	2.78	995
Co(OH)_2	2.93	995
V_8C_7	3.27	627
NiCo(OH)_2	3.43	713
$\text{Fe}_9\text{S}_{10}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	3.53	892
TiO_{2-x}	3.57	141
NiMoO_4	3.58	691
CoP-Vp	3.72	822
C doped TiO_{2-x}	3.89	597
Amorphous CoP	3.95	821
C doped TiO_2	4.01	163
FeSe_2	4.27	927
NiTe_{2-x}	4.35	815
Fe_3C	4.59	978
TiB_2	4.69	700
P doped Co_9S_8	4.78	936
P- Co_9S_8	4.93	871
Nb_2O_5 -NbC	5.13	673
P doped NiTe_{2-x}	5.26	899
CoO_{1-x}	6.2	701
Fe_2N	6.43	1,000
Pt	6.68	215

MgB ₂ (Li ₂ S ₄)	6.8	1,000 (0.5 C)
CoO	6.91	314
PtNi	8.05	545
Mo ₂ C	8.06	800
G-N-Fe ₃ C	8.9	713
Fe/C ₂ N	8.94	856
ZnSe	9	696

[0093] 기판과 Li₂S₆ 사이의 결합에서 전하 밀도 차이를 분석한 결과, S₆²⁻와의 전자 국소화(electron localization)는 Co₃O₄의 경우 상대적으로 약하고, ZnCo₂O₄, MnCo₂O₄, NiCo₂O₄, 및 CuCo₂O₄의 순으로 증가하였다. 전자 국소화의 증가는 양이온 원소와 Li의 공유 결합 특성이 증가했음을 나타내며, 상기 기판에 대한 BE의 차이는 공유 특성에 의해 결정된다.

[0094] **[실험예 3] 캐소드 기판에서의 Li₂S 성장**

[0095] Co₃O₄, ZnCo₂O₄, MnCo₂O₄, NiCo₂O₄ 및 CuCo₂O₄ 기판에서 액상 LiPS의 환원을 통한 Li₂S의 침전은 크로노 전류 측정법(chronoamperometry)을 이용하여 분석하였다.

[0096] **1. 리튬-황 전지 제작 (LiS battery)**

[0097] 리튬-황 전지용 캐소드는 용융 확산에 의해 산화물 코팅된 종래의 CNT 캐소드 기판에 황을 증착하여 수득하였다. 면적당 황 로딩(sulfur loading)은 일반적으로 1 mg cm⁻²이며, 전체 캐소드 질량 대비 황의 함량은 약 75%로 제어되었으며, E/S 값은 15로 설정되었다. 황 로딩 양이 많지 않고, 희박한(lean) 전해질의 경우, 면적 로딩과 E/S는 각각 6 mg cm⁻², 및 4.4 내지 6.5로 제어되었다. 전지는 황이 로딩된 산화물/CNT 캐소드, Li 호일 애노드 및 분리막(셀가드 2400)으로 구성되었으며, 캐소드 전극, 분리막 및 애노드 전극의 직경은 각각 12 mm, 16 mm 및 16 mm이다. 전해질은 1.2 M의 리튬 비스(트리플루오로메탄) 설펜이מיד[lithium bis(trifluoromethane) sulfonimide; LiTFSI, Sigma-Aldrich] 및 0.2 M의 리튬 질산염(lithium nitrate; LiNO₃, Alfa Aesar)을 DOL/DME에 용해하여 제조하였다 (v/v% = 1:1).

[0098] **2. 코발트 삼원계 산화물 나노입자에 따른 Li₂S 성장의 특성 분석**

[0099] 도 19a 내지 19e를 참조하면, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT 캐소드의 Li₂S-성장 기판의 전위차 방전 전류-시간(*i-t*) 곡선 아래의 음영 부분은 침전 용량(precipitation capacity)에 해당한다.

[0100] Li₂S의 핵 형성-성장 유형을 구별하기 위하여, 최대 전류(*i_m*)와 특정 시간(*t_m*)을 사용하여 무차원(dimensionless) 전류-시간(*i-t*) 프로파일을 도출하였다. 도 20a 내지 20e를 참조하면, 2D 및 3D 전착(electrodeposition)에 대한 프로파일은 각각 BFT (Bewick, Fleischman, Thirsk) 및 SH (Scharifker-Hills) 모델을 사용하였다. 2D 전착은 각각 표면 전기 화학 반응을 통하여 성장하는 것으로서, 인접한 핵을 병합하여 평면 증착 층을 형성하는 것이며, 3D 전착은 방사형 3D 물질 전달 제어 성장을 기반으로 하는 것으로서, 전구체의 3차원 체적 확산에 의한 성장하는 것을 의미한다. 도 20c를 참조하면, MnCo₂O₄ 캐소드는 LiPS에 대한 결합 친화력이 중간 정도이나, 다른 기판 캐소드보다 훨씬 긴 방전 시간 및 가장 높은 침전 용량(627 mAh g⁻¹)을 나타내었다. MnCo₂O₄ 기판의 무차원 *i-t* 프로파일은 점진적인 핵 형성을 통한 3D 성장에 해당하며, *ex-situ* SEM 분석(도 21a 내지 21e 참조)을 통하여, MnCo₂O₄/CNT에서 입자형 Li₂S가 성장함을 확인하였다.

[0101] Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT에 대하여, 방전 시간에 따라 전극의 표면을 분석하기 위하여, 2.05 V의 정전류 방전 하에서 SEM 분석을 수행하였다. Co₃O₄(도 22a), ZnCo₂O₄(도 23a), MnCo₂O₄(도 24a), NiCo₂O₄(도 25a) 및 CuCo₂O₄(도 26a)의 *i-t* 커브에 4 개의 지점을 각각 로마자(I, II, III, 및 IV)로서 표시하였고, 상기 지점에 대한 나노입자의 SEM 이미지를 도 22b 내지 22e, 도 23b 내지 23e, 도 24b 내

지 24e, 도 25b 내지 25e, 및 도 26b 내지 26e로서 나타내었다 (스케일 바: 500 nm).

[0102] 나노입자 기관의 결합 친화력이 MnCo₂O₄보다 약하거나 강하면 침전 용량이 감소하고 성장 모드가 3D 유형에서 벗어나는 경향을 보였다. MnCo₂O₄보다 친화력이 약한 ZnCo₂O₄는 574 mAh g⁻¹의 낮은 용량과 2D 성장 프로파일을 나타내었으며, 친화력이 가장 약한 기관인 Co₃O₄는 가장 낮은 용량인 433 mAh g⁻¹을 나타냄으로써 완전한 2D 성장을 보였다. MnCo₂O₄보다 결합 친화력이 더 강한 NiCo₂O₄ 기관의 침전 용량은 512 mAh g⁻¹이며, 2D 성장에 가까운 프로파일을 나타냈으며, 가장 강한 친화력을 가진 기관인 CuCo₂O₄의 용량은 358 mAh g⁻¹이며, 완전한 2D 성장을 나타내었다.

[0103] 하기 표 3은 2D 및 3D 성장에 대한 공식에 관한 것으로서, 각 성장 유형에 대하여 순간적(instantaneous; I) 또는 점진적(progressive; P) 핵 형성으로 구분하여, 2DP, 2DI, 3DP, 및 3DI 각각의 공식을 나타내었다. 공식을 단순화하기 위해 매개 변수가 도입되었다:

표 3

유형	공식	$I_m t_m$ 또는 $I_m^2 t_m$	t_m
2DI	$\frac{I}{I_m} = \frac{t}{t_m} \left\{ \exp \left[-\frac{t^2 - t_m^2}{2t_m^2} \right] \right\}$	$I_m t_m = \frac{nF\rho h}{M} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \right] \right\}$	$t_m = \sqrt{\frac{\rho^2}{2\pi M^2 N_0 k_g^2}}$
2DP	$\frac{I}{I_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \left\{ \exp \left[-\frac{2(t^3 - t_m^3)}{3t_m^2} \right] \right\}$	$I_m t_m = \frac{2nF\rho h}{M} \left\{ \exp \left[-\frac{2}{3} \right] \right\}$	$t_m = \sqrt[3]{\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 k_g^2}}$
3DI	$\frac{I}{I_m} = \sqrt{\frac{1.9542}{t/t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[1.2564 \frac{t}{t_m} \right] \right\}$	$I_m^2 t_m = 0.1629(nFc)^2 D_0$	$t_m = \frac{1.2564}{N_0 \pi k}$
3DP	$\frac{I}{I_m} = \sqrt{\frac{1.2254}{t/t_m}} \left\{ 1 - \exp \left[2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}$	$I_m^2 t_m = 0.2598(nFc)^2 D_0$	$t_m = \sqrt{\frac{4.6733}{A N_\infty \pi k' D_0}}$

[0105] ρ, M : 각각 Li₂S의 밀도 및 분자량; $M_{Li_2S}=46 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{Li_2S}=166 \text{ g cm}^{-3}$;

[0106] N_0 및 AN_∞ : 각각 증착된 물질의 수 밀도;

[0107] nF : 전착 중에 전달되는 몰 전하 [여기서 F 는 패러데이 상수(96485 C mol^{-1})임];

[0108] C : 몰 농도;

[0109] H : 층 두께;

[0110] K_g : 핵 측면 성장률 상수.

[0111] 하기 표 4는 각 캐소드 기관에 따라 측정된 $i-t$ 곡선과 성장 유형 결정으로부터 취득한 I_m 및 t_m 값에 관한 것으로서, i_m 은 피크 전류를 나타내고, t_m 은 I_m 에서의 시간을 의미한다:

표 4

캐소드 기관	i_m (A g ⁻¹)	t_m (s)	성장 모드
MnCo ₂ O ₄ /CNT	2.03	570	3D
ZnCo ₂ O ₄ /CNT	1.66	510	2D

NiCo ₂ O ₄ /CNT	2.39	360	2D
CuCo ₂ O ₄ /CNT	3.32	270	2D
Co ₃ O ₄ /CNT	2.38	320	2D

[0113] **3. 코발트 삼원계 산화물 나노입자/CNT의 성능 비교**

[0114] 셀 성능 테스트는 맥코르(Maccor) 4300 배터리 테스트 시스템을 사용하여 수행되었다. 정전류 충전 및 방전의 경우, 1.7 V 내지 2.8 V(vs. Li/Li⁺)의 전압 범위에서 제어되었다. 크로노 전류 측정은 Li₂S₆ 캐솔라이트(catholyte)가 포함된 셀에 2.05 V(vs. Li/Li⁺)의 정전압을 인가하여 수행되었으며, 순환 전압 전류 측정은 0.2 mV s⁻¹ 내지 0.5 mV s⁻¹의 다양한 스캔 속도에서 1.7 V 내지 2.8 V(vs. Li/Li⁺)의 전압 범위에서 수행되었다.

[0115] **1) 충방전 용량 분석**

[0116] 도 27a 내지 27c를 참조하면, 아무 처리하지 않은(bare) CNT, MnCo₂O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT, CuCo₂O₄/CNT 및 Co₃O₄/CNT 셀의 방전 용량을 각각 0.2 C 및 2C에서 분석하였다. 도 27b를 참조하면, MnCo₂O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT, CuCo₂O₄/CNT, Co₃O₄/CNT 및 아무 처리하지 않은 CNT는, 0.2 C에서, 각각, 1,398 mAh g⁻¹, 1,261 mAh g⁻¹, 955 mAh g⁻¹, 847 mAh g⁻¹, 789 mAh g⁻¹, 및 630 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타내었으며, MnCo₂O₄/CNT가 가장 높은 값을 나타내었다.

[0117] 두 번째 플래토(2nd plateau)는 LiPS가 Li₂S로 환원되는 것을 나타내는 것으로서 (2.08 V 내지 2.02 V, vs Li⁺/Li, Li₂S₄에서 Li₂S로 전환), 도 28를 참조하면, 3D Li₂S 성장을 나타내는 MnCo₂O₄/CNT에서 가장 높은 용량을 나타내었으며, ZnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT, Co₃O₄/CNT, 및 CuCo₂O₄/CNT의 순으로 감소하였다. 이를 통하여, 방전 용량은 Li₂S 성장 용량에 의해 결정되는 것을 확인하였다.

[0118] 도 29를 참조하면, Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT를 40 사이클까지 수행하는 동안 C-레이트를 0.2 C에서 3 C까지 증가시켰을 때, MnCo₂O₄/CNT가 가장 우수한 성능을 나타내었다.

[0119] 도 30a를 참조하면, 200 사이클 이후 MnCo₂O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT, Co₃O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 방전 용량은 85%, 76%, 73%, 70% 및 52%의 유지율을 나타냈으며, 도 30b를 참조하면, 한 사이클 당 감쇠율(decay per cycle) 또한 MnCo₂O₄/CNT가 가장 적은 값을 나타냄으로써, 3D Li₂S가 성장한 MnCo₂O₄/CNT 전극의 우수한 용량 유지율을 확인하였다. 선행 연구에 따르면, 높은 C-레이트에서 Li₂S의 핵 형성이 더 순간적으로 발생하여 표면 패시베이션(surface passivation)을 가속화하는 것으로 관찰되었다. C-레이트가 증가하는 경우, MnCo₂O₄/CNT의 3D 성장은 표면 패시베이션을 완화하여 우수한 용량 유지율을 나타낸 반면, 2D 성장의 기관은 빠른 패시베이션으로 인하여 현저히 낮은 용량 유지율을 나타내었다.

[0120] **2) 충방전 사이클 안정성**

[0121] Co₃O₄/CNT, ZnCo₂O₄/CNT, MnCo₂O₄/CNT, NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT셀의 충방전 사이클 안정성을 분석한 결과, 도 31을 참조하면, MnCo₂O₄/CNT은 200 사이클 (사이클당 감쇠율: 0.041%)동안 가장 높은 사이클 안정성을 나타내었으며, ZnCo₂O₄/CNT 및 Co₃O₄/CNT은 사이클에 따라 각각 0.098% 및 0.265%의 용량 손실을 보였다. LiPS 친화성이 낮은 기관은 사이클 동안 LiPS의 셔틀링을 억제하는 데 불충분하였으며, LiPS 친화성이 강한 기관 또한 낮은 사이클 안정성을 나타내었다. NiCo₂O₄/CNT 및 CuCo₂O₄/CNT의 사이클당 용량 손실은 각각 0.045% 및 0.128%이며, 이는, 장기 충방전 사이클에서도 용량 유지를 위하여 LiPS의 흡착뿐만 아니라 패시베이션이 억제된 Li₂S로의 전환이 중요하다는 것을 시사한다.

[0122] 도 32a 및 32b를 참조하면, MnCo₂O₄/CNT 셀은 강한 흡착력을 보이지 않았으나, 황 사용률은 0.2 C에서 84%에 달하며, 방전 용량은 2 C에서 1,184 mAh g⁻¹로서, 고급 캐소드 기관을 사용한 종래의 연구에서 달성한 용량보다 높

은 값을 나타내었다. 선행 연구에서 공지된, 많은 황 로딩 양 및 희박한 전해질 조건에서의 방전용량보다 더 우수한 값을 나타내었다. 상기 선행 연구의 캐소드 및 이의 방전용량은 다음과 같다: $\text{NiMoO}_4(0.1 \text{ C}, 5.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 및 E/S 4에서 900 mAh g^{-1}); 및 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-x}(0.2 \text{ C}, 5.6 \text{ mg cm}^{-2}$ 및 E/S 3.6에서 892 mAh g^{-1}). $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 셀은 높은 황 로딩에서의 초기 방전 용량 ($0.1 \text{ C}, 6 \text{ mg cm}^{-2}$ 및 E/S 4.4에서 $1,143 \text{ mAh g}^{-1}$) 또한 우수하며, 10 C-레이트에서 초기 용량은 760 mAh/g 이며, 초고속 사이클링으로 300 사이클 후의 용량은 491 mAh/g 을 달성하였다. 이는 100 초만 충전하더라도 리튬 이온 배터리보다 약 70% 높은 방전 용량이다.

[0123] **4. Li_2S 성장 메커니즘**

[0124] LiPS 친화도가 증가함에 따라 Li_2S 의 성장이 2D에서 3D로, 그리고 다시 2D로 진화하는 과정을 성장 메커니즘을 관찰하였다. LiPS 친화성이 낮은 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 및 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 기관에서의 Li_2S 성장은 아무 처리하지 않은(bare) 탄소 기관에서의 성장과 유사하며, 이는, LiPS 친화력이 현저히 강하지 않은 나노입자는 탄소와 비교하여 Li_2S 핵을 선택적으로 빠르게 형성할 수 없기 때문이다. CNT 및 탄소 함유와 같은 탄소 기관은 무차원 $i-t$ 곡선의 2D 성장이 확인되었다. 도 33a 내지 33c를 참조하면, LiPS에 친화성이 약한 기관은 기관 전체에서 Li_2S 핵이 형성되며, 상기 Li_2S 핵이 서로 합해져 2D Li_2S 를 형성하게 된다. LiPS에 친화성이 강한 기관은 입자 주변의 강한 LiPS 층에서 주변으로 LiPS가 확산되고, 이후 LiPS에서 Li_2S 로 전환되어 2D Li_2S 를 형성하게 된다. LiPS에 중간 정도의 친화성을 갖는 기관은 입자를 향한 확산과 Li_2S 로의 전환이 순차적으로 진행되며, 여기서 LiPS의 3D 확산은 3D 등방성(isotropic) Li_2S 가 성장된다.

[0125] 또한, LiPS 친화성이 강한 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 및 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 기관에서도 2D 성장이 관찰되었으며, 이는 입자 기관에서 LiPS의 과도한 흡착에 의해 유도되어 형성된 고점도 층이 LiPS 전환 확산을 제한하기 때문인 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위하여, 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)을 사용하여 방전 깊이(depth of discharge; DOD)에 따른 직렬 저항을 분석하였다. 도 34을 참조하면, 25% 내지 30%의 DOD는 전해질의 LiPS가 풍부한 상태에 해당한다. NiCo_2O_4 및 CuCo_2O_4 셀은 DOD 영역에서 저항이 급증하였으며, 특히 CuCo_2O_4 셀은 30% 이상의 DOD에서도 높은 저항을 유지하여 고점도 LiPS 층이 형성되었다. 입자에 대한 LiPS의 확산 제한으로 인해 LiPS의 2D 외부 확산이 발생할 수 있으며, 이는 2D Li_2S 성장을 초래한다. MnCo_2O_4 셀은 중간 정도의 친화도를 나타내었으며, 점진적인 LiPS 농도 구배의 형성은 LiPS가 입자를 향하여 계속 확산되게 하여, Li_2S 로의 전환을 악화시키지 않는다. 그 결과, MnCo_2O_4 입자 주위에 형성된 Li_2S 핵은 3D 확산 영역과 함께 지속적인 등방성 3D 성장을 거치며 입자형 Li_2S 를 형성한다.

[0126] Li_2S_6 을 포함하는 전해질에서 각 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 및 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ 의 대칭 전극(symmetric cells)을 사용하여 각 기관에 대한 Li_2S_6 - Li_2S 전환 동역학(conversion kinetics)을 분석하였다. 모든 기관에 대한 CV 프로파일은 애노드 및 캐소드 스위프(anodic and cathodic sweeps)에서 Li_2S_6 와 Li_2S 사이의 전환에 해당하는 피크를 나타낸다. 도 35a를 참조하면, MnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 및 Co_3O_4 기관에 대한 분극 값은 각각 0.19 V, 0.21 V, 0.27 V, 0.60 V 및 0.69 V이다. MnCo_2O_4 의 분극 값이 가장 작은 이유는 기관에서 Li_2S 가 3D로 입상(granular) 성장하기 때문이며, 방전 중에 캐소드의 전해질과의 접촉을 유지하여 방전 반응을 촉진한다. 반면, ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 및 Co_3O_4 기관은 2D Li_2S 성장을 나타내었다. 컨포멀 코팅(conformal coating)은 캐소드 표면을 부동태화하여 방전 반응의 속도를 낮춘다.

[0127] 또한, 도 35b를 참조하면, 각 캐소드 기관에 대하여, 2 mV, 3 mV, 5 mV 및 10 mV에서 피크 전위 값(peak potential values)의 이동 속도를 분석하였다. 상기 이동 속도는 상기 기관 표면의 이온 확산을 포함하여, 반응 동역학과 관련이 있다. 비율이 작을수록 캐소드 기관의 반응 속도가 빨라진다. MnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4 , CuCo_2O_4 및 Co_3O_4 의 비율은 각각 $105.1 \text{ A V}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $83.2 \text{ A V}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $62.1 \text{ A V}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $31.3 \text{ A V}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 및 $5.6 \text{ A V}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 이며, MnCo_2O_4 기관의 가장 빠른 동역학을 확인하였다. 따라서, MnCo_2O_4 기관은 약한 흡착제 기관에서 핵이 느리게 형성되거나 강한 흡착제 기관에서 2D 성장의 확산이 제한되지 않으며, 지속적인 핵 형성 및 성장이 진행됨을 확인

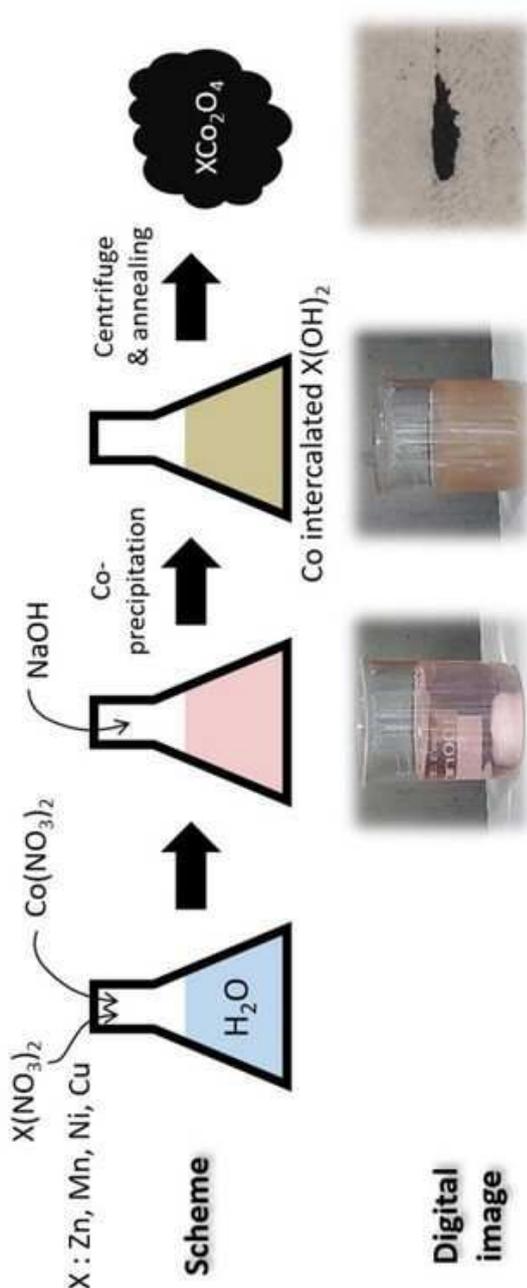
하였다.

[0129] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

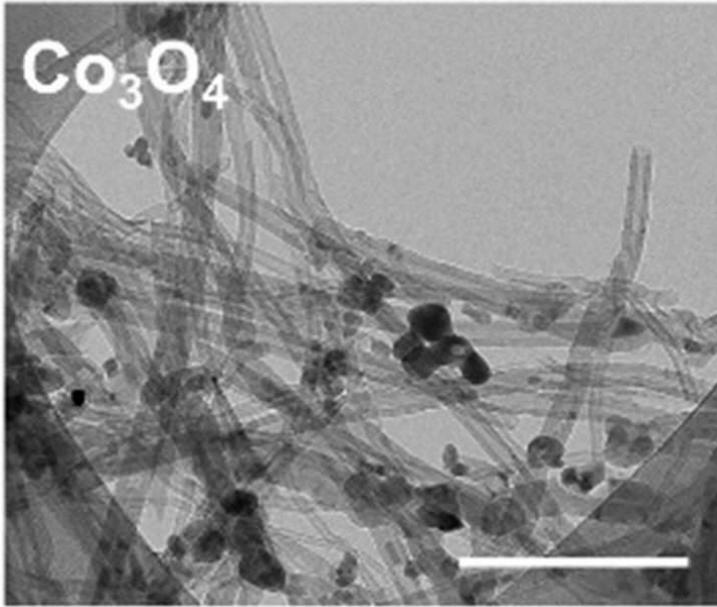
[0130] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

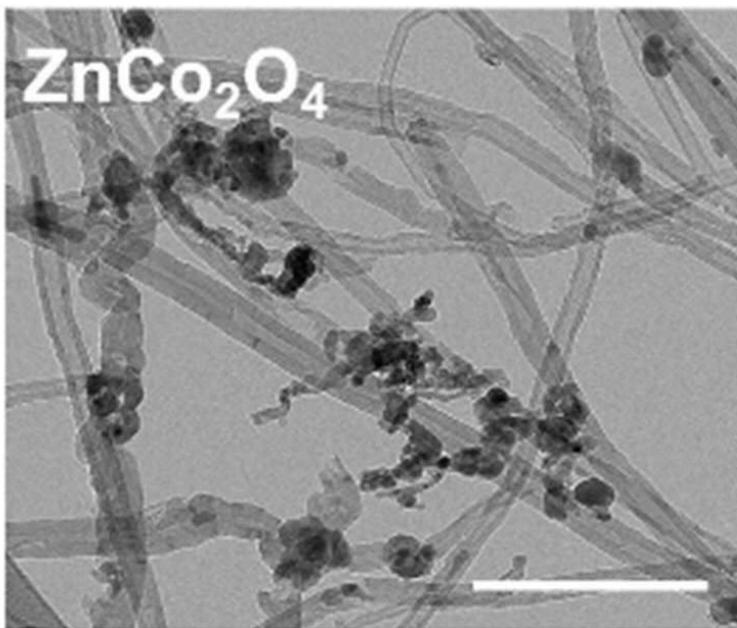
도면1



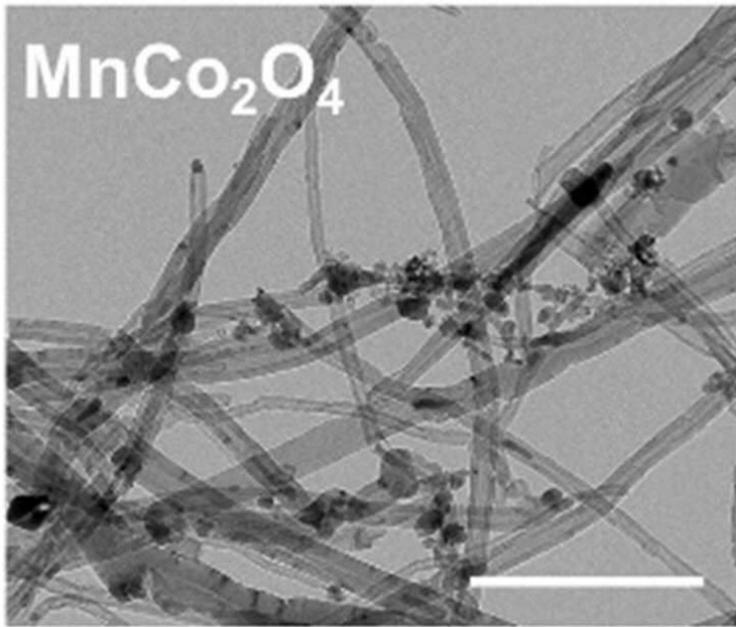
도면2a



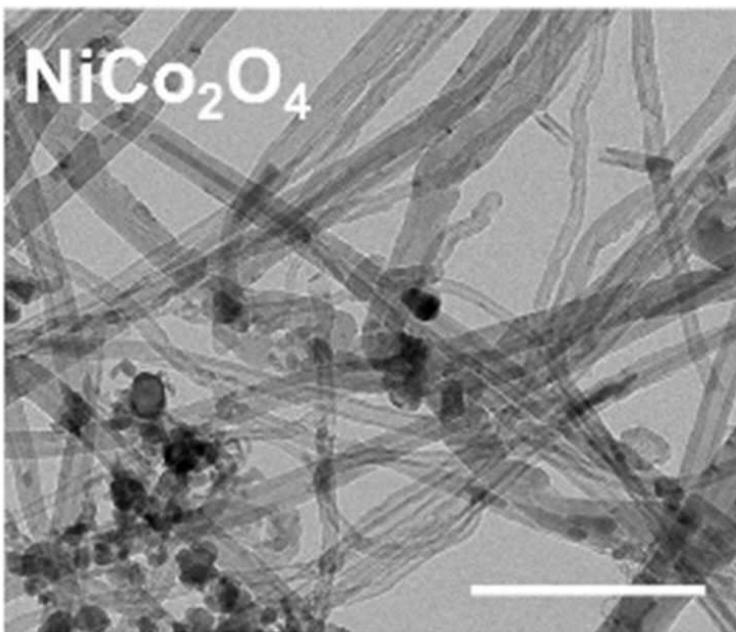
도면2b



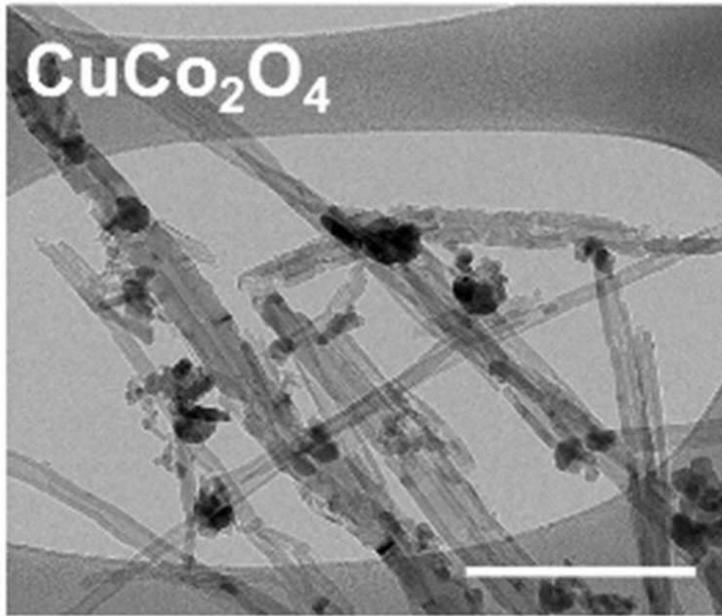
도면2c



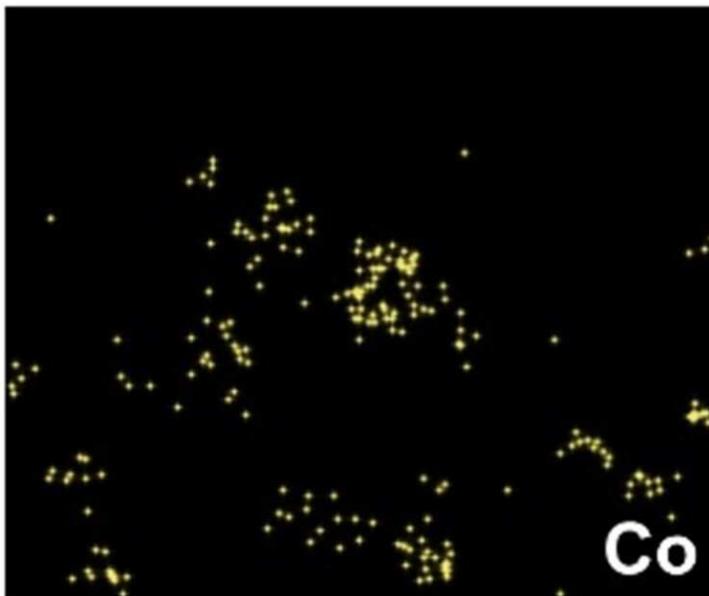
도면2d



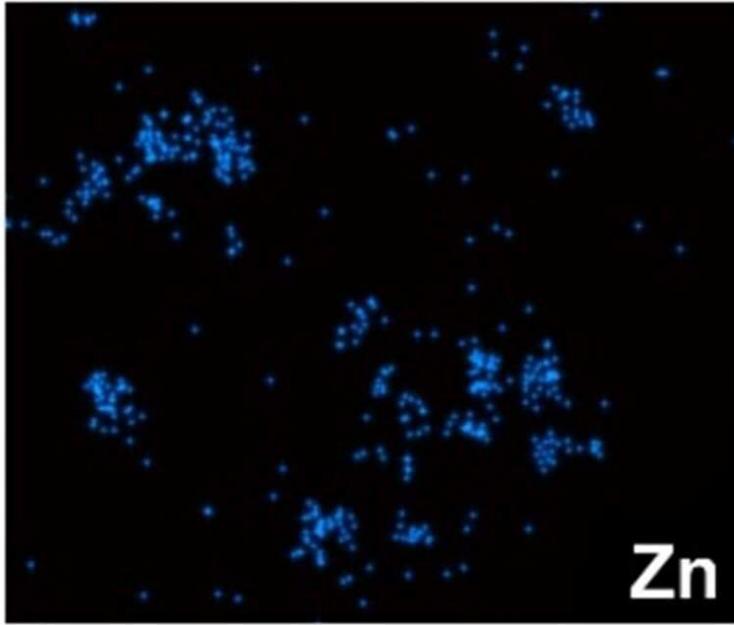
도면2e



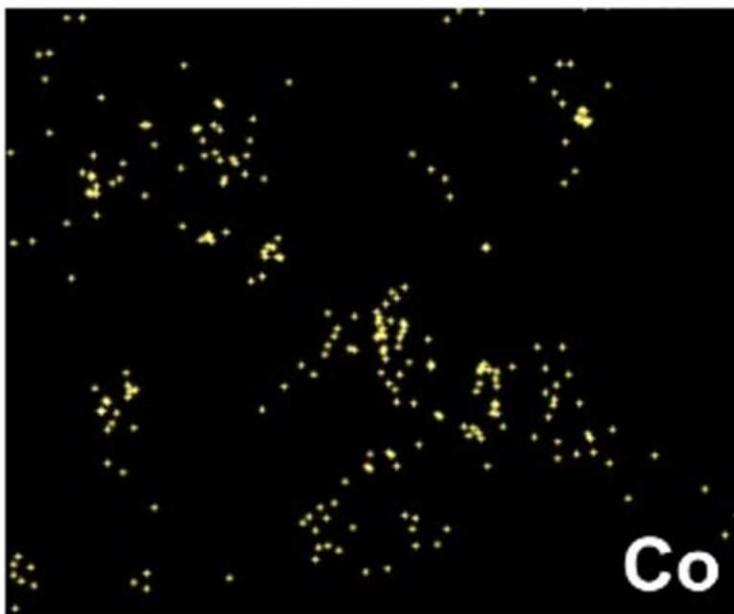
도면3



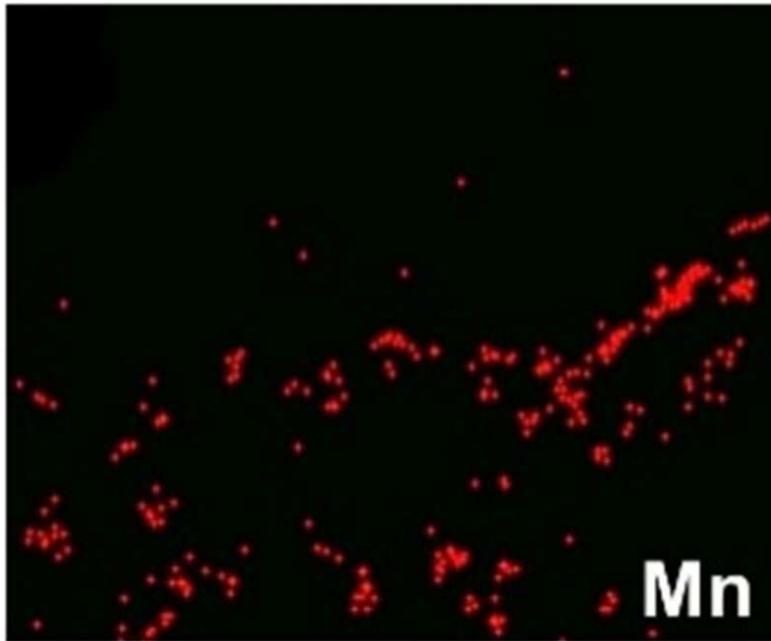
도면4a



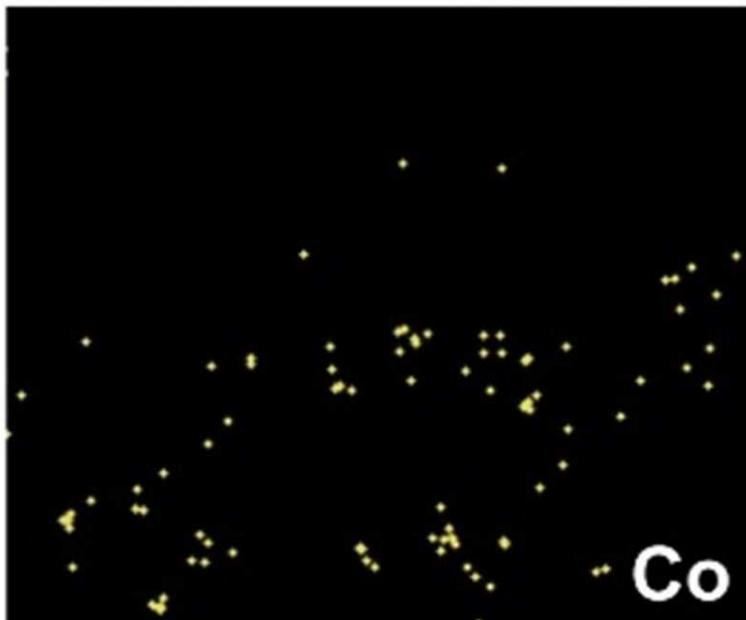
도면4b



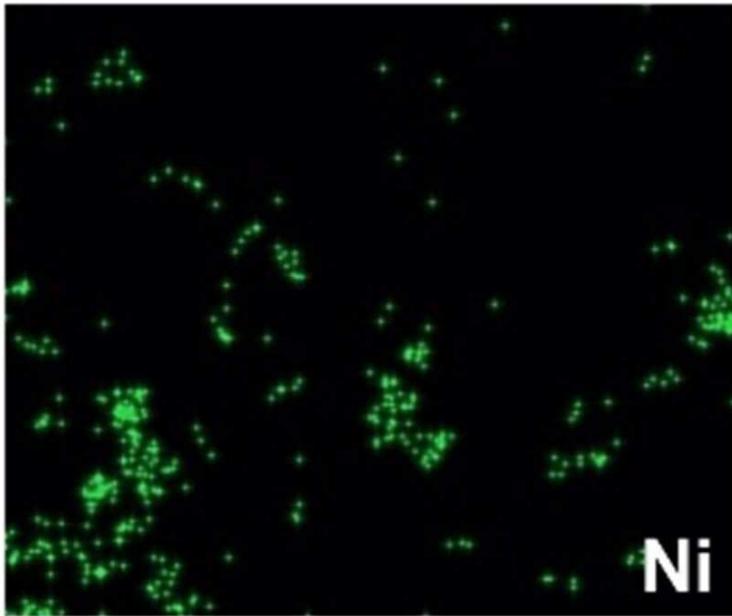
도면5a



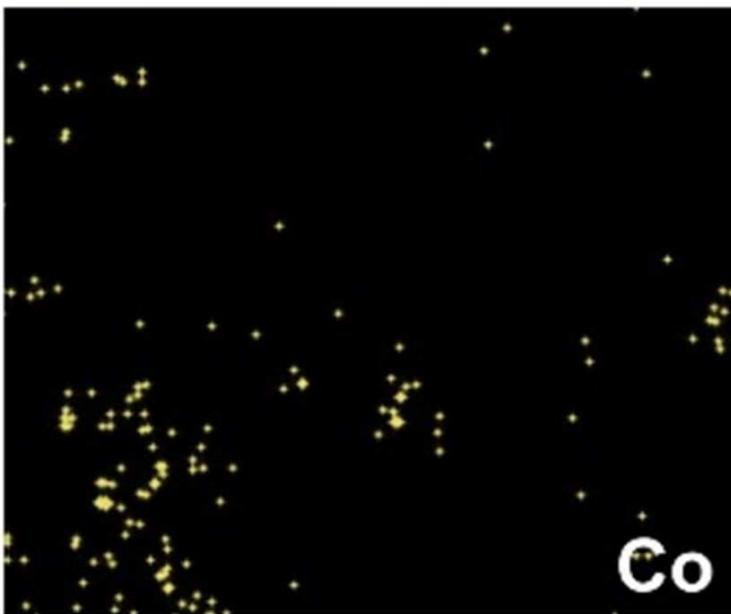
도면5b



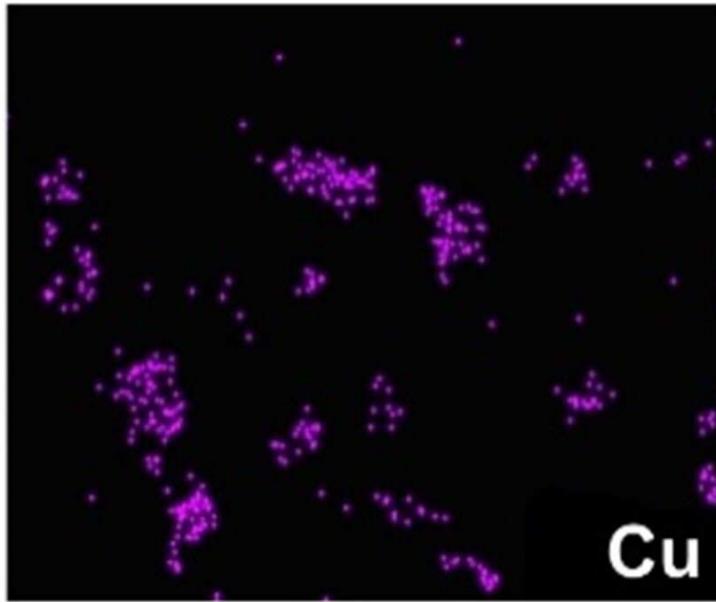
도면6a



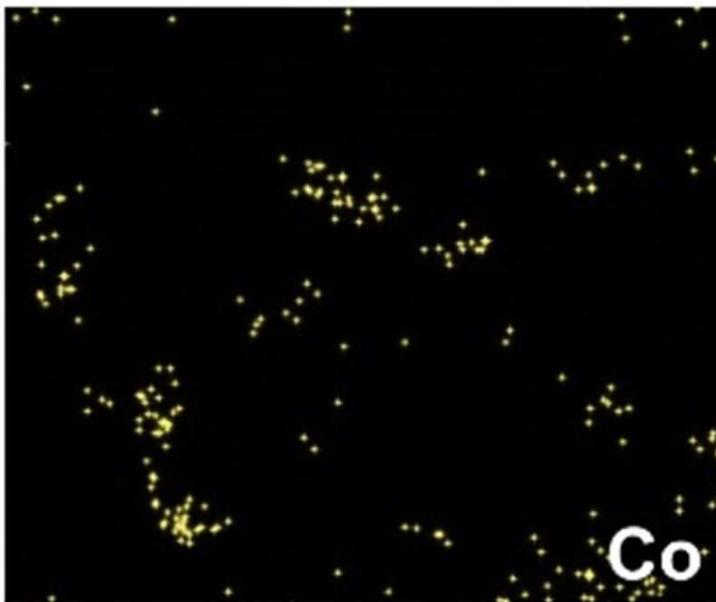
도면6b



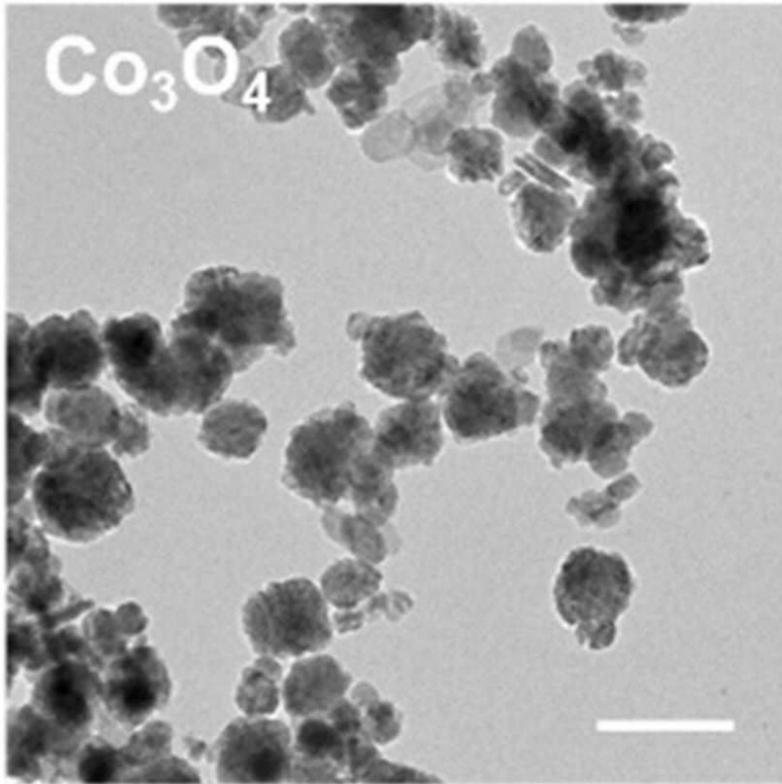
도면7a



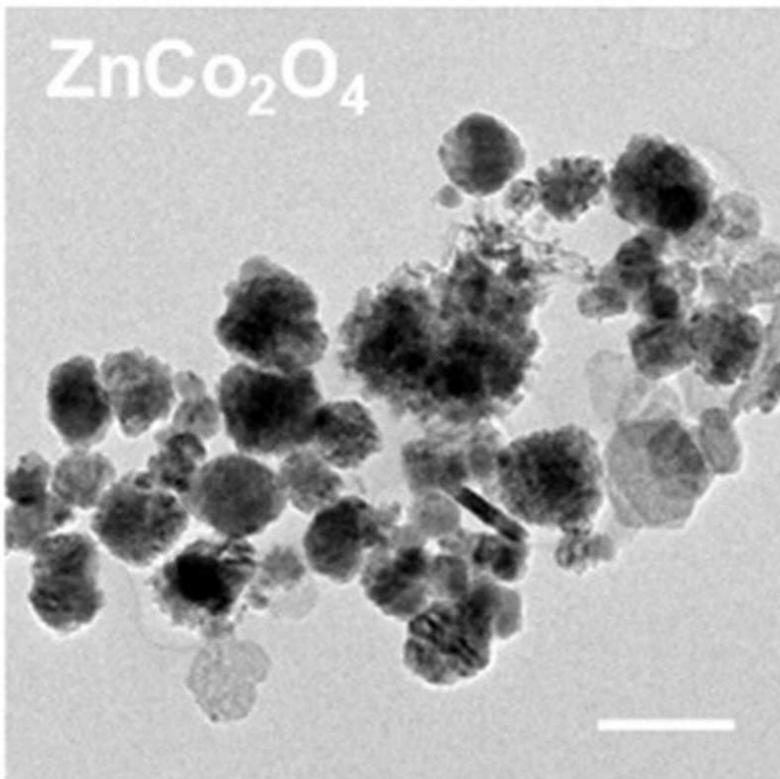
도면7b



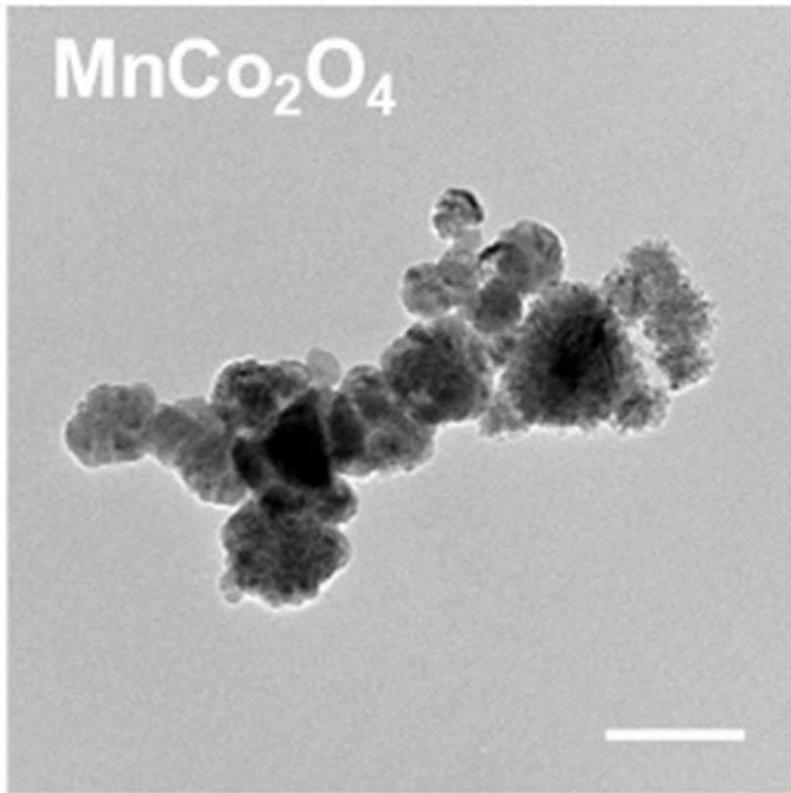
도면8a



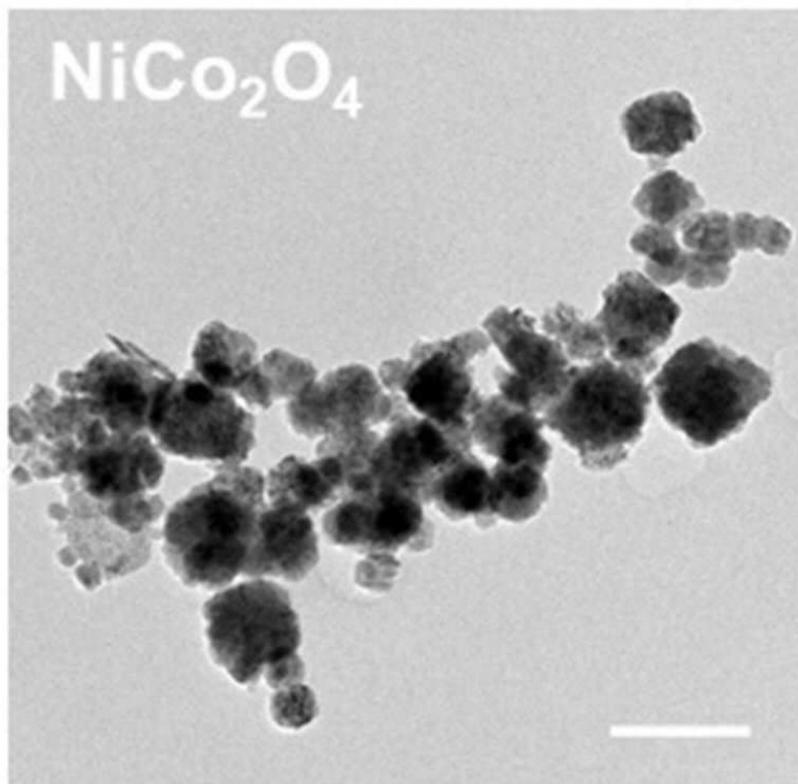
도면8b



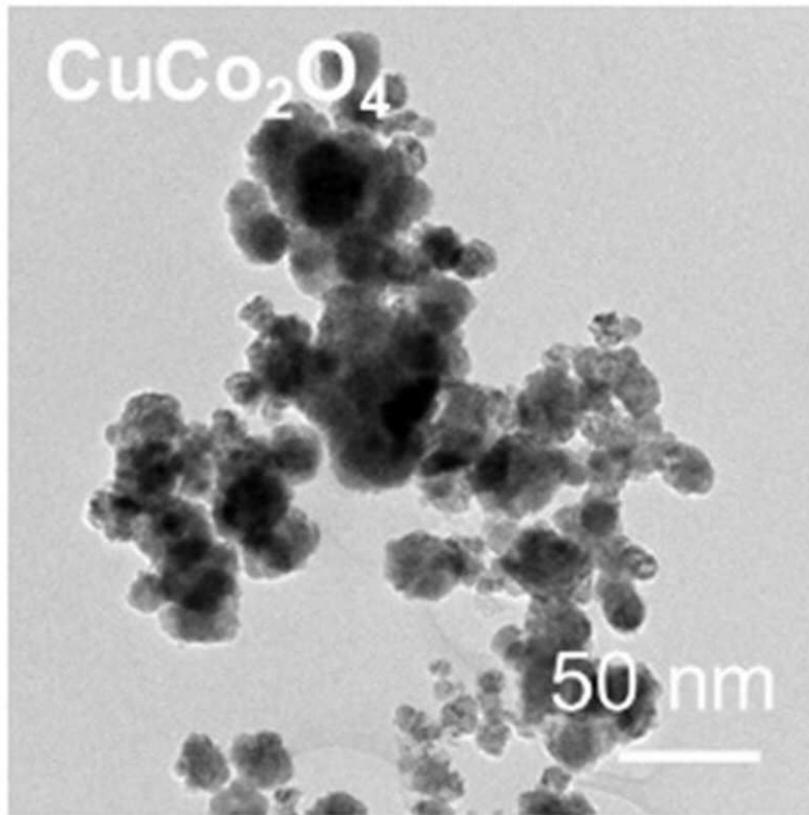
도면8c



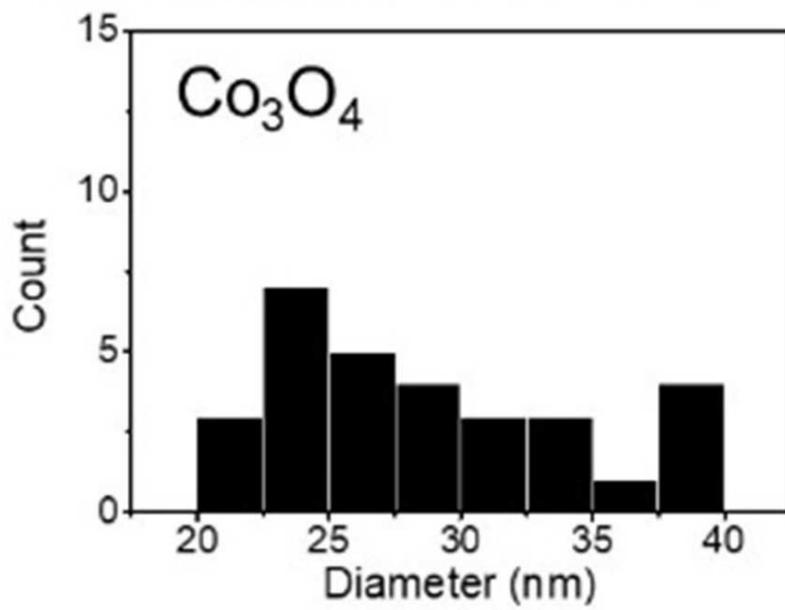
도면8d



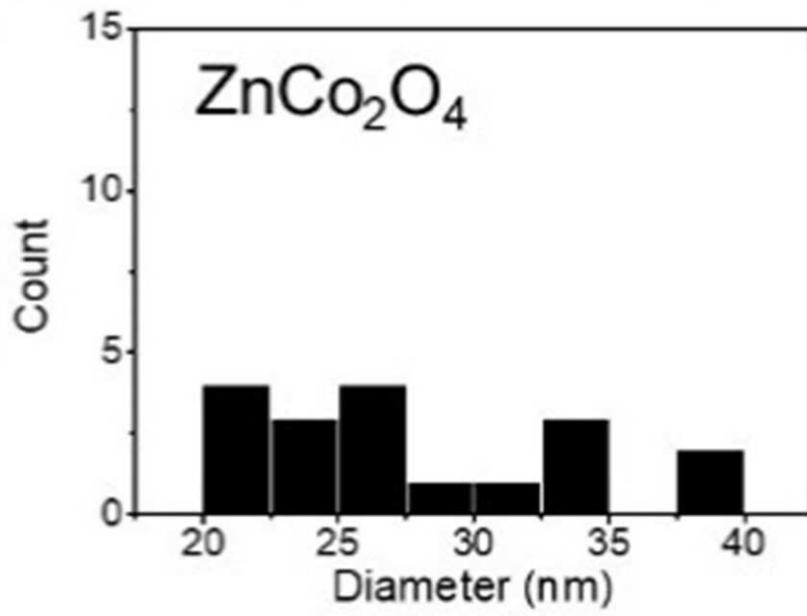
도면8e



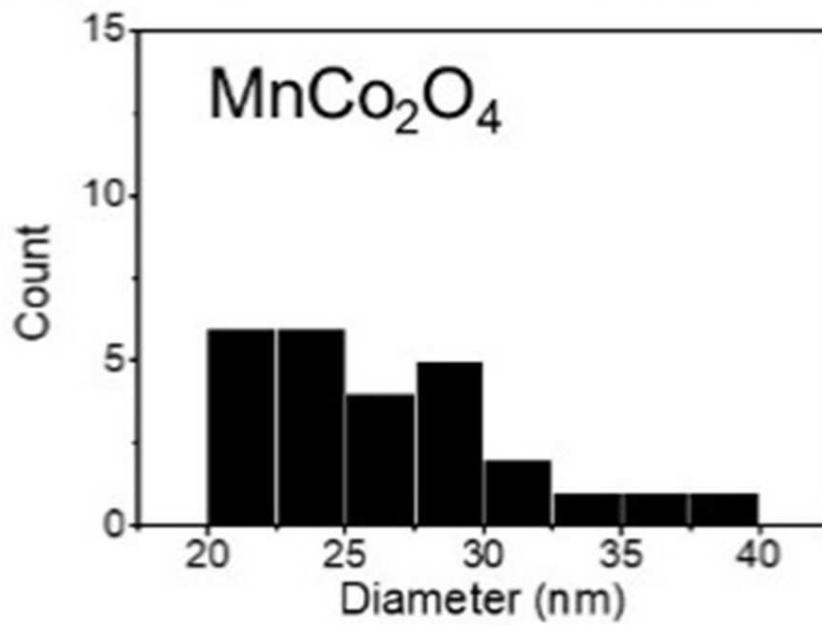
도면9a



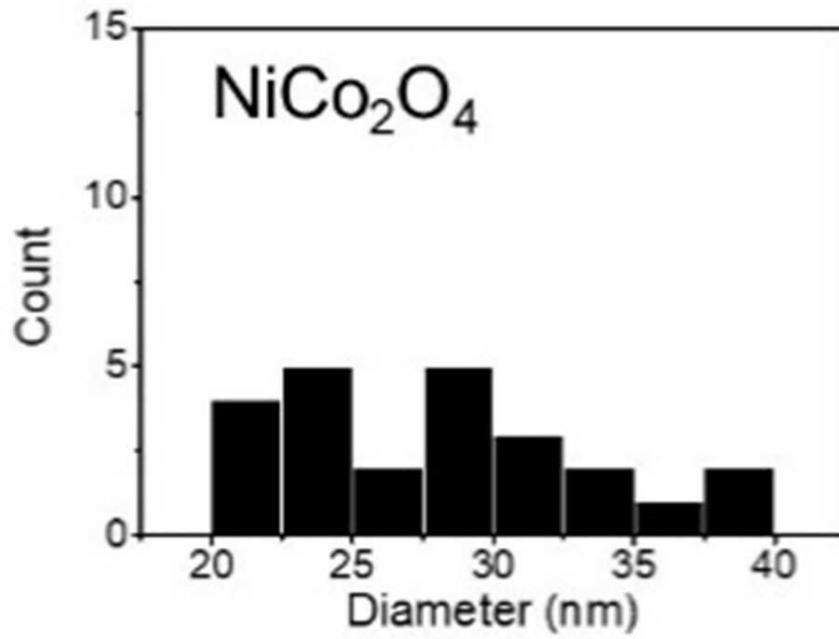
도면9b



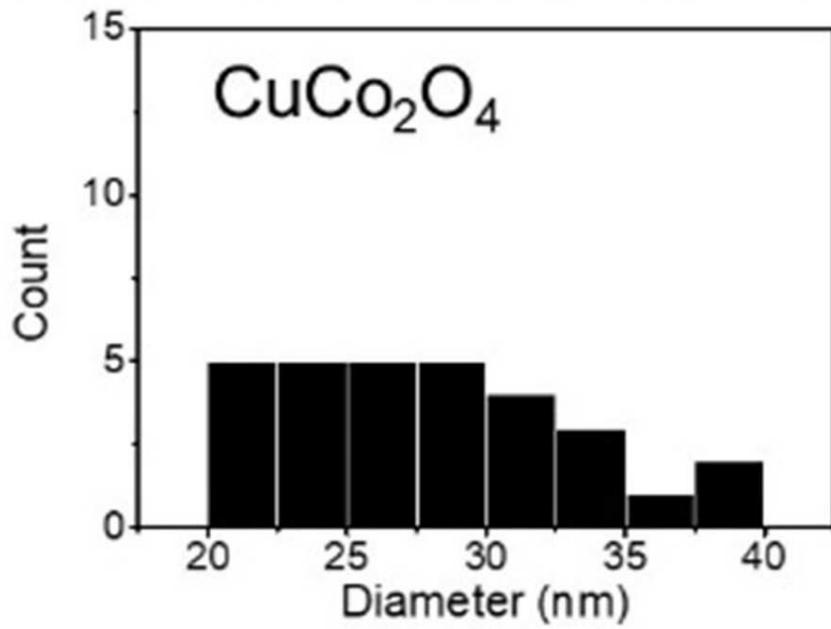
도면9c



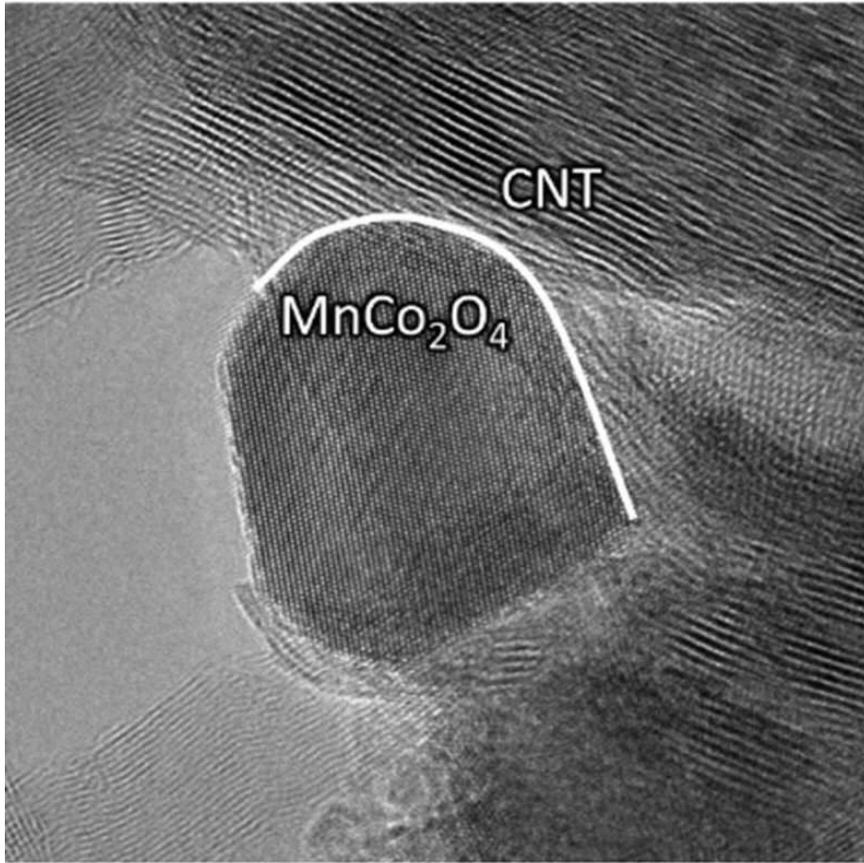
도면9d



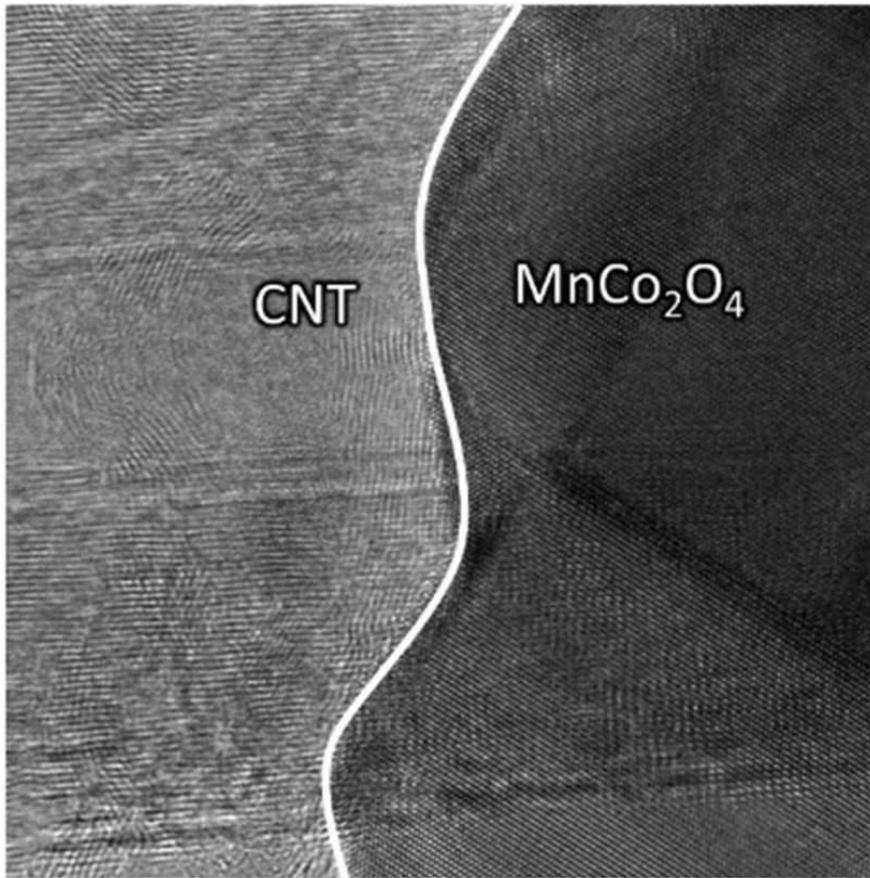
도면9e



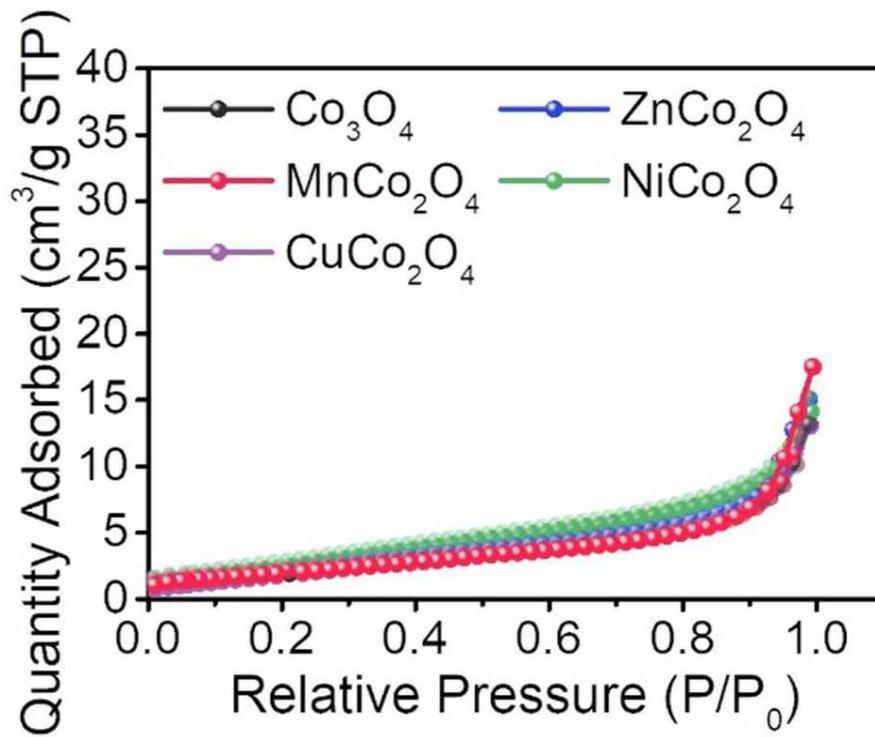
도면10a



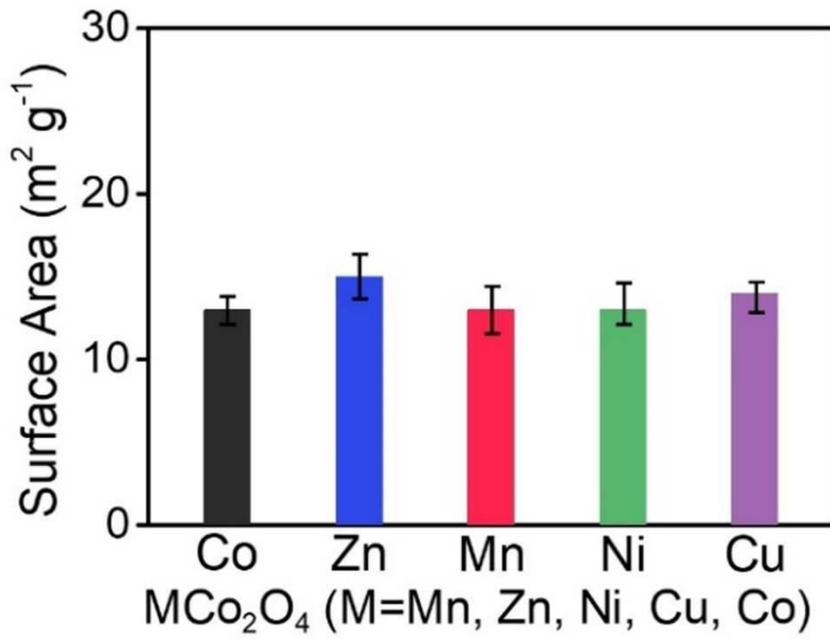
도면10b



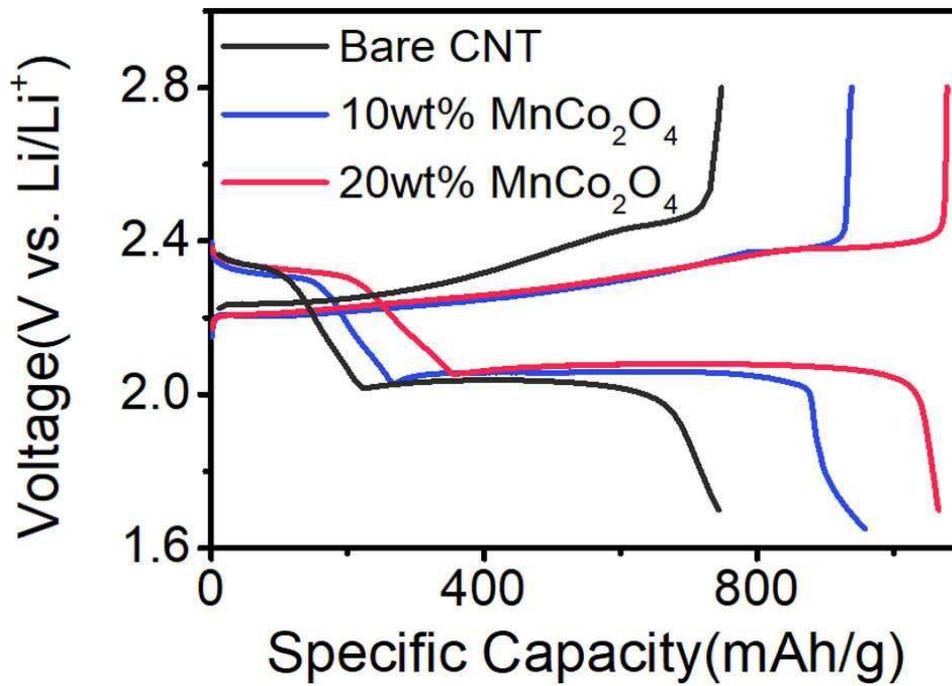
도면11a



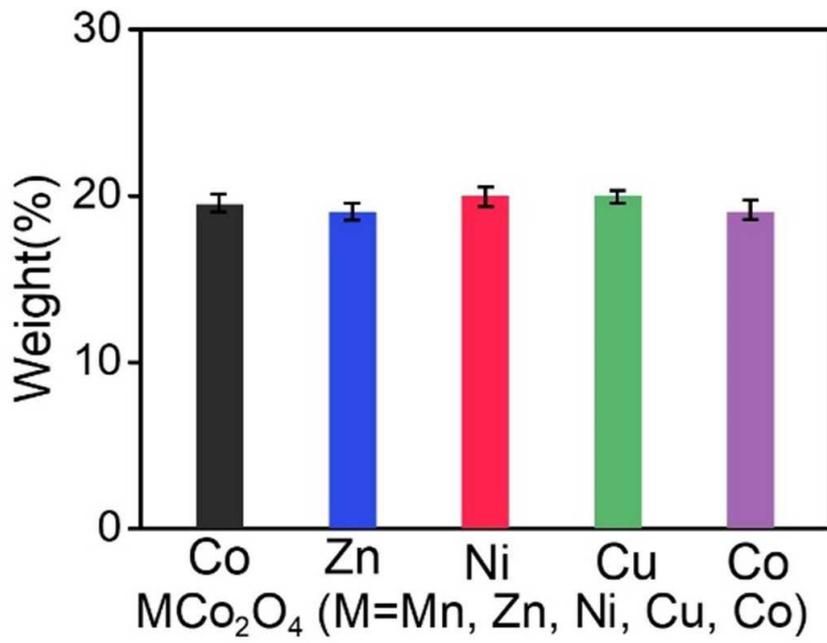
도면11b



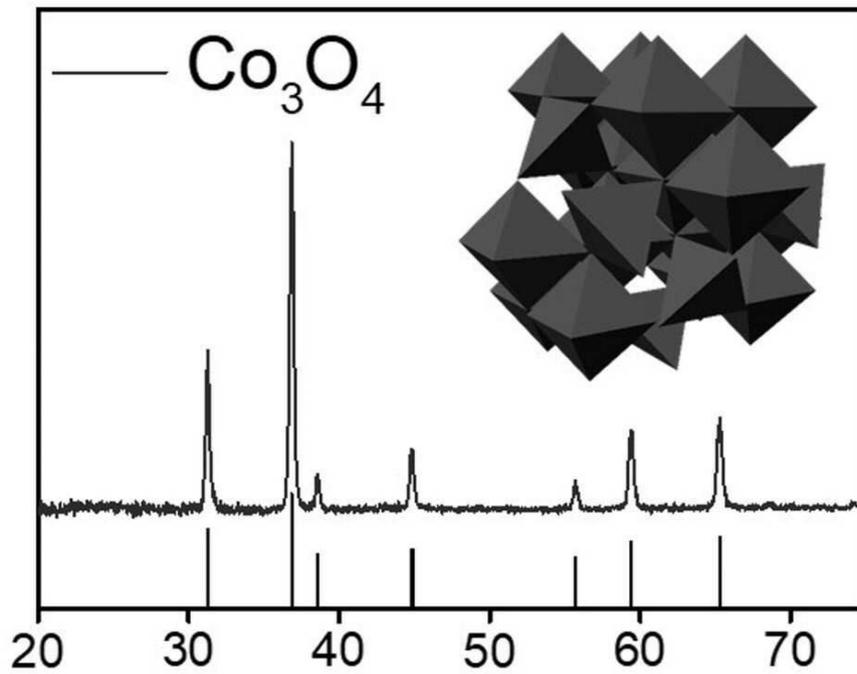
도면12a



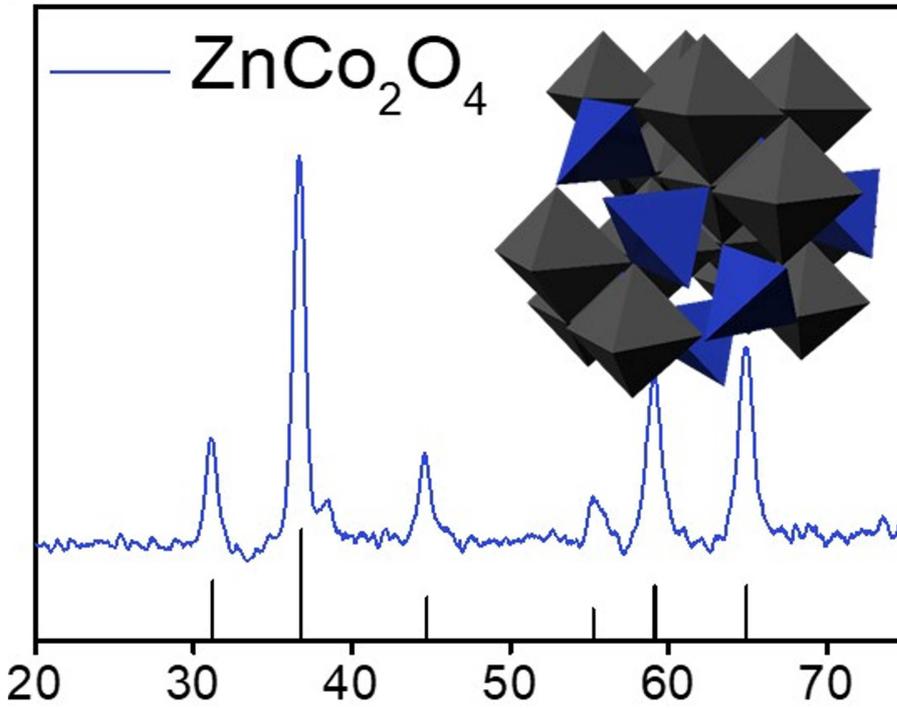
도면12b



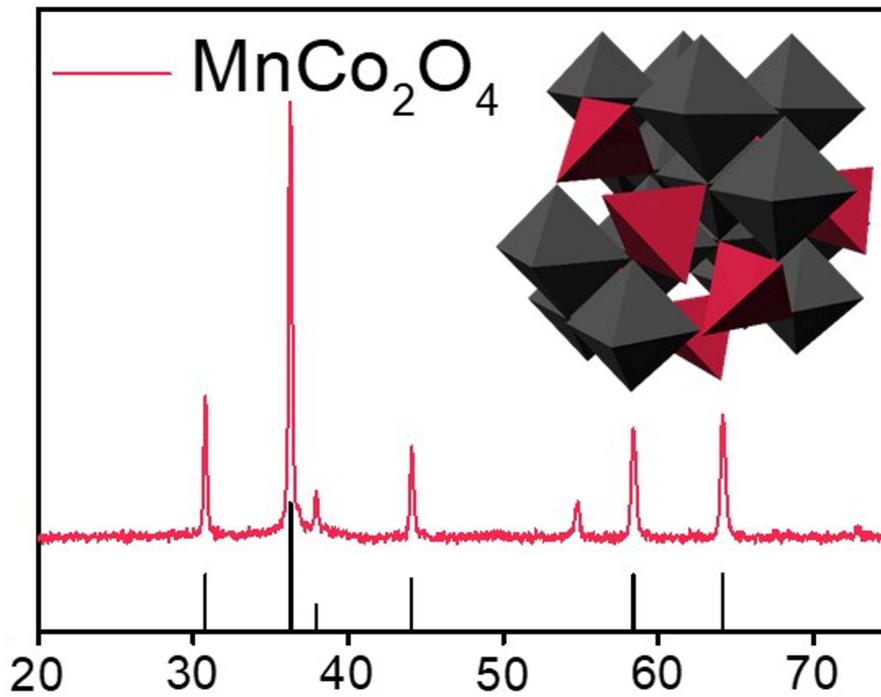
도면13a



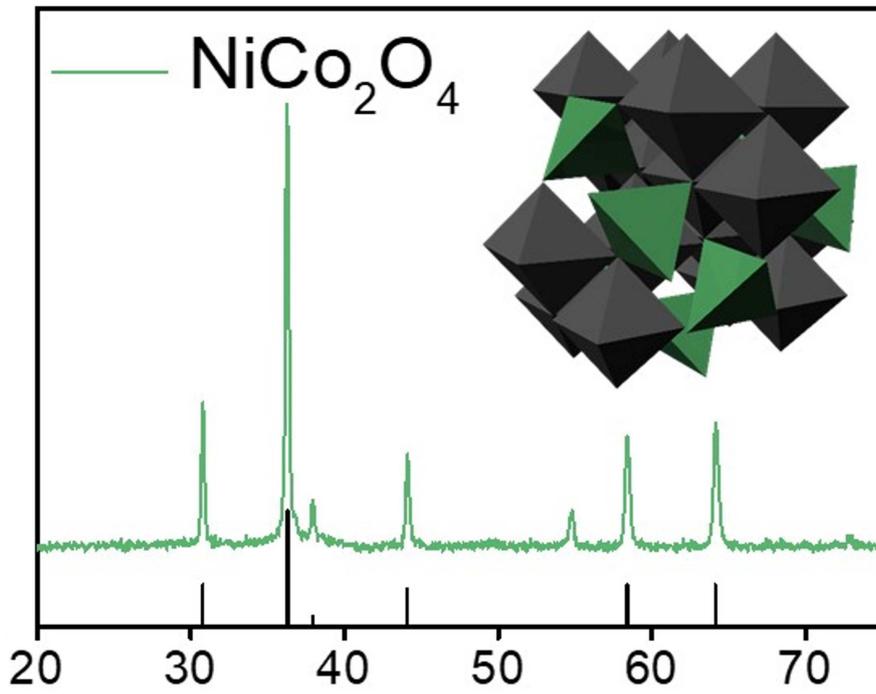
도면13b



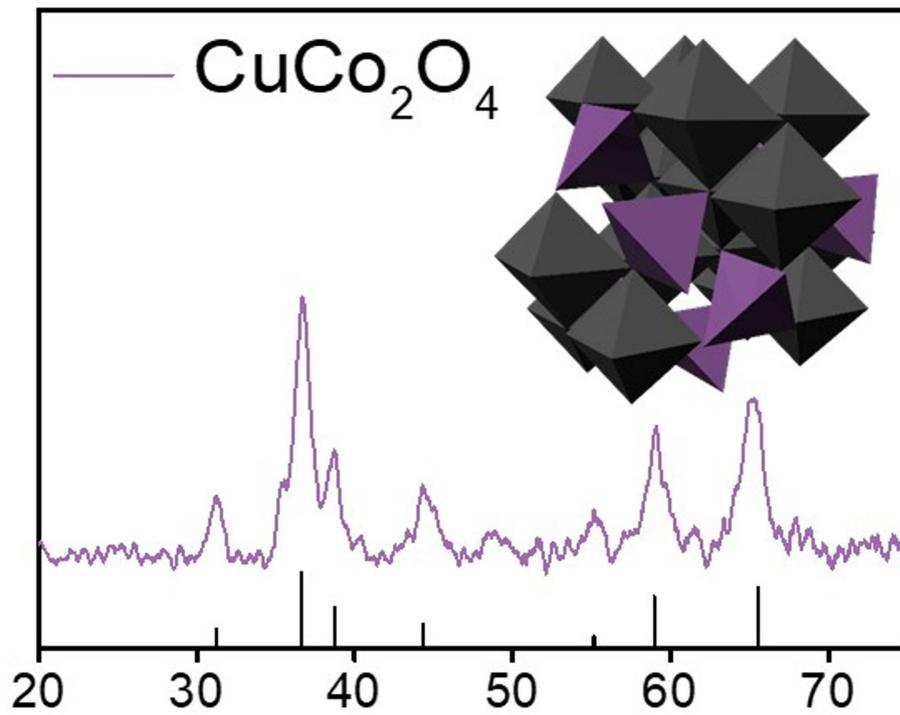
도면13c



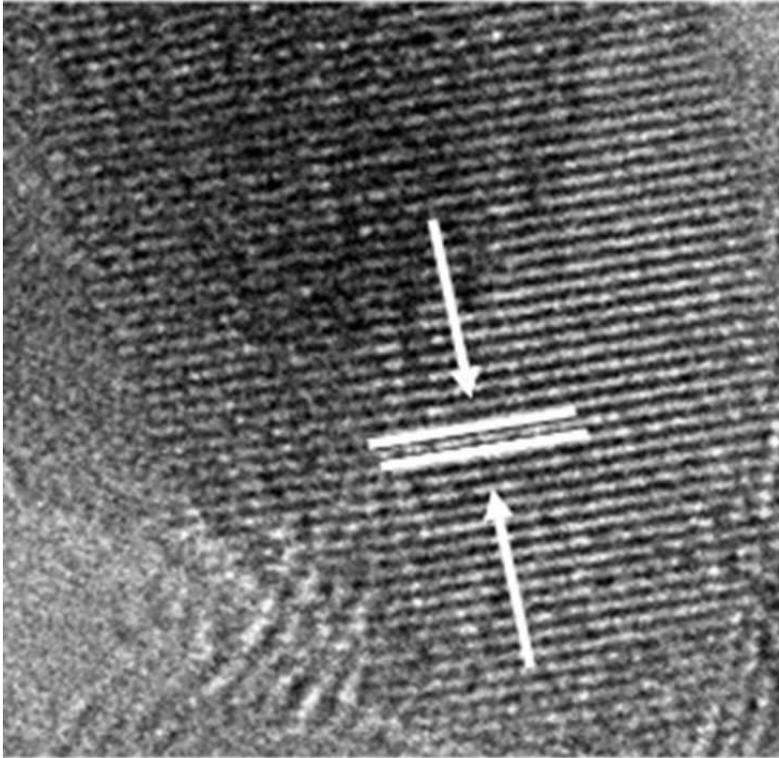
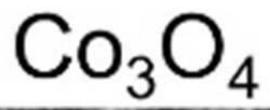
도면13d



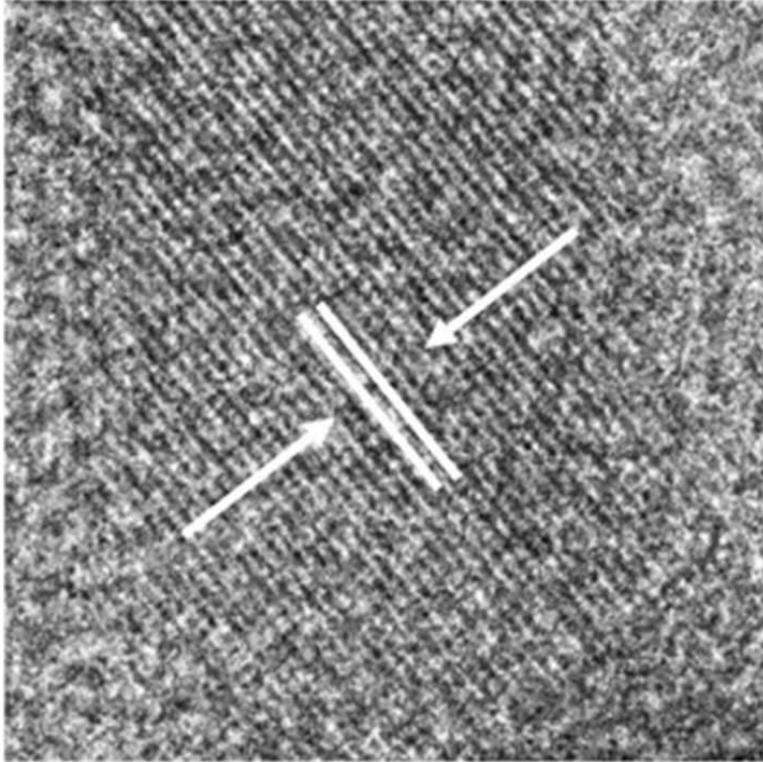
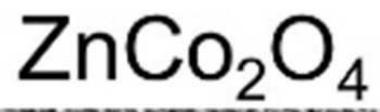
도면13e



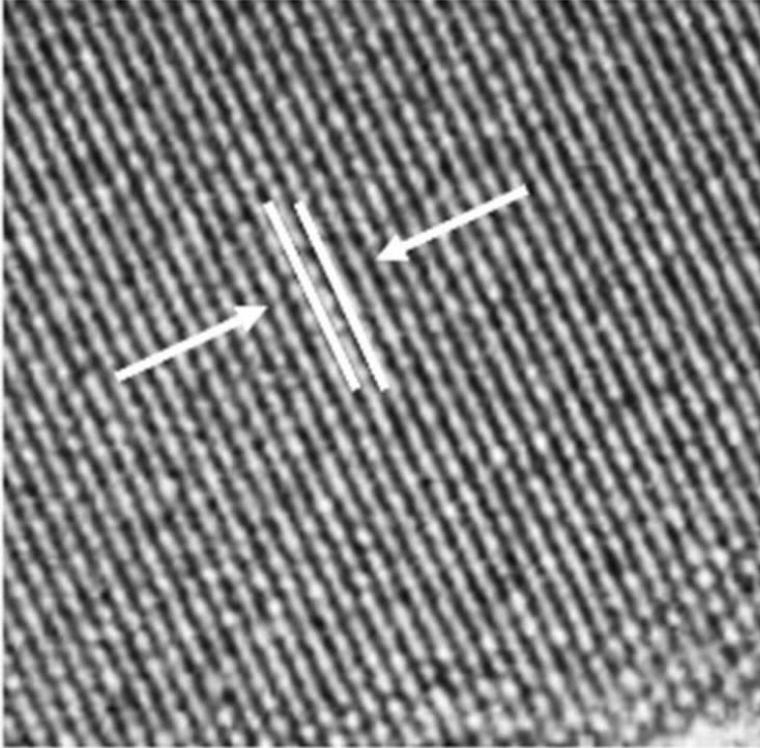
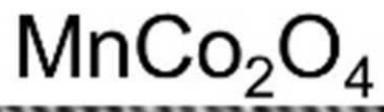
도면14a



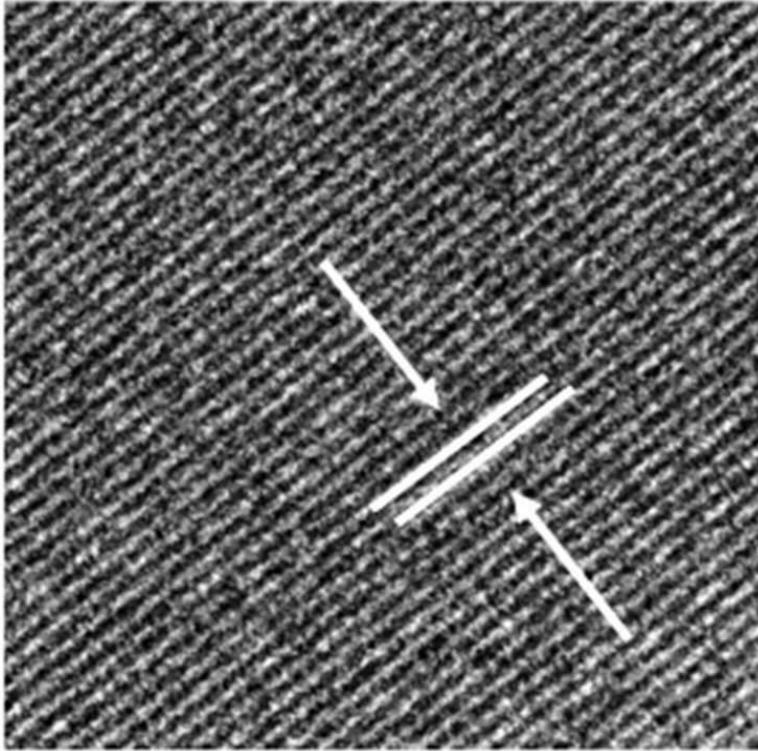
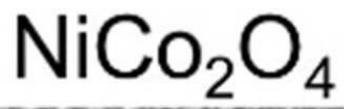
도면14b



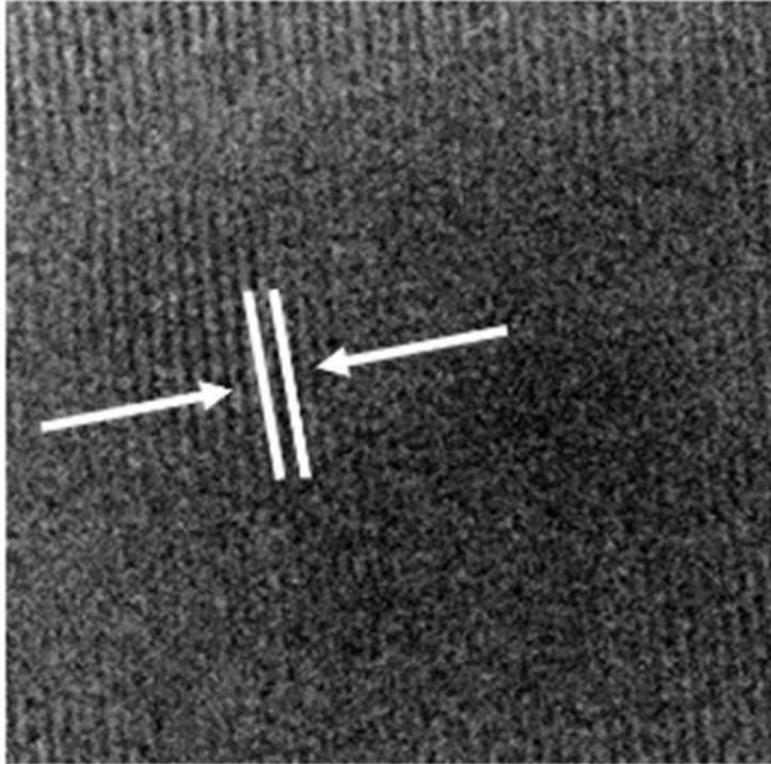
도면14c



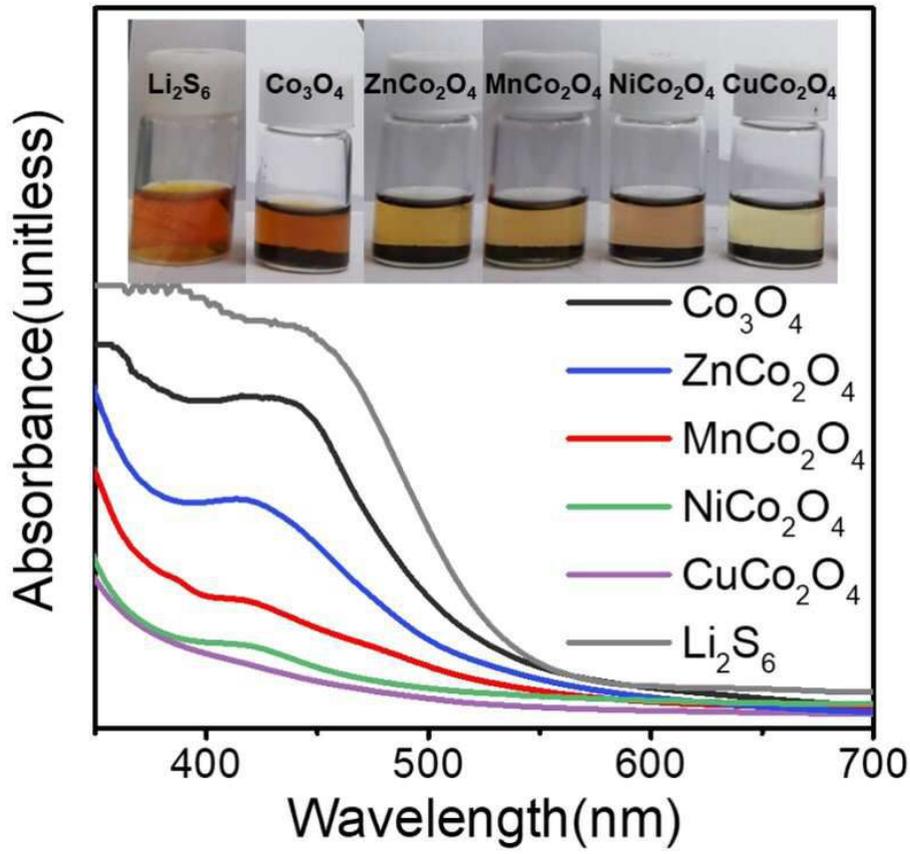
도면14d



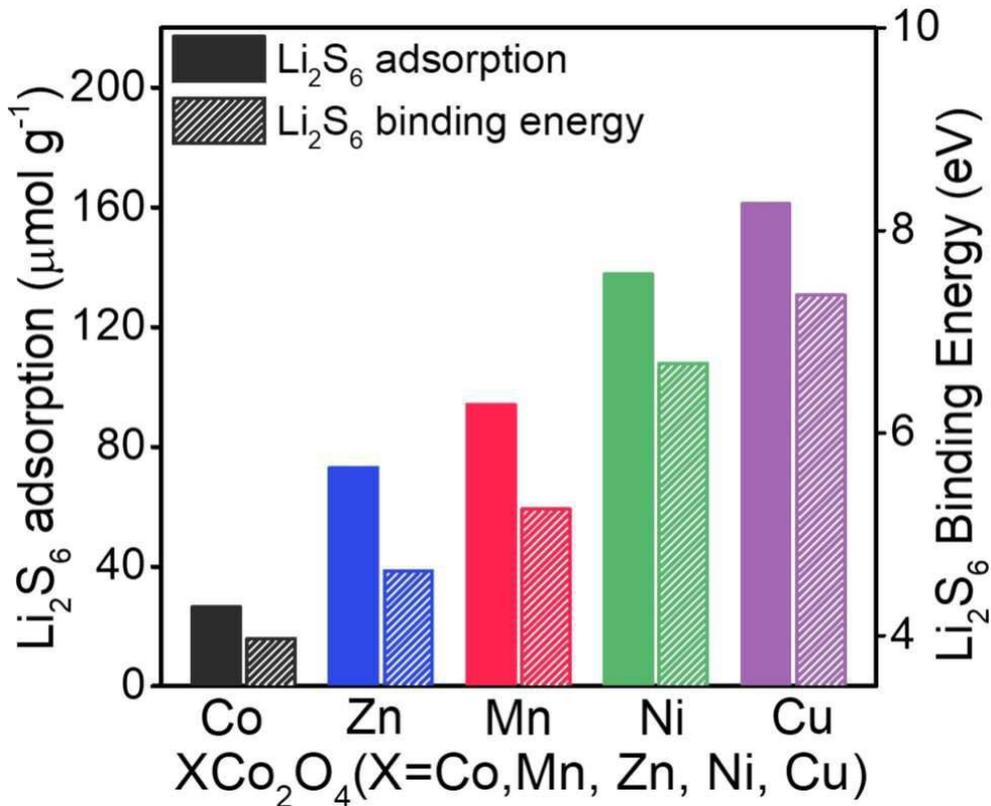
도면14e



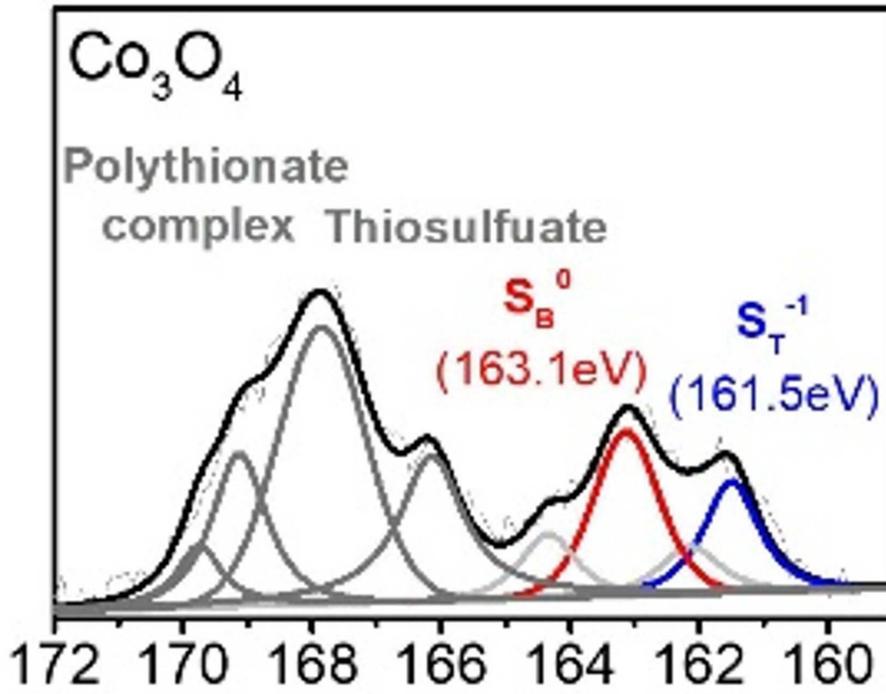
도면15a



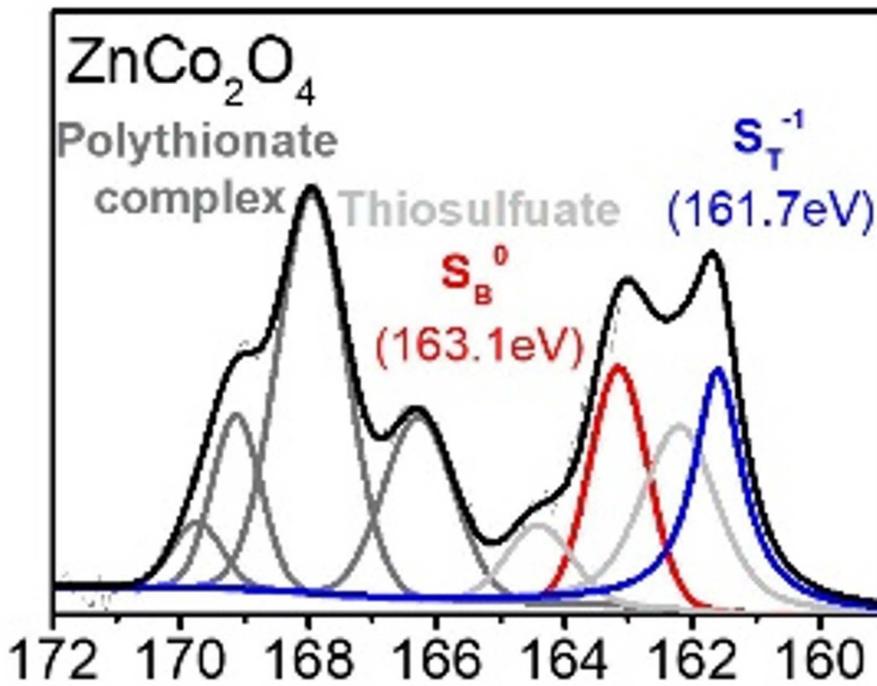
도면15b



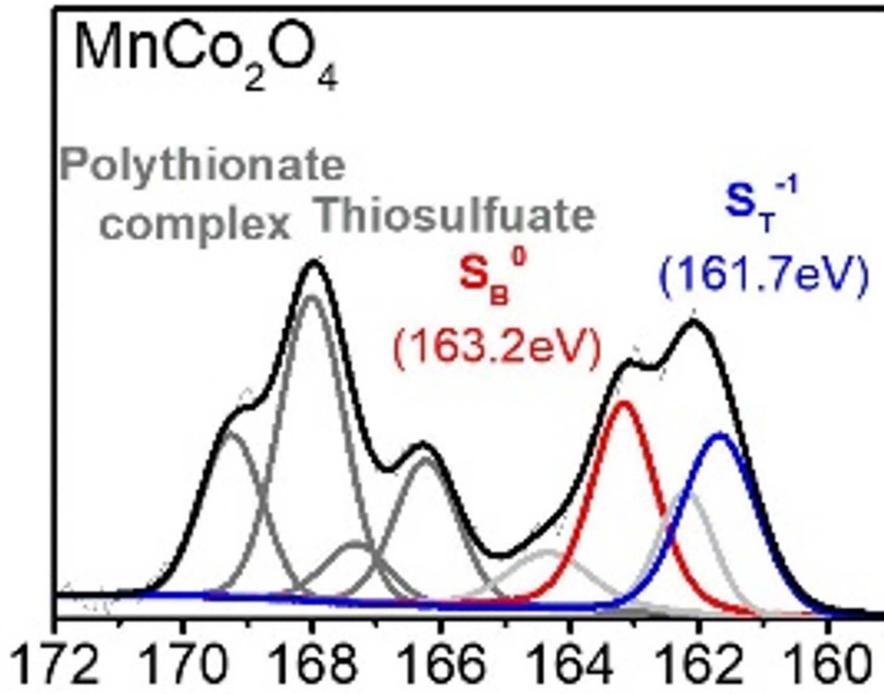
도면16a



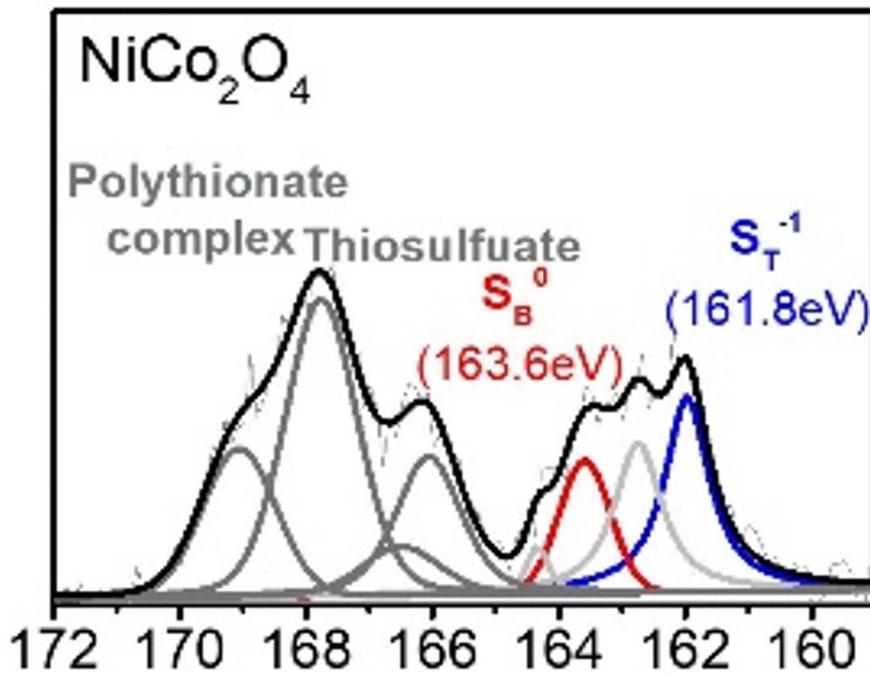
도면16b



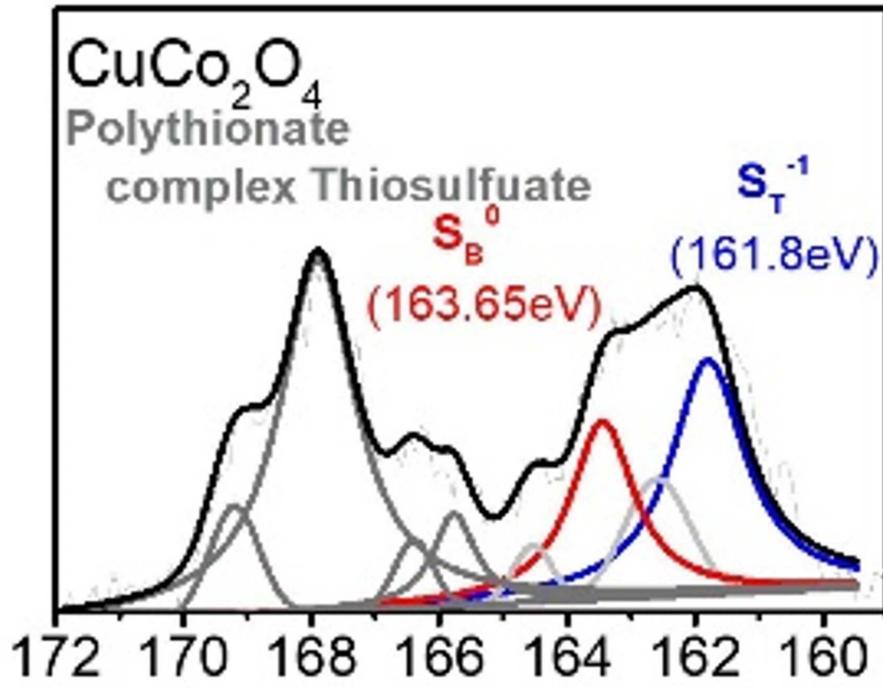
도면16c



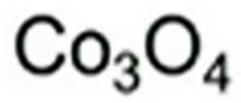
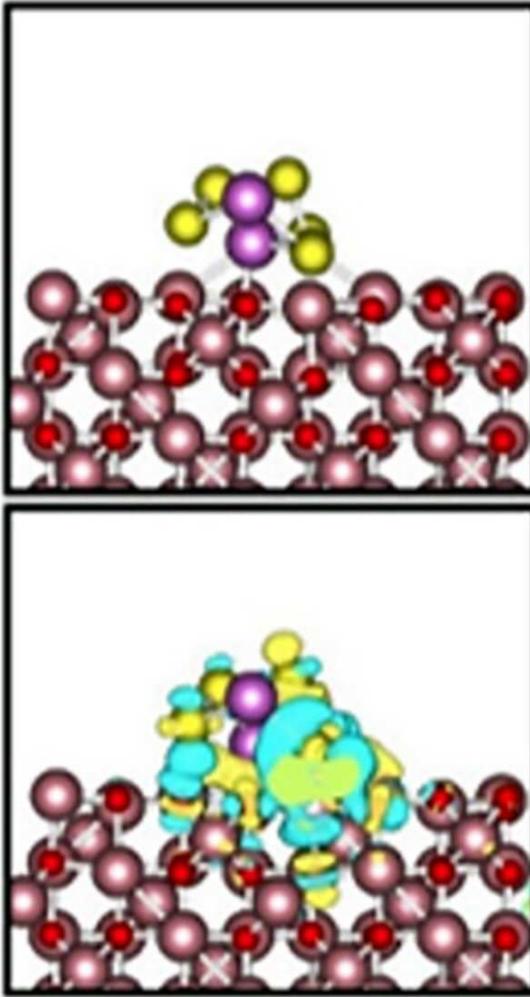
도면16d



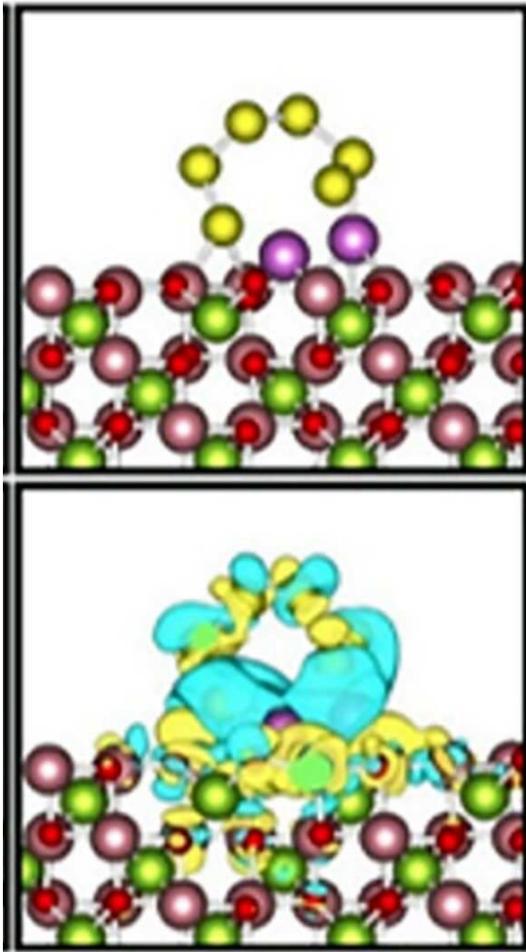
도면16e



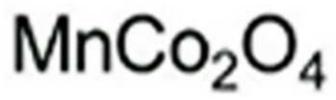
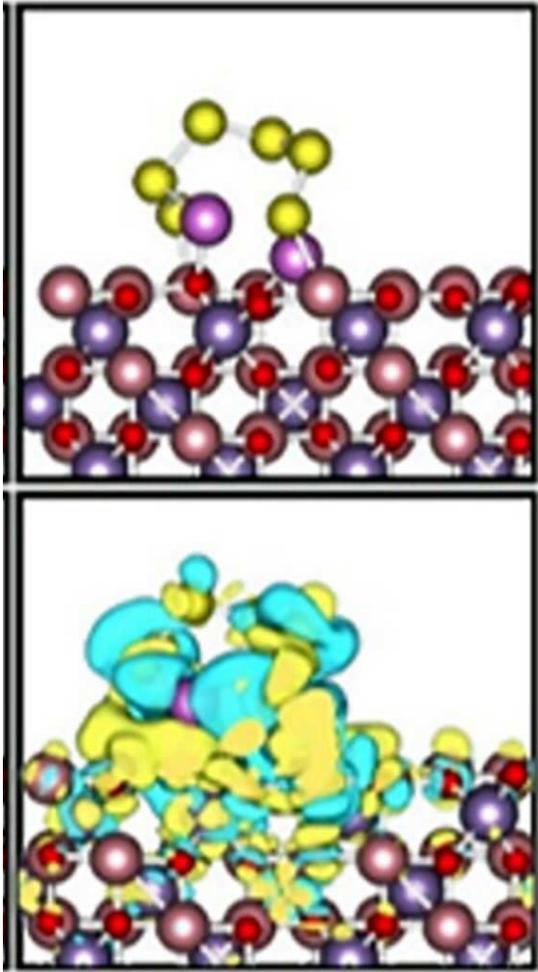
도면17a



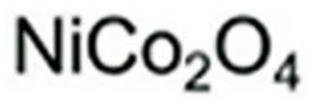
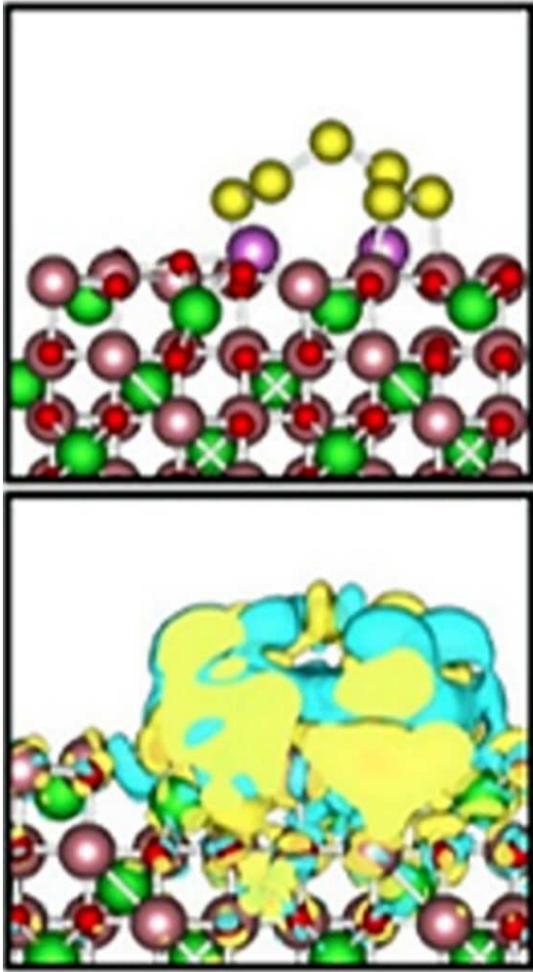
도면17b



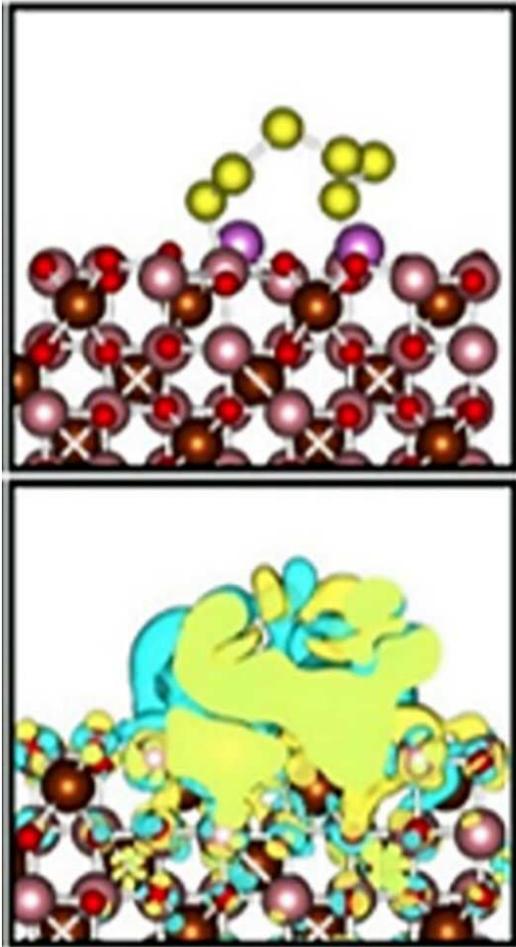
도면17c



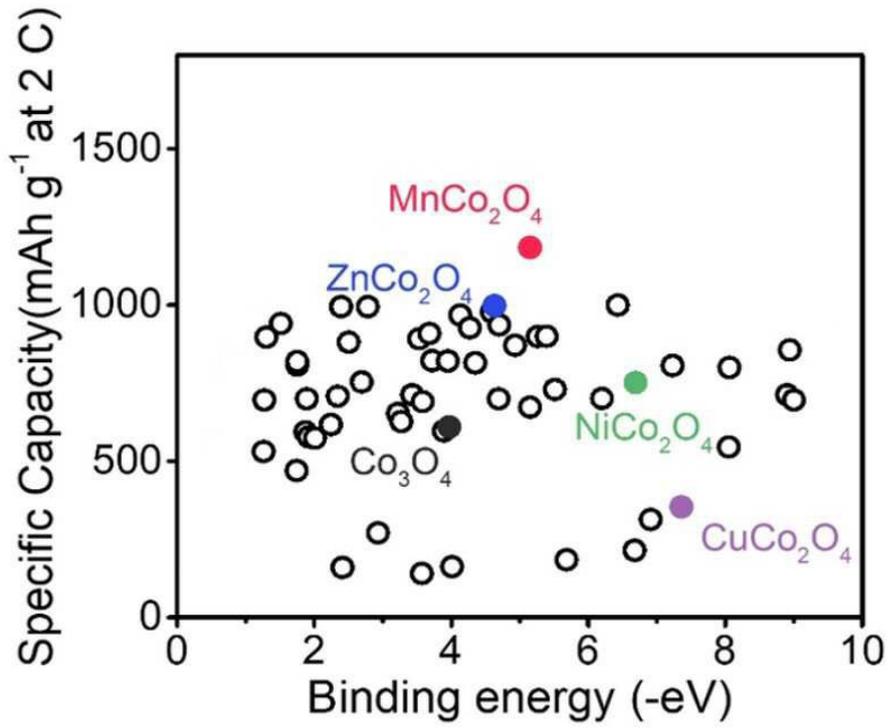
도면17d



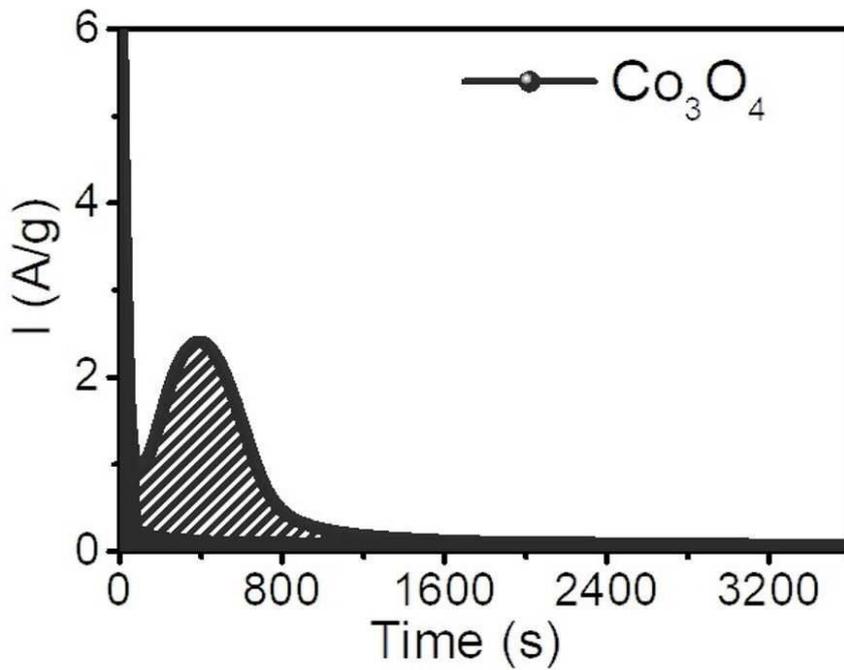
도면17e



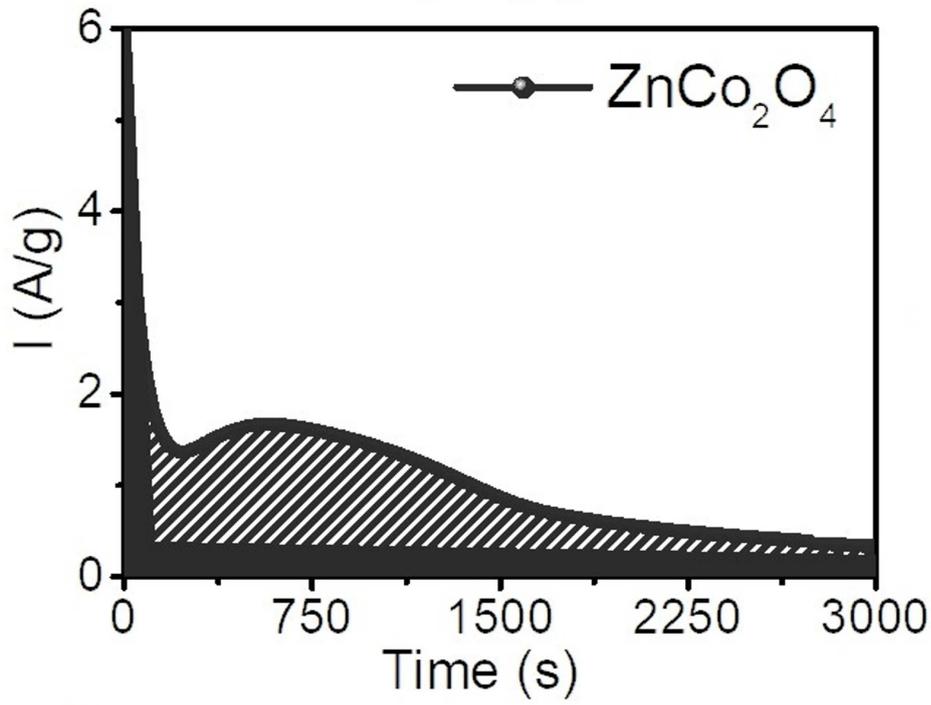
도면18



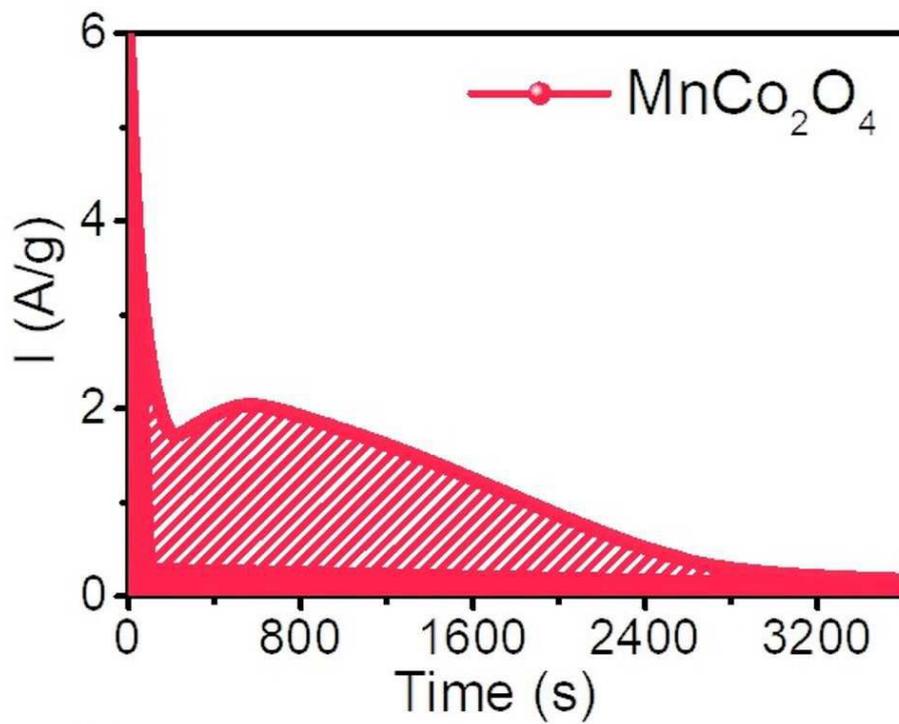
도면19a



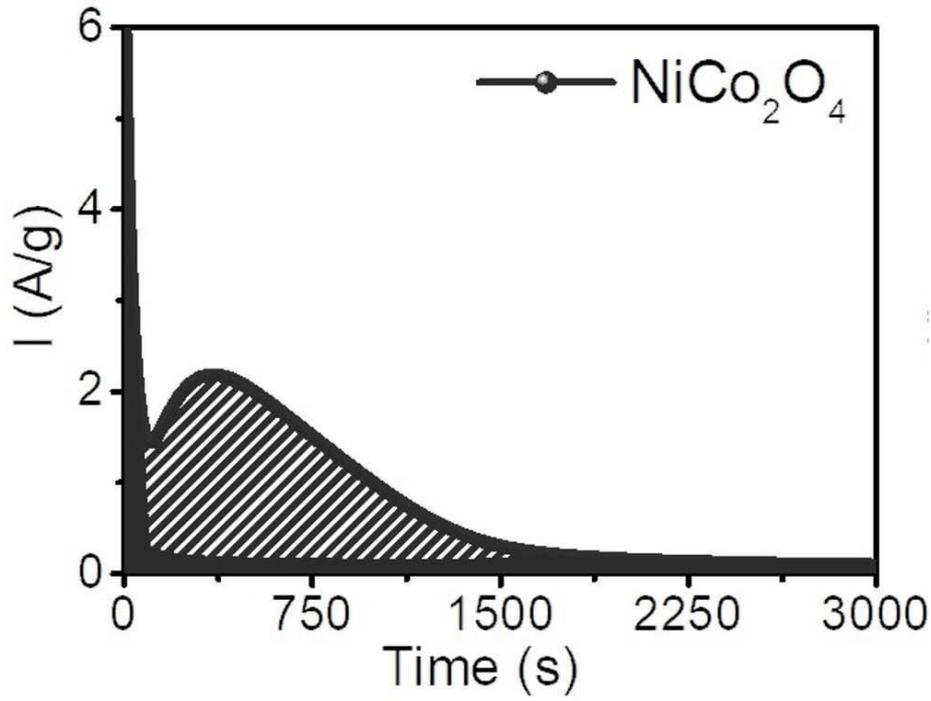
도면19b



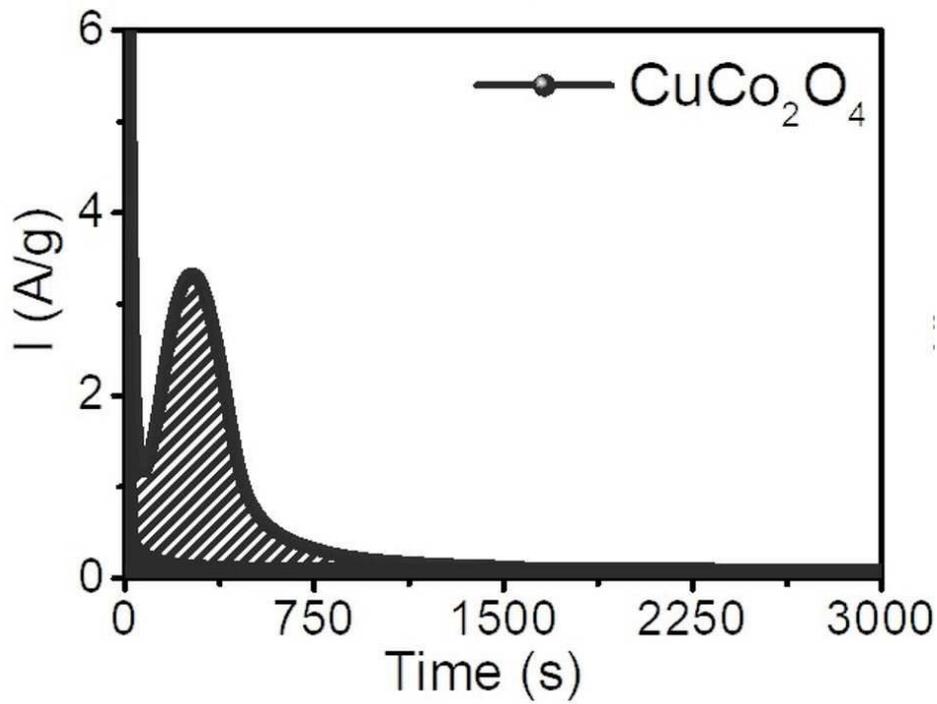
도면19c



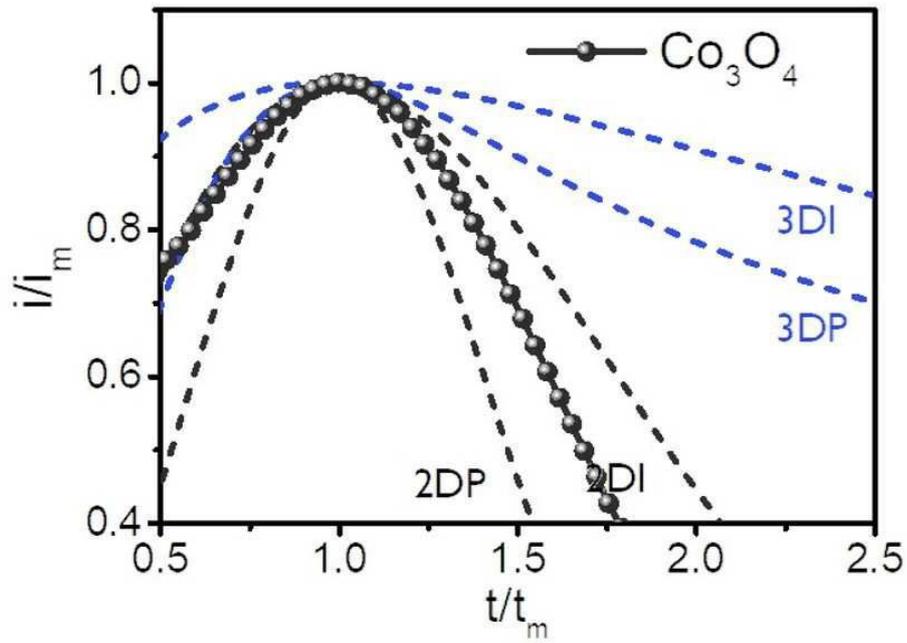
도면19d



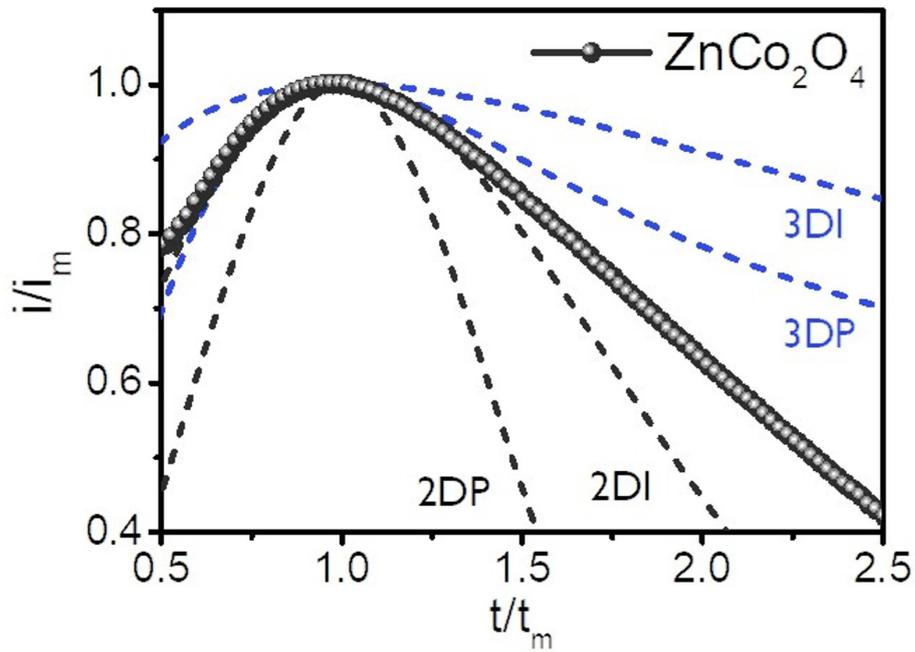
도면19e



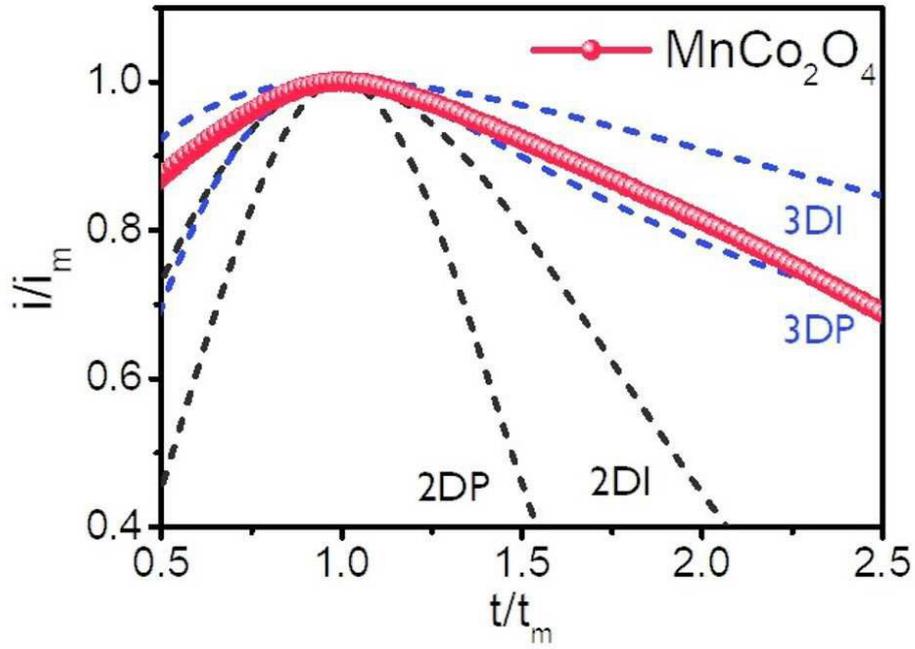
도면20a



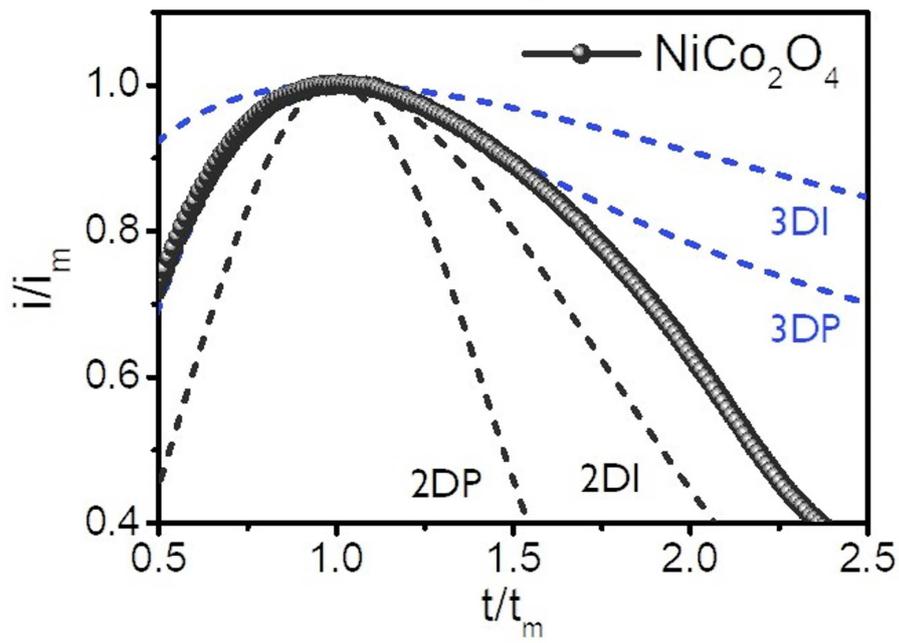
도면20b



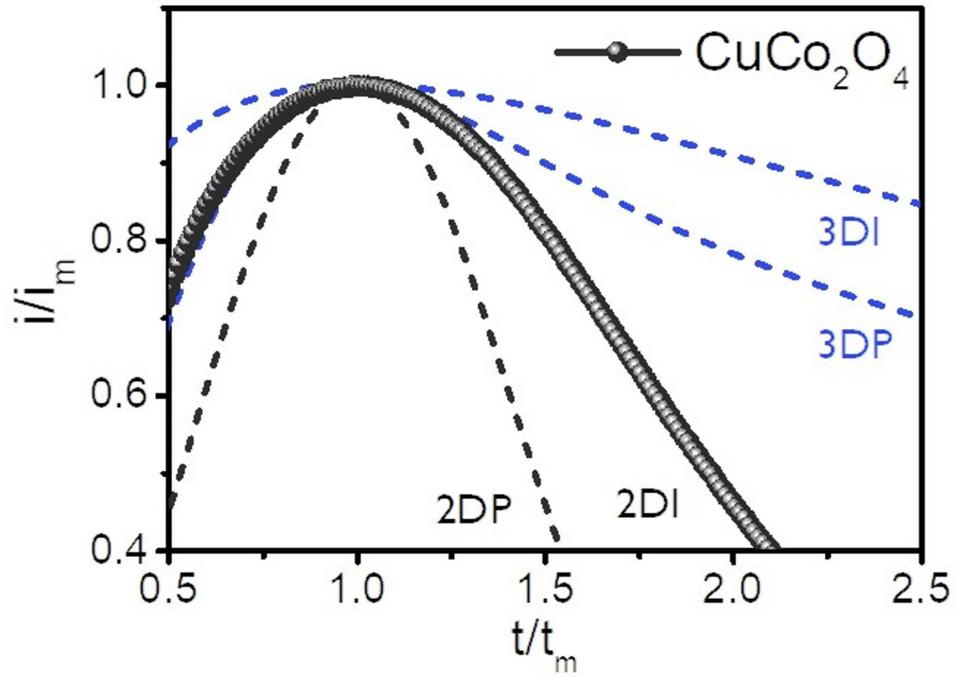
도면20c



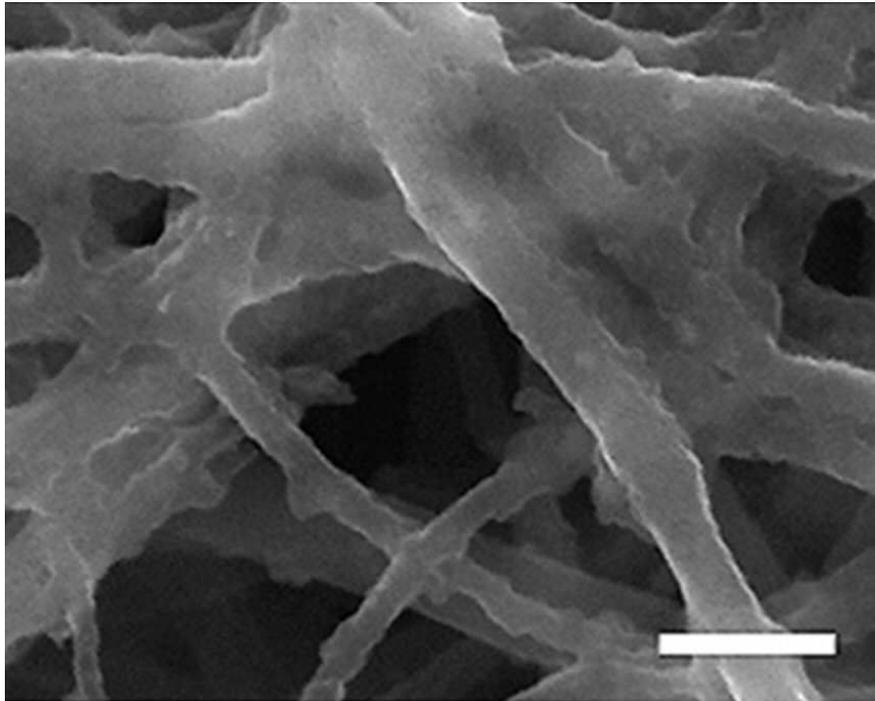
도면20d



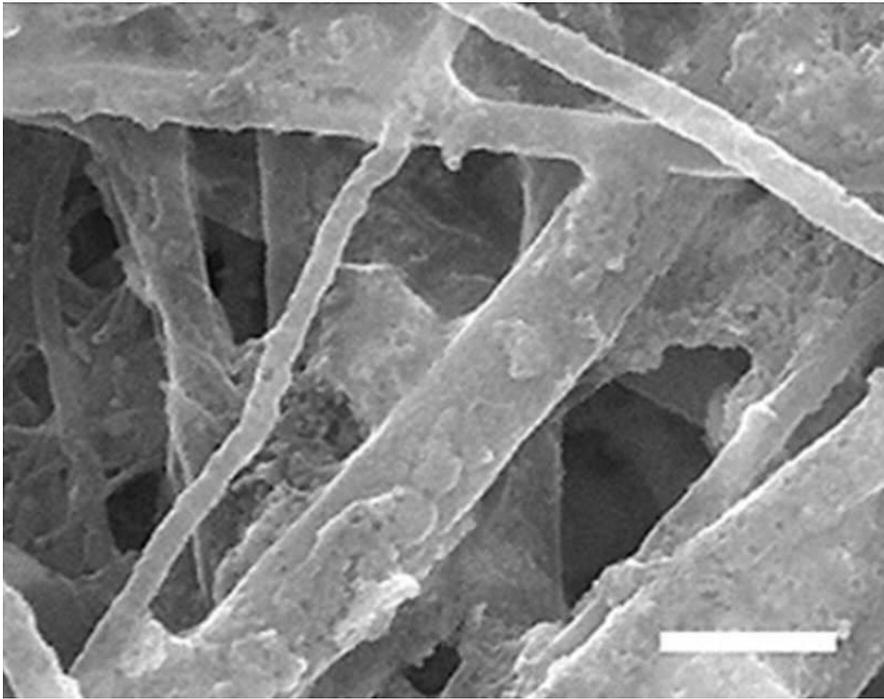
도면20e



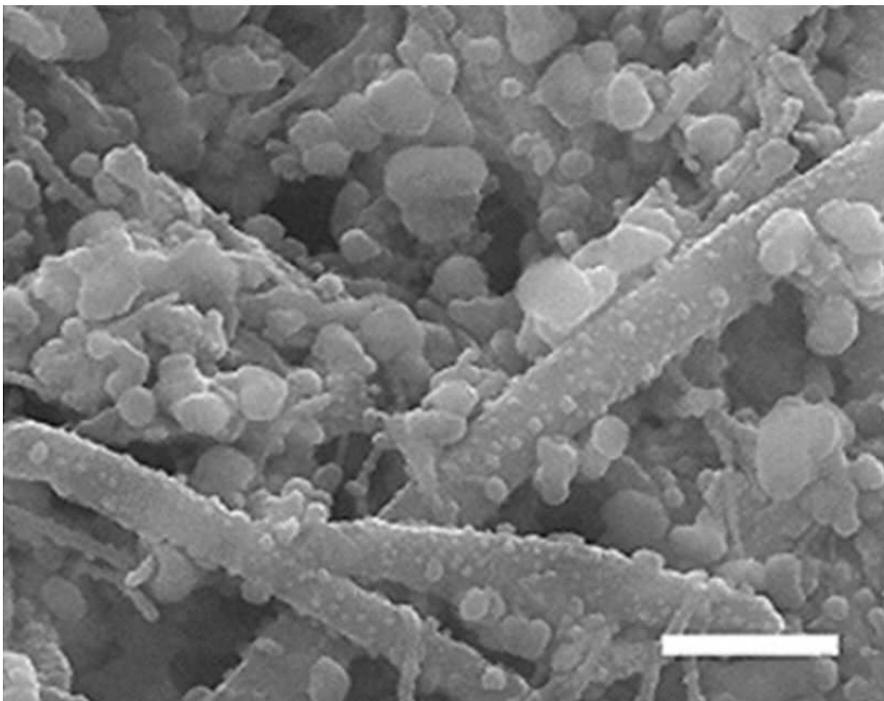
도면21a



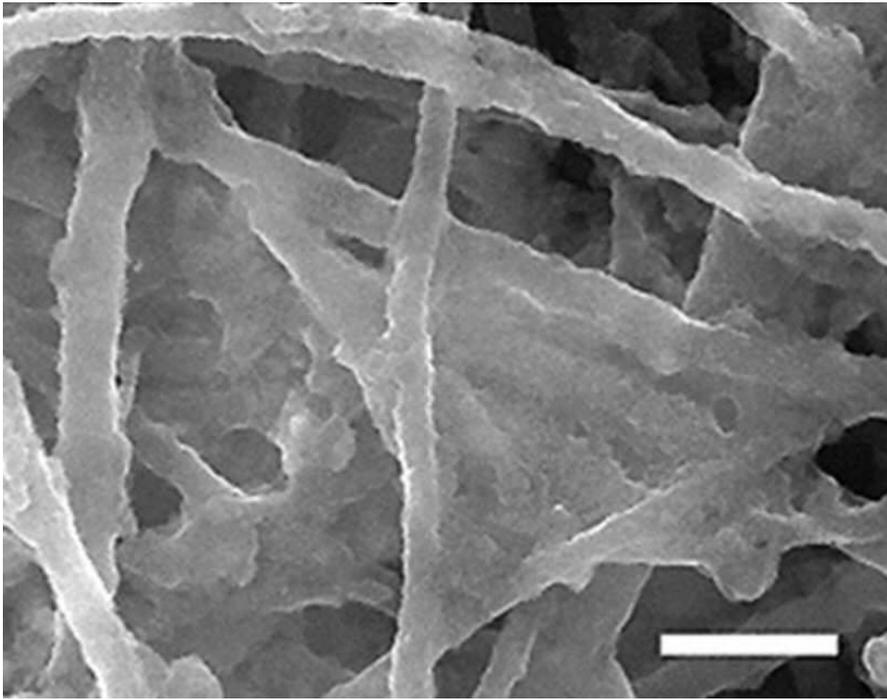
도면21b



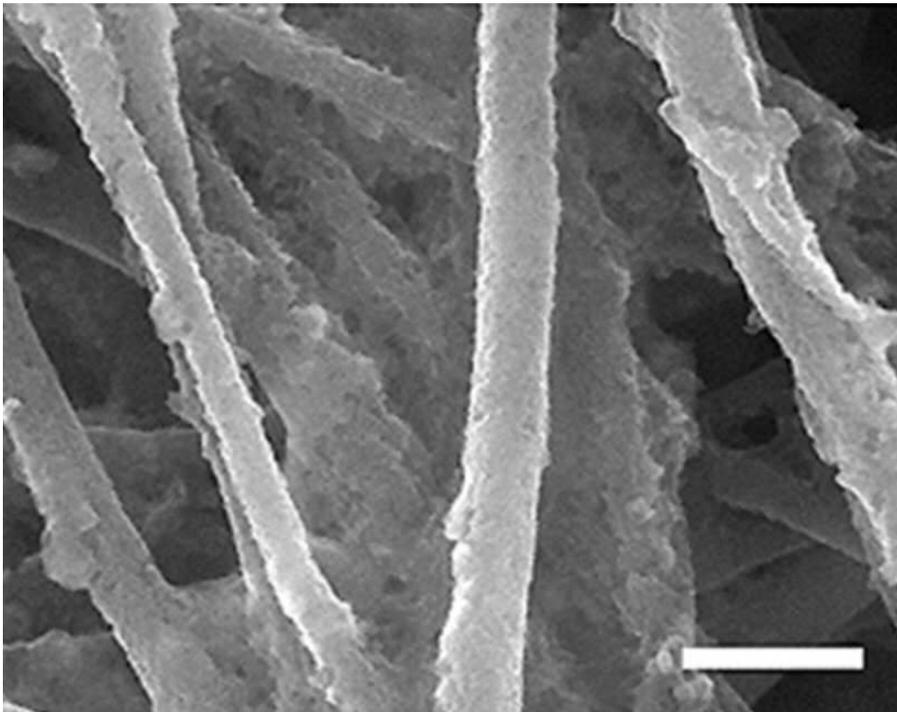
도면21c



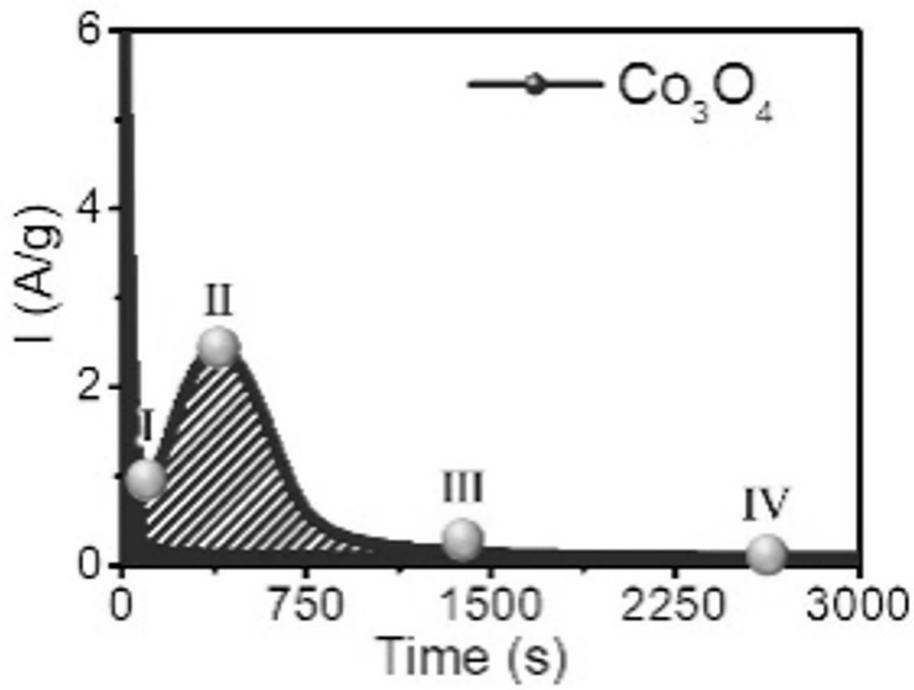
도면21d



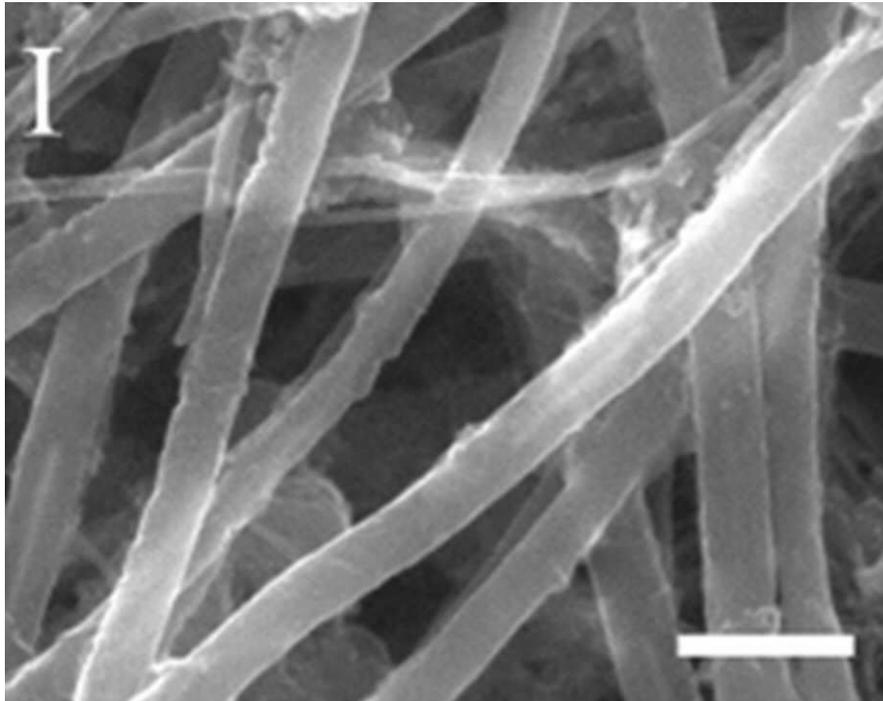
도면21e



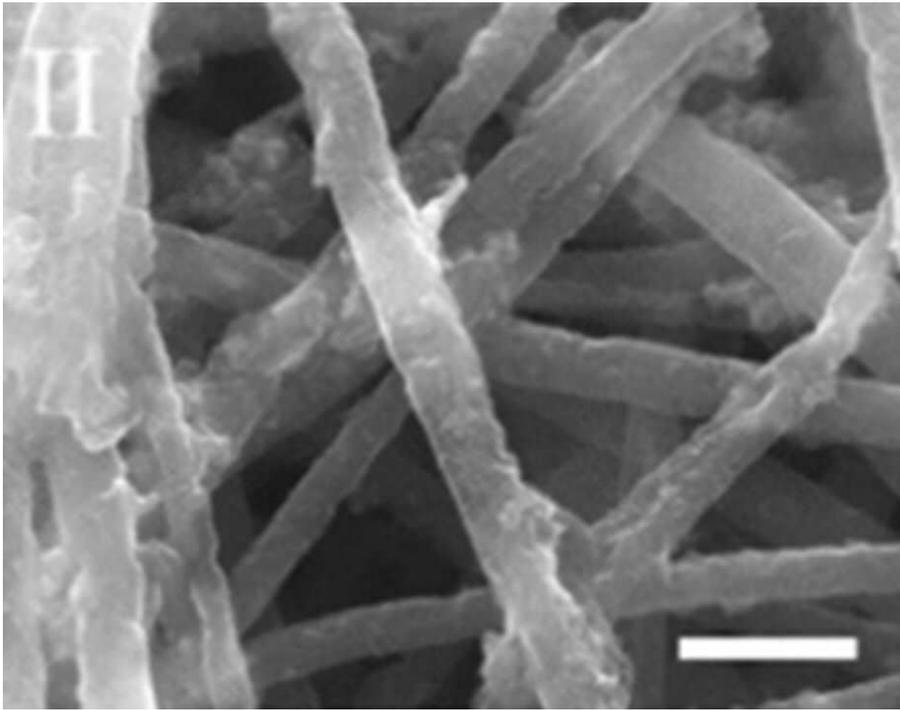
도면22a



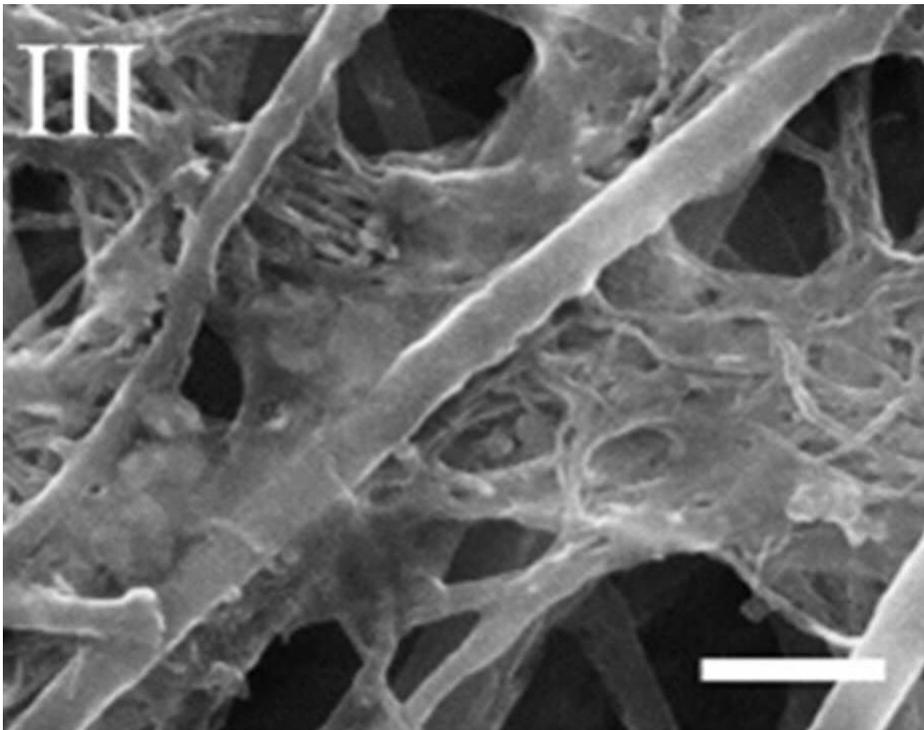
도면22b



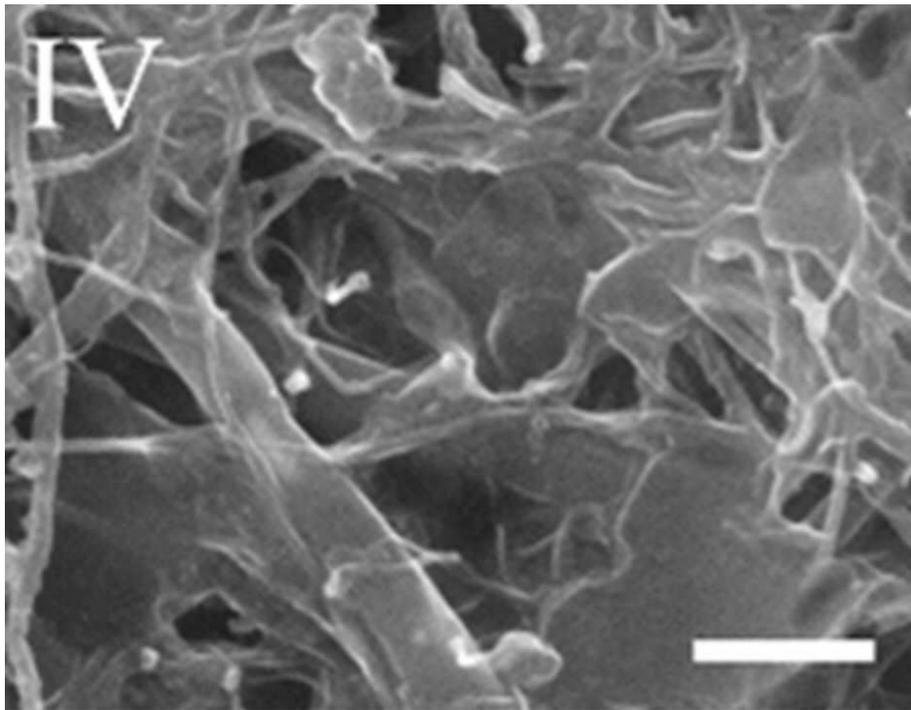
도면22c



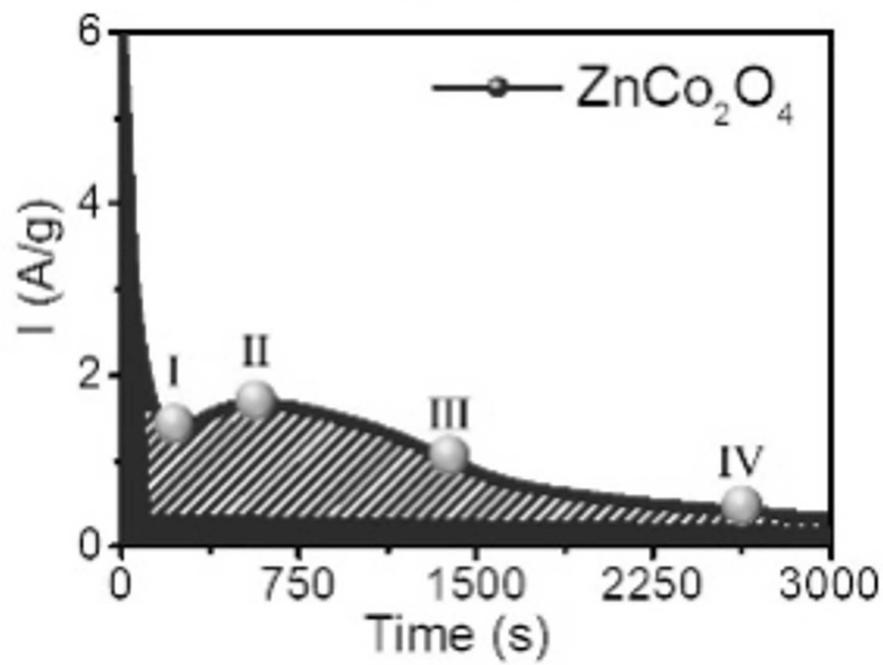
도면22d



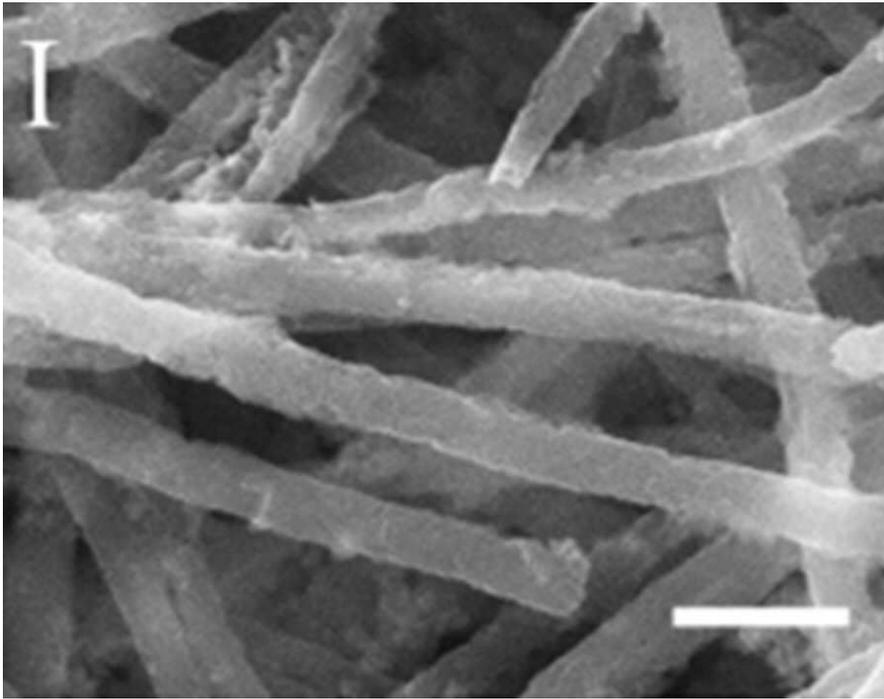
도면22e



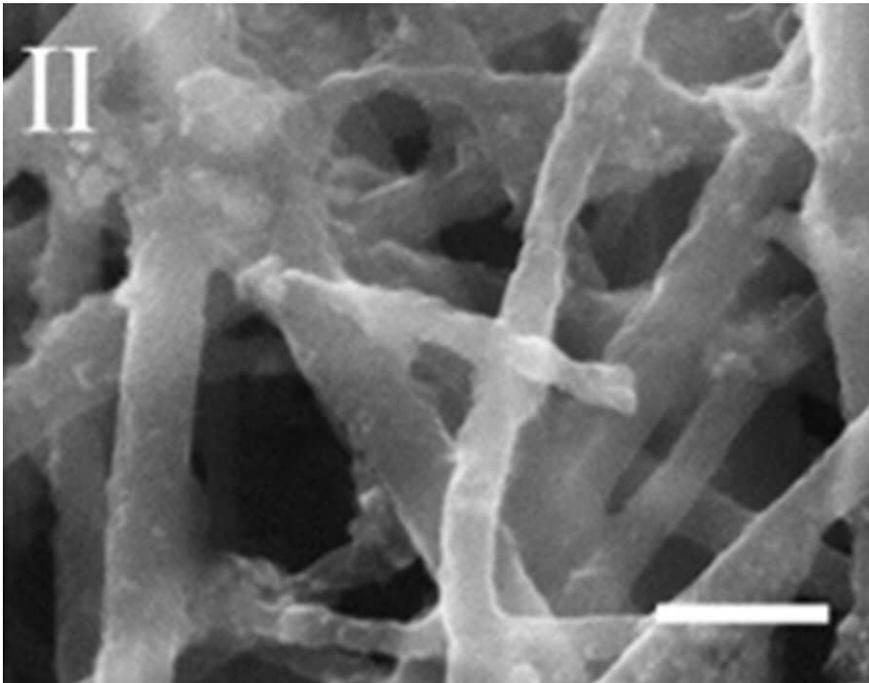
도면23a



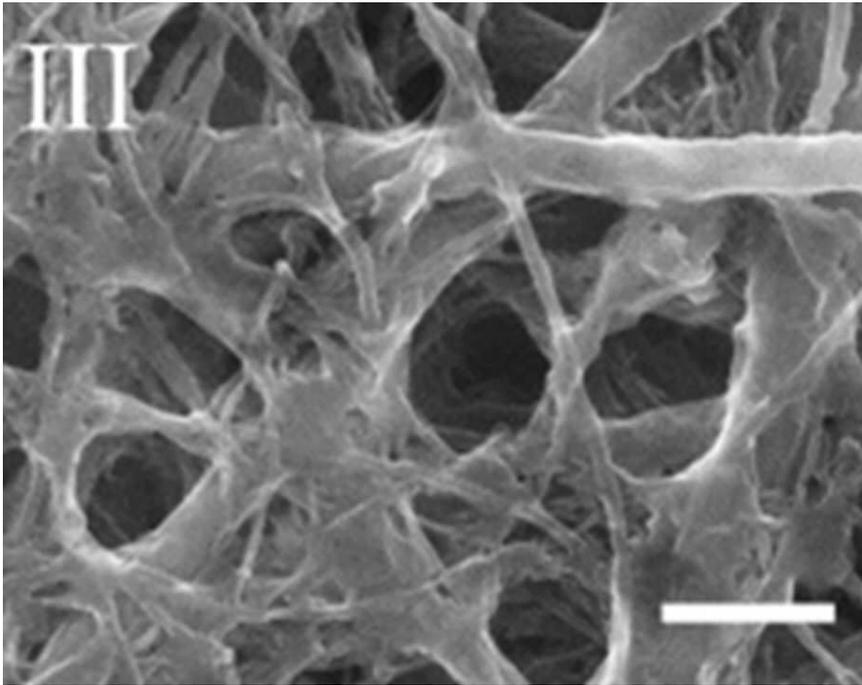
도면23b



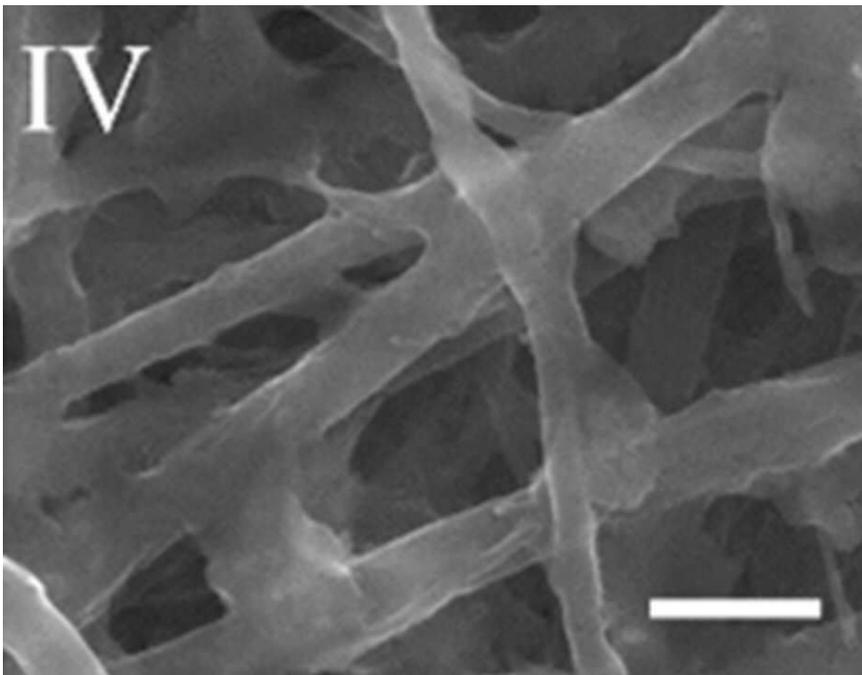
도면23c



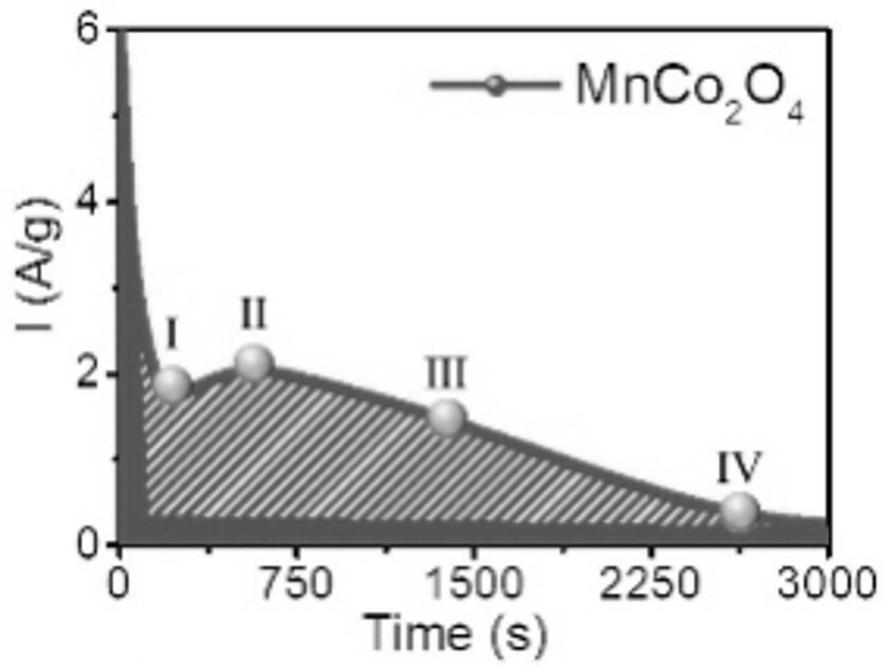
도면23d



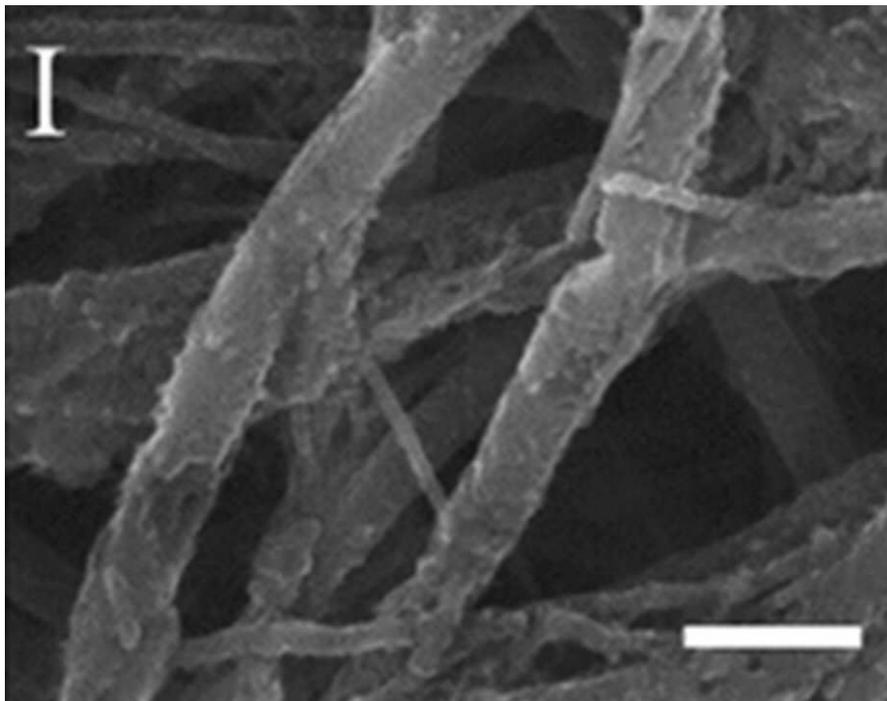
도면23e



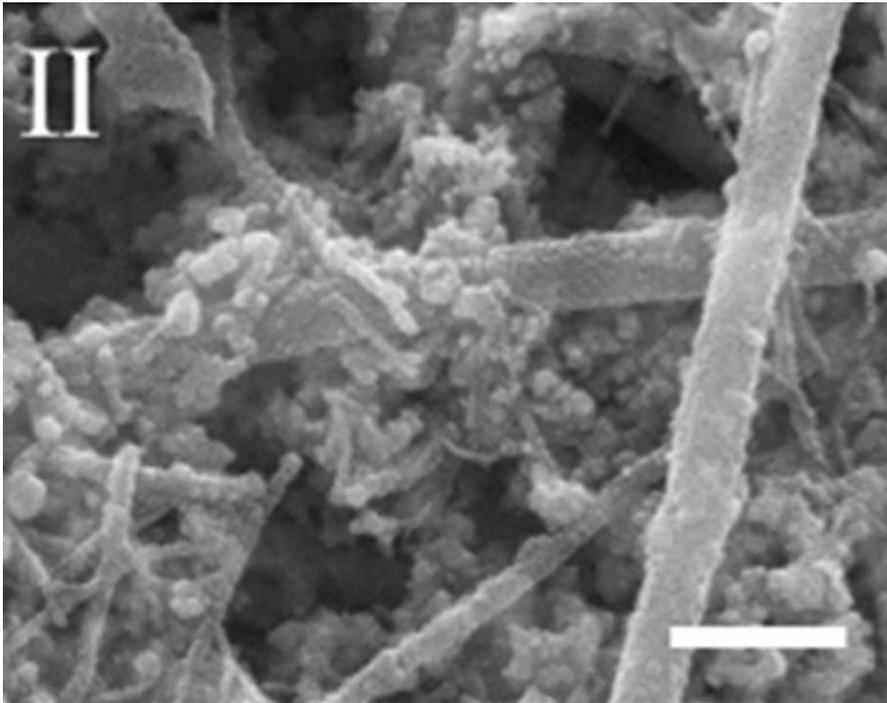
도면24a



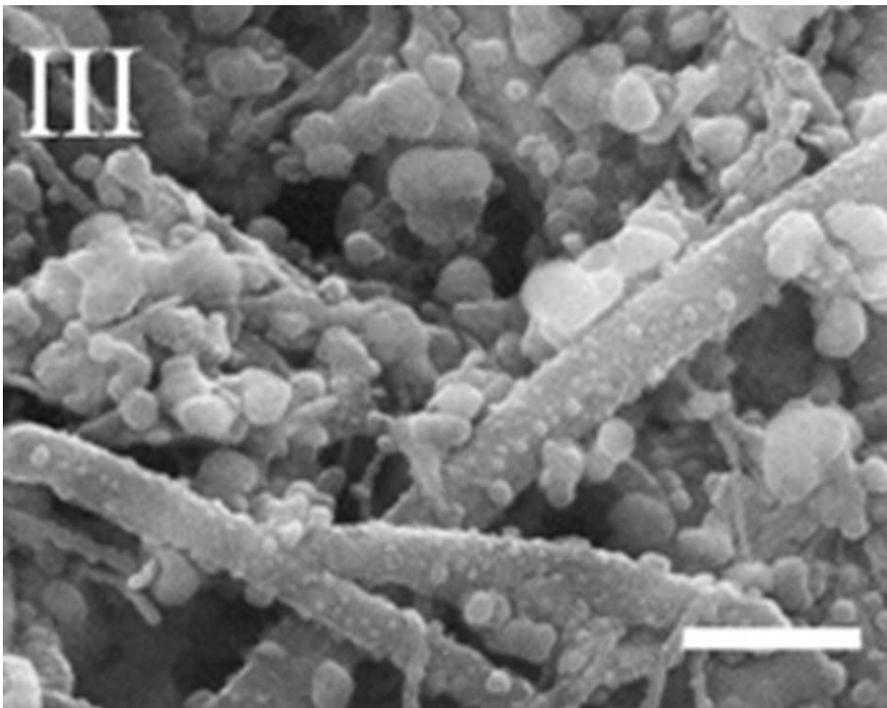
도면24b



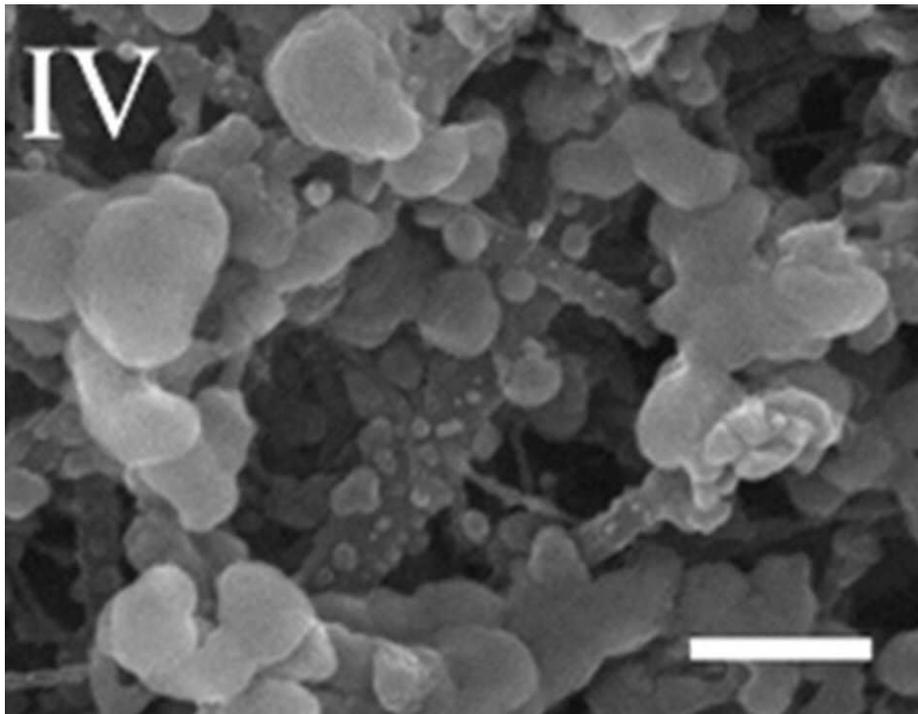
도면24c



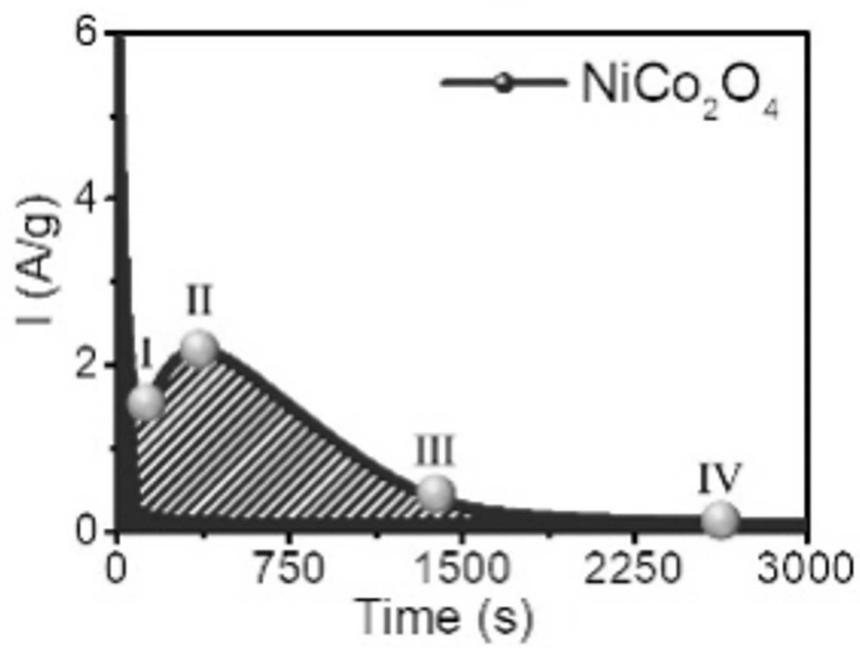
도면24d



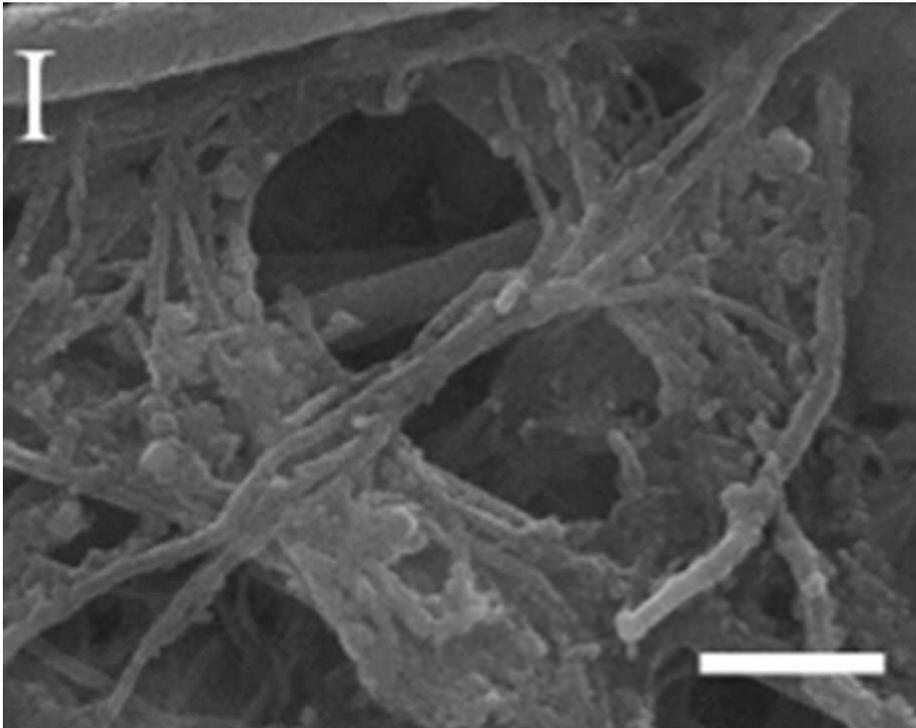
도면24e



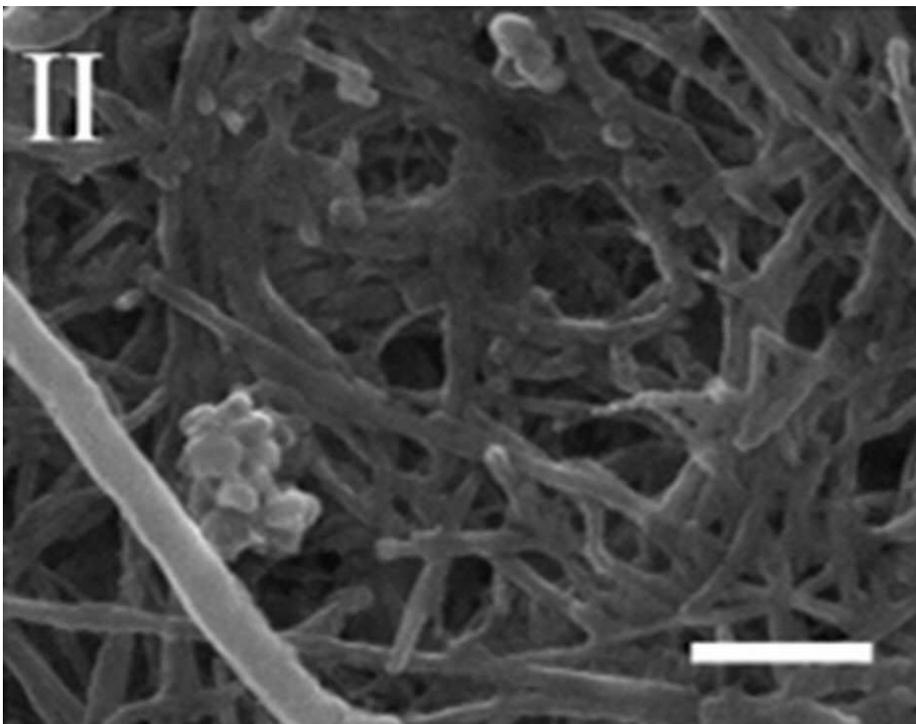
도면25a



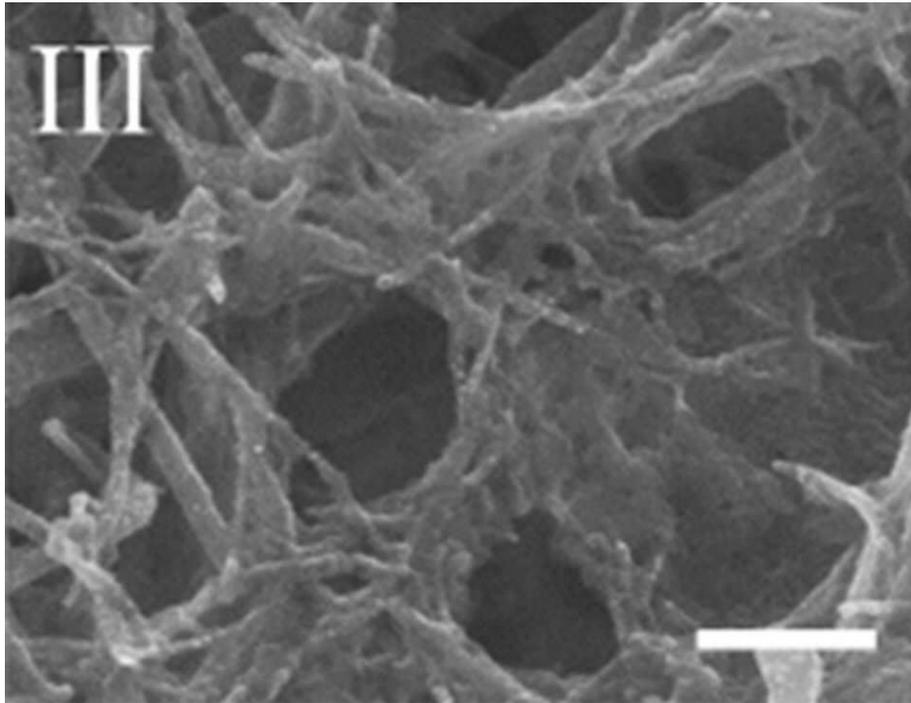
도면25b



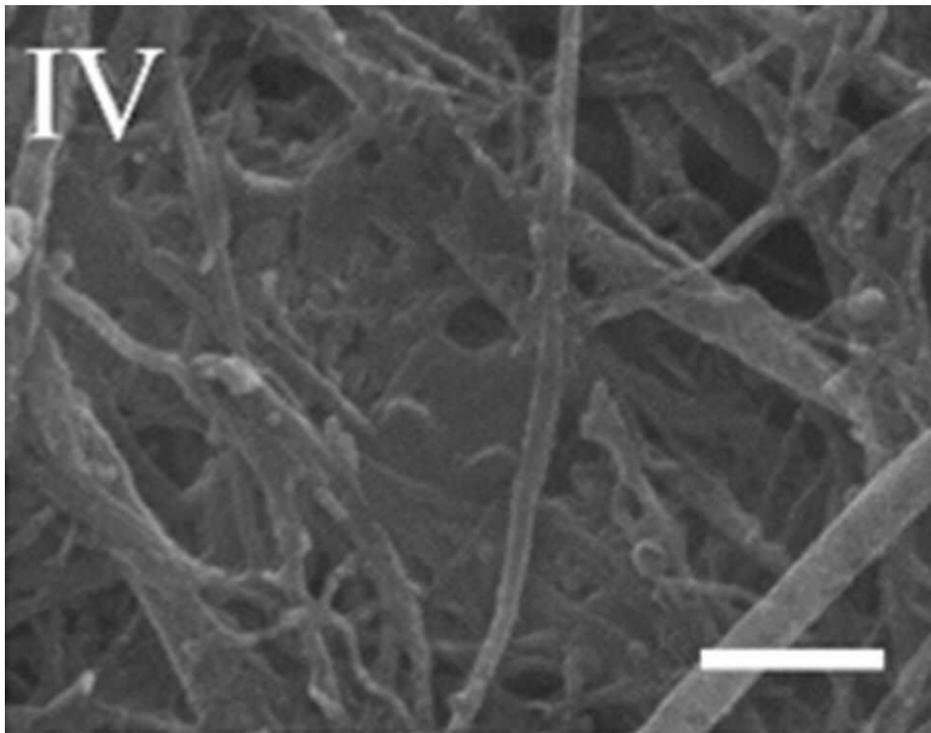
도면25c



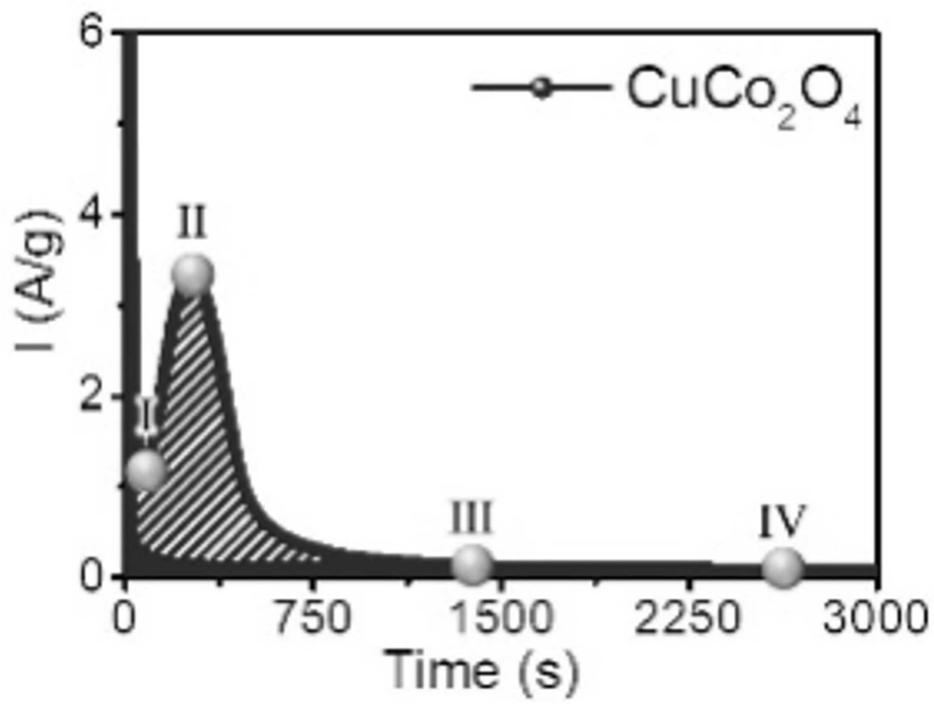
도면25d



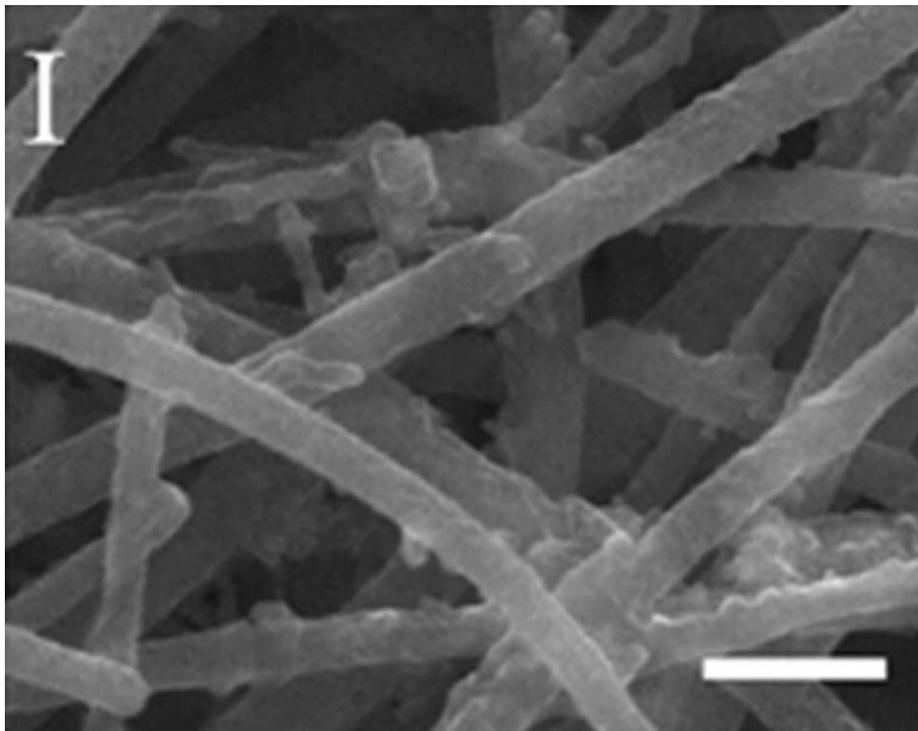
도면25e



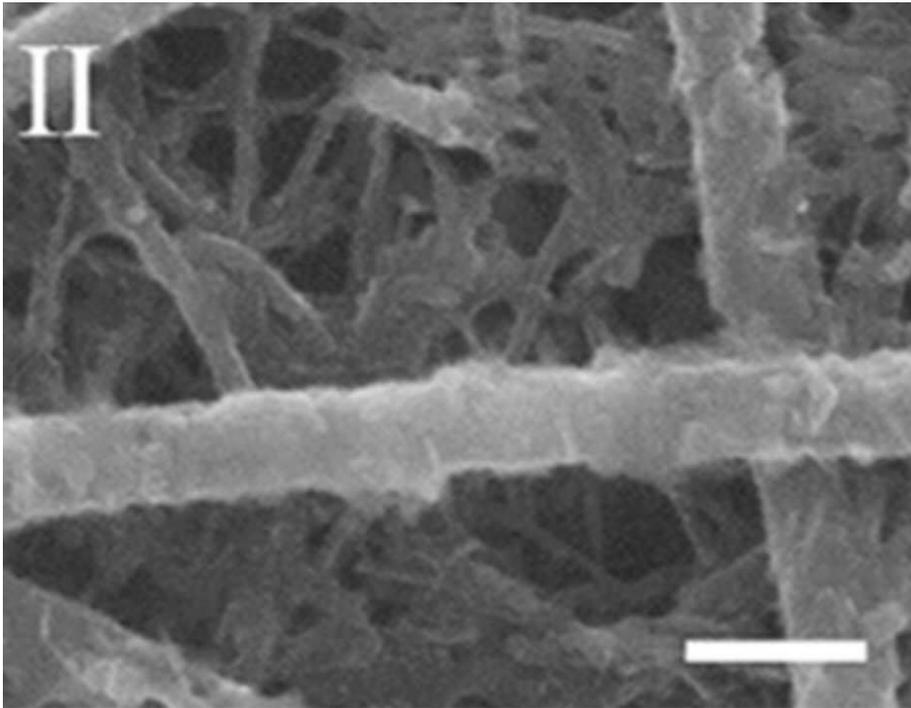
도면26a



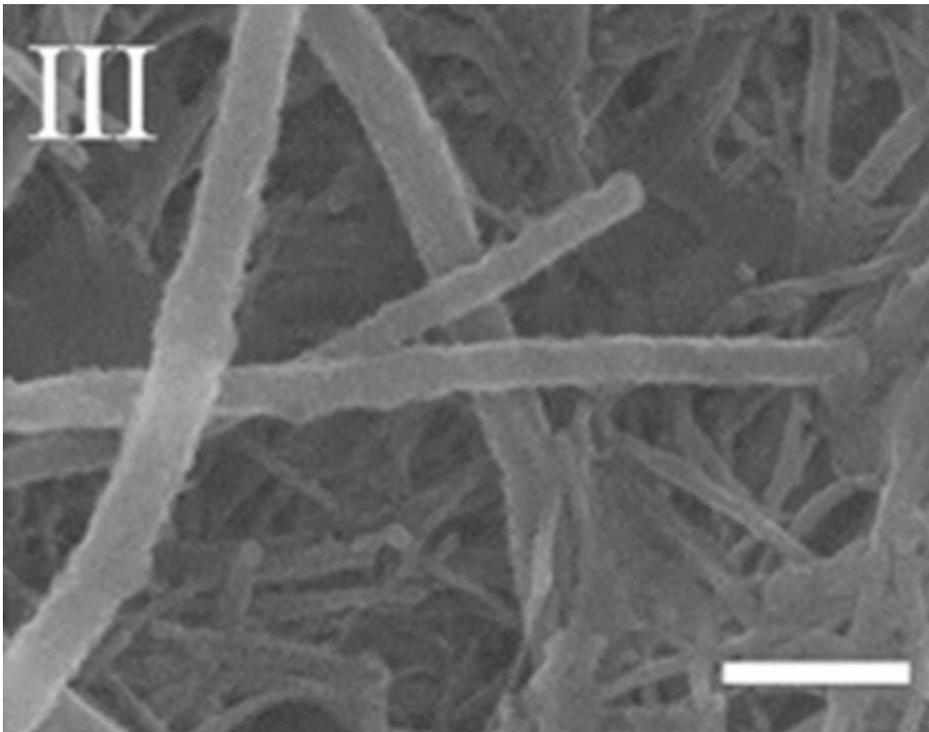
도면26b



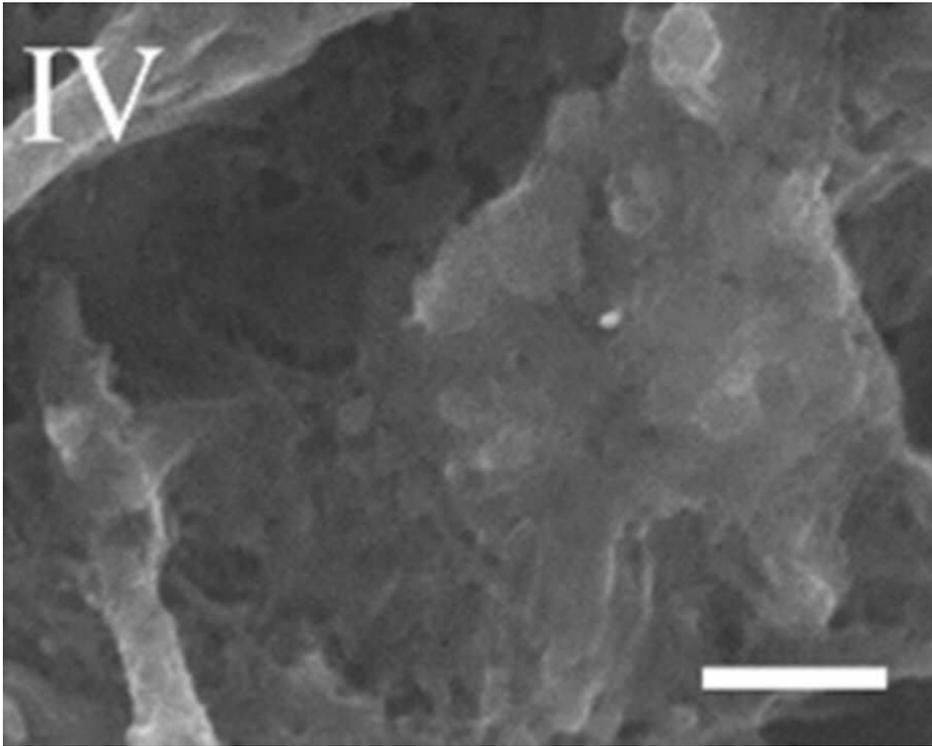
도면26c



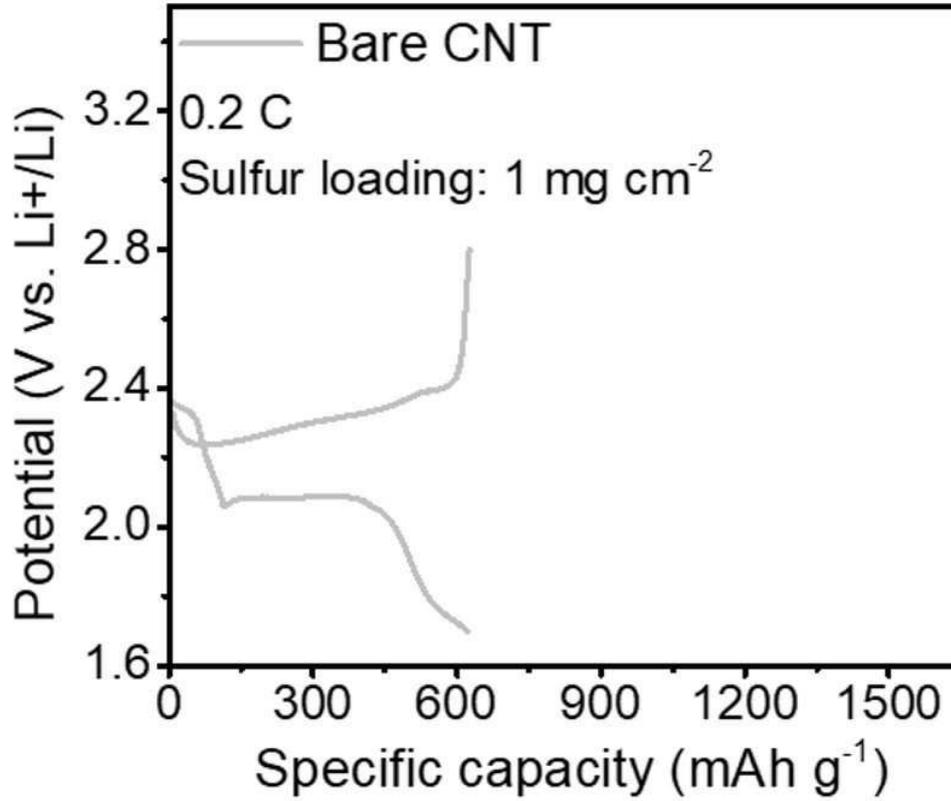
도면26d



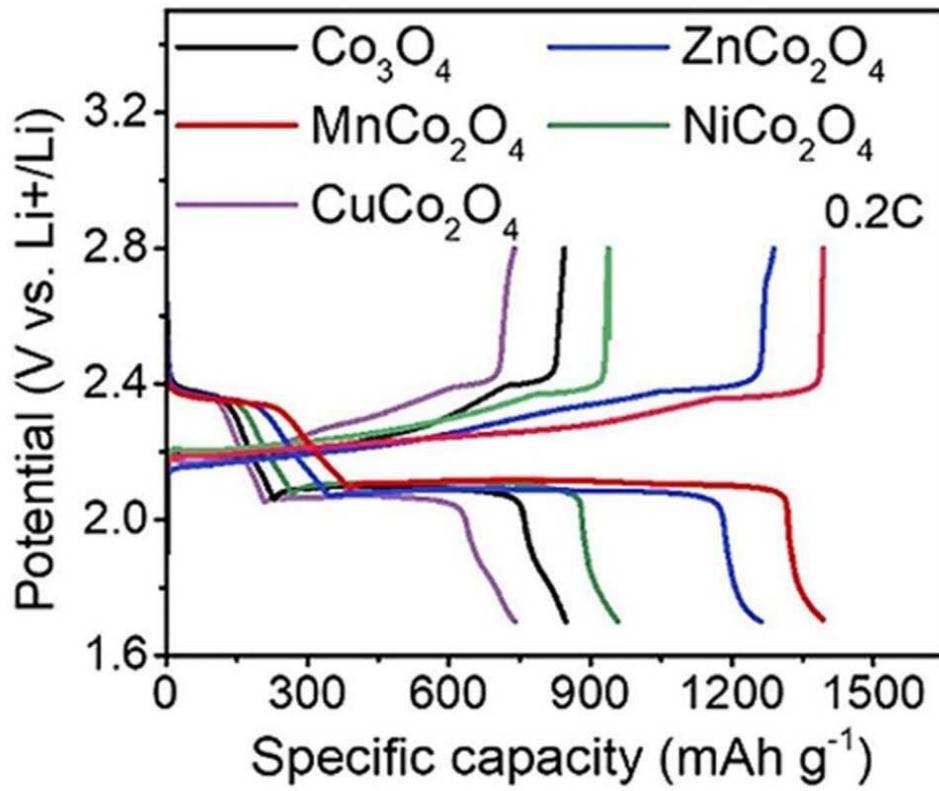
도면26e



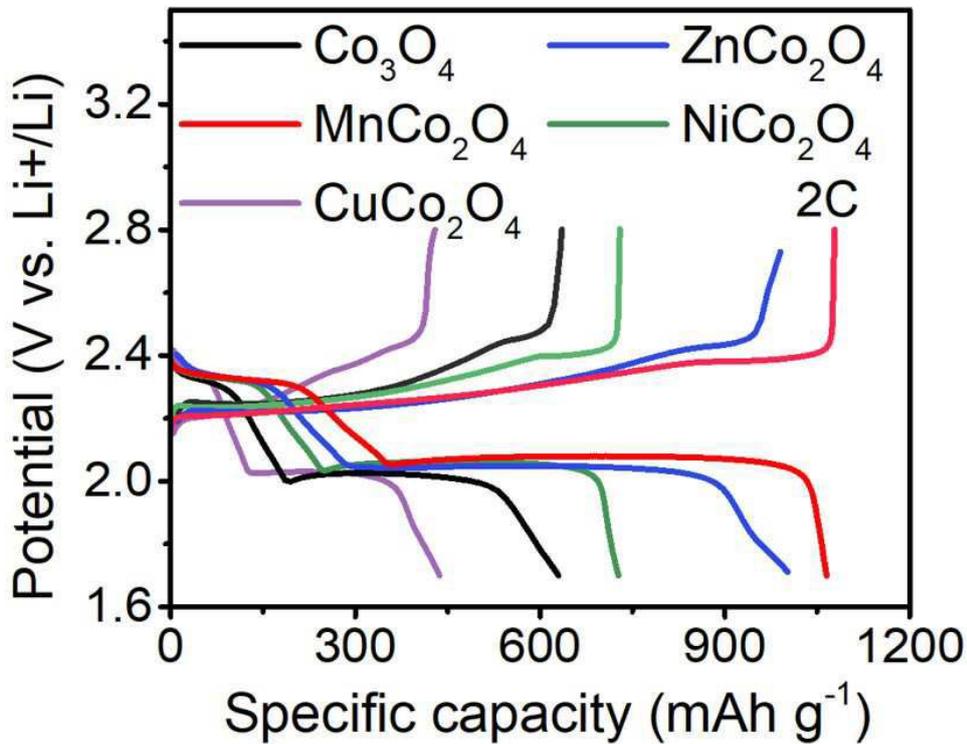
도면27a



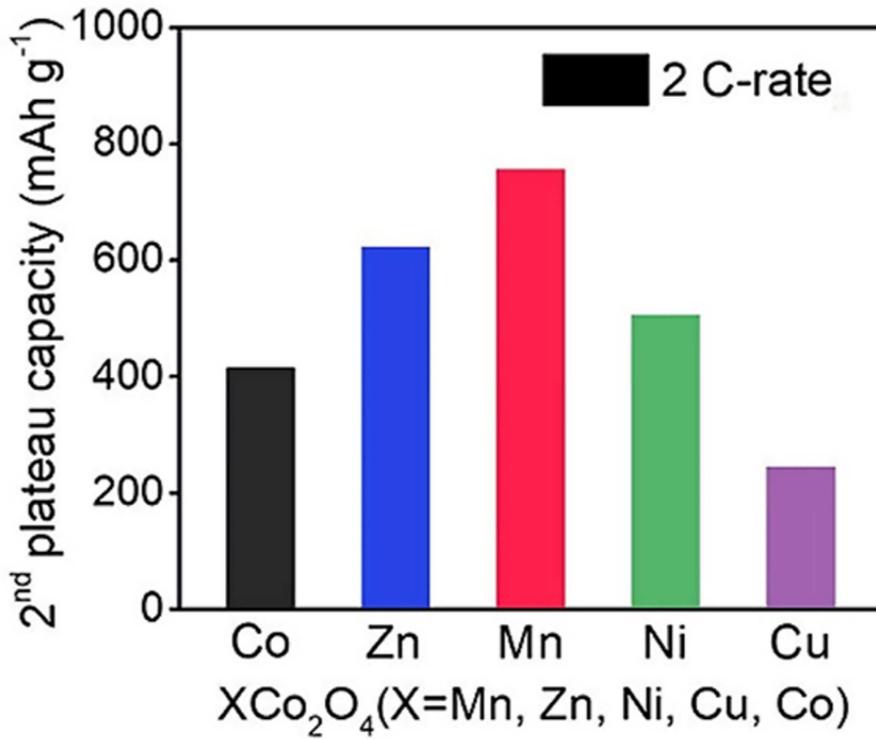
도면27b



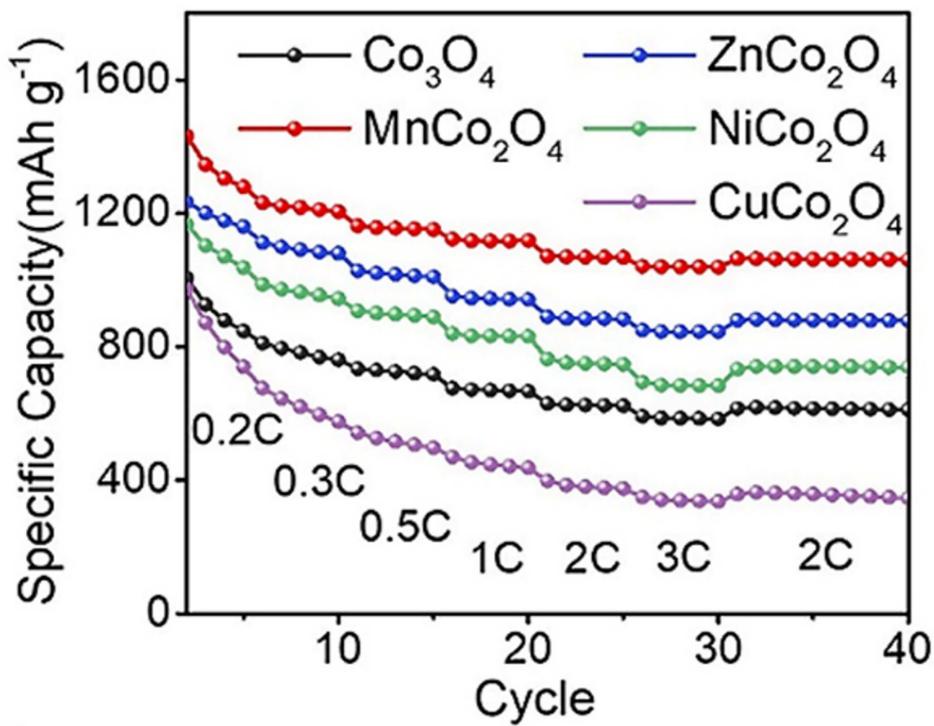
도면27c



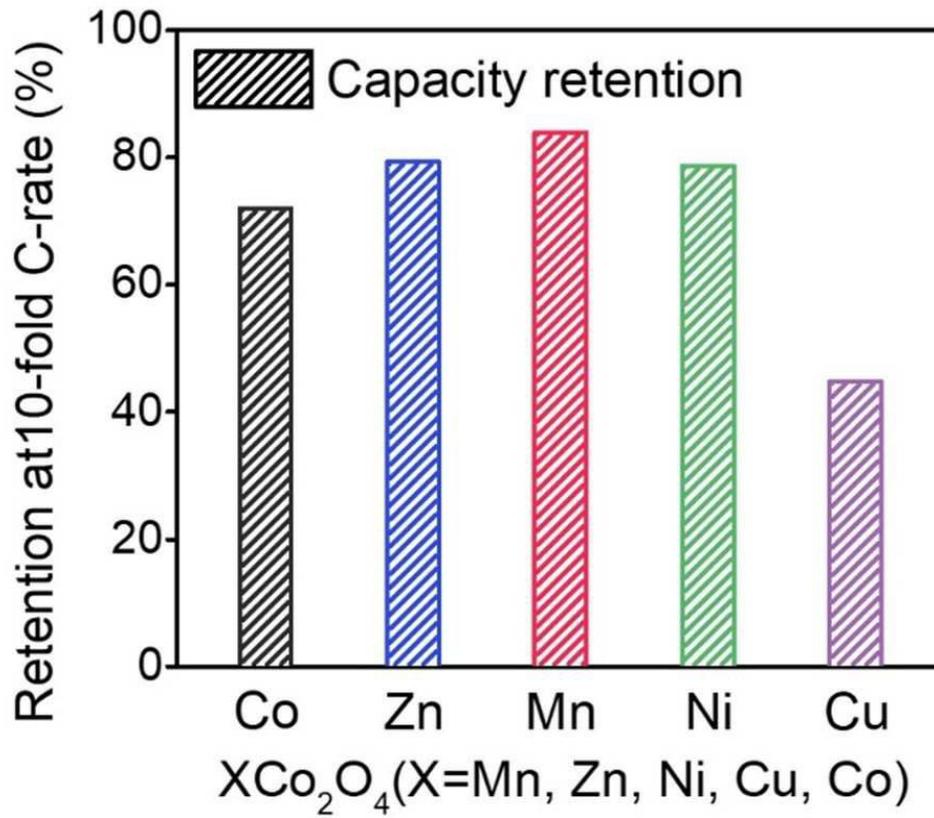
도면28



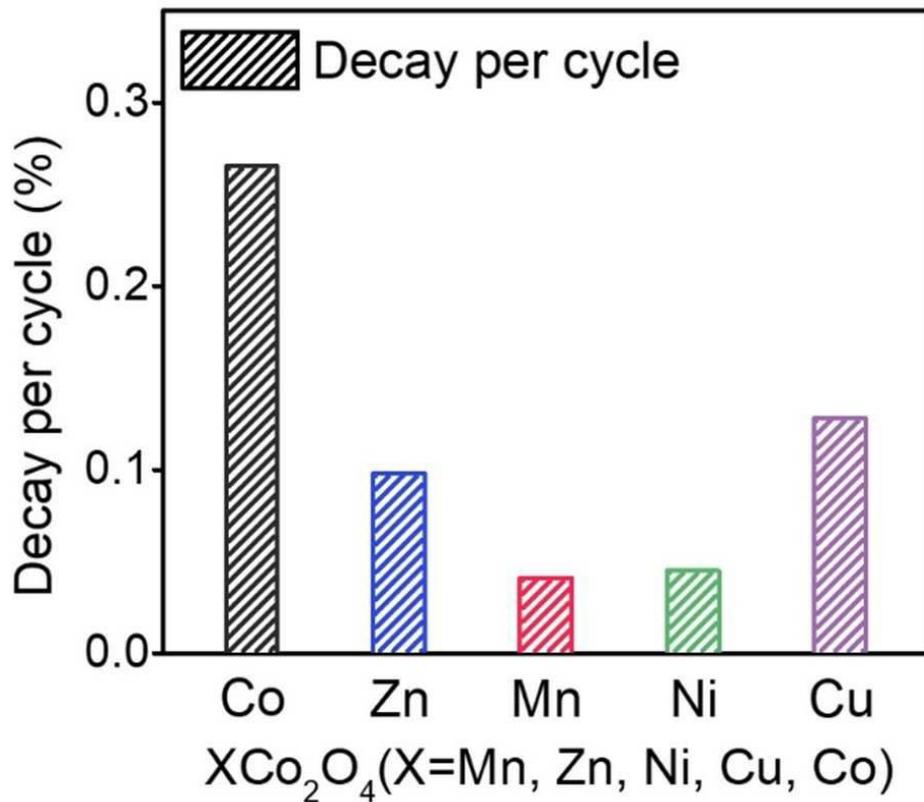
도면29



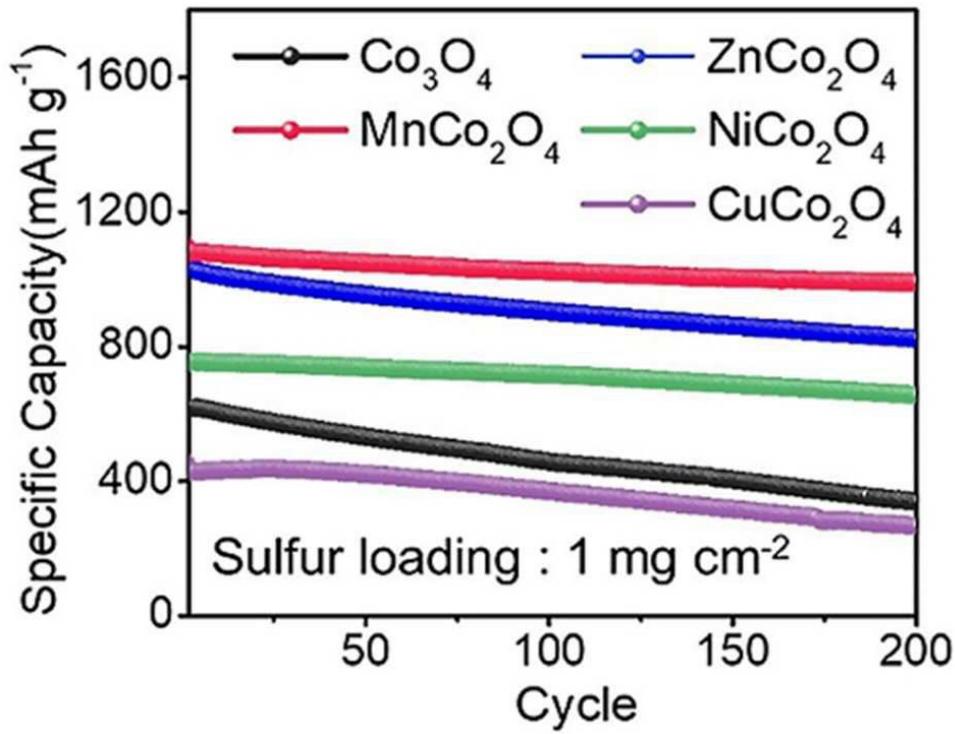
도면30a



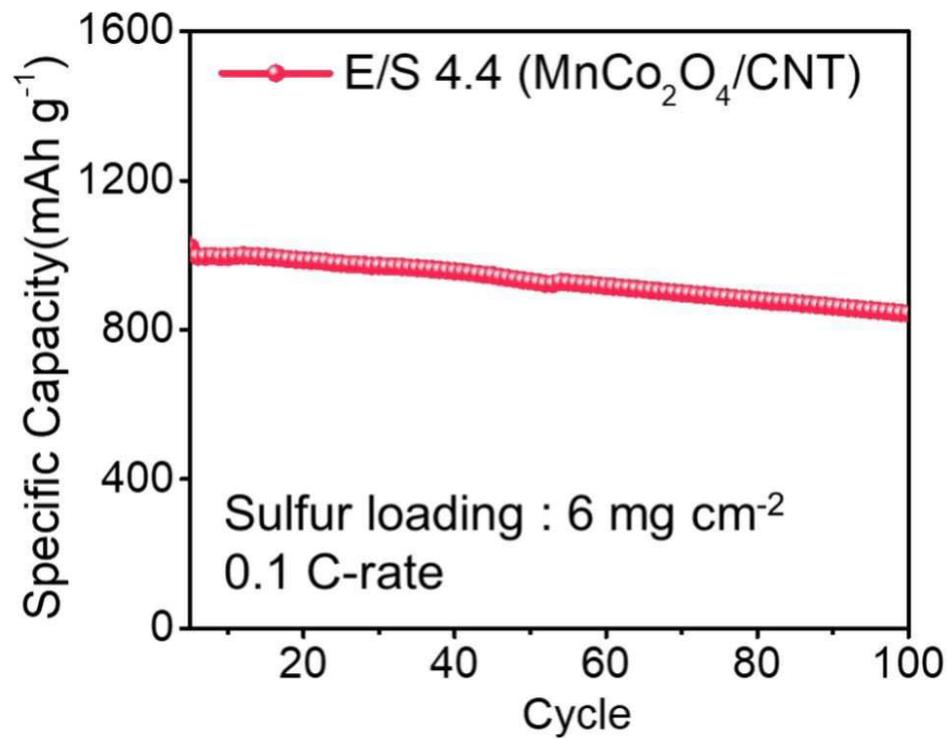
도면30b



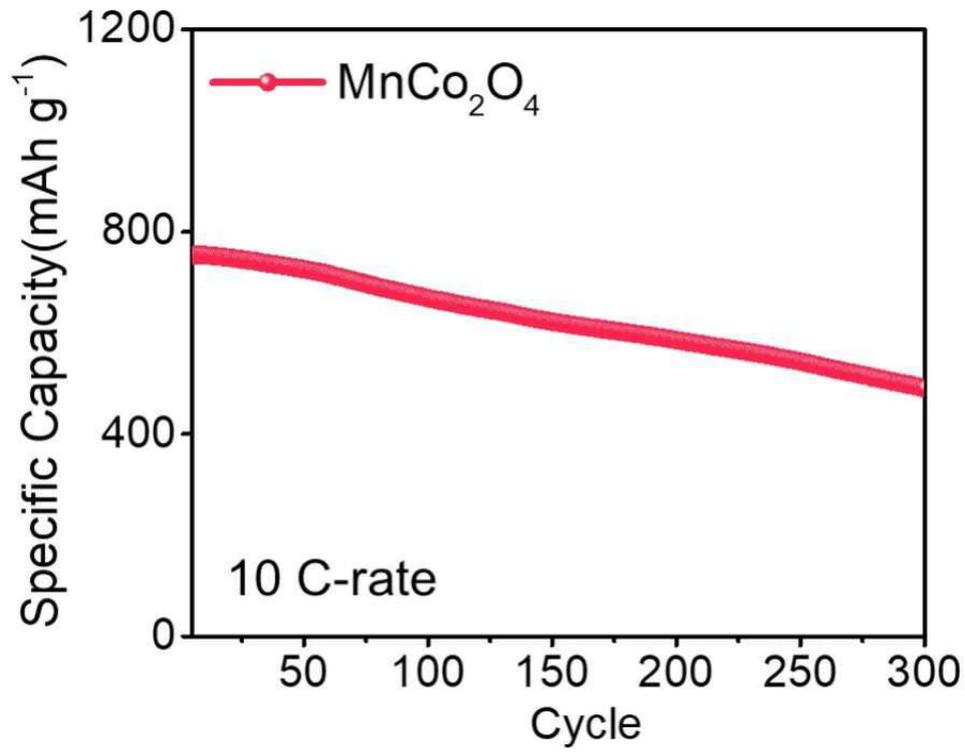
도면31



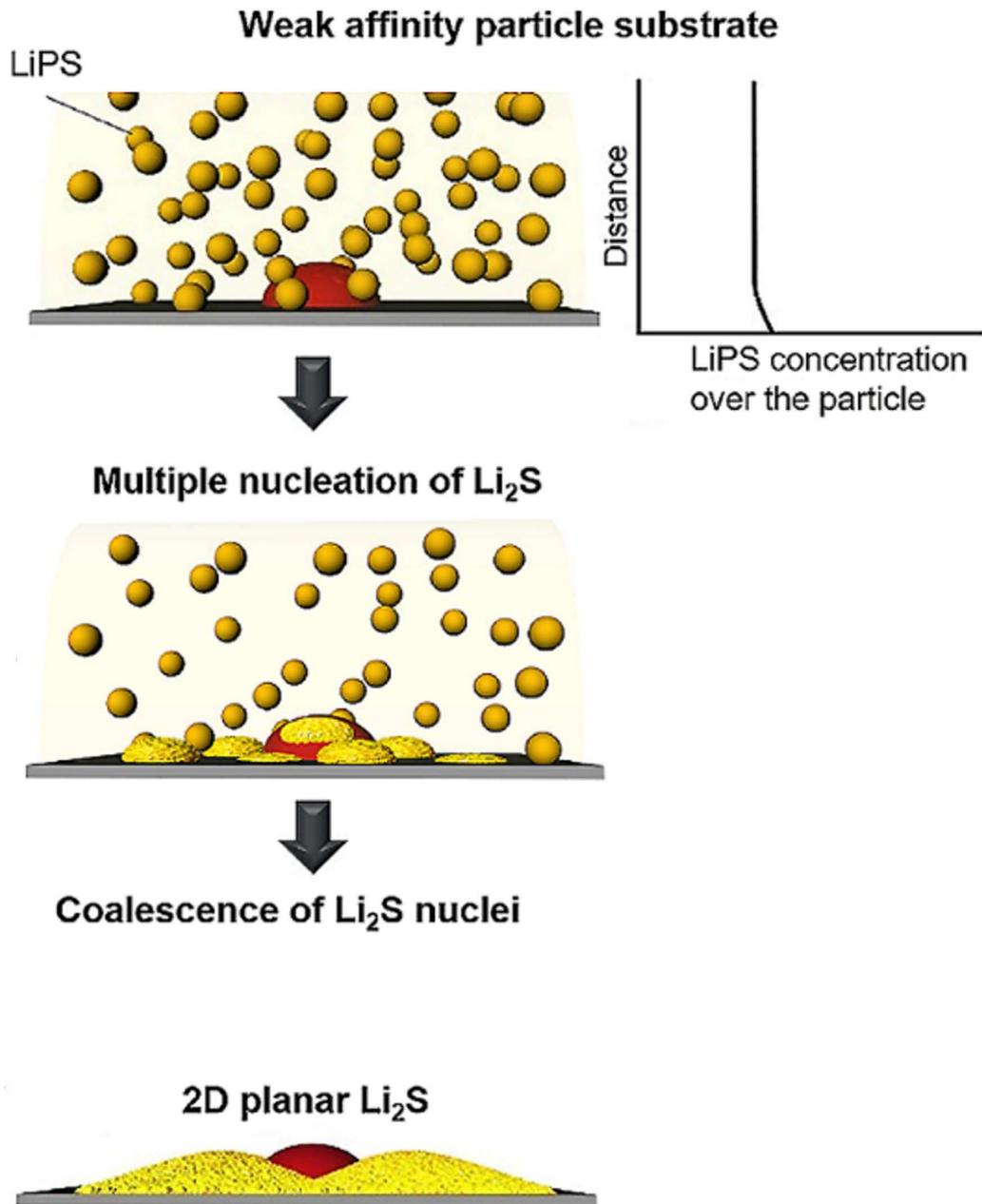
도면32a



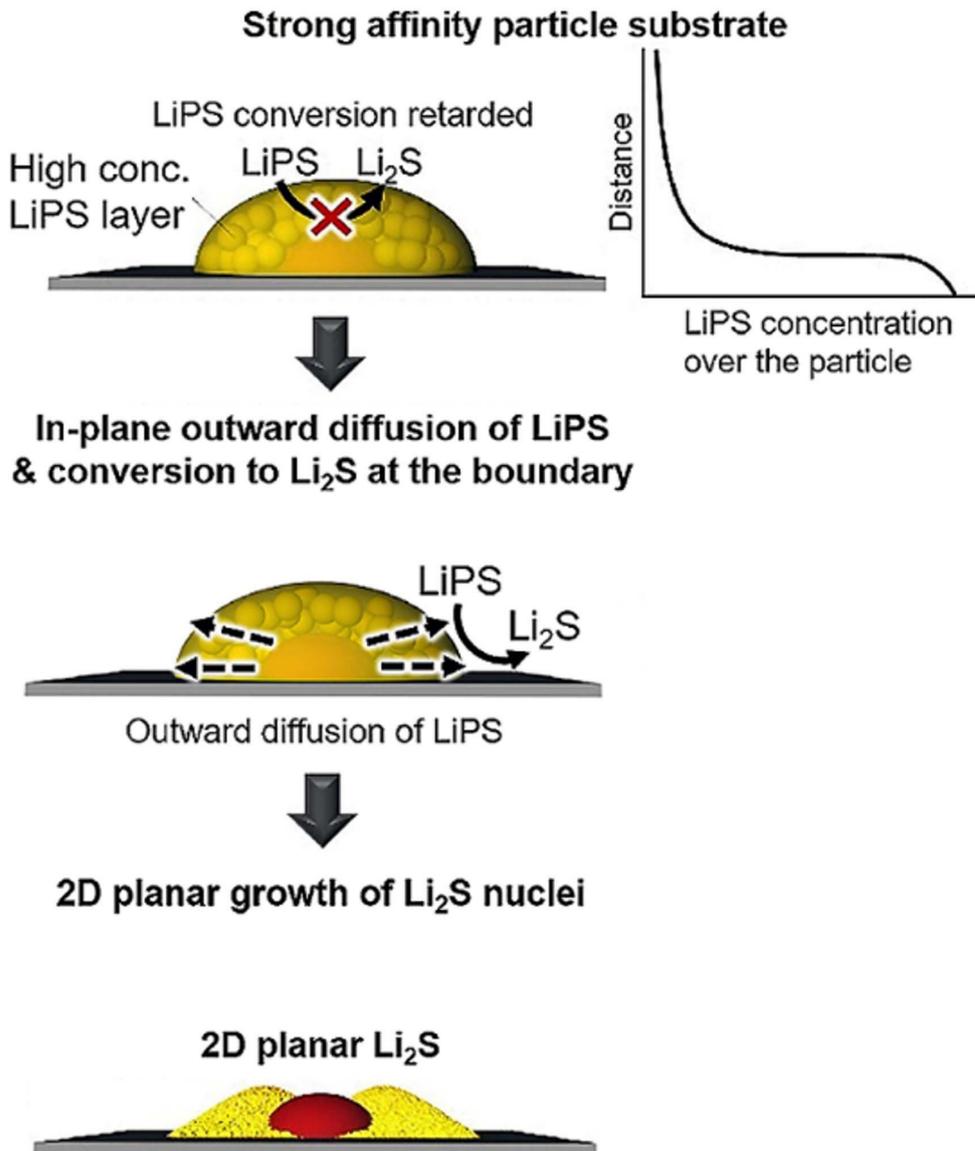
도면32b



도면33a

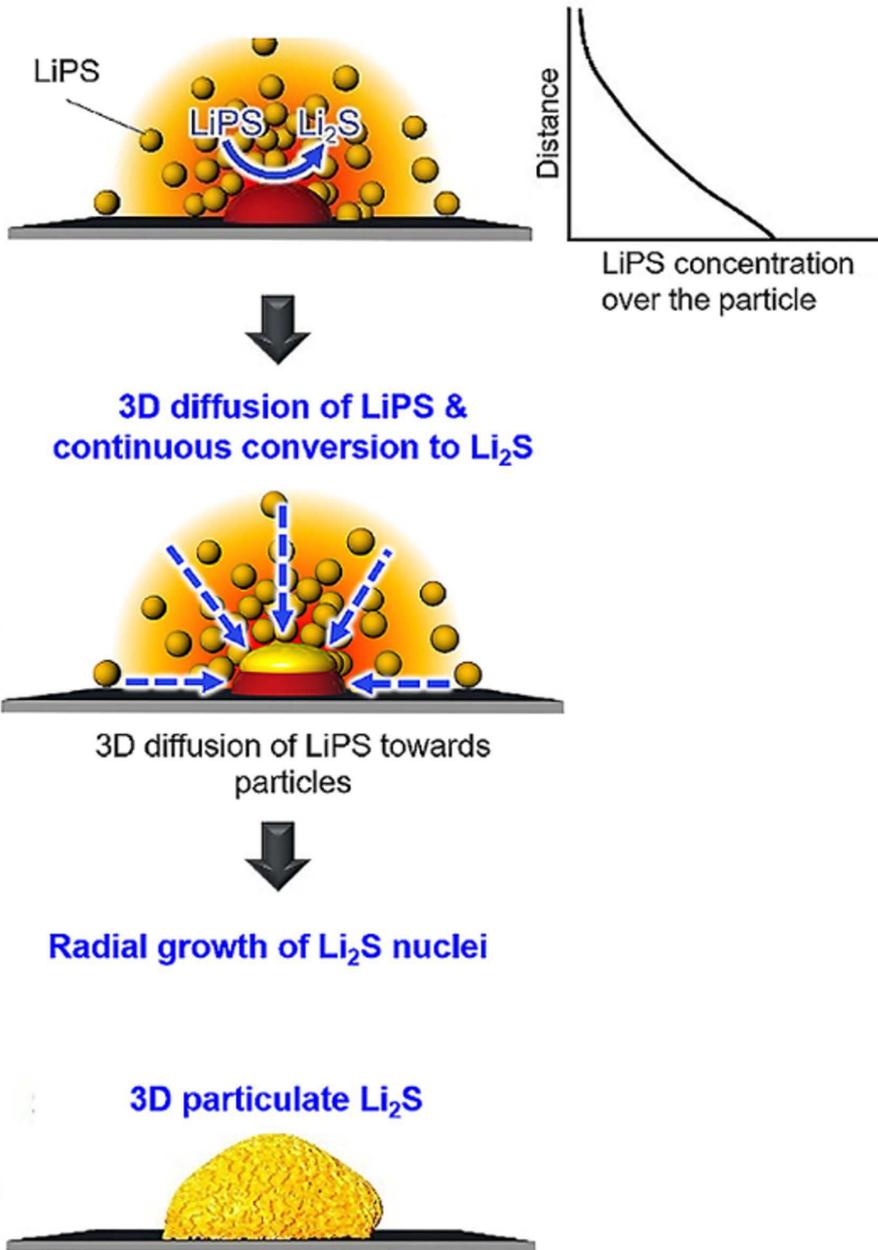


도면 33b

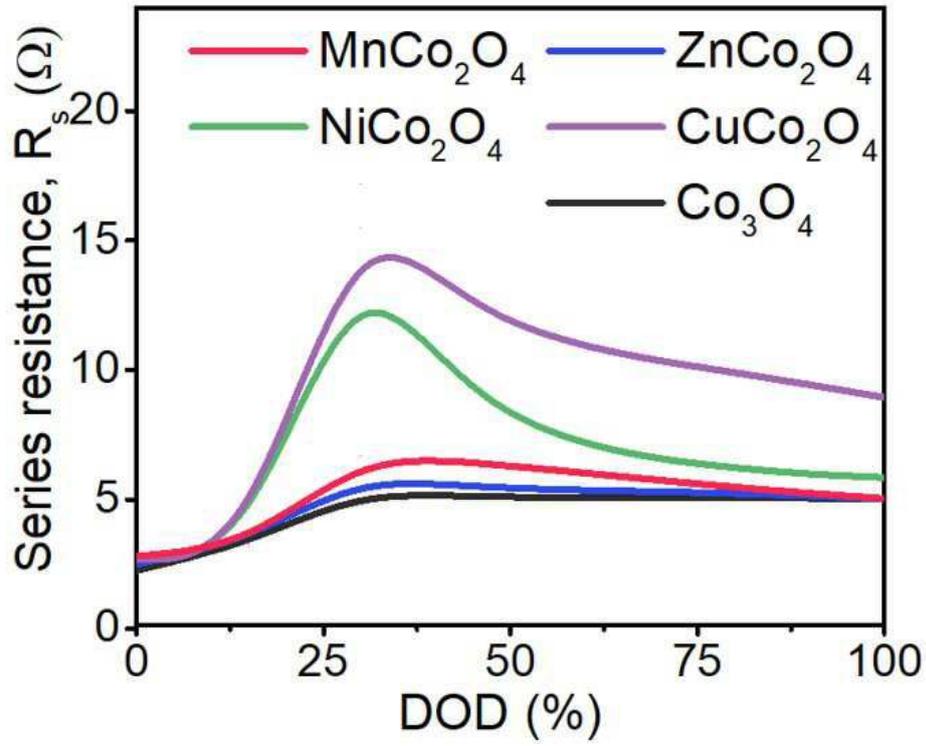


도면33c

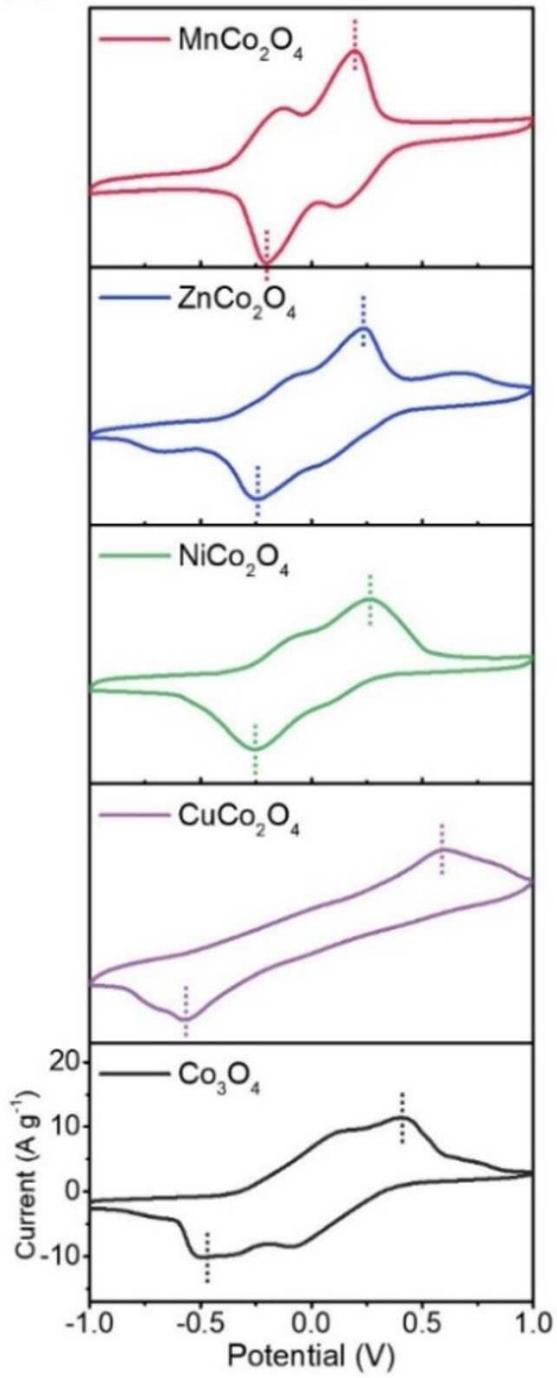
Moderate affinity particle substrate



도면34



도면35a



도면35b

