

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0173952

(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0074800

(22) 출원일자 2022년06월20일

심사청구일자 2022년06월20일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

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

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

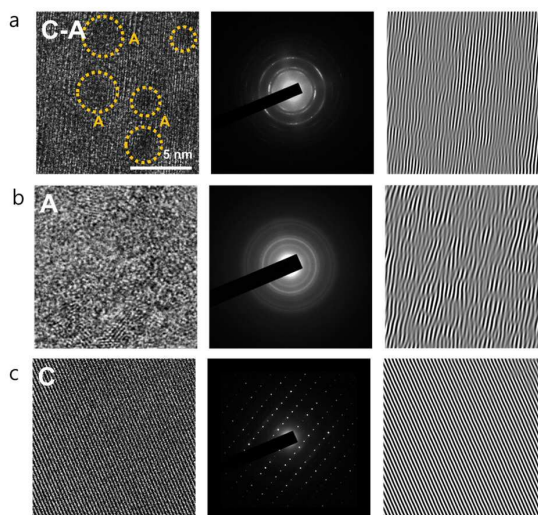
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금속산화물-탄소질 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 황 배터리

(57) 요약

본원은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 포함하는 금속산화물-탄소질 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 황 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소질 입자; 및

상기 탄소질 입자의 일면에 존재하는 금속산화물

을 포함하는, 금속산화물-탄소질 복합체로서,

상기 금속산화물은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물의 비정질 상 및 정질 상의 면적 비율은 40:60 내지 60:40인 것인, 금속 산화물-탄소질 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 금속산화물은 Mo, Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Gd, Ga, Ge, In, Fe, La, Pb, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V, Zn, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 금속의 산화물을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소질 입자는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 탄소 섬유, 흑연 및 활성 탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소질 입자는 복수의 기공들을 포함하고 구형으로 밀집되어 있는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체.

청구항 6

탄소질 입자를 제조하는 것;

상기 탄소질 입자의 일면에 금속산화물을 코팅하는 것; 및

상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하고 열처리함으로써 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 형성하는 것

을 포함하는, 제 1 항에 따른 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하는 것은,

상기 금속 양이온을 포함하는 용액을 스펀코팅, 담지, 또는 스프레이의 용액 공정법을 이용하여 상기 금속산화물에 도포하는 것을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 금속 양이온의 농도는 0.05 M 내지 0.25 M인 것인, 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Co, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, 및 Zn에서 선택되는 하나 이상의 금속의 양이온을 포함하는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 열처리 온도는 200℃ 내지 1000℃인 것인, 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 따른 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하는, 전극.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

복수 개의 상기 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하며,

서로 다른 상기 금속산화물-탄소질 복합체의 금속산화물이 접촉하는 면, 노출된 탄소질 입자와 금속산화물이 접촉하는 면, 및 노출된 탄소질 입자가 접촉하는 면을 포함하는 것인, 전극.

청구항 13

제 11 항에 따른 전극 및 황을 포함하는, 캐소드 전극;

애노드 전극; 및

전해질을 포함하는, 리튬 황 전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

0.2 C 속도에서 방전 용량은 1300 mAh/g 이상인 것인, 리튬 황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 포함하는 금속산화물-탄소질 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 황 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이론적으로 1675 mAh/g의 고용량을 갖는 리튬-황 (Lithium-sulfur; Li-S) 배터리는 차세대 에너지 저장 장치로서 주목 받고 있다. 그러나, Li-S 배터리는 황 전환 반응에서 발생하는 본질적인 문제로 인하여 이론적 용량을 완전히 활용하지 못해 실적용이 지연되고 있다. 높은 황 로딩 조건에서 리튬설파이드 (lithium sulfide; Li_2S) 가 빠르게 전극을 뒤덮음으로써 발생하는 전류 효율 감소의 문제를 해결해야 한다. 이를 해결하기 위하여, 선행 문헌 Donghee Gueon, Taeyoung Kim, Jungyeon Lee, Jun Hyuk Moon, "Exploring the Janus structure to improve kinetics in sulfur conversion of Li-S batteries" (Nano Energy 95 (2022) 106980)에서는 탄소나노튜브의 일 표면에 선택적으로 금속산화물을 코팅하여 캐소드 전극으로서 사용함으로써 전극의 일부에만 Li_2S 가 코팅되도록 하였다. 그러나, 전극을 제어하는 것만으로는 황의 고로딩 조건에서 발생하는 피막효과를 억제하기 어려우며, 따라서, 전극 기반에서의 피막 효과 억제뿐만 아니라 금속산화물 촉매 표면에서도 피막 현상을 억제할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본원은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 포함하는 금속산화물-탄소질 복합체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 황 배터리를 제공하고자 한다.

[0004] 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

[0005] 본원의 제 1 측면은, 탄소질 입자; 및 상기 탄소질 입자의 일면에 존재하는 금속산화물을 포함하는, 금속산화물-탄소질 복합체로서, 상기 금속산화물은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체를 제공한다.

[0006] 본원의 제 2 측면은, 탄소질 입자를 제조하는 것; 상기 탄소질 입자의 일면에 금속산화물을 코팅하는 것; 및 상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하고 열처리함으로써 비정질 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 형성하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하는, 전극을 제공한다.

[0008] 본원의 제 4 측면은, 제 3 측면에 따른 전극 및 황을 포함하는, 캐소드 전극; 애노드 전극; 및 전해질을 포함하는, 리튬 황 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따른 리튬 황 전지는 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물-탄소질 복합체를 캐소드 전극으로서 포함하는 것으로서, 충전 및/또는 방전 시 리튬설파이드(lithium sulfide; Li_2S)의 전환 반응 속도가 향상되어 전지의 성능(용량)이 향상되는 특징이 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따른 리튬 황 전지는 0.2 C-속도에서, 약 1200 mAh/g 이상, 약 1300 mAh/g 이상, 약 1350 mAh/g 이상, 약 1400 mAh/g 이상, 또는 약 1450 mAh/g 이상의 높은 방전 용량을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 몰리브넘 산화물(MoO_3)-탄소나노튜브 복합체의 전자주사현미경 (scanning electron microscope; SEM) 이미지이다.
- 도 2의 a, b, 및 c는, 각각, 본원의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 샘플의 투과 전자현미경 (transmission electron microscope; TEM) 이미지이다.
- 도 3의 a, b, 및 c는, 각각, 본원의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 샘플의 에너지 분산 X-선 분광법 (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS) 분석 이미지이다.
- 도 4의 a, b, 및 c는, 각각, 본원의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 샘플의 결정 질을 도식화한 것이다.
- 도 5의 a, b 및 c는, 각각, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 샘플의 결정질 분석 결과로서, TEM 이미지 (좌측), 선택 영역 회절 (selected area diffraction; SAED) 측정 결과 (중간), 및 IFFT (inverse fast fourier transition) 분석 결과 (우측)이다.
- 도 6의 a, b 및 c는, 각각, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 샘플의 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 측정 결과이다.
- 도 7의 a, b 및 c는, 각각, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극을 포함하는 전지의 시간-전류 곡선 그래프 (좌측) 및 무차원화된 시간-전류 곡선 그래프 (우측)이다.
- 도 8의 a, b 및 c는, 각각, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극을 포함하는 전지의 충전 및 방전 과정 중의 복합체 전극의 SEM이미지이다.
- 도 9의 a 및 b는, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극을 포함하는 전지의 전지 성능을 평가한 것으로서, 각각, 전지의 정전류 방전/충전 곡선 (a) 및 전지의 사이클-방전 용량 그래프 (b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 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.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0018] 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 요소들

로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0020] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0022] 본원의 제 1 측면은, 탄소질 입자; 및 상기 탄소질 입자의 일면에 존재하는 금속산화물을 포함하는, 금속산화물-탄소질 복합체로서, 상기 금속산화물은 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 것인, 금속산화물-탄소질 복합체를 제공한다.

[0023] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물-탄소질 복합체는 상기 탄소질 입자의 일면에 상기 금속산화물이 선택적으로 존재함으로써, 종래의 금속산화물-탄소질 복합체와 비교하여 이온 전도도가 향상되고 전극으로서 사용될 때 전극의 저항이 감소하고 수명이 증가될 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 입자의 형태로 존재하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물 입자의 직경은 약 10 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 30 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물-탄소질 복합체는 상기 탄소질 입자의 일면에 상기 금속산화물을 포함하는 코팅층이 존재하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물을 포함하는 코팅층은 상기 금속산화물 입자가 응집되어 층을 이루는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물을 포함하는 코팅층의 두께는 약 20 nm 내지 약 300 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물을 포함하는 코팅층의 두께는 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물의 비정질 상 및 정질 상의 면적 비율은 약 40:60 내지 약 60:40인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물의 비정질 상 및 정질 상의 면적 비율은 약 40:60 내지 약 60:40, 약 40:60 내지 약 55:45, 약 40:60 내지 약 50:50, 약 45:55 내지 약 60:40, 약 45:55 내지 약 55:45, 또는 약 45:55 내지 약 50:50인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 금속산화물의 비정질 상 및 정질 상의 면적 비율은 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)에 의하여 측정되는 것일 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물은 Mo, Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Gd, Ga, Ge, In, Fe, La, Pb, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, V, Zn, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 금속의 산화물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 입자는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 탄소 섬유, 흑연 및 활성 탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 입자는 복수의 기공들을 포함하고 구형으로 밀집되어 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 제 2 측면은, 탄소질 입자를 제조하는 것; 상기 탄소질 입자의 일면에 금속산화물을 코팅하는 것; 및 상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하고 열처리함으로써 비정질 상 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물을 형성하는 것을 포함하는, 제 1 측면에 따른 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0032] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 입자를 제조하는 것은, 탄소질 및 고분자 매트릭스를 포함하는 수용액을 제조하고, 상기 수용액을 건조하여 상기 고분자 매트릭스에 의해 구형으로 밀집되어 있는 탄소질 입자를 수득하는 것일 수 있다. 또한, 상기 탄소질 입자를 제조하는 것은 상기 수득된 탄소질 입자를 열처리 및 산 용액으로 세척하여 불순물을 제거하는 것을 추가 포함할 수 있다.

- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 입자의 일면에 금속산화물을 코팅하는 것은 열증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 화학기상증착법, 및 스프레이법 또는 스핀코팅법의 용액 공정법을 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 일례로서, 상기 탄소질 입자를 기재 상에 고르게 도포한 후 탄소질 입자가 도포된 기재를 열증착기에 넣고 금속산화물을 한 쪽 방향으로 코팅할 수 있다. 이때, 증착 속도 및 증착 시간을 제어하여 상기 금속산화물의 코팅 두께 및 코팅량을 조절할 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물에 국소적으로 상기 금속 양이온을 도입하고 상기 금속산화물을 열처리하면, 국소적으로 금속 양이온이 도입된 부분에서 결정화가 억제되고 이외의 부분은 결정화가 발생하며, 이에 비정질 및 정질 상이 혼재되는 금속산화물이 형성될 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하는 것은, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액을 스핀코팅, 담지, 또는 스프레이의 용액 공정법을 이용하여 상기 금속산화물에 도포하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물에 금속 양이온을 도입하는 것은 상기 금속산화물을 상기 금속 양이온을 포함하는 용액에 담지 하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 금속 양이온의 농도는 약 0.05 M 내지 약 0.25 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 금속 양이온의 농도는 약 0.05 M 내지 약 0.25 M, 약 0.1 M 내지 약 0.25 M, 약 0.05 M 내지 약 0.2 M, 또는 약 0.1 M 내지 약 0.2 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 금속 양이온의 농도는 상기 금속 양이온 및 상기 금속산화물의 종류에 따라 달라지는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 금속 양이온의 농도에 따라 상기 금속산화물에 도입되는 금속 양이온의 양이 달라지며, 이에 상기 금속산화물의 열처리 후 비정질 상 및 정질 상의 비율이 달라질 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함하는 용액의 용매는 상기 금속산화물-탄소질 복합체의 화학적, 물리적, 및 전기적 특성에 영향을 끼치지 않는 것으로서, 비제한적인 예로서 메탄올 또는 에탄올일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온은 Co, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, 및 Zn에서 선택되는 하나 이상의 금속의 양이온을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도는 약 200℃ 내지 약 1000℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리 온도는 상기 금속산화물이 결정화되는 온도이며, 상기 금속산화물의 종류에 따라 달라질 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물이 Mo 산화물인 경우, 상기 열처리 온도는 약 400℃ 내지 약 500℃일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속산화물-탄소질 복합체의 제조 방법은 상기 금속 양이온을 제거하는 것을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 양이온을 제거하는 것은 산 용액을 이용하여 상기 금속 양이온을 제거하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하는, 전극을 제공한다.
- [0044] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극은 복수 개의 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하며, 서로 다른 상기 금속산화물-탄소질 복합체의 금속산화물이 접촉하는 면, 노출된 탄소질 입자와 금속산화물이 접촉하는 면, 및 노출된 탄소질 입자가 접촉하는 면을 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 본원의 제 4 측면은, 제 3 측면에 따른 전극 및 황을 포함하는, 캐소드 전극; 애노드 전극; 및 전해질을 포함하는, 리튬 황 전지를 제공한다.
- [0048] 본원의 제 1 측면, 제 2 측면 및 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면, 제 2 측면 및 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동

일하게 적용될 수 있다.

- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드 전극은 집전체 기판을 추가 포함할 수 있다. 일례로서, 상기 캐소드 전극은 집전체 기판(비제한적 예: 알루미늄 호일) 및 상기 집전체 기판의 표면에 존재하는 상기 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황은 S_8 및 황 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드 전극에서 상기 황의 로딩량은 약 0.1 mg/cm^2 내지 약 7 mg/cm^2 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 애노드는 Li를 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 LiNO_3 , LiBr , LiCl , LiI , LiCN , LiOAc (lithium acetate), LiOTf (lithium triflate), 및 lithium bis(trifluoromethane) sulfonamide (LiTFSI)에서 선택되는 하나 이상의 리튬염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 리튬 황 전지에 통상적으로 사용되는 것으로서, 비제한적인 예로서 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 및 비양성자성 용매에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 시클로헥사논, 에틸알코올, 이소프로필 알코올, 니트릴류, 디메틸포름아미드, 및 1,3-디옥솔란에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 황 전지는 상기 금속산화물-탄소질 복합체를 포함하는 캐소드 전극을 포함하는 것으로서, 전지의 방전 과정에서 리튬폴리설파이드 (lithium polysulfide; LiPS)가 3차원 입자 형태의 Li_2S 로 전환되고, 이에, 전지의 충전 과정에서 Li_2S 가 완전히 용해되어 전지의 용량이 향상될 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 황 전지의 0.2 C 속도에서 방전 용량은 약 1300 mAh/g 이상, 약 1350 mAh/g 이상, 약 1400 mAh/g 이상, 또는 약 1450 mAh/g 이상일 수 있다.
- [0058] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] [실시예]
- [0061] <실시예 1: 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 및 이를 포함하는 전극의 제조>
- [0062] 1) 탄소나노튜브 구형 입자의 제조
- [0063] 폴리스티렌 수용액에 탄소나노튜브 분산액(3.5 A)을 혼합하여 교반하였다. 이어서, 분무 건조기를 이용하여 폴리스티렌 매트릭스에 의해 구형으로 밀집되어 있는 탄소나노튜브 입자를 수득하였다. 수득된 탄소나노튜브 입자를 아르곤 기체 분위기 하에서 500°C 에서 소결 처리하여 폴리스티렌 및 계면활성제 등을 제거하였다. 이어서, 질산 수용액을 이용하여 불순물을 제거하고, 진공 여과기로 세척하고 건조하여, 구형의 탄소나노튜브 입자를 수득하였다.
- [0064] 2) MoO_3 -탄소나노튜브 복합체의 제조
- [0065] 상기 구형의 탄소나노튜브 입자를 수용액에 분산시키고, 수용액을 기재 위에 도포하고 용액을 증발시켜 탄소나

노튜브 입자를 기재 상에 고정하였다. 이어서, 열증착 방법을 이용하여 탄소나노튜브 입자의 일면에 선택적으로 몰리브덴 산화물 (MoO_3)을 증착하였다. 이때, 증착 속도는 $0.5 \text{ \AA}/\text{초}$ 내지 $1.5 \text{ \AA}/\text{초}$ 이고, 증착 두께는 약 200 nm 이다. 도 1의 a 및 b는, MoO_3 -탄소나노튜브 복합체의 SEM이미지로서, 탄소나노튜브 입자의 일면에 선택적으로 MoO_3 이 형성된 것을 확인할 수 있다.

3) 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체의 제조

상기 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 0.15 M 농도의 염화코발트 (CoCl_2) 무수 에탄올 용액에 30 분 동안 담지하여 코발트 양이온이 흡착되도록 하였다. 이후, 무수에탄올 용액에 2 회 세척하였다. 상기 코발트 양이온이 흡착된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 420°C 에서 소결하여 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 수득하였다. 이때, 코발트 양이온이 도입된 부분의 MoO_3 는 결정화가 지연되어 소결 후에도 비정질로 유지되며, 이외의 MoO_3 는 결정화된다. 이후, 남아있는 코발트 양이온은 염산을 이용하여 제거하였다.

4) 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극의 제조

상기 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 물 및 폴리아크릴산을 포함하는 혼합 용매에 분산시켜 슬러리 용액을 제조하였다. 상기 슬러리 용액을 알루미늄 호일의 전극 집전체 기판에 코팅하여 전극을 제조하였다.

<비교예 1: 비정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 및 이를 포함하는 전극의 제조>

실시예 1의 2)의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 0.3 M 농도의 염화코발트 (CoCl_2) 에탄올 용액에 30 분 동안 담지하여 코발트 양이온이 과량 흡착되도록 하였다. 이후, 무수에탄올 용액에 2 회 세척하였다. 상기 코발트 양이온이 과량 흡착된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 420°C 에서 소결하여 비정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 수득하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

<비교예 2: 정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 및 이를 포함하는 전극의 제조>

실시예 1의 2)의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 무수 에탄올 용액에 30 분 동안 담지하였다. 이후, MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 420°C 에서 소결하여 정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체를 수득하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

물성 분석

실시예 1 (비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체), 비교예 1 (비정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체) 및 비교예 2 (정질 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체)의 샘플을 투과전자현미경 (transmission electron microscope; TEM) 분석 (도 2의 a, b 및 c) 및 에너지 분산 X-선 분광법 (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS) 분석 (도 3의 a, b 및 c)하였다. 도 2의 a, b 및 c를 참조하여 설명하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 샘플 모두 탄소나노튜브 입자의 일면에 선택적으로 MoO_3 이 코팅되어, 다른 면에 비하여 더 진한색을 나타낸다. 또한, 도 3의 a, b 및 c를 참조하여 설명하면, 초록색은 Mo 원소를 나타내며 빨간색은 C 원소를 나타내는 것으로서, 세 종류의 샘플 모두에서 MoO_3 이 표면 선택적으로 코팅된 것을 확인하였다.

도 4의 a, b 및 c는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 샘플의 결정질을 도식화 한 것으로서, 빨간색 부분은 비정질 부분을 나타내고, 초록색 부분은 결정질 부분을 나타낸다.

도 5의 a, b 및 c는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 샘플의 TEM 이미지 (좌측), 선택 영역 회절 (selected area diffraction; SAED) 측정 결과 (중간), IFFT (inverse fast fourier transition) 분석 결과 (우측)이다. TEM 이미지로부터 비교예 1, 실시예 1, 및 비교예 2로 갈수록 격자 구조가 점차 선명하고 커지는

것으로부터 결정질이 증가하는 것을 확인하였다. 또한, SAED 회절 패턴 측정 결과 비교예 1, 실시예 1, 및 비교예 2로 갈수록 무정형에 의한 광륜형의 패턴 형태가 사라지는 것을 확인하였으며, IFFT 분석 결과 비교예 1, 실시예 1, 및 비교예 2로 갈수록 무작위 배열된 결정 구조가 정렬되는 것을 확인하였다.

[0081] 도 6의 a, b 및 c는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 샘플의 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 측정 결과로서, 각 스펙트럼 영역의 면적비를 계산하여 비정질-정질 혼재 정도를 정량적으로 나타냈다. 실시예 1의 샘플에서 Mo^{4+} 및 Mo^{5+} 면적의 합 및 Mo^{6+} 면적의 비율은 23:77로, 비정질-정질 혼재 정도는 비정질 46%, 정질 54%인 것을 확인하였다. 비교예 1의 샘플에서는 Mo^{4+} 및 Mo^{5+} 면적의 합 및 Mo^{6+} 면적의 비율은 50:50으로 나타나 비정질 100%인 것을 확인하였으며, 비교예 2의 샘플에서는 Mo^{4+} 및 Mo^{5+} 의 스펙트럼은 관찰되지 않고 Mo^{6+} 스펙트럼만 관찰된 것으로부터 정질 100%인 것을 확인하였다.

[0083] 전극 표면에서의 정전압 리튬설파이드 (Li_2S) 생성 및 용해 평가

[0084] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전극을 리튬-황 전지의 양극으로서 적용하고, 1 M 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI), 0.2 M LiNO_2 , 디옥솔란:디메틸에테르 (dioxolane:dimethyl ether) (5:5 부피%)로 혼합된 전해질 조건에서 전지 성능을 평가하였다. 황은 리튬폴리설파이드 (Li_2S_8)를 포함하는 전해질을 이용하여 로딩하였으며, 여기서 전극면적 당 황의 무게는 0.6 mg/cm^2 이다. 이후, 2.05 V 정전압을 유지하며 전극 표면에 고체 리튬설파이드 (Li_2S)를 생성시켰다.

[0085] 도 7의 a, b 및 c는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극을 포함하는 전지의 시간-전류 곡선 그래프 (좌측) 및 시간과 전류를 각각 최대 시간 및 최대 전류값으로 나누어 무차원화된 그래프 (우측)로서, 시간-전류 곡선 그래프로부터 방전 용량을 측정한 결과 실시예 1의 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극의 방전 용량이 가장 높은 것을 확인하였다. 또한, 무차원화된 시간-전류 곡선 그래프로부터 Li_2S 의 코팅 형태를 확인할 수 있으며, 실시예 1의 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극에서는 3D 성장이 일어나며, 나머지는 2D 성장이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 도 8의 a, b 및 c는 각각 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 충전 및 방전 과정 중의 복합체의 SEM 이미지이다. 방전 과정에서, 실시예 1의 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극의 경우, 리튬폴리설파이드(LiPS)가 3차원 입자 형태의 Li_2S 로 전환되는 반면, 비교예 1 및 비교예 2의 비정질 및 정질의 경우 2 차원 필름 형태의 Li_2S 가 생성되는 것을 확인하였다. 또한, 충전 과정에서, Li_2S 의 용해 후 잔여물은 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 실시예 1의 표면에서 더 적게 관찰되었다. 방전 과정에서 Li_2S 가 3차원 입자 형태로 형성되면, 충전 과정에서 Li_2S 가 LiPS 로 완전히 용해되므로 잔여물이 적게 발생할 수 있다. 즉, 비정질-정질이 혼재된 MoO_3 -탄소나노튜브 복합체 전극에서 빠른 리튬설파이드 (Li_2S) 전환 반응이 일어나며, 이에 전지의 용량이 향상될 수 있다.

[0087] 전극 성능 평가

[0088] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전극을 리튬-황 전지의 양극으로서 적용하고, 1 M LiTFSI, 0.2 M LiNO_2 , 디옥솔란:디메틸에테르 (dioxolane:dimethyl ether) (5:5 부피%)로 혼합된 전해질 조건에서 전지 성능을 평가하였다. 황 담지를 위해 황 원소 (S_8)를 포함하는 이황화탄소 (carbon disulfide) 용액을 전극에 도포하고 건조하였으며, 여기서 전극의 면적당 황의 무게는 1.5 mg/cm^2 이다.

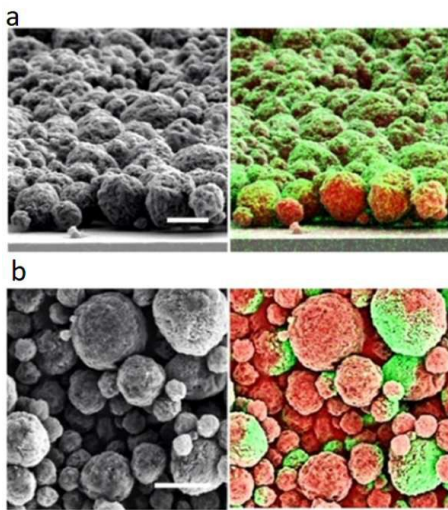
[0089] 도 9는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 전극 성능을 평가한 결과로서, 실시예 1의 전극은 0.2 C-속도 조건에서 1444 mAh/g의 방전용량 가지며 가장 높은 방전용량을 나타내는 것을 확인하였으며, 이는, 비교예 1 및 비교예 2보다 각각 4% 및 23% 높은 값이다 (도 9의 a). 또한, 4 C (15 분 방전/충전) 조건에서의 수명 평가 결과, 200 사이클 동안 80% 용량 유지 특성을 확인하였으며, 200 사이클에서 867 mAh/g의 방전용량을 유지하는 것을 확인하였다 (도 9의 b).

[0091] 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.

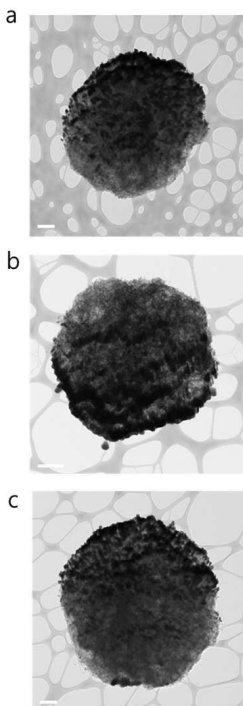
[0092] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

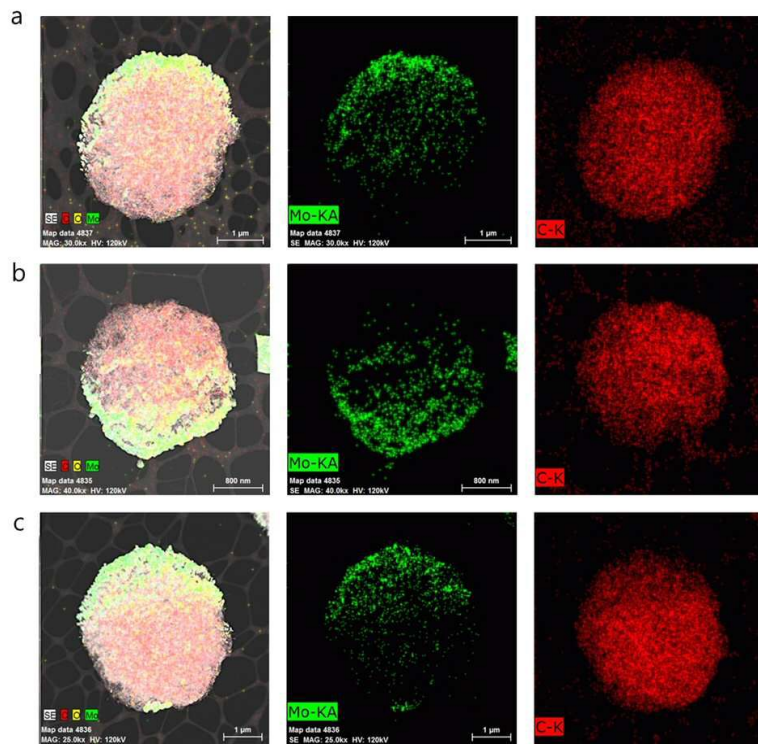
도면1



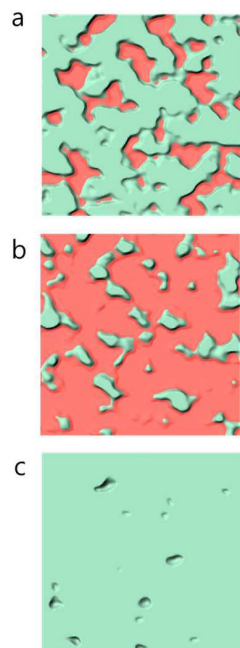
도면2



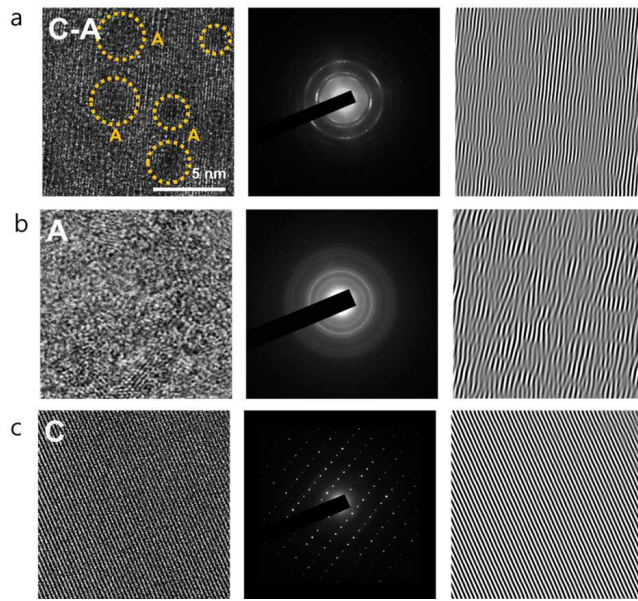
도면3



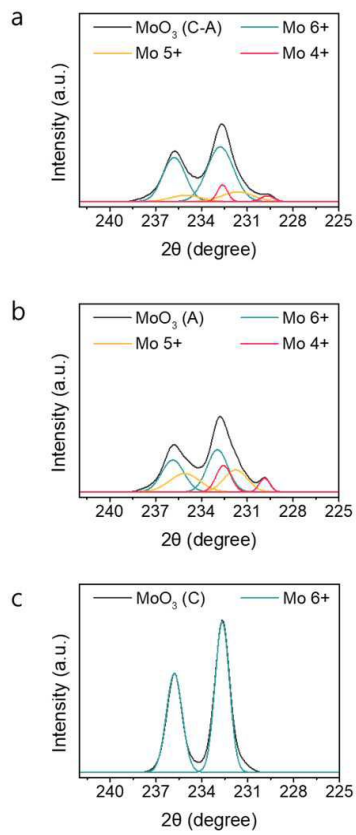
도면4



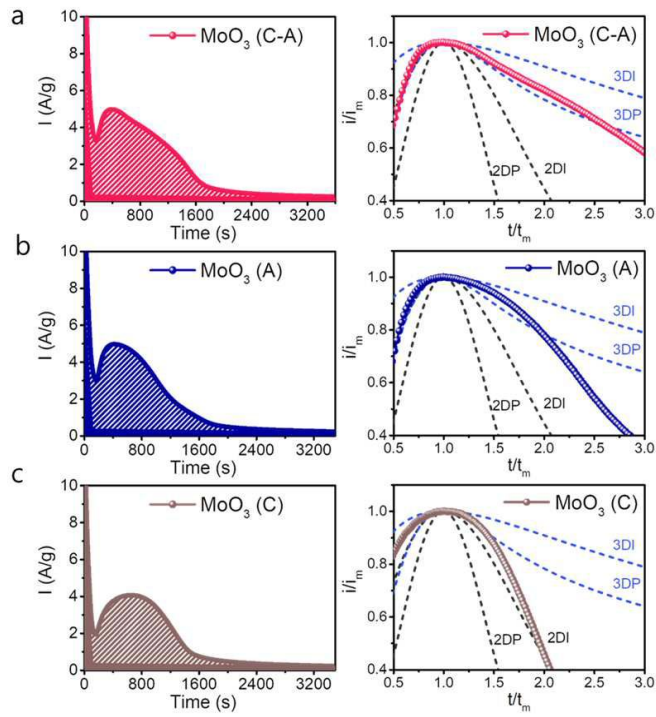
도면5



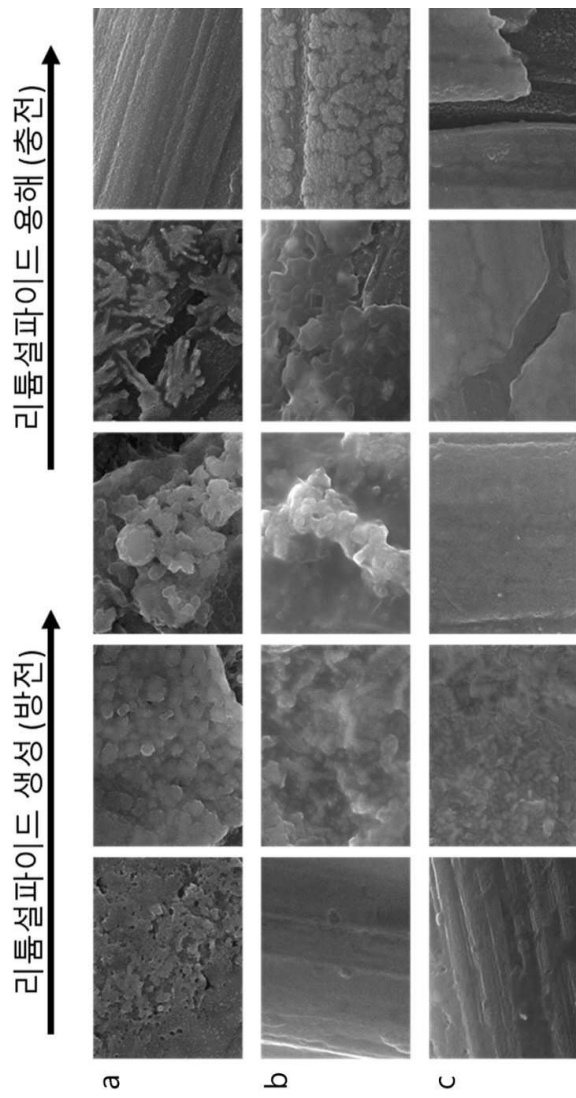
도면6



도면7



도면8



도면9

