

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0005312
(43) 공개일자 2024년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0082240

(22) 출원일자 2022년07월05일

심사청구일자 2022년07월05일

(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

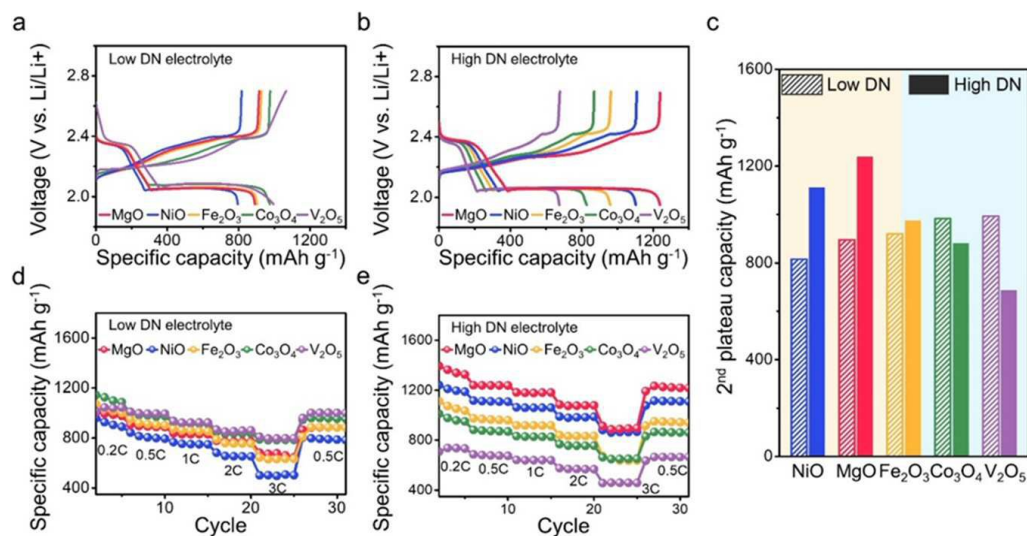
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 황 전지

(57) 요약

본원은 전해질 공여도 및 캐소드 흡착 용량을 최적화하여 고성능을 갖는 리튬 황 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소질 기재, 황 및 금속 산화물을 포함하는 캐소드;
애노드; 및
용매, 제 1 리튬염 및 제 2 리튬염을 포함하는 전해질
을 포함하는, 리튬 황 전지로서,
상기 금속 산화물은 리튬폴리설파이드에 대한 흡착 에너지가 3.5 eV 미만인 것이고,
상기 제 1 리튬염의 음이온은 공여수가 15 kcal/mol 이상인 것인,
리튬 황 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소질 기재는 탄소나노튜브, 그래파이트, 그래핀, 탄소 섬유, 흑연, 및 활성 탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 황 전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물은 NiO 및 MgO에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 황 전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물의 중량은 상기 캐소드의 중량의 20 wt% 내지 50 wt%인 것인, 리튬 황 전지.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물의 직경은 30 nm 내지 50 nm인 것인, 리튬 황 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 리튬염의 농도는 0.5 M 내지 1.8 M인 것인, 리튬 황 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 리튬염은 LiNO_3 , LiBr , LiCl , LiI , LiCN , LiOAc , 및 LiOTf 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 황 전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 리튬염은 LiTFSI , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI , 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 황 전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 리튬염의 농도는 0.1 M 내지 1 M인 것인, 리튬 황 전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염 및 상기 제 2 리튬염의 농도의 비는 5:5 내지 9:1인 것인, 리튬 황 전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 테카놀라이드, 메발로노락톤, 카프로락톤, 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 시클로헥사논, 에틸알코올, 이소프로필 알코올, 니트릴류, 디메틸포름아미드, 및 1,3-디옥솔란에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 황 전지.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

0.2 C 속도에서 방전 용량은 1200 mAh/g 이상인 것인, 리튬 황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 전해질 공여도 및 캐소드 흡착 용량을 최적화하여 고성능을 갖는 리튬 황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이론적으로 1675 mAh/g의 고용량을 갖는 리튬-황 (Lithium-sulfur; Li-S) 배터리는 차세대 에너지 저장 장치로

서 주목 받고 있다. 그러나, Li-S 배터리는 황 전환 반응에서 발생하는 본질적인 문제로 인하여 이론적 용량을 완전히 활용하지 못해 실적용이 지연되고 있다. 구체적으로, 충전/방전 과정에서 액상의 리튬 폴리설파이드 (lithium polysulfide; LiPS) 중간체를 통해 황 또는 리튬 설파이드 (lithium sulfide; Li_2S)의 고체 생성물이 생성될 때, LiPS의 높은 용해도로 인해 전환 반응이 제한되는 문제점이 있다. 또한, 황 및 Li_2S 의 전기적/이온성 비전도 특성은 전환에 대한 높은 에너지 장벽을 유발한다.

[0003] 종래의 연구는 캐소드에 첨단 재료(특히, LiPS의 흡착 및/또는 촉매 전환에 효과적인 재료)를 도입하는 데 많은 관심을 기울여왔다. Co_3O_4 , NiO , WO_3 , TiO_2 , MoO_3 , 및 V_2O_5 와 같은 다양한 산화물이 합성 및 형태 (morphology) 제어가 용이하므로 조사되어왔다. 산화물의 극성 표면은 LiPS를 강력하게 흡착하여 소위 '셔틀 (shuttle)' 효과를 완화한다. 또한, 산화물 표면에서, LiPS는 티오설파이트(thiosulfate) 기의 형성과 티오설파이트-폴리티오네이트(thiosulfate-polythionate)의 전환에 의해 화학적 결합이 가능하다. 산화물과 비교하여 극성 전도성인 CoS_2 , MoS_2 , ZnS_2 , TiN , 및 ZrB_2 와 같은 전이금속 화합물도 입증되어 왔다. 루이스 산-염기 상호작용에 의해 LiPS와 강하게 결합할 수 있는, MIL-100(Cr), Co_3S_4 , 및 Zn-MOF와 같은 MOF 역시 적용되어 왔다.

[0004] 또한, 황 활용을 개선하기 위한 대안적인 접근 방식으로서 전해질 공여도의 증가(즉, Li 양이온의 강력한 상호작용)가 조사되어 왔다. 방전 과정에서 전해질에 용해된 LiPS는 캐소드 표면에서 Li_2S 로 무작위로 증착되어 종종 캐소드를 전기적으로 패시베이션(passivation) 한다. 높은 공여도 전해질 환경 하에서 Li_2S 의 성장은 미립자 형태를 형성하도록 제어되고, 또한, 높은 황 활용도를 수반한다는 것이 입증되었다. 상기 성장은 설파이드(sulfide)의 용매화 또는 설파이드 라디칼에 기반한 용액-상 전환을 기반으로 하는 용액 확산-지배적 성장으로 설명되었다. 특히, Liu 연구진은 다이메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)와 같은 용매를 포함하는 높은 공여수 (donor number; DN) 전해질을 이용하여 미립자 Li_2S 의 증착을 수득함으로써 거의 완전한 황 활용을 입증하였다. 미립자 Li_2S 의 성장은 또한 리튬 브로마이드 (lithium bromide) 또는 리튬 비스(트리플루오로메탄설펡포닐)이미드 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)와 같은 리튬 염을 포함하거나; 또는 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘논 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; DMI) 용매를 이용하는 높은 공여수 전해질에서 관찰되었다.

[0005] 이러한 노력은 각각 중간체 (LiPS) 또는 최종 생성물 (Li_2S)과 관련된 한계를 극복하는 접근 방식이지만, 이러한 접근 방식을 동시에 적용하는 방법은 개발되지 않았다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Huilin Pan, Kee Sung Han, Mark H. Engelhard, Ruiguo Cao, Junzheng Chen, Ji-Guang Zhang, Karl T. Mueller, Yuyan Shao, Jun Liu, "Addressing Passivation in Lithium-Sulfur Battery Under Lean Electrolyte Condition", Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1707234.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 전해질 공여도 및 캐소드 흡착 용량을 최적화하여 고성능을 갖는 리튬 황 전지에 관한 것이다.

[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 일 측면은, 탄소질 기재, 황 및 금속 산화물을 포함하는 캐소드; 애노드; 및 용매, 제 1 리튬염 및 제 2 리튬염을 포함하는 전해질을 포함하는, 리튬 황 전지로서, 상기 금속 산화물은 리튬폴리설파이드에 대한 흡착 에너지가 3.5 eV 미만인 것이고, 상기 제 1 리튬염의 음이온은 공여수가 15 kcal/mol 이상인 것인, 리튬 황 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따른 리튬 황 전지는, 전해질 공여도 및 산화물 기판의 흡착성을 최적화함으로써 셀의 방전 용량이 향상되는 특징이 있다. 구체적으로, 높은 공여수의 전해질에서 약한 흡착제인 NiO 및 MgO를 포함하는 캐소드 셀을 구성함으로써, 흡착제가 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide; LiPS)를 흡착하여 LiPS의 Li_2S 로의 전환 효율이 향상되고, Li_2S 가 삼차원 (3D) 미립자 형태로 셀에 흡착되어 전류 전달 효율이 향상되는 특징이 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 리튬 황 전지는, 0.2 C-속도에서, 약 1200 mAh/g 이상, 약 1250 mAh/g 이상, 약 1300 mAh/g 이상, 약 1350 mAh/g 이상, 또는 약 1400 mAh/g 이상의 높은 방전 용량을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 MgO, NiO, Fe_2O_3 , Co_3O_4 , 및 V_2O_5 로 코팅된 탄소나노튜브 (carbon nano tube; CNT) 복합체의 주사전자현미경 (scanning electron microscopy; SEM) 이미지 (a)와 투과전자현미경 (transmission electron microscopy; TEM) 이미지 (b), 및 MgO, NiO, Fe_2O_3 , Co_3O_4 , 및 V_2O_5 의 X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 분석 스펙트럼 (c)이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 여러 종류의 산화물을 함유하는 낮은 공여수 전해질 (a) 및 높은 공여수 전해질 (b)의 Li_2S_6 3 시간 흡착 후 디지털 카메라 이미지, 낮은 공여수 전해질과 높은 공여수 전해질에서 여러 종류의 산화물에 대한 Li_2S_6 흡착량 및 밀도 기능 이론 (density functional theory; DFT) 계산에 따른 Li_2S_6 결합 에너지 (c), 및 Li_2S_6 의 각 산화물 표면에서 최적화된 원자 구성을 나타낸 모식도 (d)이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, MgO/CNT, NiO/CNT, Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT 캐소드 셀의 낮은 공여수 전해질 (a) 및 높은 공여수 전해질 (b)에서의 정전류 방전/충전 프로파일, 낮은 공여수 전해질 및 높은 공여수 전해질에서의 각 산화물 셀의 방전 용량 비교 (c), 및 MgO/CNT, NiO/CNT, Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT 캐소드 셀의 낮은 공여수 전해질 (d) 및 높은 공여수 전해질 (e)에서 0.2 C 내지 3 C의 다양한 C-속도 조건에 대한 속도 용량 (rate capability)이다.

도 4은, 본원의 일 실시예에 있어서, LiNO_3 의 농도에 따른 MgO/CNT 셀의 정전류 방전/충전 프로파일 (a) 및 방전 용량 (b)이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 낮은 공여수 전해질에서 MgO/CNT, NiO/CNT, Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT 캐소드 셀의 Li_2S 핵형성-성장의 완전한 방전 후, 크로노암페로그램 (chronoamperogram) (a), 무차원 $i-t$ (전류-시간) 곡선 (b), 및 SEM 이미지 (c)이다 ((b)에서 점선은 각각 2D 및 3D 모델에서 수득한 $i-t$ 곡선임).

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 공여수 전해질에서 MgO/CNT, NiO/CNT, Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT 캐소드 셀의 Li_2S 핵형성-성장의 완전한 방전 후, 크로노암페로그램 (chronoamperogram) (a), 무차원 $i-t$ (전류-시간) 곡선 (b), 및 SEM 이미지 (c)이다 ((b)에서 점선은 각각 2D 및 3D 모델에서 수득한 $i-t$ 곡선임).

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 약한 흡착제 촉매 (MgO 및 NiO) 및 강한 흡착제 촉매 (Co_3O_4 및 V_2O_5) 캐소드 셀의 충전 과정 후 SEM 이미지이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 높은 공여수 전해질 환경에서 약한 흡착 용량 (a) 및 강한 흡착 용량 (b)을 갖는 산화물에서 LiPS가 Li_2S 로 전환되는 메커니즘을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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 있으

며 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.

- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 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.
- [0017] 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.
- [0018] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0019] 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.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0022] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0024] 본원의 일 측면은, 탄소질 기재, 황 및 금속 산화물을 포함하는 캐소드; 애노드; 및 용매, 제 1 리튬염 및 제 2 리튬염을 포함하는 전해질을 포함하는, 리튬 황 전지로서, 상기 금속 산화물은 리튬폴리설파이드에 대한 흡착 에너지가 3.5 eV 미만인 것이고, 상기 제 1 리튬염의 음이온은 공여수가 15 kcal/mol 이상인 것인, 리튬 황 전지를 제공한다.
- [0025] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소질 기재는 전지의 기재로서 통상적으로 사용되는 것일 수 있으며, 비제한적인 예로서, 탄소나노튜브 (carbon nanotube; CNT), 그래파이트 (graphite), 그래핀(graphene), 탄소 섬유, 흑연, 및 활성 탄소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 황은 S₈ 및 황 화합물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드에서 상기 황의 로딩량은 약 1 mg/cm² 내지 약 8 mg/cm²일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물은 리튬폴리설파이드 (lithium polysulfide; LiPS)에 대한 흡착 에너지가 3.5 eV 미만인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬폴리설파이드는 Li₂S_n (n≥2)로서, Li₂S₂, Li₂S₄, Li₂S₆, 및 Li₂S₈에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원 명세서 전체에서, 리튬폴리설파이드 (lithium polysulfide; LiPS)에 대한 흡착 에너지가 3.5 eV 미만인 금속 산화물을 약한 흡착제로 지칭한다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물은 상기 탄소질 기재보다 LiPS를 더 강하게 흡착하여 LiPS에서 Li₂S로의 전환을 촉진하는 것일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물은 NiO 및 MgO에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물의 중량은 상기 캐소드의 중량의 20 wt% 내지 50 wt%인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물의 직경은 약 30 nm 내지 약 50 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 산화물의 바렛-에메트-텔러 (Barrett-Emmett-Teller; BET) 법을 이용하여 계산한 비표면적은 약 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 애노드는 Li를 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염의 음이온은 공여수가 약 15 kcal/mol 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염의 음이온은 공여수가 약 15 kcal/mol 이상, 약 16 kcal/mol 이상, 약 17 kcal/mol 이상, 또는 약 18 kcal/mol 이상인 것일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염의 상기 전해질 내에서의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.8 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염의 상기 전해질 내에서의 농도는 약 0.5 M 내지 약 1.8 M, 또는 약 0.5 M 내지 약 0.9 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염의 농도를 조절함으로써 상기 전해질의 공여수를 조절하는 것일 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염은 LiNO_3 , LiBr , LiCl , LiI , LiCN , LiOAc (lithium acetate), 및 LiOTf (lithium triflate)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 리튬염은 리튬 비스(트리플루오로메탄)설폰이미드 (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide; LiTFSI), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl , LiI , 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트 (lithium bis(oxalato) borate: LiBOB))에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염은 상기 전해질의 공여수를 조절하는 것이고, 상기 제 2 리튬염은 리튬 이온의 공급원일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 리튬염의 농도는 약 0.1 M 내지 약 1 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 2 리튬염의 농도는 약 0.1 M 내지 약 1 M, 또는 약 0.1 M 내지 약 0.5 M인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염 및 상기 제 2 리튬염의 농도의 합은 약 0.5 M 내지 약 2 M일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염 및 상기 제 2 리튬염의 농도의 합은, 바람직하게는 약 1 M일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 리튬염 및 상기 제 2 리튬염의 농도의 비는 약 5:5 내지 약 9:1일 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 유기 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 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, 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 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.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 황 전지는 0.2 C 속도에서 방전 용량은 약 1200 mAh/g 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 황 전지는 0.2 C 속도에서 방전 용량은 약 1200 mAh/g 이상, 약 1250 mAh/g 이상, 약 1300 mAh/g 이상, 약 1350 mAh/g 이상, 또는 약 1400 mAh/g 이상인 것일 수 있다.

[0044] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0047] 금속 산화물 나노입자/CNT의 제조

[0048] CNT 수용액(5 wt% JENO Inc.)을 여과하여 CNT 필름을 제조하였다. CNT 필름을 0.01% HCl(Merck) 수용액에 침지하여 잔류 금속을 제거하였다. 이 과정은 불순물로 인한 기생 용량(약 10%)을 배제하기 위하여 필요하다. V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MgO, 및 NiO 나노입자는 각각의 금속 클로라이드 전구체의 열적 환원에 의해 제조되었다. 구체적으로, 바나듐(III) 클로라이드 (vanadium (III) chloride) (97%, Merck), 코발트(II) 클로라이드 6수화물 (cobalt (II) chloride hexahydrate) (98%, Merck), 아이론(II) 클로라이드 (iron (II) chloride) (97%, Merck), 마그네슘 클로라이드 6수화물 (magnesium chloride hexahydrate) (98%, Merck), 및 니켈(II) 클로라이드 6수화물 (nickel(II) chloride hexahydrate) (98%, Merck)을 각각 V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MgO, 및 NiO의 전구체로 사용하였다. 전구체를 포함하는 에탄올 용액을 CNT 필름에 분산하였다. 전구체가 코팅된 CNT 필름을 80℃에서 6시간 동안 건조하고, 혼합가스($O_2:N_2 = 18\%:82\%$) 환경에서 400℃에서 2시간 동안 어닐링하였다.

[0049] 낮은 공여수 및 높은 공여수 전해질의 제조

[0050] 0.9 M 리튬 비스(트리플루오로메탄) 설펜이미드 (lithium bis(trifluoromethane) sulfonimide; LiTFSI) (Sigma-Aldrich), 및 0.1 M 리튬 나이트레이트 ($LiNO_3$, Alfa Aesar)을 1:1 v/v의 1,3-디옥솔란 (1,3-dioxolane; DOL) (Sigma-Aldrich)/1,2-디메톡시에탄 (1,2-dimethoxyethane; DME) (Sigma-Aldrich)에 용해하여 낮은 공여수 전해질을 제조하였다. 높은 공여수 전해질은 LiTFSI 및 $LiNO_3$ 의 농도를 각각 0.3 M 및 0.7 M으로 함으로써 더 높은 농도의 LiTFSI 및 $LiNO_3$ 를 용해하여 제조하였다.

[0051] 흡착 분석

[0052] DOL/DME(5:5 v/v) 용매에서 8:5의 몰비로 리튬 설파이드 (Li_2S , Alfa Aesar)과 황 원소 (S_8 , Alfa Aesar)을 반응시켜 Li_2S_6 을 제조하였다. 상기 Li_2S_6 용액은 낮은 공여수와 높은 공여수로 0.2 mM 농도로 희석하였다. 흡착 용량을 측정하기 위하여, 40 mg 산화물 샘플을 0.2 mM Li_2S_6 용액에 담그고 용액의 UV-Vis 스펙트럼을 시간에 따라 측정하였다.

[0053] 전기화학적 측정

[0054] 활성 물질의 로딩은 황이 용해된 카본 다이설파이드 (carbon disulfide) 용액(0.0226 g/mL)에 oxide/CNT 호스트 전극을 건조함으로써 준비하였다. Li-S 배터리 셀은 황-로딩된 산화물/CNT 캐소드, 리튬 호일 애노드 (1 mm, Honzo) 및 분리막 (Celgard 2400)으로 조립되었다. 셀의 조립은 Ar 환경의 글로브박스에서 수행하였다. 캐소드에서의 황 면적 로딩은 2 mg/cm^2 이다. 황에 대한 전해질의 비율은 $15 \text{ } \mu\text{L/mg}$ 이다. 모든 전기화학적 측정은 Maccor 4300 시스템을 사용하여 수행하였다. 정전류 (galvanostatic) 실험은 1.9 V(vs. Li/Li^+) 내지 2.8 V(vs. Li/Li^+)의 전압 범위로 제어하였으며, 전류 밀도는 0.2 C 내지 3 C으로 하였다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)은 0.2 mV/s 내지 0.5 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 1.9 V(vs. Li/Li^+) 내지 2.8 V(vs. Li/Li^+)의 전압 범위에서 순환하여 수행하였다. 크로노암페로메트리(chronoamperometry)는 Li_2S_6 를 포함하는 전해질이 있는 셀에 2.05 V를 인가하여 측정하였다. 증착된 Li_2S 의 형태를 관찰하기 위하여 셀을 분해하고 아세트니트릴을 사용하여 가용성 잔류물을 제거하였다.

[0055] 재료 특성화

[0056] 형태 및 미세 구조는 전계-방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy; FE-SEM) (JSM-7100F) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM, JEM-3010, JEOL)으로 특성평가 하였다. 금속 산화물의 결정 구조는 10° 내지 80° 의 스캔 범위에서 스캔 속도 $0.05^\circ/\text{s}$ 로 X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) (Davinci D8 Advance 회절계)을 이용하여 연구하였다. X-선 광전자 분광법(X-ray

photoelectron spectroscopy; XPS)은 Al K α 단색 빔(1486.6 eV)(150 W 입력 전력, ESCALAB250 XPS 시스템, Theta Probe XPS 시스템)이 있는 Leybold 분광계를 이용하여 수집하였다. 금속 산화물의 비표면적은 바렛-에메트-텔러 (Barrett-Emmett-Teller; BET) 방법(ASAP 2020, Micrometrics Inc.)으로 측정하였다. 열중량 분석 (TGA-50H, SHIMADZU)을 수행하여 금속 산화물/CNT 필름의 금속 산화물 함량을 확인하였다.

1. 산화물/CNT 호스트 캐소드의 제조

각각 MgO, NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄, 및 V₂O₅의 나노 입자로 장식된 CNT 필름의 황 호스트 캐소드를 준비하였다. 상기 산화물은 LiPS 및 셀의 방전 용량에 대한 다양한 결합 에너지를 나타낸다. CNT의 산화물 나노입자 코팅은 CNT의 존재 하에서 금속 클로라이드 전구체의 졸-겔 반응에 의해 수득된다. 복합체(composite) 필름의 산화물 함량은 각 샘플에 대해 약 30 wt%로 서로 유사하게 제어하였다. 각 산화물 나노입자-CNT 복합체의 SEM 및 TEM 이미지는 각각 도 1의 a 및 b에 나타났다. 각 산화물 샘플이 유사한 BET 표면적을 갖도록 각 산화물 나노입자의 크기를 엄격하게 제어하였다. 각각의 산화물 나노입자의 크기는 30 nm 내지 50 nm 범위이고, 각각의 산화물 복합체의 BET 표면적은 85 m²/g 내지 110 m²/g이다.

각각의 산화물 나노입자에 대한 XRD 피크를 도 1의 c에 나타냈으며, 여기서 입방체 상 (cubic phase) Co₃O₄, 삼방정계 상 (trigonal phase) Fe₂O₃, 입방체 상 MgO, 입방체 상 NiO, 및 사방정계 상 (orthorhombic phase) V₂O₅가 식별되었다. HR-TEM 이미지는 각 산화물의 격자 간격을 확인하며 (도 1의 b의 삽입도), d-간격 (d-spacing)은, Co₃O₄의 경우, 0.2290 nm; Fe₂O₃의 경우, 0.2524 nm; MgO의 경우, 0.2040 nm; NiO의 경우, 0.2078 nm; 및 V₂O₅의 경우, 0.4021 nm이며, Co₃O₄의 입방체 (311), Fe₂O₃의 삼방정계 (110), MgO의 입방체 (200), NiO의 입방체 (200), 및 V₂O₅의 사방정계 (110)의 결정상 각각에 해당한다.

2. 산화물의 흡착 성질에 대한 탐구

DOL:DME 전해질에 높은 공여수 (donor number; DN) (22.2 kcal/mol)를 갖는 높은 전자-공여 LiNO₃ 염을 추가하여 전해질의 공여도 (donicity)를 제어하였다. DOL 및 DME에 대한 공여수 값은 각각 18 kcal/mol 및 20 kcal/mol이다. 충분히 높은 농도의 NO₃⁻는 설파이드 중 음이온을 안정화하고 Li⁺에 대한 공통 이온 효과에 의해 용해도를 증가시키는 것으로 입증되었다. 구체적으로, DOL:DME 기반 전해질에 각각 0.1 M LiNO₃ 및 0.7 M LiNO₃를 포함하는 전해질을 준비하였으며, 각각을 낮은 공여수 전해질 및 높은 공여수 전해질로 지정하였다. 높은 공여수 전해질 환경에서 LiPS의 안정화에 의한 라디칼 형성이 관찰되었으며, 또한 실험에서도 확인되었다.

MgO, NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄, 및 V₂O₅의 각 나노입자에 대한 LiPS의 흡착 용량을 비교하였다. 구체적으로, 각각의 산화물 나노입자를 2 mM의 Li₂S₆가 용해된 낮은 공여수 전해질 및 높은 공여수 전해질에 분산시키고, UV-Vis 스펙트럼으로 시간 경과에 따른 Li₂S₆의 흡착을 분석하였다. 3 시간 흡착 후 낮은 공여수 및 높은 공여수 전해질 샘플의 디지털 카메라 이미지를 각각 도 2의 a 및 b에 나타났다. 낮은 공여수 전해질에서, V₂O₅, Co₃O₄, Fe₂O₃, MgO, 및 NiO 샘플의 순서로 주황색이 퇴색되었다. 정량적 흡착량($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)은 UV-Vis 스펙트럼에서 Li₂S₆의 흡수에 해당하는 420 nm 영역에서의 피크 세기로 분석된다. 각 산화물의 Li₂S₆ 상대 흡착은 도 2의 c에 나타냈으며, 이는 색상으로 식별된 흡착제 특성과 일치한다. 구체적으로, 가장 강한 흡착을 보인 V₂O₅의 흡착 용량 (adsorption capacity)은 가장 약한 흡착을 보인 NiO 보다 4.6 배 높았다. V₂O₅, Co₃O₄, 및 Fe₂O₃는 비교적 강한 흡착 용량을 나타내는 반면 MgO 및 NiO는 약한 흡착 용량을 나타낸다.

높은 공여수 전해질에서, 각 산화물의 흡착 용량 순서는 낮은 공여수 전해질에서와 다르지 않지만 흡착량은 감소한다. 특히, 강한 흡착 용량을 갖는 산화물은 상대적으로 덜 감소된 흡착 용량을 나타내며, 높은 공여수 전해질에서 V₂O₅의 흡착량은 낮은 공여수 전해질에서와 유사하다. 그러나, NiO는 높은 공여수 전해질에서 흡착 용량이 약 35% 감소하였다. 이것은 높은 공여수 염에 의한 LiPS의 안정화 및 산화물에 의한 LiPS의 흡착 사이의 트레이드-오프 (trade-off)를 나타내는 것이다.

[0066] 상기 산화물 및 Li_2S_6 사이의 원자 상호작용을 밀도 기능 이론 (density functional theory; DFT)에 기반한 첫 번째 원리 계산을 이용하여 분석하였다. Co_3O_4 (400), Fe_2O_3 (110), MgO (200), NiO (200), 및 V_2O_5 (001)의 표면에서 Li_2S_6 의 최적 결합 구성; 및 계산된 결합 에너지 (binding energy; BE)를 도 2의 d; 및 c에 각각 나타냈다. 많은 S-S 선형 체인(chain)의 구성으로 인하여 각 산화물의 결합은 서로 상당한 차이를 나타낸다 (도 2의 d). 그럼에도 불구하고, 유리한 결합은 Li와 O의 상호 작용에 의해 결정되며, S 원자 중 소수만이 표면의 산소와 결합한다. 가장 강한 BE는 V_2O_5 에서 계산되었으며, 여기서 Li는 표면에서 두 개의 산소와 다리를 형성하고, 안정적인 V-S 및 O-Li 결합을 보여준다. V_2O_5 에 흡착된 Li_2S_6 의 Li-S 결합 길이는 2.4 Å이며, 이는 다른 산화물보다 더 큰 변형률을 나타낸다. 반면, 낮은 BE를 갖는 NiO 표면에서 Li는 하나의 산소와 결합된다. NiO 에 흡착된 Li_2S_6 의 Li-S 결합 길이는 2.2 Å의 작은 값을 나타낸다. Li_2S_6 에 대한 BE는 V_2O_5 (001), Co_3O_4 (400), Fe_2O_3 (110), MgO (200), 및 NiO (200)의 순서로 감소하며, 그 값을 도 2의 c에서 비교하였다. 본 발명에서, Li_2S_6 에 대한 금속 산화물의 결합 에너지 (흡착 에너지)를 상대적으로 비교하였을 때, 3.5 eV 미만의 흡착 에너지를 갖는 금속 산화물은 약한 흡착제, 3.5 eV 내지 4.5 eV의 흡착 에너지를 갖는 금속 산화물은 중간 흡착제, 및 4.5 eV 초과하는 흡착 에너지를 갖는 금속 산화물은 강한 흡착제로서 정의하였다. 밀도 기능 이론을 이용하여 계산한 LiPS (Li_2S_6)에 대한 금속 산화물의 상대 결합 에너지 경향은, UV-Vis 스펙트럼을 통하여 수득한 LiPS (Li_2S_6)에 대한 금속 산화물의 정량적 흡착량($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)의 경향과 일치한다.

[0068] 3. 낮은 공여수 전해질 또는 높은 공여수 전해질에서 산화물/CNT 캐소드 셀의 전기화학적 성능

[0069] 각각 MgO , NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , 또는 V_2O_5 의 나노입자로 코팅된 CNT 복합체 캐소드를 사용하여 Li-S 배터리 셀을 제작하였다. 여기서, 각 셀은 낮은 공여수 전해질 또는 높은 공여수 전해질과 함께 제작하였다. 황 질량 로딩은 약 $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이다.

[0070] 낮은 공여수 전해질을 사용하는 다양한 산화물/CNT 셀의 충전/방전 곡선을 도 3의 a에 나타냈다. MgO/CNT , NiO/CNT , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, 및 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$ 셀의 방전 용량은 각각 0.5 C에서 895 mAh/g, 815 mAh/g, 920 mAh/g, 983 mAh/g, 및 994 mAh/g이다. 베어 (bare) CNT 셀의 방전 용량은 750 mAh/g로, 이는 산화물 나노 입자를 포함하는 셀보다 현저히 낮다. 산화물/CNT 셀의 방전 용량은 V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MgO , 및 NiO 의 순서로 감소하며, 이는 산화물의 흡착 용량의 순서와 일치한다. 상기 결과는 산화물 표면에 대한 LiPS의 강력한 흡착이 서클 효과를 억제하여 높은 황 활용률(utilization)을 초래하는, 일반적인 메커니즘으로 설명된다. 상기 셀의 경우, 속도 용량 (rate capability)은 0.2 C에서 3 C로 C-속도의 증가에서 평가된다. 상기 속도 용량 (rate capability)은, 각각, MgO/CNT 셀의 경우, 85.85%; NiO/CNT 셀의 경우, 84.69%; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 셀의 경우, 75.98%; $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ 셀의 경우, 77.93%; 및 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$ 셀의 경우, 87.53%이다.

[0071] 높은 공여수 전해질을 포함하는 산화물/CNT 셀 각각의 충전/방전 프로파일을 도 3의 c에 나타냈다. MgO/CNT , NiO/CNT , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$, 및 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$ 셀에 대한 0.5 C에서의 방전 용량은 각각 1238 mAh/g, 1112 mAh/g, 975 mAh/g, 882 mAh/g, 및 686 mAh/g이다. 산화물의 흡착 용량은 더 이상 전지의 방전 용량을 결정하지 않는다. 강한 흡착제인 Co_3O_4 와 V_2O_5 를 포함하는 셀은 약한 흡착제인 MgO 와 NiO 를 포함하는 셀과 비교하여 다소 낮은 용량을 나타낸다. 낮은 공여수 전해질과 비교하였을 때, 산화물/CNT 셀의 방전 용량은 높은 공여수 전해질 환경에서 더 넓은 변화를 나타낸다. 낮은 공여수 전해질에서 용량 범위는 815 mAh/g 내지 994 mAh/g인 반면, 높은 공여수 전해질에서 용량 범위는 686 mAh/g 내지 1238 mAh/g이다. 이는 높은 공여수 전해질 환경에서 산화물/CNT 기관에서 Li_2S 의 성장 모드의 차이에 의한 것이다.

[0072] 전해질 공여도의 증가는 강력한 흡착제인 Co_3O_4 와 V_2O_5 를 포함하는 셀의 용량을 감소시키지만, 약한 흡착제인 MgO 와 NiO 를 포함하는 셀의 용량을 증가시킨다. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$ 셀은 높은 공여수 전해질에서 상당히 낮은 용량을 나타내며, 상기 용량은 낮은 공여수 전해질로 달성된 용량의 69%에 불과하다. 종래의 연구로부터 전해질에 LiNO_3 염이 존재하면 애노드를 안정화시킴으로써 용량이 향상되는 것을 확인하였다. 고농도 LiNO_3 염-전해질에서 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CNT}$

셀의 열악한 용량은 이러한 안정화 효과가 지배적이지 않다는 것을 나타낸다.

- [0073] MgO/CNT 셀은 가장 높은 용량을 나타내며, 이 용량은 낮은 공여수 전해질에서 가장 높은 용량을 보인 V_2O_5 셀보다 25% 더 높다. 이는 산화물의 흡착 용량과 전해질의 용매화 용량(solvating capacity) 사이의 시너지 효과를 의미한다.
- [0074] 증가하는 C-속도 (C-rate)에서 속도 용량 (rate capability)은 도 3의 d 및 e에 나타났다. 높은 공여수 전해질에서 속도 용량은 또한 방전 용량에 따라 달라지므로 낮은 공여수 전해질에서 수득한 결과와는 상이하다.
- [0075] 또한, LiO_3 의 농도를 0.1 M 내지 1 M로 하여 전해질의 공여수를 제어하고, 이때 MgO/CNT 셀의 방전 용량을 측정하였다 (도 4의 a 및 b). 이때, 0.1 M $LiNO_3$ 전해질과 비교하여, 0.5 M은 20%, 0.7 M은 54%, 및 0.9 M은 30% 향상된 방전용량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0077] 4. 산화물/CNT 호스트 전극에서의 Li_2S 성장 분석

- [0078] 본 발명자들은 시간대전류법(chronoamperometry)를 사용하여 산화물/CNT 셀에서 Li_2S 의 형성을 분석하였다. 액체 LiPS에서 고체-상태 Li_2S 로의 전환, 이른바 침전 (precipitation)은 속도-제한 단계로 알려져 있으며, 상기 과정은 엔트로피의 현저한 감소로 인하여 높은 에너지 장벽을 갖는다. 정전위 방전 (potentiostatic discharge) 하에서의 i-t 곡도 프로파일은 고-차(higher-order) LiPS를 불용성 Li_2S 로 변환하기에 충분한, 일정한 전압 (2.05 V)을 인가함으로써 수득하였다. 각 산화물 기판에서 Li_2S 의 성장 모드를 결정하기 위하여, 곡도 프로파일을 고전적인 전기화학 증착 모델의 것과 비교하였다.
- [0079] 특히, 2D 핵생성-성장을 설명하는 뷰익, 플라이시먼, 및 서스크 (Bewick, Fleischman, 및 Thirsk; BFT) 모델 또는 3D 확산-지배적 성장을 설명하는 샤리프케르-힐스 (Scharifker-Hills; SH) 모델을 활용하였다. 각 모델에서, 즉각적 또는 점진적 핵형성이 고려되었다. 낮은 공여수 전해질에서 모든 산화물/CNT 셀의 i-t 곡선은 즉각적인 핵형성의 2D 성장에 해당한다. 완전 방전 후 각 산화물/CNT의 SEM 이미지는 모든 샘플에 대해 CNT 위에 놓인 2D-성장 Li_2S 의 전형적인 형태가 관찰된다 (도 5의 a 내지 c).
- [0080] 높은 공여수 전해질의 적용에서 MgO/CNT 및 NiO/CNT 셀의 i-t 곡선은 도 6의 a 내지 c에서 관찰된 3D 성장 모드와 일치한다. 특징적으로 i-t 곡선(t_m)에서 극대값(local maximum)에 도달하는 시간은 상기 샘플에서 상당히 지연될 수 있다. 이는 높은 공여수 염에서 Li_2S 의 용매화에 의한 Li_2S 핵 사이의 지연된 유착(coalescence)을 나타내는 것이다. 종래 연구에서 Li_2S 의 3D 성장은 부분적으로 용매화된 Li_2S 침전물; 또는 황 음이온 라디칼에 의한 용액-상 환원에 의해 생성된 Li_2S 의 벌크 확산에 의해 수득되는 것이 입증되었다. 완전한 방전 후 증착된 Li_2S 를 보여주는 SEM 이미지는 상기 샘플에서 미립자 Li_2S 를 나타낸다. Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT에 대한 각 곡선은 낮은 공여수 전해질에서와 같이 2D 성장에 해당한다. 도 6의 c의 SEM 이미지는 Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT의 표면에서 2D-성장한 Li_2S 를 명확하게 나타낸다. 도 7에서 MgO, NiO, Co_3O_4 , 및 V_2O_5 를 포함하는 셀을 충전한 후 형태를 비교하였다. 미립자 Li_2S 성장이 있는 MgO 및 NiO 셀은 2D Li_2S 성장이 있는 Co_3O_4 및 V_2O_5 셀에 비하여 더 작은 황 잔류물을 보여준다.
- [0081] i-t 곡선에서 Li_2S 핵형성-성장 과정에 대한 침전 용량을 계산하였다. 상기 침전 용량은, MgO의 경우, 1.166 mAh/cm²; NiO의 경우, 1.054 mAh/cm²; Fe_2O_3 의 경우, 0.782 mAh/cm²; Co_3O_4 의 경우, 0.742 mAh/cm²; 및 V_2O_5 의 경우, 0.708 mAh/cm²이다. 상기 결과는 3D Li_2S 성장을 갖는 MgO/CNT 및 NiO/CNT 셀은 고용량을 제공하는 반면, 2D 성장을 갖는 Fe_2O_3 /CNT, Co_3O_4 /CNT, 및 V_2O_5 /CNT 셀은 상대적으로 낮은 용량을 제공한다는 것을 나타낸다 (표 1). 또한, 각 산화물/CNT 셀에 대한 침전 용량 순서는 각 산화물/CNT 셀의 완전 방전 용량 순서와 일치한다. 높은 공여수 전해질에서 산화물/CNT 셀의 용량은 Li_2S 의 성장 유형에 따라 달라지는 침전 용량의 기여도에 의해 결정된다.

표 1

산화물	전해질	성장 모드	Li ₂ S 침전 용량	t _m (s)	i _m
MgO	높은 공여수	3D	583	640	2.48
	낮은 공여수	2D	242	260	3.03
NiO	높은 공여수	3D	527	690	1.66
	낮은 공여수	2D	319	370	2.76
Fe ₂ O ₃	높은 공여수	2D	391	530	1.81
	낮은 공여수	2D	446	450	2.47
Co ₃ O ₄	높은 공여수	2D	371	570	2.26
	낮은 공여수	2D	452	320	3.64
V ₂ O ₅	높은 공여수	2D	354	650	1.35
	낮은 공여수	2D	511	320	3.19

[0083] 본 발명자들은 전해질 공여도와 흡착 용량의 조합에 따른 방전 메커니즘 및 용량을 제시한다. 첫째, 높은 공여수 전해질과 함께 약한 흡착제 기관 (즉, MgO 및 NiO) 캐소드 셀은 가장 높은 방전 용량을 제공한다. 본 발명자들은 MgO/CNT 전지에서 0.2 C에서 1394 mAh/g의 높은 방전 용량을 획득하였다. 상기 용량은 낮은 공여수 전해질을 갖는 모든 산화물/CNT 셀보다 높다. 상기 결과는 산화물의 LiPS 흡착 용량과 전해질의 용매화력 사이에서 상승적인 (synergistic) 효과를 즉시 나타낸다. 상기 방전 용량은 종래의 복합체 산화물 캐소드로 획득한 결과보다 우수하다. MgO 또는 NiO의 흡착 용량은 CNT 기관보다 LiPS를 더 잘 흡착하여, LiPS에서 Li₂S로의 전환을 촉진한다. 반면, MgO 또는 NiO의 흡착 용량은 높은 공여수 염에 의한 용매화력에 비해 약하므로, 도 6에 도시된 바와 같이 Li₂S의 부분적 용매화 및 차후의 3D 성장을 허용한다. 상기 두 가지 작용은 상기 기관에서의 고용량을 초래한다. MgO/CNT 셀은 NiO/CNT 셀보다 더 높은 용량을 제공한다. 이것은 LiNO₃ 및 LiPS의 경쟁적인 흡착에서 LiPS에 대한 MgO의 우수한 흡착 용량으로 설명된다. LiNO₃의 흡착은 Li₂S의 용매화를 약화시켜 3D 성장 과정에서 불완전한 황 활용을 초래한다.

[0084] 둘째, 높은 공여수 전해질과 함께 Fe₂O₃, Co₃O₄, 및 V₂O₅와 같은 강한 흡착성의 산화물을 적용하면 용량이 저하된다. Fe₂O₃/CNT, V₂O₅/CNT, 및 Co₃O₄/CNT는 높은 공여수 전해질 환경에서도 3D 성장이 억제된다. 설파이드 층에 대한 상기 기관의 강한 흡착은 Li₂S의 용매화를 억제한다. 특히, V₂O₅/CNT 및 Co₃O₄/CNT 셀의 각각의 용량은 낮은 공여수 전해질을 사용하는 각각의 전지에서 달성된 것보다 낮다는 점은 주목할 만하다. 본 발명자들은 높은 공여수 염이 이러한 강한 흡착제 기관에 강하게 흡착되고, 도 8에 나타난 바와 같이 흡착된 NO₃⁻ 음이온은 LiPS의 전환을 방지하는 피복(sheath)으로 작용할 수 있다고 가정한다. 약한 흡착제 기관과 비교하여, 강한 흡착제 기관 또한 강력하게 NO₃⁻를 흡착하므로 피복의 영향을 크게 받는다. 캐소드 기관에서 LiNO₃의 결합은 LiPS의 결합보다 더 강한 것으로 보고되었다. 또한, 종래의 연구에서, Lu와 동료들은 폴리설파이드 음이온을 강하게 용매화하는 셀이 환원 반응에 대한 장벽을 제공한다고 제안하였다. 이 효과는 또한 Co₃O₄ 보다 더 강한 흡착 용량을 갖는 V₂O₅ 셀에서 획득한 더 낮은 용량에 의해 뒷받침된다.

[0085] 셋째, 낮은 공여수 전해질을 갖는 산화물 복합체 캐소드는 오직 적당한 정도의 용량만을 제공한다. 이것은 대부분의 이전 복합체 캐소드의 전형이다. 더 강한 흡착제 기관은 더 많은 폴리설파이드 종을 흡착하며, 이 경우 낮은 폴리설파이드 분자 손실 및 높은 전환율은 높은 방전 용량을 초래한다. 셀의 방전 용량은 산화물의 흡착 용량에 따라 달라진다.

[0087] 결론적으로, 전해질의 공여도(donicity) 및 산화물 기관의 흡착성 사이의 상호작용이 Li-S 배터리 성능에 미치는 영향을 밝힌다. 전해질의 공여도 및 산화물의 흡착은 방전 생성물인 Li₂S의 부분적 용매화를 위해 서로 상쇄된다. 강한 흡착 용량을 갖는 산화물은 전해질에 의한 용매화를 약화시켜 Li₂S의 표면-부동태화(surface-passivating)을 유발할 뿐만 아니라, 전해질 염을 흡착하여 Li₂S의 전환에 대한 장벽을 형성한다. 이는 오히려 셀 용량 저하를 야기한다. 미립자 Li₂S 형성을 유지할 수 있는 약한 흡착제 산화물 기관은 높은 셀 성능을 위한

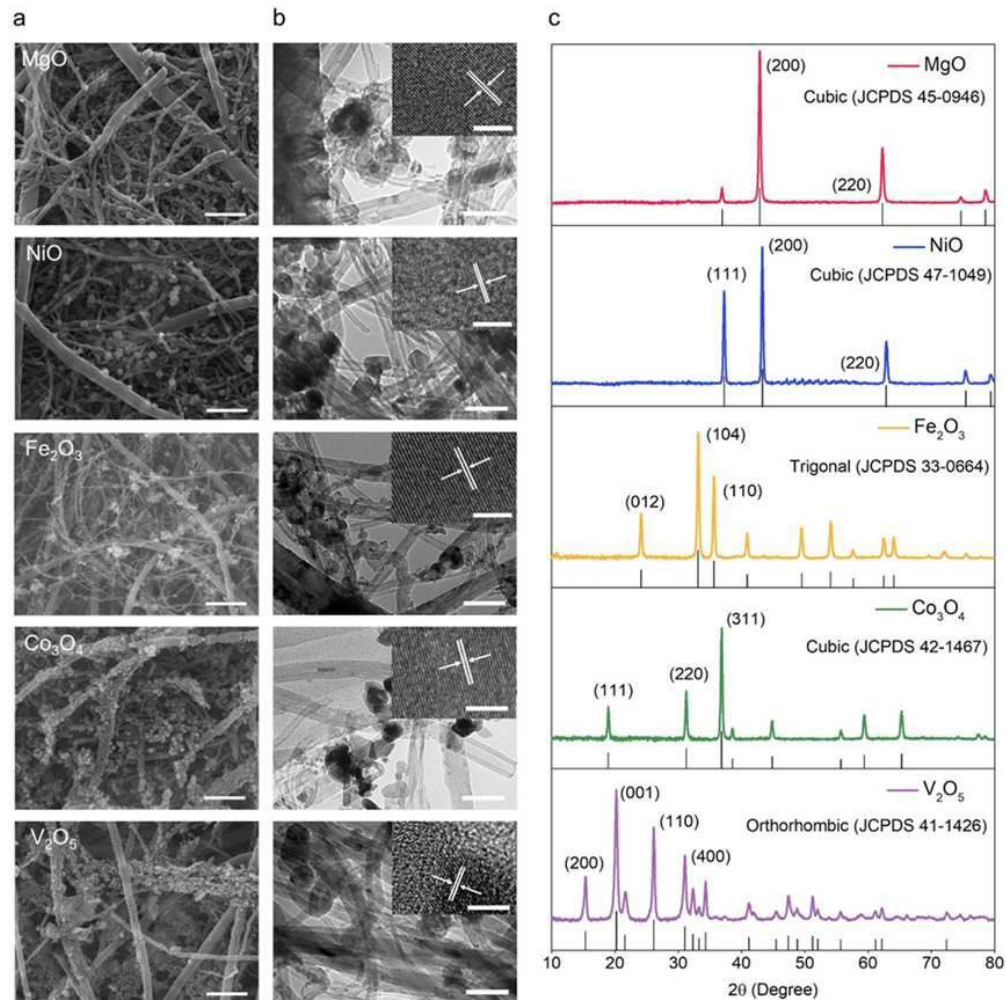
선택 기준이다. 고농도의 LiNO_3 염을 포함하는 전해질과 함께 MgO/CNT 캐소드는 최적의 조합을 나타낸다. 셀은 1394 mAh/g 의 높은 방전 용량을 제공하며, 이는 강력한 흡착체 산화물 캐소드로만 달성되는 용량보다 약 25% 더 높다. 본 발명자들은 첨단 소재 및 전해질의 상호작용에 대한 이해가 Li-S 배터리의 실용화를 위한 초석이 될 것이라고 믿는다.

[0089] 기술한 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.

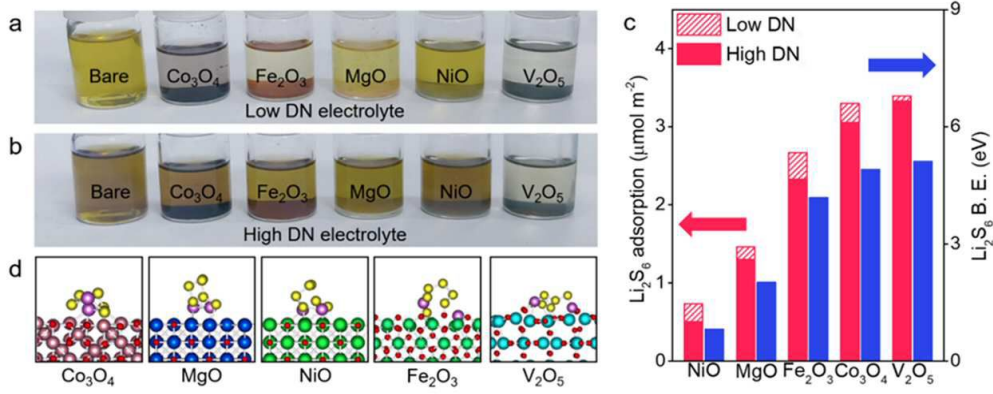
[0090] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

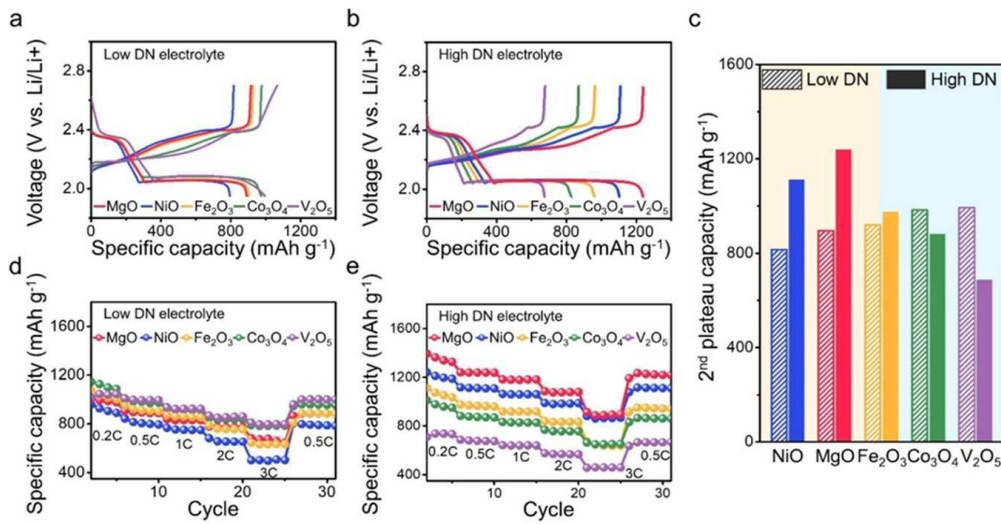
도면1



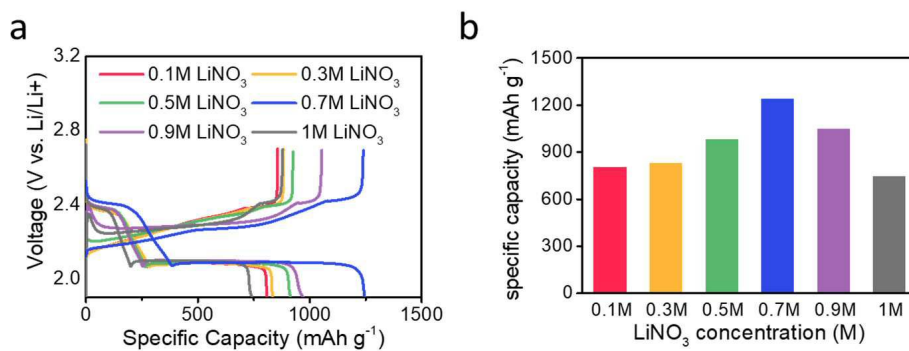
도면2



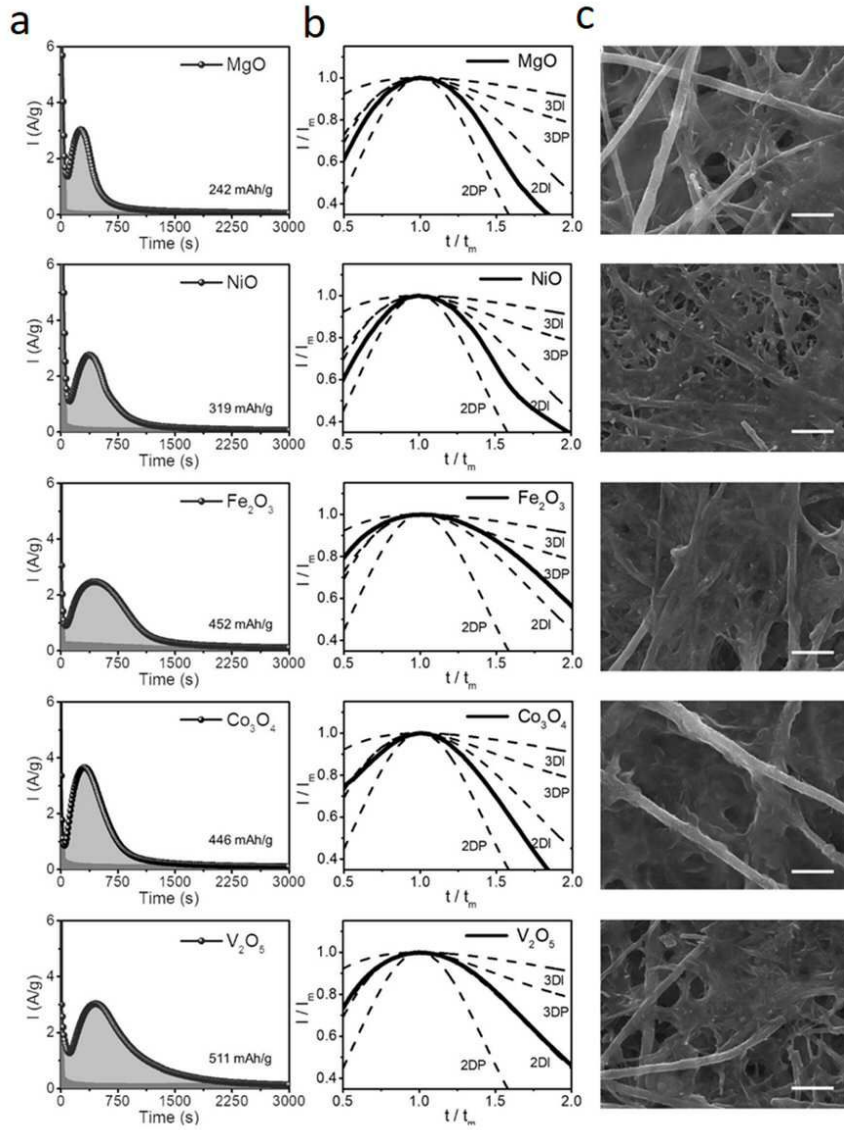
도면3



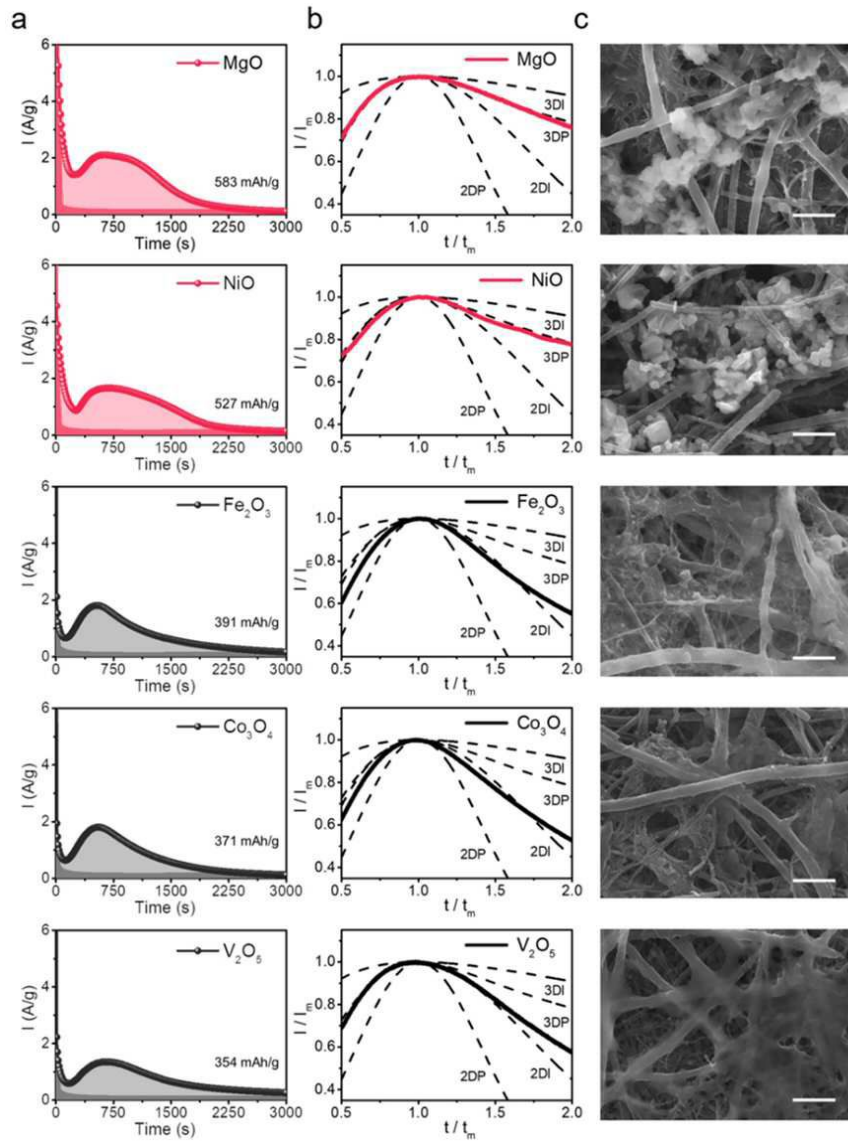
도면4



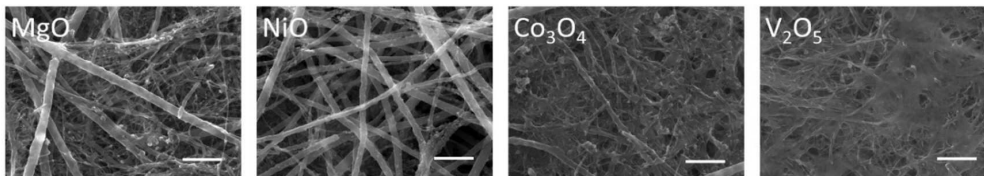
도면5



도면6



도면7



도면8

