



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085607
(43) 공개일자 2020년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/205 (2017.01)
C01G 49/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/205 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2019-0001960

(22) 출원일자 2019년01월07일

심사청구일자 2019년01월07일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

안주현

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

조규봉

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태현

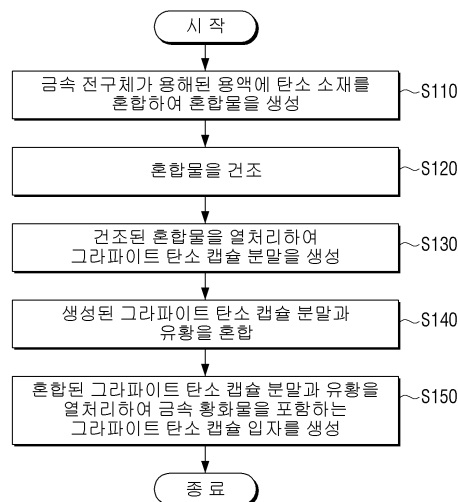
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금속 황화물 전극 및 제조 방법

(57) 요약

금속 황화물 및 제조 방법이 개시된다. 금속 황화물 제조 방법은 금속 전구체가 용해된 용액에 탄소 소재를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계, 혼합물을 건조시키는 단계, 건조된 혼합물을 열처리하여 그래파이트 탄소 캡슐 분말을 생성하는 단계, 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 혼합하는 단계 및 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 열처리하여 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 49/12 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

이윤기

경상남도 진주시 사들로 35, 807동 902호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트8단지)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동, 들말한보아파트)

안효준

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

금속 전구체가 용해된 용액에 탄소 소재를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

상기 혼합물을 건조시키는 단계;

상기 건조된 혼합물을 열처리하여 그래파이트 탄소 캡슐 분말을 생성하는 단계;

상기 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 열처리하여 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성하는 단계;를 포함하는 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 생성된 혼합물을 초음파 처리하는 단계;를 더 포함하는 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 건조시키는 단계는,

70도 내지 90도에서 18시간 내지 30시간 동안 건조시키는, 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 그래파이트 탄소 캡슐 분말을 생성하는 단계는,

불활성 기체 분위기에서 600도 내지 1000도의 온도로 1시간 내지 5시간 동안 가열하는, 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 혼합하는 단계는,

각각 무게비 1:2 내지 1:6의 비율로 혼합하는, 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성하는 단계는,

불활성 기체 분위기에서 400도 내지 800도의 온도로 4시간 내지 8시간 동안 가열하는, 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 전구체는 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물 중 적어도 하나를 포함하는 염인, 금속 황화물 전극의 제조 방법.

청구항 8

제1항의 방법으로 제조되는 금속 황화물 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 입자는,

금속 황화물을 포함하는 코어와 상기 코어를 감싸는 그래파이트를 포함하는 셸을 포함하는, 금속 황화물 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 셸은 다공성 구조인, 금속 황화물 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 금속 황화물 전극 및 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 바이오매스 전구체를 기반으로 황화 처리하는 금속 황화물 전극 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료 및 기타 재생 가능하지 않은 에너지자원의 급격한 고갈 속도로 인해 현재 친환경적이고 지속 가능한 에너지 저장 및 변환 장치에 대한 연구가 이루어지고 있다. 최근에는 휴대용 전자 기기 및 전기자동차의 에너지 저장을 위해 경량 및 환경 친화적인 리튬 이온 배터리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 종래의 전이 금속 산화물 기반 양극(LiCoO_2 , LiMnO_2 와 같은)에 대한 연구는 한계점에 도달했다 또한, 현재 상업화 된 전이 금속 산화물 양극은 환경에 유해한 코발트와 같은 독성 원소를 포함하고 있다. 앞으로는 차세대 전자 장치의 요구를 수용하기 위해 보다 높은 에너지밀도를 갖는 새롭고 지속 가능한 전기화학적 활성 물질을 연구하는 것이 불가피하다.

[0003] 전이 금속 황화물은 최근에 통상적인 인터칼레이션 양극과는 달리 전이 금속 당 하나 이상의 리튬 이온을 저장할 수 있는 능력 때문에 최근 상당한 연구가 이루어져왔다. 그 중에서도 황화철 모노칼코겐화물(iron sulfide monochalcogenide)은 지구상에 풍부하고, 저비용 및 친환경성 등과 같은 특징적인 장점을 고려할 때 관심을 받고 있다. 그러나, FeS 기반의 상온 전극의 사이클 성능은 한계가 존재한다. 또한, FeS 기반의 상온 전극은 제한된 전도도, 부피 팽창 및 전류 집전체로부터의 분리로 인한 분쇄, 폴리설파이드 중간체의 형성 및 그 후의 활성 물질의 손실로 인한 낮은 가역성 등의 문제가 존재한다.

[0004] 따라서, 전도성을 개선하고, 우수한 사이클 성능 및 방전 용량을 가지는 황화물 전극에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 개시의 목적은 친환경적이고 높은 전도성, 우수한 사이클 성능 및 방전 용량을 가지며 공정이 간단한 금속 황화물 전극 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 금속 황화물 전극의 제조 방법은 금속 전구체가 용해된 용액에 탄소 소재를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계, 상기 혼합물을 건조시키는 단계, 상기 건조된 혼합물을 열처리하여 그래파이트 탄소 캡슐 분말을 생성하는 단계, 상기 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 분말

과 유향을 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유향을 열처리하여 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성하는 단계를 포함한다.

[0007] 한편, 금속 황화물 전극의 제조 방법은 상기 생성된 혼합물을 초음파 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0008] 그리고, 상기 건조시키는 단계는 70도 내지 90도에서 18시간 내지 30시간 동안 건조시킬 수 있다.

[0009] 또한, 상기 그래파이트 탄소 캡슐 분말을 생성하는 단계는 불활성 기체 분위기에서 600도 내지 1000도의 온도로 1시간 내지 5시간 동안 가열할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유향을 혼합하는 단계는 각각 무게비 1:2 내지 1:6의 비율로 혼합할 수 있다.

[0011] 그리고, 상기 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성하는 단계는 불활성 기체 분위기에서 400도 내지 800도의 온도로 4시간 내지 8시간 동안 가열할 수 있다.

[0012] 한편, 상기 금속 전구체는 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물 중 적어도 하나를 포함하는 염일 수 있다.

[0013] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 금속 황화물 전극은 상술한 제조 방법으로 제조된다.

[0014] 그리고, 상기 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 입자는 금속 황화물을 포함하는 코어와 상기 코어를 감싸는 그래파이트를 포함하는 셸을 포함할 수 있다.

[0015] 한편, 상기 셸은 다공성 구조일 수 있다.

발명의 효과

[0016] 이상 설명한 바와 같이, 본 개시의 다양한 실시 예에 따르면, 금속 황화물 전극 및 제조 방법은 친환경적일 수 있다.

[0017] 그리고, 금속 황화물 전극은 높은 전도성, 우수한 사이클 성능 및 방전 용량을 가질 수 있다.

[0018] 또한, 금속 황화물 전극의 제조 방법은 공정을 단순화할 수 있다.

[0019] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물 전극 제조 방법의 흐름도이다.

도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물 전극을 제조하는 과정을 설명하는 도면이다.

도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 설명하는 도면이다.

도 4a 내지 도 4b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

도 4c 내지 도 4d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극 물질의 FE-SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 5a 내지 도 5e는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 5f 내지 도 5g는 본 개시의 일 실시 예에 따른 EDS 매핑 이미지를 나타내는 도면이다.

도 6a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TGA 곡선을 나타내는 도면이다.

도 6b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 BET 등온선을 나타내는 도면이다.

도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 라만 스펙트럼 이미지를 나타내는 도면이다.

도 7a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 0.2C 전류밀도에서 충방전 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.

도 7b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 0.2C 전류밀도에서 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

도 8a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전기화학적 특성을 나타내는 도면이다.

도 8b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 5C 전류밀도에서 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 다양한 실시 예를 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에 기재된 실시 예는 다양하게 변형될 수 있다. 특정한 실시 예가 도면에서 묘사되고 상세한 설명에서 자세하게 설명될 수 있다. 그러나, 첨부된 도면에 개시된 특정한 실시 예는 다양한 실시 예를 쉽게 이해하도록 하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 첨부된 도면에 개시된 특정 실시 예에 의해 기술적 사상이 제한되는 것은 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 이러한 구성요소들은 상술한 용어에 의해 한정되지는 않는다. 상술한 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0023] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0024] 그 밖에도, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그에 대한 상세한 설명은 축약하거나 생략한다. 한편, 각 실시 예는 독립적으로 구현되거나 동작될 수도 있지만, 각 실시 예는 조합되어 구현되거나 동작될 수도 있다.
- [0025] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물 전극 제조 방법의 흐름도이고, 도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물 전극을 제조하는 과정을 설명하는 도면이다. 도 1 및 도 2를 참조하여 금속 황화물 전극의 제조 과정을 설명한다.
- [0026] 금속 황화물 전극의 제조 과정은 금속 전구체가 용해된 용액에 탄소 소재(11)를 혼합하여 혼합물을 생성한다(S110). 예를 들어, 금속 전구체는 금속, 금속 산화물, 또는 금속 질화물을 포함하는 염일 수 있고, 금속은 철(Fe), 니켈(Ni), 아연(Zn), 코발트(Co) 또는 구리(Cu) 등을 포함할 수 있다. 또한, 탄소 소재(11)는 셀룰로오스, 톱밥, 목재 또는 펄프 등을 포함할 수 있다. 금속 전구체는 탈이온수에 용해될 수 있다. 일 실시 예로서, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 탈이온수에 용해시킨 용액에 톱밥을 혼합한 혼합물(12)이 생성될 수 있다. 또한, 톱밥이 잘 섞일 수 있도록 교반하는 과정과 균일한 혼합물(12) 용액을 획득하기 위해 초음파 처리 과정이 추가적으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 초음파 처리 과정은 약 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.
- [0027] 금속 황화물 전극의 제조 과정은 생성된 혼합물(12)을 건조하는 단계를 수행한다(S120). 예를 들어, 혼합물(12)은 약 70도 내지 90도 온도 조건에서 약 18시간 내지 30시간 동안 건조될 수 있다.
- [0028] 금속 황화물 전극의 제조 과정은 건조된 혼합물(12)을 열처리하여 그래파이트 탄소 캡슐(graphite carbon capsule, GCC) 분말을 생성한다(S130). 탄소 소재(11)를 포함한 건조된 혼합물(12)은 양쪽이 개방된 튜브에 위치할 수 있다. 개방된 튜브의 일측에서 불활성 기체가 주입되고 개방된 튜브의 타측으로 주입된 불활성 기체가 배출되면서 튜브에 위치한 탄소 소재(11)를 포함한 건조된 혼합물(12)은 가열될 수 있다. 예를 들어, 불활성 기체는 질소 기체 또는 아르곤 기체일 수 있다. 그리고, 탄소 소재(11)를 포함한 건조된 혼합물(12)은 승온 속도 약 5도/분, 약 600도 내지 1000도로 약 1시간 내지 5시간 동안 가열될 수 있다. 열처리 과정(13)을 통해 혼합물(12) 내의 탄소 소재(11)은 탄화될 수 있다. 예를 들어, 금속 전구체가 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 인 경우, 열처리 과정을 통해 철 카바이드(iron carbide)가 충전된 그래파이트 탄소 캡슐 복합체(graphitic carbon capsule composite)($\text{Fe}_3\text{C}/\text{GCC}$)가 생성된다. 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 복합체는 일체의 덩어리 형태로 생성될 수 있고, 덩어리 형태의 그래파이트 탄소 캡슐 복합체는 분해되어 분말 형태로 만들어질 수 있다.
- [0029] 금속 황화물 전극의 제조 과정은 생성된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 혼합하는 단계를 수행한다(S140). 일 실시 예로서, 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황은 무게비로 약 1:2 내지 1:6의 비율로 혼합할 수 있다.
- [0030] 금속 황화물 전극의 제조 과정은 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황을 열처리하여 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 생성한다(S150). 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황은 양쪽이 개방된

튜브에 위치시킬 수 있다. 개방된 튜브의 일측에서 불활성 기체를 주입하고 개방된 튜브의 타측으로 주입된 불활성 기체를 배출하면서 튜브에 위치한 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황은 가열될 수 있다. 예를 들어, 불활성 기체는 질소 기체 또는 아르곤 기체일 수 있다. 그리고, 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말과 유황은 승온 속도 약 5도/분, 약 400도 내지 800도로 약 4시간 내지 8시간 동안 가열될 수 있다. 열처리 과정(14)을 통해 혼합된 그래파이트 탄소 캡슐 분말은 황화되어 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)가 생성된다. 예를 들어, 금속 전구체가 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 인 경우, 황화 과정을 통해 철 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)(FeS/GCC)가 생성된다.

[0031] 도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자를 설명하는 도면이다.

[0032] 도 3을 참조하면, 금속 황화물(MxSy)을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)는 코어(core)(110)와 셸(shell)(120)을 포함한다. 상술한 바와 같이, 금속 전구체와 탄소 소재의 혼합물은 1차 열처리 과정을 통해 그래파이트 탄소 캡슐 분말로 형성된다. 그래파이트 탄소 캡슐 분말도 코어와 셸 구조일 수 있다. 그래파이트 탄소 캡슐 분말의 코어는 금속 탄화물이고, 셸은 그래파이트일 수 있다.

[0033] 그래파이트 탄소 캡슐 분말은 2차 열처리 과정을 통해 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)로 형성된다. 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)의 코어(110)는 금속 황화물이고, 셸(120)은 그래파이트일 수 있다. 즉, 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)는 금속 황화물 성분을 포함하는 코어(110)와 코어를 감싸는 그래파이트 성분을 포함하는 셸(120)을 포함할 수 있다. 또한, 셸(120)은 다공성 구조일 수 있다.

[0034] 일 실시 예로서, 금속 전구체가 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 인 경우, 코어(110)는 철황화물(FeS)를 포함하고, 셸(120)은 그래파이트 성분을 포함할 수 있다. 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)는 황 성분을 포함하기 때문에 전극에서 양극 활물질로 사용될 수 있다. 그리고, 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자(100)는 캡슐 형태로서 셸(120)이 다공성 구조이기 때문에 부피 변화에 대한 내구성이 높다는 장점이 있다.

[0035] 또한, 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자의 생성 과정에서 그래파이트 탄소 캡슐 분말이 생성된다. 그래파이트 탄소 캡슐의 개개의 분말은 탄화된 금속 성분을 포함하는 분말 입자 및 금속 성분을 포함하지 않은 그래파이트 성분만을 포함하는 분말 입자를 포함할 수 있다. 탄화된 금속 성분을 포함하는 분말 입자는 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자로 형성될 수 있고, 그래파이트 성분만을 포함하는 분말 입자는 그대로 그래파이트 성분만을 포함하는 탄소 입자로 형성될 수 있다. 금속 황화물 전극 제조시 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자와 그래파이트 성분만을 포함하는 탄소 입자는 모두 활물질로 사용될 수 있다. 즉, 금속 황화물 전극의 활물질은 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자와 그래파이트 성분만을 포함하는 탄소 입자를 포함할 수 있다. 그래파이트 성분만을 포함하는 탄소 입자는 도전재의 기능을 수행할 수 있으므로 본 개시에 따른 금속 황화물 전극은 별도의 도전재가 필요없고 도전성이 향상되는 장점을 가질 수 있다. 아울러, 본 개시의 탄소 소재로서 폐톱밥 등이 사용될 수 있으므로 본 개시의 금속 황화물 전극은 친환경적인 장점을 가질 수 있다.

[0036] 아래에서는 일 실시 예로서, 금속전구체가 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 이고, 금속황화물이 FeS인 샘플에 대한 분석한 결과를 설명한다.

[0037] 도 4a 내지 도 4b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 XRD (X-ray diffractometer) 패턴을 나타내는 도면이다. 도 4a에는 탄화철을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐($\text{Fe}_3\text{C}/\text{GCC}$)의 XRD 패턴이 도시되어 있고, 도 4b에는 황화철을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐(FeS/GCC)의 XRD 패턴이 도시되어 있다. 도 4a를 참조하면, Fe_3C (ICDD 01-352-0772), 그래파이트 탄소(ICDD 01-071-4630) 및 Fe(ICDD 00-065-4889)가 사용된 1차 열처리 공정 후 탄화철을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 복합체($\text{Fe}_3\text{C}/\text{GCC}$)가 형성됨을 확인할 수 있다. 그리고, 도 4b를 참조하면 복합체를 황화처리하여 황화철을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 복합체(FeS/GCC)가 형성됨을 확인할 수 있다. 두 복합체 모두에서 그래파이트 탄소가 26° 에서 선명한 피크로 관찰된다.

[0038] 도 4c 내지 도 4d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극 물질의 FE-SEM 이미지를 나타내는 도면이다. 도 4c에는 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{GCC}$ 의 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy) 이미지가 도시되어 있고, 도 4d에는 FeS/GCC 의 FE-SEM 이미지가 도시되어 있다.

[0039] 도 4c를 참조하면 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{GCC}$ 는 약 1 μm 를 초과하는 입자 크기를 가지는 1차 입자와 약 100nm 내지 500nm의 입자

크기를 가지는 2차 입자가 결합된 형태를 나타낸다. 도 4d를 참조하면 FeS/GCC는 황화 공정 후 형태 변화없이 최종 복합체에서 탄소 구조를 유지함을 알 수 있다.

[0040] 도 5a 내지 도 5e는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[0041] 도 5a에는 FeS/GCC 복합체의 TEM 이미지가 도시되어 있다. 도 5a를 참조하면 FeS/GCC는 그래파이트 탄소 캡슐 내에 캡슐화된 약 50nm 내지 80nm의 FeS 나노 입자를 포함한다. FeS/GCC 복합체의 셀은 고온 열처리 공정을 통해 FeS 나노 입자의 성장을 제어하여 효과적으로 FeS를 가두는 역할을 수행할 수 있다. 즉, FeS 나노 입자는 FeS/GCC의 그래파이트 탄소 캡슐 내에 포획되어 있음을 알 수 있다.

[0042] 도 5b 내지 도 5e에는 FeS/GCC의 고해상도 TEM 이미지가 도시되어 있다. 도 5c는 도 5b의 고해상도 TEM 이미지를 확대한 이미지로서 육각형 FeS의 (114) 평면(0.207nm)에 대응하는 격자 간격을 보여준다. 또한, 도 5e는 도 5d의 고해상도 TEM 이미지를 확대한 이미지로서 그래파이트 탄소의 (002) 평면의 격자 간격은 0.34nm인 것을 보여준다.

[0043] 도 5f 내지 도 5g는 본 개시의 일 실시 예에 따른 EDS 매핑 이미지를 나타내는 도면이다.

[0044] 도 5f 및 도 5g는 FeS/GCC의 EDS 매핑 이미지로서 철과 황 성분의 균일한 분포는 FeS 나노 입자가 그래파이트 탄소 캡슐 내에 성공적으로 갇혀 있음을 입증한다.

[0045] 도 6a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TGA(thermogravimetric analysis) 곡선을 나타내는 도면이다.

[0046] 도 6a에는 FeS/GCC의 활물질과 탄소 함량을 확인하기 위해 공기 중의 상온에서 약 800도까지 열 중량 분석을 수행한 결과가 도시되어 있다. 합성물에서 약 200도 내지 380도까지 초기 중량 증가가 관찰되었고, 이후 약 630도까지 중량 감소가 관찰되었다. 중량 감소는 공기 중에서 안정한 Fe_2O_3 의 형성과 관련되며 약 630도를 초과하면 중량 변화는 안정화될 수 있다. TGA 계산을 통한 FeS/GCC에 포함된 탄소 함량은 약 45.5%이고, FeS 함량은 약 54.5%이다.

[0047] 도 6b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 BET 등온선을 나타내는 도면이다.

[0048] FeS/GCC의 물리적 특성은 BET 등온선(Brunner-Emmet-Teller analysis isotherms) 분석으로 확인할 수 있다. 도 6b는 H3 타입 히스테리시스 루프를 가지는 타입 IV 등온선을 나타내며, 복합체에서 중간 공극의 존재를 확인할 수 있다. FeS/GCC의 표면적 및 기공 부피는 각각 $109.3m^2g^{-1}$ 및 $0.22cm^3g^{-1}$ 로서 Fe_3C/GCC 보다 낮은 것으로 확인되었다. 황화처리 공정 후 FeS/GCC의 표면적 감소는 다공성 그래파이트 탄소 캡슐 내에서 FeS가 효과적으로 형성됨을 나타낸다. FeS/GCC의 평균 기공 직경은 약 7.5nm이고, 공극 크기 분포 곡선으로부터 중간 공극(약 5nm 미만) 및 거대 공극(100nm 미만)의 존재가 확인될 수 있다.

[0049] 도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 라만 스펙트럼 이미지를 나타내는 도면이다.

[0050] 비대칭 및 대칭 인장 모드의 존재를 확인하는 FeS의 특징적인 라만 피크는 218, 283 및 $400cm^{-1}$ 에서 관찰될 수 있다. D 및 G 밴드는 각각 $1336cm^{-1}$ 및 $1571cm^{-1}$ 에서 관찰될 수 있다. D 밴드에 비해 G 밴드의 지배적인 강도(dominant intensity)는 샘플에서 분명하다. 따라서, FeS/GCC의 I_G/I_D 비는 1.02로 추정되어 복합체의 그래파이트 성질을 나타낸다. 또한, $2695cm^{-1}$ 에서 관찰된 G' 밴드(2D 밴드)는 복합체에서 그래파이트 탄소의 존재를 뒷받침한다.

[0051] 도 7a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 0.2C 전류밀도에서 충방전 전압 프로파일을 나타내는 도면이다.

[0052] 도 7a를 참조하면 0.2C 전류밀도에서 처음 세 사이클에 대한 충방전 프로파일이 도시되어 있다. 플랫폼하고 대칭 충방전 플래토우(plateau)는 변환 화학적 성질로서 전극의 현저한 가역성을 나타낸다. 충전 플래토우는 ~ 1.8V로 유지되었지만 CV 곡선과 유사하게 첫번째 방전 플래토우는 약 1.3V에서 관찰되었고, 두번째 사이클 이후부터 방전 플래토우는 1.4V로 이동했다. 이론적 용량에 가까운 방전 용량은 전환 반응($FeS + 2Li + 2e^- \rightarrow Fe + Li_2S$)에 따라 전이금속 Fe 당 거의 2 Li 이온의 스토리지에 해당하는 2차 방전 사이클에서 얻어질 수 있다.

[0053] 도 7b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 0.2C 전류밀도에서 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

[0054] 도 7b에는 0.2C 전류밀도에서 얻어진 FeS/GCC의 충방전 용량이 도시되어 있다. 100 사이클의 리튬 및 탈리튬

후, 복합체는 상용 FeS 분말(385.2mAh g^{-1})보다 훨씬 높은 502.5mAh g^{-1} 의 방전 용량을 유지할 수 있다.

[0055] 도 8a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전기화학적 특성을 나타내는 도면이다.

[0056] 도 8a에는 다양한 전류밀도에서 FeS/GCC의 사이클 성능이 도시되어 있다. FeS/GCC 전극은 0.5, 1, 2, 5C 전류밀도에서 100 사이클 후에도 $628, 549, 539$ 및 504mAh g^{-1} 의 초기 방전 용량과 $487, 505, 475$ 및 447mAh g^{-1} 의 방전 용량을 나타낸다.

[0057] 100 사이클 후 0.5, 1, 2 및 5C의 전류밀도에서 유지 용량은 78%, 92%, 88% 및 88%를 나타내어, 낮은 전류밀도에 비해 높은 전류밀도에서 복합재의 안정한 성능이 확인될 수 있다. 복합재의 안정화 성능은 빠른 이온 전달을 보장하는 나노 구조화된 FeS를 호스트하는 메조 포러스 그래파이트 탄소 캡슐 내에 생성된 효과적인 전해질 퍼콜레이션 경로에 기인할 수 있다.

[0058] 도 8b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 5C 전류밀도에서 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

[0059] 도 8b에는 복합재의 5C 전류밀도에서 장기 사이클 성능의 결과가 도시되어 있다. FeS/GCC 전극은 5C 전류밀도에서 500 사이클 후에 370mAh g^{-1} 을 전달하는 것으로 확인되었고, 사이클 당 0.052%의 용량 감소가 있었으며 이는 복합 재료의 안정된 고속 순환 가능성을 나타낸다.

[0060] 사이클 안정성 및 속도 성능면에서 FeS/GCC 복합체의 우수한 전기 화학적 특성은 주로 다음의 이유에 기인할 수 있다. 사이클 과정에서 부피 변화를 일으키는 FeS 나노 입자를 캡슐화하는 흑연 탄소 캡슐 구조, 전도성 탄소 네트워크로 인해 합성물에서 개선된 이온/전자 전달. 복합체 내에서 향상된 전해질 퍼콜레이션을 가능하게 할 수 있고 동시에 사이클링 프로세스 중에 생성된 폴리설파이드 종의 효과적인 감금을 보장하는 메조(meso) 및 매크로포러스(macropores)의 존재가 그 이유이다.

[0061] 본 개시에 따른 금속 황화물 전극은 폐기물 바이오매스에서 추출한 탄소 소재를 사용할 수 있으므로 친환경적이고 비용을 줄일 수 있으며, 금속 황화물이 그래파이트 탄소 캡슐 입자 내에 다공성 구조의 그래파이트 셀에 갇혀 있기 때문에 전도성과 부피 변화에 따른 내구성이 향상될 수 있다. 또한, 금속 황화물 전극은 높은 충방전 용량 및 빠른 속도 성능을 가질 수 있다.

[0062] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특성의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안될 것이다.

부호의 설명

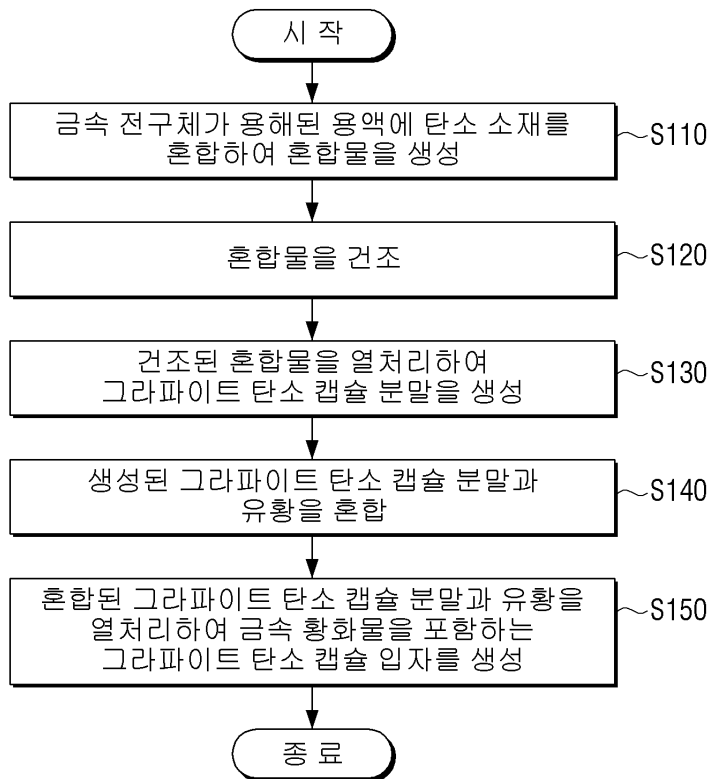
[0063] 100: 금속 황화물을 포함하는 그래파이트 탄소 캡슐 입자

110: 코어

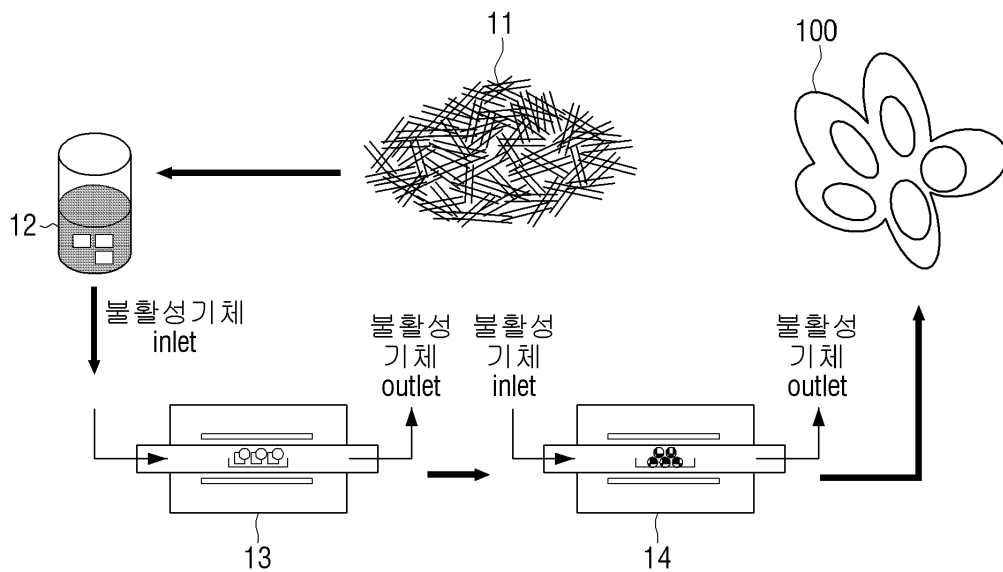
120: 셀

도면

도면1

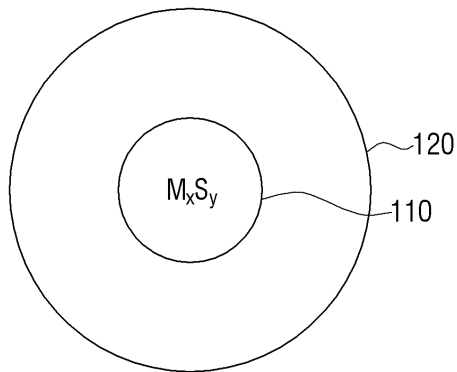


도면2

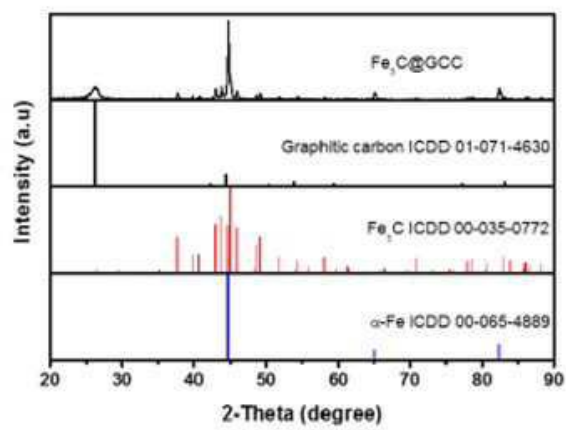


도면3

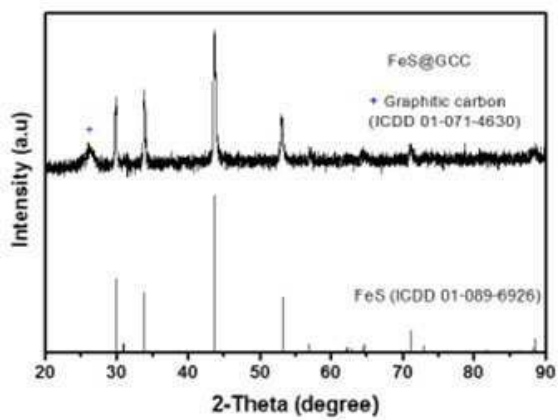
100



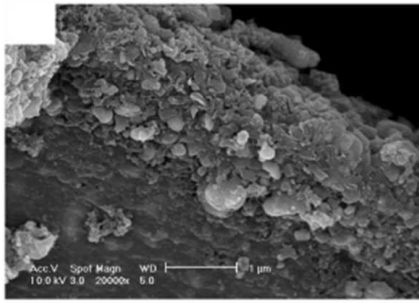
도면4a



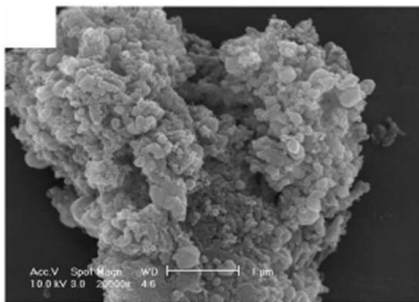
도면4b



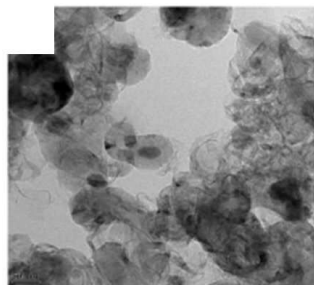
도면4c



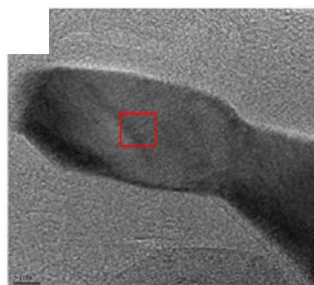
도면4d



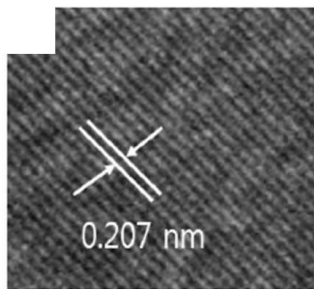
도면5a



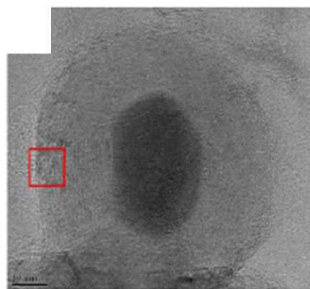
도면5b



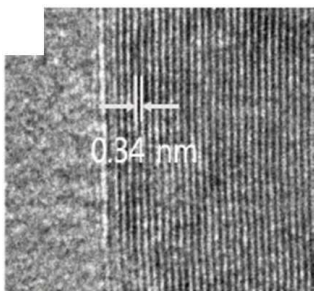
도면5c



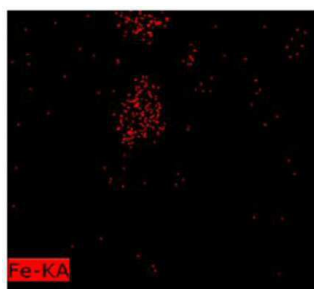
도면5d



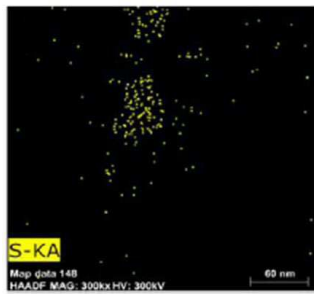
도면5e



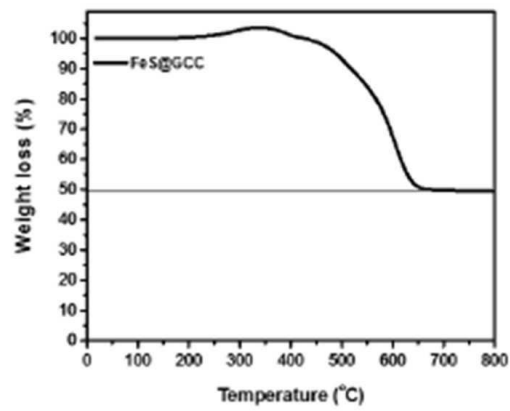
도면5f



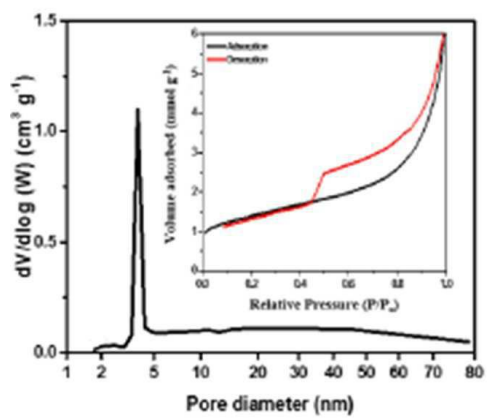
도면5g



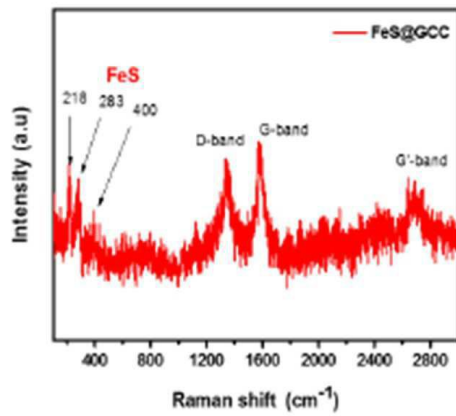
도면6a



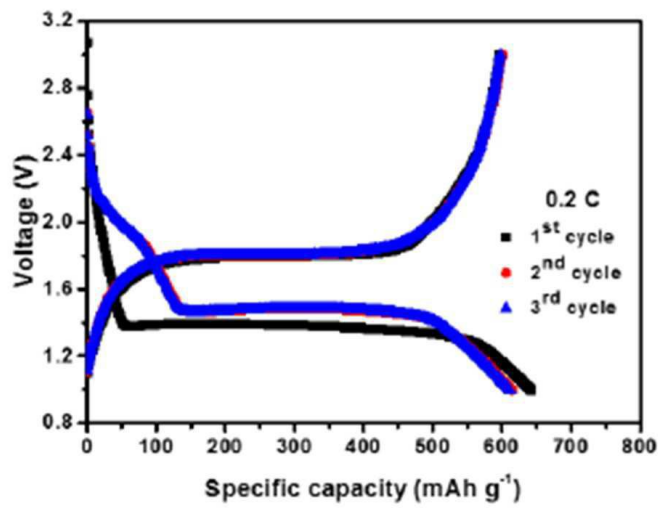
도면6b



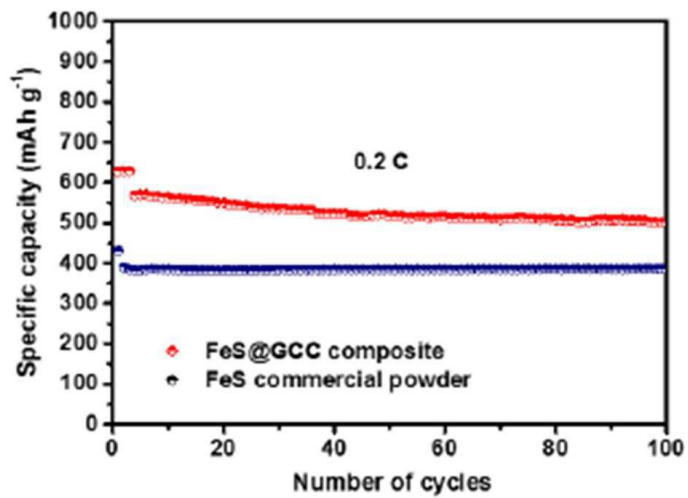
도면6c



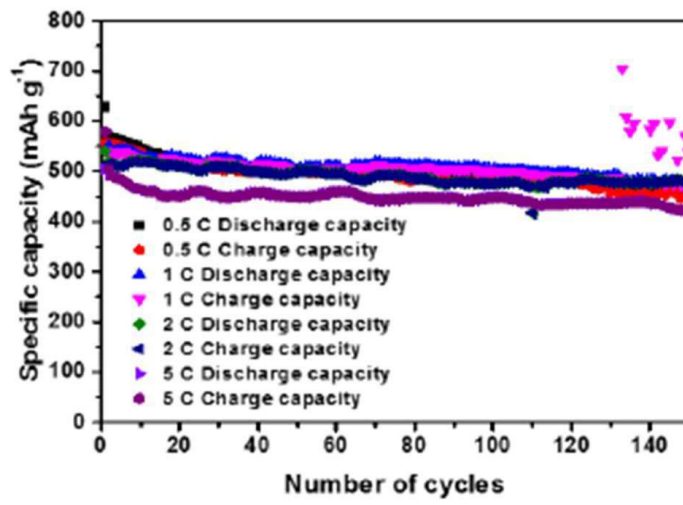
도면7a



도면7b



도면8a



도면8b

