



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0080316
(43) 공개일자 2018년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 17/00 (2006.01)
C01B 32/174 (2017.01) C01B 32/198 (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 17/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7016484
(22) 출원일자(국제) 2015년11월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/094586
(87) 국제공개번호 WO 2017/079976
국제공개일자 2017년05월18일

(71) 출원인
로베르트 보쉬 게엠베하
독일 데-70442 스투트가르트 포스트파흐 30 02 20
인스티튜트 오브 케미스트리, 차이니즈 아카데미
오브 사이언스
중국, 100190, 베이징, 하이디엔 디스트릭트, 쑹
구안춘 노쓰퍼스트 스트리트, 넘버. 2
(72) 발명자
귀 위궈
중국 상하이 200335 창닝 디스트릭트 아이비피 푸
취안 로드 노쓰 333
장 쥐안
중국 상하이 200335 창닝 디스트릭트 아이비피 푸
취안 로드 노쓰 333
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

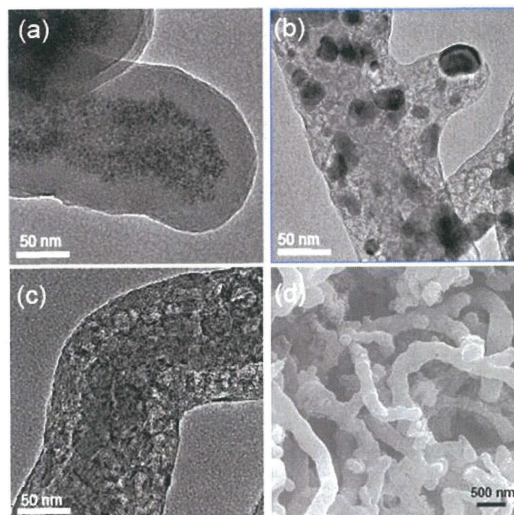
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 배터리용 고 흑연성 탄소 물질을 포함하는 황-탄소 복합물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고 흑연성 탄소 물질 및 황을 포함하고, 여기서 고 흑연성 탄소 물질은 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도에 대한 G 밴드의 강도의 비가 1.0 초과인 것을 특징으로 하는 고 흑연화도를 갖고, 상기 물질은 흑연 미세 다공성 탄소 기재, 또는 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 전도성 코어를 갖는 코어-셸 물질이고, 황은 고 흑연성 탄소 물질의 다공성 구조 내에 캡슐화된 황-탄소 복합물, 뿐만 아니라 상기 황-탄소 복합물을 포함하는 전극 및 리튬-황 배터리, 및 상기 황-탄소 복합물의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/174 (2017.08)

C01B 32/198 (2017.08)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

인 야샤

중국 상하이 200335 창닝 디스트릭트 아이비피 푸
취안 로드 노쓰 333

천 원화

중국 상하이 200335 창닝 디스트릭트 아이비피 푸
취안 로드 노쓰 333

자오 나훙

중국 상하이 200335 창닝 디스트릭트 아이비피 푸
취안 로드 노쓰 333

명세서

청구범위

청구항 1

고 흑연성 탄소 물질 및 황을 포함하는 황-탄소 복합물로서, 고 흑연성 탄소 물질이 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도에 대한 G 밴드의 강도의 비가 1.0 초과인 것을 특징으로 하는 고 흑연화도를 갖고, 상기 물질이 흑연 미세다공성 탄소 기재, 또는 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 전도성 코어를 갖는 코어-셸 물질이고, 황이 고 흑연성 탄소 물질의 다공성 구조 내에 캡슐화된 황-탄소 복합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 코어-셸 물질에 대한 전도성 코어가 탄소-기재 물질, 비-탄소 물질, 및 탄소-기재 물질과 비-탄소 물질의 조합물 또는 복합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 3

제2항에 있어서, 탄소-기재 물질이 비정질 탄소, 흑연화된 탄소, 하드 카본, 소프트 카본, 활성탄, 탄소 에어로겔, 탄소 나노튜브, 팽창 흑연, 그래핀 산화물 나노시트, 그래핀 나노시트, 카바이드-유도된 탄소 및 제올라이트-주형 탄소, 탄소 분자 체, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체 및 도핑된(doped) 시스템, 바람직하게는 탄소 나노튜브 및 그래핀 나노시트로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 4

제2항에 있어서, 비-탄소 물질이 전도성 중합체, 반도체 세라믹, 금속-유기 골격(MOF), 비-탄소 분자 체, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 흑연화 전 미세다공성 탄소 기재가 탄소 구, 탄소 나노시트, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 탄소 분자 체 및 제올라이트-주형 탄소, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체 및 도핑된 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 고 흑연성 탄소 물질이 세공 직경이 0.4 nm 내지 100 nm, 바람직하게는 0.4 nm 내지 50 nm인 다공성 구조를 갖는 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 황-탄소 복합물이 황-탄소 복합물의 총 중량을 기준으로 20 내지 90 중량%, 바람직하게는 50 내지 85 중량%의 황 함량을 갖는 것인, 황-탄소 복합물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합물을 포함하는 전극.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합물을 포함하는 리튬-황 배터리.

청구항 10

전도성 코어의 수성 현탁액을 전이 금속-함유 염의 수용액과 혼합하고, 60℃~120℃에서 2~12 시간 동안 유지시키고, 탄소 공급원을 수득된 생성물에 첨가하여 열수 반응을 수행한 후, 원심분리하고, 세척하고, 건조시키거나; 또는 별법으로, 전도성 코어의 수성 현탁액을 전이 금속-함유 염의 수용액 및 탄소 공급원과 동시에 혼합한 후, 열수 반응을 수행한 다음, 원심분리하고, 세척하고, 건조시키고,

수득된 물질을 500℃~900℃의 온도에서 1~12 시간 동안 열분해하고;

산 용액에 의해 전이 금속 산화물을 제거하고; 및

황을 로딩시키는 것

을 포함하는, 고 흑연성 탄소 물질이 코어-셸 물질인 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합물의 제조 방법.

청구항 11

미세다공성 탄소 기재를 전이 금속-함유 염의 수용액에 분산시키고, 교반하고, 60℃~120℃에서 2~12 시간 동안 가열하는 단계;

수득된 물질을 500℃~900℃의 온도에서 1~12 시간 동안 열분해하여 미세다공성 탄소 기재를 탄소화 및 흑연화시키는 단계;

산 용액에 의해 전이 금속 산화물을 제거하는 단계; 및

황을 로딩시키는 단계

를 포함하는, 고 흑연성 물질이 흑연 미세다공성 탄소 기재인 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합물의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 탄소 공급원이 수크로스, D-글루코스, 프룩토스, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, 도파민 및 알긴산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속-함유 염이 Fe, Co 및 Ni의 클로라이드, 술페이트, 니트레이트, 아세테이트, 카르보네이트 및 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 황 로딩이, 전이 금속 산화물을 제거한 후 수득된 탄소 물질을 비-극성 용매에 용해된 황의 용액과 초음파처리에 의해 균질하게 혼합한 후, 극성 용매를 첨가하여 용액으로부터 황 입자를 침전시키고, 탄소 물질로 침착시킨 다음, 건조시키는 것을 포함하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 배터리용 고 흑연성 탄소 물질을 포함하는 황-탄소 복합물, 상기 복합물을 포함하는 전극 및 리튬-황 배터리 뿐만 아니라, 상기 황-탄소 복합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬-황 배터리는 최근 2600 Wh kg⁻¹의 고도의 이론적 에너지 밀도로 인하여 엄청난 수의 연구가 진행되고 있다. 그러나, Li-S 배터리는 고유 절연 황/리튬 술피드 및 비가역적 손실을 위한 중간체 폴리술피드 종의 용해로 인한 불량한 사이클링(cycling) 수명 및 출력 성능(rate performance)을 여전히 겪고 있다. 다공성 탄소는 세공 구조 내에 폴리술피드를 트래핑(trapping)하여, 용량(capacity) 보유 능력을 향상시키는 데 효과적인 매트릭스로서 입증되어 있다. 극심한 제조 조건을 항상 필요로 하는 고 흑연성 탄소 물질은 황의 전기 활성을 향상시키고, 전자 및 이온의 이동을 용이하게 하는 데 이롭다. 여러 가지 다공성 탄소가 황을 수용하도록 설계되었지만, 충분한 공간, 고 흑연성 영역, 상호연결된 이온 채널 및 밀폐된 나노공간과 같은 모든 구조적 이점을 황을 이용하고 고정시키기 위한 용이한 접근법과 통합하는 것은 아직 완전히 입증되지 않았다.

[0003] 양호한 전자 전도성 네트워크를 제공하고, 폴리술피드 중간체를 한정시키기 위하여, 특정 흑연화도를 갖는 다공성 탄소 골격이 황을 고정시키기 위한 효과적인 매트릭스로서 사용되어 왔다. 그러나, 현재의 합성 방법은 일반적으로 복잡하고, 이러한 다공성 탄소 물질의 흑연화도는 매우 낮아서, 고도의 사이클링 안정성 및 고 출력

(rate) 능력을 달성하는 데 있어서 큰 장애물로서 놓여 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 따라서, Li-S 배터리에 사용되기에 적합한 고 흑연화도를 특징으로 하는 고 흑연성 탄소 물질 (또한 "고 흑연성 탄소(들)"로 칭해지고, "HGC" 또는 "HGCs"로 약칭됨)을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 또한, 본 발명의 목적은 탄소-함유 원료와 전이 금속-함유 염을 공동-열분해하여 상기 고 흑연성 탄소 물질을 합성하는 간단하고 용이한 방법을 제공하여 상기 문제점을 해결할 수 있게 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 보다 구체적으로, 본 발명은 고 흑연성 탄소 물질 및 황을 포함하며, 여기서 고 흑연성 탄소 물질은 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도에 대한 G 밴드의 강도의 비가 1.0 초과인 것을 특징으로 하는 고 흑연화도를 갖고, 황은 고 흑연성 탄소 물질의 다공성 구조 내에 캡슐화된 황-탄소 복합물을 제공한다.
- [0006] 상기 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 미세다공성 탄소 기재, 또는 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 전도성 코어를 갖는 코어-셸(core-shell) 물질일 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 코어-셸 구조에서 "흑연 미세다공성 탄소 층"은 미세다공성 탄소 층이 흑연화된 것을 나타낸다. 전도성 코어는 미세다공성 구조 그 자체를 갖거나, 미세다공성 흑연 탄소 층에 의해 코팅된 비-미세다공성 구조를 갖는다.
- [0007] 본 발명은 본 발명의 황-탄소 복합물을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0008] 본 발명은 또한 본 발명의 황-탄소 복합물을 포함하는 리튬-황 배터리를 제공한다.
- [0009] 본 발명은 또한 상기 황-탄소 복합물의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기 설명에서 보다 상세하게 논의될 것이다.
- [0010] 본 명세서의 맥락에서, 사용된 물질에 대한 약어가 채택될 것이며, 예를 들어 CNT는 탄소 나노튜브를 나타내고, GN은 그래핀 나노시트를 나타내고, MPCs는 미세다공성 탄소 구를 나타내고, HGCs는 고 흑연성 탄소 구를 나타낸다.
- [0011] 기호 "@"는 기호 앞에 사용된 물질이 기호 뒤에 사용된 물질에 의해 스택(stack)되거나, 코팅된 것을 나타낸다. 따라서, 표현 "CNT@HGC"는, 탄소 나노튜브가 고 흑연성 탄소에 의해 스택 또는 코팅된 것을 나타내고, 또한, 약어 "CNT@HGC-S" 또는 "S/(CNT@HGC)"는 CNT@HGC에 황이 로딩된 것을 나타낸다. 유사하게, 표현 "GN@HGC"는 그래핀 나노시트가 고 흑연성 탄소에 의해 스택 또는 코팅된 것을 나타내고, 또한, 약어 "GN@HGC-S" 또는 "S/(GN@HGC)"는 GN@HGC에 황이 추가로 로딩된 것을 나타낸다.
- [0012] 또한, 본 발명의 황-탄소 복합물 제조 방법의 특정 단계에서, CNT가 전이 금속-함유 염의 수용액과 혼합되고, CNT가 전이 금속 산화물에 의해 스택 또는 코팅될 때까지 60°C 내지 120°C에서 유지되기 때문에 "CNT@MO" (M은 전이 금속을 나타내고, MO는 전이 금속 산화물을 나타냄)가 먼저 형성될 수 있다. 이어서, 형성된 "CNT@MO"를 탄소 공급원과 혼합하여 열수 반응을 수행하므로, "CNT@MO@HGC"가 열분해에 의해 제조될 것이다. "CNT@MO@HGC"에서 MO는 산 용액에 의해 용이하게 제거되어 CNT@HGC를 얻을 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따라, 이러한 고 흑연성 탄소 물질은 메소세공(mesopore) 및 미세세공과 함께 매크로세공(macropore)의 3-차원 다공성 골격을 나타내어, 황에 대한 호스트(host)를 제공할 뿐만 아니라, 용이한 Li^+ 이동을 위한 용이한 접근을 제공한다. 한편으로는, sp² 탄소의 나노구조 및 높은 전기 전도성은 빠른 리튬 이온 확산을 위한 짧은 확산 경로를 생성하므로, 높은 용량 및 출력 성능을 용이하게 한다. 다른 한편으로는, 충분한 세공은 황 저장을 위한 저장소로서 작용하여 폴리설피드 음이온 용해를 국한시키며, 이는 사이클링 안정성에 이롭다.
- [0014] 이러한 독특한 특성은, HGC가, 높은 비용량, 낮은 저항, 우수한 출력 성능 및 바람직한 사이클릭 안정성을 나타내는 고 성능 Li-S 배터리를 위하여 황을 국한시키기 위한 유망한 호스트로서 작용할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 수득된 CNT@Fe_xO_y@C (C는 탄소 공급원을 나타냄)(열분해 전)(a); CNT@Fe_xO_y@HGC (열분해 후, Fe_xO_y 나노입자의 산 에칭 전) (b); CNT@HGC (Fe_xO_y 나노입자의 산 에칭 후) (c)의 투과 전자 현미

경 (TEM) 이미지; 및 S/(CNT@HGC)의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지 (d)이다. 이후, " Fe_xO_y "는 본 발명의 방법에서 존재하는 임의의 가능한 철 산화물을 나타낸다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 수득된, 전이 금속 함유 염을 갖는 CNT@HGC 및 전이 금속 함유 염을 갖지 않는 CNT@C의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 수득된 S/(CNT@HGC) (황 함량 65 중량%) (a) 및 S/(CNT@C) (b)의 C/10에서 처음 3 개의 방전/충전 곡선; 200 사이클 동안 C/10에서 사이클링된 S/(CNT@HGC) 및 S/(CNT@C)의 사이클링 비교 (c); 및 0.1C, 0.2C, 0.4C, 1C, 2C 및 5C의 비율에서 S/(CNT@HGC) 캐소드(cathode) 및 S/(CNT@C) 캐소드의 출력 성능을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에서 수득된 $\text{GN@Fe}_x\text{O}_y\text{@C}$ (열분해 전) (a); $\text{GN@Fe}_x\text{O}_y\text{@HGC}$ (열분해 후, Fe_xO_y 나노입자의 산 에칭 전) (b); GN@HGC (Fe_xO_y 나노입자의 산 에칭 후)(c); 및 S/(GN@HGC) (d)의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에서 각각 수득된, 전이 금속 함유 염을 갖는 GN@HGC 및 전이 금속 함유 염을 갖지 않는 GN@C의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에서 수득된 S/(GN@HGC) (황 함량 65 중량%) (a) 및 S/(GN@C) (b)의 C/10에서 처음 3 개의 방전/충전 곡선; 200 사이클 동안 C/10에서 사이클링된 S/(GN@HGC) 및 S/(GN@C)의 사이클링 비교 (c); 및 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 5C의 비율에서 S/(GN@HGC) 캐소드 및 S/(GN@C) 캐소드의 출력 성능을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예 3에서 수득된 MPCs 전구체 (a); MPCs@ Fe_xO_y 복합물 (열분해 전) (b); MPCs로부터 수득된 HGCS (c), 및 HGCS-S (d)의 TEM 이미지를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에서 각각 수득된 MPCs로부터 수득된 HGCS 및 MPCs의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에서 수득된 HGCS-S (황 함량 65 중량%)의 C/10에서 처음 3 개의 방전/충전 곡선 (a) 및 MPCs-S (b); 200 사이클 동안 C/10에서 사이클링된 HGCS-S 및 MPCs-S의 사이클링 비교 (c); 및 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C의 비율에서 HGCS-S 캐소드 및 MPCs-S 캐소드의 출력 성능을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 신규 황-탄소 캐소드 복합물 뿐만 아니라, 그의 구조 설계 및 상응하는 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 캐소드 복합물로부터 조립된 리튬-황 배터리를 제공한다. 사용된 배터리 시험 시스템 및 전해질이 또한 기재된다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질 및 황을 포함하는 황-탄소 복합물이 제공되며, 여기서 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 미세다공성 탄소 기재이고, 고 흑연성 탄소 물질의 흑연화도는 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도에 대한 G 밴드의 강도의 비가 1.0 초과인 것을 특징으로 하고, 황은 고 흑연성 탄소 물질의 다공성 구조 내에 캡슐화된다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 흑연화 전 흑연 미세다공성 탄소 기재는 탄소 구, 탄소 나노시트, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 탄소 분자 체 및 제올라이트-주형 탄소, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체 및 도핑된(doped) 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질 및 황을 포함하는 황-탄소 복합물이 제공되며, 여기서 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 전도성 코어를 갖는 코어-셸 물질이고, 고 흑연성 탄소 물질의 흑연화도는 라만 스펙트럼에서 D 밴드의 강도에 대한 G 밴드의 강도의 비가 1.0 초과인 것을 특징으로 하고, 황은 고 흑연성 탄소 물질의 다공성 구조 내에 캡슐화된다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 전도성 코어는 탄소-기재 물질, 비-탄소 물질, 및 탄소-기재 물질과 비-탄소 물질의 조합물 또는 복합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0021] 탄소-기재 물질과 관련하여, 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 탄소-기재 물질이 본 발명에 적용될 수 있으며, 비-제한적인 예는 비정질 탄소, 흑연화된 탄소, 하드 카본, 소프트 카본, 활성탄, 탄소 에어로겔, 탄소

나노튜브, 팽창 흑연(expanded graphite), 그래핀 산화물 나노시트, 그래핀 나노시트, 카바이드-유도된 탄소 및 제올라이트-주형 탄소, 탄소 분자 체, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체 및 도핑된 시스템으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함한다. 바람직하게는, 탄소-기재 물질은 탄소 나노튜브 또는 그래핀 나노시트이다. 본 발명의 맥락에서 "도핑된 시스템"은 시스템이 N, P, B 등과 같은 임의의 적합한 헤테로원자 또는 이들의 조합으로 도핑될 수 있다는 것을 의미한다.

[0022] 비-탄소 물질과 관련하여, 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 비-탄소 물질이 본 발명에 적용될 수 있으며, 비-제한적인 예는 전도성 중합체, 반도체 세라믹, 금속-유기 골격 (MOFs), 비-탄소 분자 체, 및 이들의 조합물, 복합물, 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 세공 직경이 0.4 nm~100 nm, 바람직하게는 0.4~50 nm인 다공성 구조를 갖는다.

[0024] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 100~4500 m²/g, 바람직하게는 500~1500 m²/g 범위의 BET 비표면적을 갖는다.

[0025] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 0.1~3.0 cm³/g, 바람직하게는 0.3~1.5 cm³/g의 세공 부피를 갖는다.

[0026] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 황-탄소 복합물은 황-탄소 복합물의 총 중량을 기준으로 20~90 중량%, 바람직하게는 50~85 중량%의 황 함량을 갖는다.

[0027] 본 발명에 따른 황-탄소 복합물의 특정 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 탄소 나노튜브이다. 도 1의 (a)에 나타난 바와 같이, Fe_xO_y 나노입자들 (Fe_xO_y NPs로 축약됨) (NP는 나노입자들을 나타냄)은 탄소의 표면 상에서 성장하며, 열분해 전 CNT 외부의 코팅 층의 두께는 약 20 nm이다. 도 1의 (b)에서, 800℃에서 열분해 후, 수많은 흑연 영역이 명확하게 관찰될 수 있다. 산 에칭 처리를 통해, Fe_xO_y NPs가 완벽하게 제거되어 도 1의 (c)에 나타난 바와 같은 CNT@HGC가 수득되었다. 황 로딩 공정 후, CNT@HGC-S 복합물에서 벌크 황 입자가 관찰될 수 없으며, 이것은 도 1의 (d)에 나타난 바와 같이, 고 흑연성 탄소 층 내에 황의 양호한 분산을 암시한다.

[0028] 도 2에서 CNT@HGC 기재의 라만 스펙트럼은 CNT@C (CNT 외부의 탄소 층이 흑연화되지 않음)와 비교하여 매우 날카롭게 된 G 밴드를 나타내며, 이는 강화된 흑연화도를 확인시켜 준다. CNT@HGC의 평균 IG/ID 비(1.04)는 CNT@C의 것 (0.63)보다 컸으며, 이것은 CNT@HGC의 증가된 흑연도를 입증한다.

[0029] 본 발명에 따른 황-탄소 복합물의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 탄소 층에 의해 코팅된 그래핀 나노시트이다. 도 4의 (a)에 나타난 바와 같이, 그래핀 나노시트 외부의 비정질 탄소 층의 두께는 약 20 nm이다. 산 에칭 처리를 통해, GN@HGC가 도 4의 (b)에 나타난 바와 같이 수득되었다. 도 4의 (c)에 나타난 바와 같이 고 해상도 TEM 이미지는 활성화된 흑연 영역의 명확한 관찰을 제공한다. 황-로딩 공정 후, 도 4의 (d)에 나타난 바와 같이 GN@HGC-S 복합물로부터 벌크 황 입자가 관찰될 수 없으며, 이는 고 흑연성 탄소 층 내에 황의 양호한 분산을 암시한다. 비교를 위하여, GN@C 기재가 Fe_xO_y NPs 없이 제조되며, 이것은 낮은 흑연화도를 갖는다.

[0030] 도 5에서, GN@HGC에 대해, 1343 및 1574 cm⁻¹에서 명확한 라만 밴드는 각각 탄소의 D 및 G 밴드에 상응한다. 반면, GN@C 기재는 단지 각각 1339 및 1596 cm⁻¹에서 통상적인 D 밴드 및 G 밴드만을 나타낸다. 분명하게 날카롭게 된 G 밴드는 GN@HGC에서 정렬된 흑연 영역의 증가를 나타낸다. 그 동안, GN@HGC의 평균 IG/ID 비(1.23)는 GN@C의 것(0.82)보다 컸으며, 이것은 GN@HGC의 증가된 흑연도를 재확인시켜주었다.

[0031] 본 발명에 따른 황-탄소 복합물의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질은 흑연 미세다공성 탄소 구이다. 도 7의 (a)의 TEM에 나타난 바와 같이, MPCS의 구형 구조는 약 200 nm의 입도를 갖는다. 황산제2철로 열분해 시, 도 7의 (b)에 나타난 바와 같이, 내부에 Fe_xO_y NPs가 매립된 HGCS (고 흑연성 탄소 구)가 얻어진다. 그리고, 이어서 이러한 Fe_xO_y NPs는 산 에칭 공정을 통해 완전히 제거될 수 있다. 황-로딩 공정 후, 도 7의 (c)에 나타난 바와 같이, 벌크 황 입자가 S/HGCS 복합물로부터 관찰될 수 없으며, 이는 고 흑연성 탄소 기재 내에 황의 양호한 분산을 암시한다. 비교를 위하여, Fe_xO_y NPs를 갖지 않는 MPCS 기재가 제조되며, 이것은 낮은 흑연

화도를 갖는다.

- [0032] 도 8에서 라만 스펙트럼은 HGCS (1.28)와 비교하여, MPCS 기재에 대해 상당히 감소된 IG/ID (0.74)를 나타내며, 이것은 HGCS의 흑연화도의 뚜렷한 개선을 나타낸다.
- [0033] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 황-탄소 복합물을 포함하는 전극에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 황-탄소 복합물을 포함하는 리튬-황 배터리에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명의 일 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질이 흑연 미세다공성 탄소 층에 의해 코팅된 전도성 코어인 상기 황-탄소 복합물의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 전도성 코어의 수용액을 전이 금속-함유 염의 수용액과 혼합하고, 60℃~120℃에서 2~12 시간 동안 유지시켜 전이 금속 산화물 층에 의해 코팅된 전도성 코어를 수득하는 단계; 이어서, 탄소 공급원을 상기 생성된 물질에 첨가하여 열수 반응 (예를 들어, 밀봉된 오토클레이브에서 150℃~200℃ 하에 5 시간 내지 20 시간 동안)을 수행한 다음, 원심분리하고, 세척하고, 건조시키는 단계; 상기 수득된 물질을 500℃~900℃의 온도에서 1~12 시간 동안 열분해하는 단계; 산 용액에 의해 전이 금속 산화물을 제거하는 단계; 및 황을 로딩시키는 단계를 포함한다.
- [0036] 별법으로, 상기 방법은 전도성 코어의 수용액을 전이 금속-함유 염의 수용액 및 탄소 공급원과 동시에 혼합하는 단계; 이어서, 열수 반응 (예를 들어, 밀봉된 오토클레이브에서 150℃~200℃ 하에 5 시간 내지 20 시간)을 수행한 다음, 원심분리하고, 세척하고, 건조시키는 단계; 상기 수득된 물질을 500℃~900℃의 온도에서 1~12 시간 동안 열분해하는 단계; 전이 금속 산화물을 산 용액에 의해 제거하는 단계; 및 황을 로딩시키는 단계에 의해 수행될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 맥락에서, "열수 반응"은 높은 증기압 및 높은 온도에서 일어나는 수용액 중 반응 동안, MO 코팅된 기재 물질 상에 탄소질 층이 형성되거나, 또는 반응 동안 MO 층과 탄소질 층이 둘 다 코어 물질 상에 동시에 형성되는 것을 의미하도록 의도된다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 고 흑연성 탄소 물질이 흑연 미세다공성 탄소 기재인 상기 황-탄소 복합물의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 미세다공성 탄소 기재를 전이 금속-함유 염의 수용액에 분산시키고, 교반하고, 60℃~120℃에서 2~12 시간 동안 가열하는 단계; 수득된 물질을 500℃~900℃의 온도에서 1~12 시간 동안 열분해하여 미세다공성 탄소 기재를 탄소화 및 흑연화시키는 단계; 전이 금속 산화물을 산 용액에 의해 제거하는 단계; 및 황을 로딩시키는 단계를 포함한다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 탄소 공급원은 수크로스, D-글루코스, 프룩토스, 폴리알닐린, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, 도파민 및 알긴산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 전이 금속-함유 염은 Fe, Co 및 Ni의 클로라이드, 술페이트, 니트레이트, 아세테이트, 카르보네이트 및 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0041] 본 발명의 특정 구현예에서, 탄소 공급원은, 예를 들어 수크로스이고, 전이 금속-함유 염은 Fe-함유 염이고, 수크로스에 대한 Fe-함유 염의 몰비는 바람직하게는 0.2 내지 2.5 범위이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에서, 미세다공성 탄소 기제는 미세다공성 탄소 구이고, 전이 금속-함유 염은 FeSO_4 이고, 미세다공성 탄소 구에 대한 FeSO_4 의 중량비는 바람직하게는 0.2 내지 10 범위이다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 황을 로딩시키는 단계는 비극성인 원소 황을 하나의 비극성 용매, 예를 들어 디메틸 술폭시드 (DMSO) 또는 디메틸포름아미드 (DMF)에 강한 초음파처리로 용해시키는 것을 포함한다. 혼합물 중 황의 비율은 50%에서 80%로 조정될 수 있다. 이어서, HGC 기재를 초음파처리에 의해 황/DMSO (예를 들어) 용액에 분산시켰다. 또 다른 극성 용매 (예를 들어, 탈이온수 또는 에탄올)를 첨가하여, 황 입자를 용액으로부터 침전시키고, 황 침착을 위한 풍부한 집착 점을 제공하는 잘 분산된 HGC 기재 상에 침착시켰다. 80℃에서 밤새도록 건조시킨 후, 최종 생성물 HGC-S가 수득되었다.
- [0044] 본 발명에 따른 고 흑연성 탄소 기제는 양호한 전기 전도성을 가지므로, Li-S 배터리용 황-탄소 복합물을 형성하기 위한 황에 대한 기재 물질로서 사용하기에 매우 유망하다. 또한, 제조 방법은 실시하기에 간단하고, 모든 원료가 가격이 저렴하며, 이러한 모든 장점은 복합물을 Li-S 배터리에 대해 매우 유망하게 만든다.
- [0045] 본 발명에 따른 복합물의 잠재적인 응용은 전동 공구, 광전지 및 전기 자동차와 같은 에너지 저장 응용을 위한 허용가능한 고 출력 밀도를 갖는 고 에너지 밀도(highly-energy-density) 리튬 이온 배터리를 포함한다.

[0046] 실시예

[0047] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 다양한 특성 및 특징을 예시하며, 이것은 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다:

[0048] 실시예 1

[0049] 1) CNT@HGC의 제조

[0050] 방법 1: 먼저, 상업용 CNT를 질산으로 예비처리하여 더 많은 산소-함유 관능기를 성장시켰다. 200 mL의 CNT (0.50 mg/mL)를 50 분 동안 초음파처리하여 균질한 현탁액을 형성하였다. Fe_xO_y 나노입자 (Fe_xO_y NPs)를 예비처리된 CNTs 상 Fe-함유 염의 동일계 가수분해를 통해 성장시켰다. 통상적으로, CNTs@ Fe_xO_y 의 합성을 위하여, 48 mg의 FeCl_3 및 760 mg의 FeCl_2 를 먼저 100 mL의 H_2O 에 용해시킨 후, 160 mL의 CNT 현탁액 (0.50 mg/mL)에 첨가하고, 90°C에서 4 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 80 mg의 제조된 그대로의 CNT@ Fe_xO_y 복합물 및 2 g의 수크로스를 40 mL의 물에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파처리하여 균질한 흑색 현탁액을 형성하였다. 이어서, 현탁액을 석영 리니어(linear)를 갖는 70 mL 파르(Parr) 오토클레이브에 밀봉시키고, 180°C에서 15 시간 동안 가열하여 어두운 갈색 전구체를 얻었다. 열수 반응 후, 균일한 탄소 전구체 층이 CNT@ Fe_xO_y 복합물 상에 형성되었다. 전구체를 원심분리에 의해 수집하고, 탈이온수로 4 회 세척한 후, 60°C에서 밤새도록 건조시켰다. 건조된 전구체를 3°C/분의 가열 속도 및 50 mL 분⁻¹의 유속으로 아르곤 하에 800°C에서 3 시간 동안 하소시켰다. Fe_xO_y NPs를 제거하기 위하여, 복합물을 HCl 용액에서 실온에서 48 시간 동안 교반하여 CNT@HGC를 수득하였다.

[0051] 방법 2: 먼저, 상업용 CNT를 질산으로 예비처리하여 더 많은 산소-함유 관능기를 성장시켰다. 이어서, 100 mg의 제조된 그대로의 CNTs, 1 g의 수크로스 및 500 mg의 질산제2철을 40 mL의 물에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파처리하여 균질한 흑색 현탁액을 형성하였다. 이어서, 현탁액을 석영 리니어를 갖는 70 mL 파르 오토클레이브에 밀봉시키고, 180°C에서 15 시간 동안 가열하여 어두운 갈색 전구체를 얻었다. 열수 반응 후, 균일한 탄소 전구체 층이 내부에 Fe_xO_y 나노입자가 매립된 CNT 상에 형성되었다. 전구체를 원심분리에 의해 수집하고, 탈이온수로 4 회 세척한 후, 60°C에서 밤새도록 건조시켰다. 건조된 전구체를 3°C/분의 가열 속도 및 50 mL 분⁻¹의 유속으로 아르곤 하에 800°C에서 3 시간 동안 하소시켰다. Fe_xO_y NPs를 제거하기 위하여, 복합물을 HCl 용액에서 실온에서 48 시간 동안 교반하여 CNT@HGC를 수득하였다.

[0052] 2) CNT@HGC-S의 제조

[0053] 비극성인 원소 황을 강한 초음파처리로 비극성 DMSO 용매에 용해시켰다. 혼합물 중 황의 비율은 80%였다. 이어서, 상기 방법 1에서 수득된 CNT@HGC를 초음파처리에 의해 황/DMSO 용액에 분산시켰다. 다른 극성 탈이온수 용매를 첨가하여, 황 입자를 용액으로부터 침전시키고, 황 침착을 위한 풍부한 점착 점을 제공하는 잘 분산된 CNT@HGC 상에 침착시켰다. 80°C에서 밤새도록 건조시킨 후, 최종 생성물 CNT@HGC-S가 수득되었다.

[0054] 전기화학 시험

[0055] 아르곤-충전된 글러브 박스에서 조립된 코인 전지(coin cell)로 전기화학 측정을 수행하였다. 작업 전극을 제조하기 위하여, 활성 물질, 카본 블랙 및 폴리-(비닐 디플루오라이드) (PVDF)의 혼합물을 80:10:10의 중량비로 Al 포일 상에 페이스트(paste)시켰다. 리튬 포일을 상대 전극으로 사용하였다. 와트만(Whatman)으로부터의 유리 섬유 (GF/D)를 세퍼레이터로 사용하였다. 전해질은 DOL 및 DME (1:1, v/v) (1:1, 중량%)의 혼합물 중 1 M LiTFSI 염의 용액으로 구성되었다(Zhangjiagang Guotai Huarong New Chemical Materials Co., Ltd.). 조립된 전지의 정전류 사이클링을 1-3 V (Li^+/Li 에 대해)의 전압 범위에서 배터리 시험 시스템을 사용하여 수행하였다.

[0056] 비교예 1

[0057] 전이 금속-함유 염이 첨가되지 않고, 첨가된 탄소 공급원이 흑연화되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1에서의 단계가 비교예 1에서 반복되었다.

[0058] 도 3에서, 수득된 CNT@HGC-S 캐소드 복합물이 C/10에서 1260 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 200 사이클 후에 892 mAh/g에서 유지된다. 또한, 그것은 우수한 출력 성능을 나타낸다. 1C 및 5C로 충방전율(current rate)을 증가시킬 때, CNT@HGC-S 캐소드 복합물이 여전히 926 mAh/g 및 696 mAh/g의 용량을 달성한다. 비용량은 S의 질량

을 기준으로 계산된다.

[0059] 실시예 2

[0060] 1) GN@HGC의 제조

[0061] 방법 1: 먼저, GO (그래핀 산화물)를 허머(Hummer) 방법을 통해 예비처리하였다. 이어서, 200 mL의 GO 용액 (0.50 mg/mL)을 50 분 동안 초음파처리하여 균질한 현탁액을 형성하였다. Fe_xO_y 나노입자 (Fe_xO_y NPs)를 예비처리된 GO 상 Fe-함유 염의 동일계 가수분해를 통해 성장시켰다. 통상적으로, $\text{GO@Fe}_x\text{O}_y$ 의 합성을 위하여, 48 mg의 FeCl_3 및 760 mg의 FeCl_2 를 먼저 100 mL의 H_2O 에 용해시킨 후, 160 mL의 GO 현탁액 (0.50 mg/mL)에 첨가하고, 90℃에서 4 시간 동안 유지시켰다. 이어서, 80 mg의 제조된 그대로의 $\text{GO@Fe}_x\text{O}_y$ 복합물 및 2 g의 수크로스를 40 mL의 물에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파처리하여 균질한 흑색 현탁액을 형성하였다. 이어서, 현탁액을 석영 리니어를 갖는 70 mL 파르 오토클레이브에 밀봉시키고, 180℃에서 15 시간 동안 가열하여 어두운 갈색 전구체를 얻었다. 열수 반응 후, $\text{GO@Fe}_x\text{O}_y$ 복합물 상에 균일한 탄소 전구체 층이 형성되었다. 전구체를 원심분리에 의해 수집하고, 탈이온수로 4 회 세척한 후, 60℃에서 밤새도록 건조시켰다. 건조된 전구체를 3℃/분의 가열 속도 및 50 mL 분⁻¹의 유속으로 아르곤 하에 800℃에서 3 시간 동안 하소시켰다. Fe_xO_y NPs를 제거하기 위하여, 복합물을 HCl 용액에서 실온에서 48 시간 동안 교반하여 GO@HGC 를 수득하였다.

[0062] 방법 2: 먼저, GO (그래핀 산화물)를 허머 방법을 통해 예비처리하였다. 이어서, 100 mg의 제조된 그대로의 GO, 1 g의 수크로스 및 500 mg의 질산제2철을 40 mL의 물에 첨가하고, 1 시간 동안 초음파처리하여 균질한 흑색 현탁액을 형성하였다. 이어서, 현탁액을 석영 리니어를 갖는 70 mL 파르 오토클레이브에 밀봉시키고, 180℃에서 15 시간 동안 가열하여 어두운 갈색 전구체를 얻었다. 열수 반응 후, 내부에 Fe_xO_y 나노입자가 매립된 CNTs 상에 균일한 탄소 전구체 층이 형성되었다. 전구체를 원심분리에 의해 수집하고, 탈이온수로 4 회 세척한 후, 60℃에서 밤새도록 건조시켰다. 건조된 전구체를 3℃/분의 가열 속도 및 50 mL 분⁻¹의 유속으로 아르곤 하에 800℃에서 3 시간 동안 하소시켰다. Fe_xO_y NPs를 제거하기 위하여, 복합물을 HCl 용액에서 실온에서 48 시간 동안 교반하여 GO@HGC 를 수득하였다.

[0063] 2) GN@HGC-S의 제조

[0064] 방법 2에서 수득된 GN@HGC 로의 황 로딩 공정은 상기 실시예 1에서와 동일하였다.

[0065] 전기화학 시험

[0066] 전기화학 측정을 상기 실시예 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다.

[0067] 비교예 2

[0068] 전이 금속-함유 염이 첨가되지 않고, 첨가된 탄소 공급원이 흑연화되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2에서의 단계가 비교예 2에서 반복되었다.

[0069] 도 6에서, 수득된 GN@HGC-S 캐소드 복합물은 C/10에서 1375 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 200 사이클 후에 943 mAh/g에서 유지된다. 또한, GN@HGC-S 캐소드 복합물은 비교예 2에서의 GN@C-S 와 비교하여 우수한 출력 성능을 나타낸다. 1C 및 5C로 충방전율을 증가시킬 때, GN@HGC-S 캐소드 복합물은 초기 사이클에서 900 mAh/g 및 765 mAh/g의 용량을 여전히 달성한다. 그러나, GN@C-S 캐소드 복합물의 경우, 용량은 2C에서 300 mAh/g 미만으로 급격하게 감소하였으며, 이는 그의 낮은 동력학적 특성을 암시한다.

[0070] 실시예 3

[0071] 1) HGCS의 제조:

[0072] 열수 방법을 사용하여 HGCS 전구체를 제조하였으며, 여기서 4.5 g의 D-글루코스를 30 mL의 물에 용해시킨 후, 용액을 오토클레이브에 밀봉시키고, 180℃에서 4 시간 동안 반응시켜 MPCs를 얻었다. 생성물을 원심분리하고, 물 및 에탄올로 수 회 세척한 후, 오븐에서 50℃에서 더 건조시켰다. 50 mg의 수득된 그대로의 MPCs를 100 mg의 황산제2철 (FeSO_4)의 수용액 20 mL에 분산시켰다. 이어서, 현탁액에 2 시간의 격렬한 교반을 수행한 후, 90℃까지 1 시간 동안 가열하여 용매를 서서히 증발시켰다. 수득된 혼합물을 오븐에서 50℃에서 더 건조시킨 후, 불활성 기체(예컨대, 질소, 아르곤 등)에서 800℃에서 2 시간 내지 4 시간 동안 5℃/분의 가열 속도로 어닐링시켜

MPCS를 탄소화 및 흑연화시켰다. Fe_xO_y NPs의 완전한 제거를 보장하기 위하여, 탄소화 후 생성된 샘플을 여액의 pH가 7이 될 때까지, HCl 용액 및 탈이온수로 연속적으로 세척하였다.

2) HGCS-S의 제조

HGCS로의 황 로딩 공정은 상기 실시예 1에서와 동일하였다.

전기화학 시험

전기화학 측정을 상기 실시예 1에서와 동일한 방식으로 수행하였다.

비교예 3

전이 금속-함유 염이 첨가되지 않고, MPCS가 흑연화되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 3에서의 단계가 비교예 3에서 반복되었다.

도 9에서, 수득된 HGCS-S 캐소드 복합물은 C/10에서 1325 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 200 사이클 후에 861 mAh/g에서 유지된다. 또한, HGCS-S 캐소드 복합물은 우수한 출력 성능을 나타낸다. 1C 및 2C로 충방전율을 증가시킬 때, HGCS-S 캐소드 복합물은 초기 사이클에서 845 mAh/g 및 770 mAh/g의 용량을 여전히 달성한다.

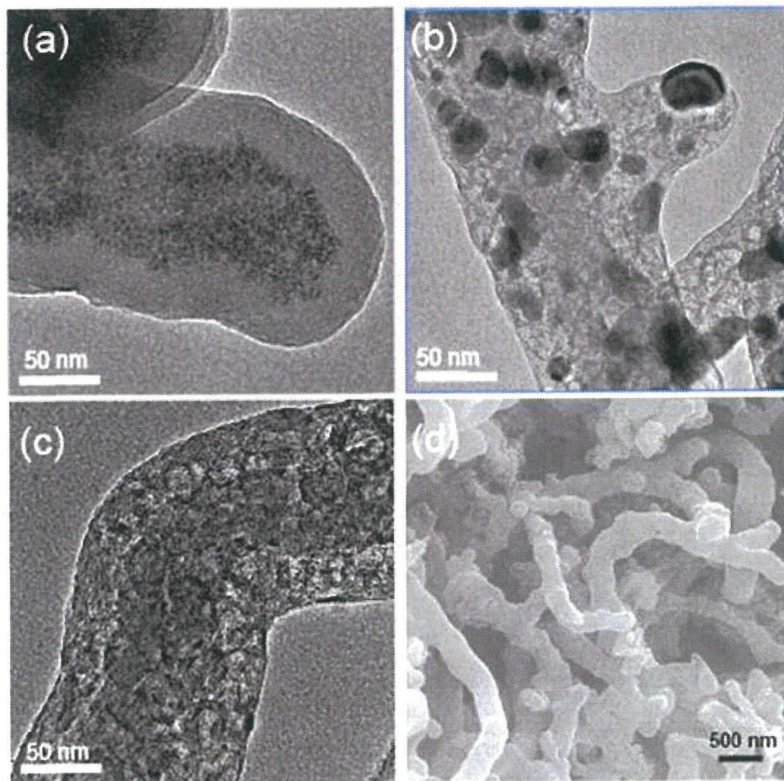
또한, 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~3의 라만 스펙트럼에서 IG/ID의 비가 하기 표 1에 요약되었다.

표 1

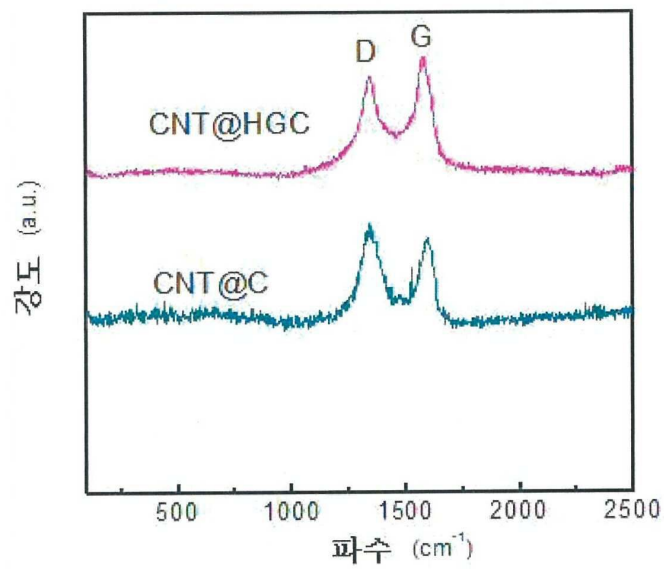
	I_G/I_D (흑연화 없음)	I_G/I_D (고 흑연화)
CNT@C 대 CNT @HGC	0.63 (비교예 1)	1.04 (실시예 1)
GN@C 대 GN@HGC	0.82 (비교예 2)	1.23 (실시예 2)
MPCS 대 HGCS	0.74 (비교예 3)	1.28 (실시예 3)

도면

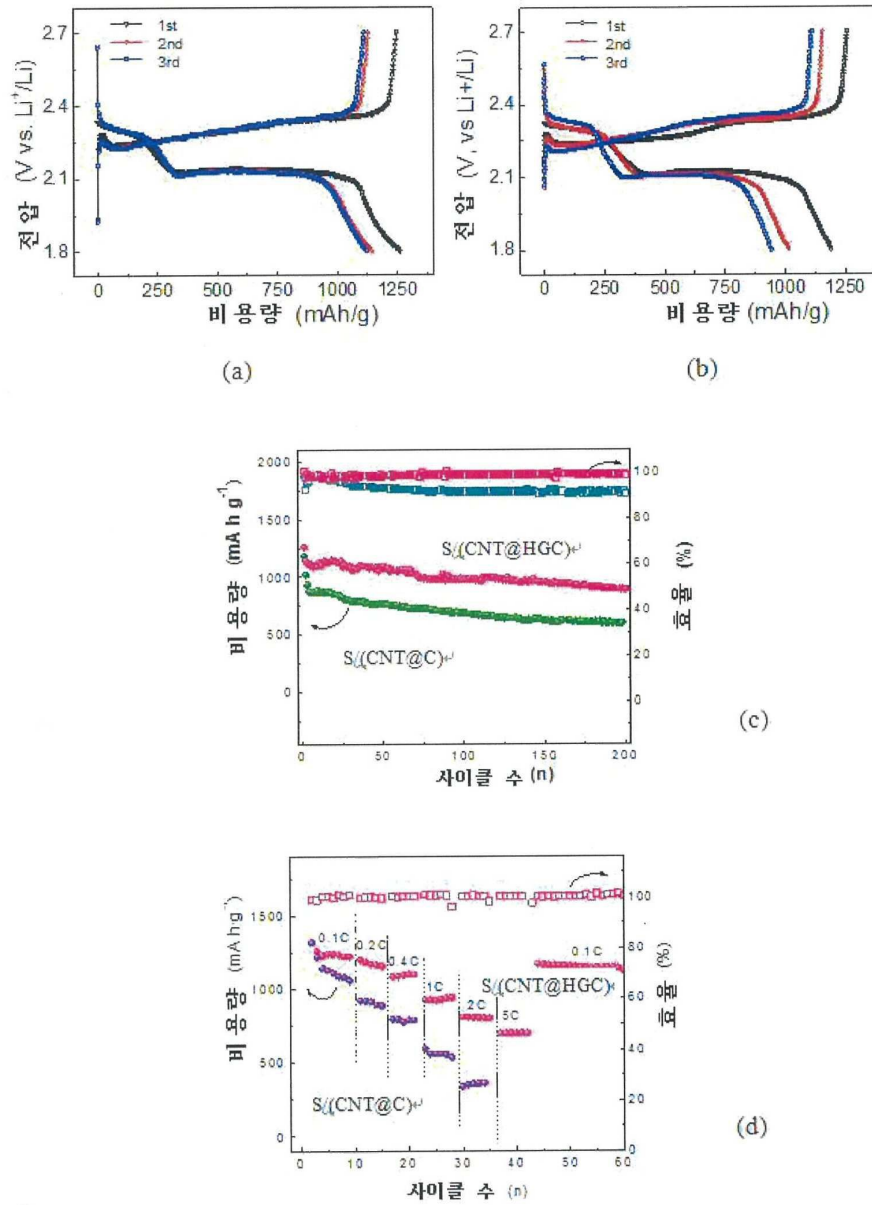
도면1



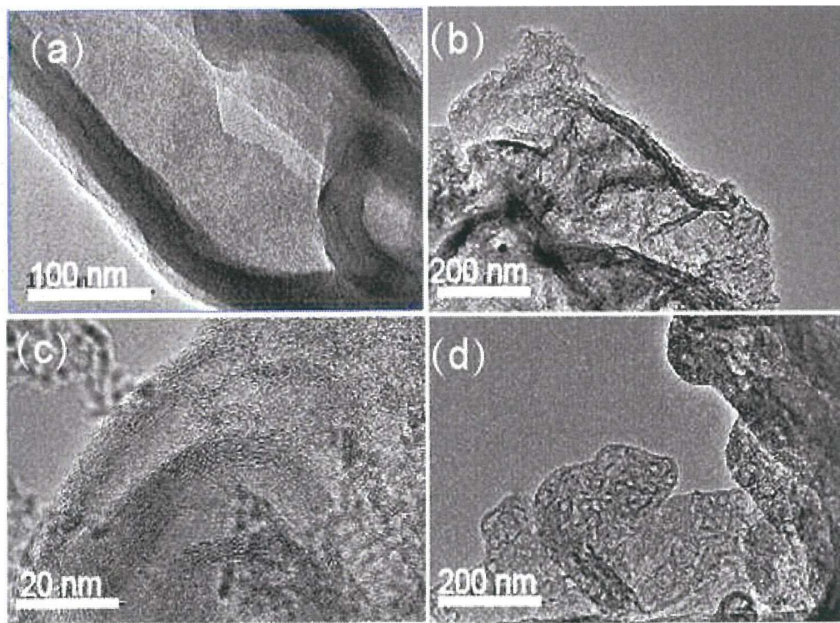
도면2



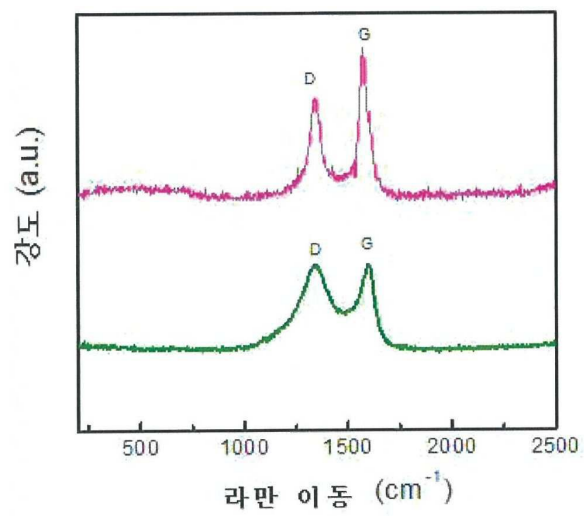
도면3



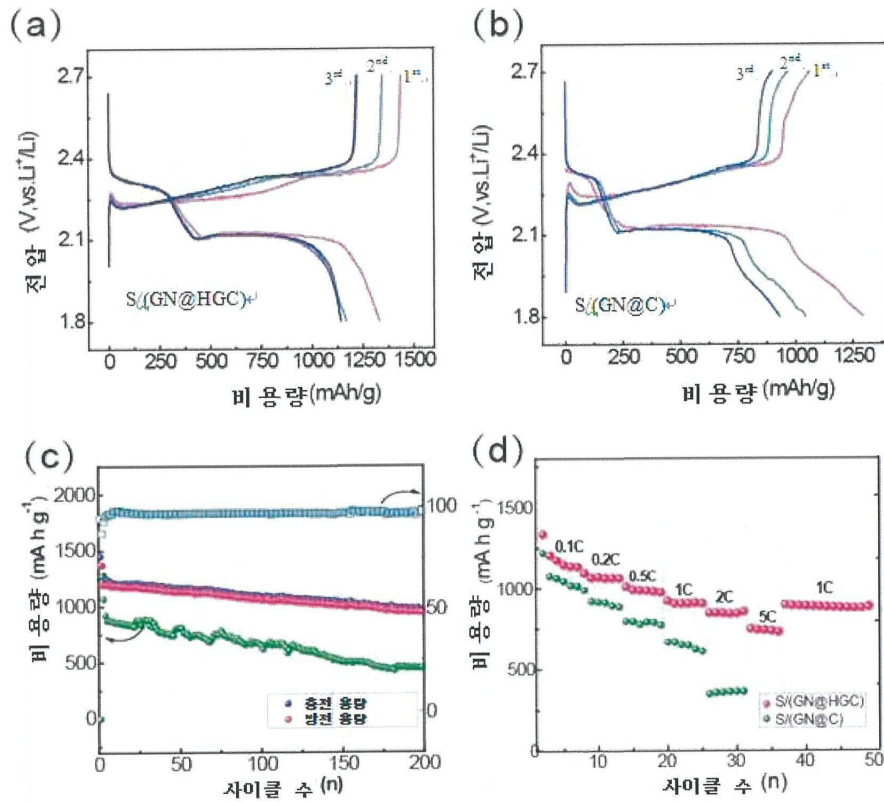
도면4



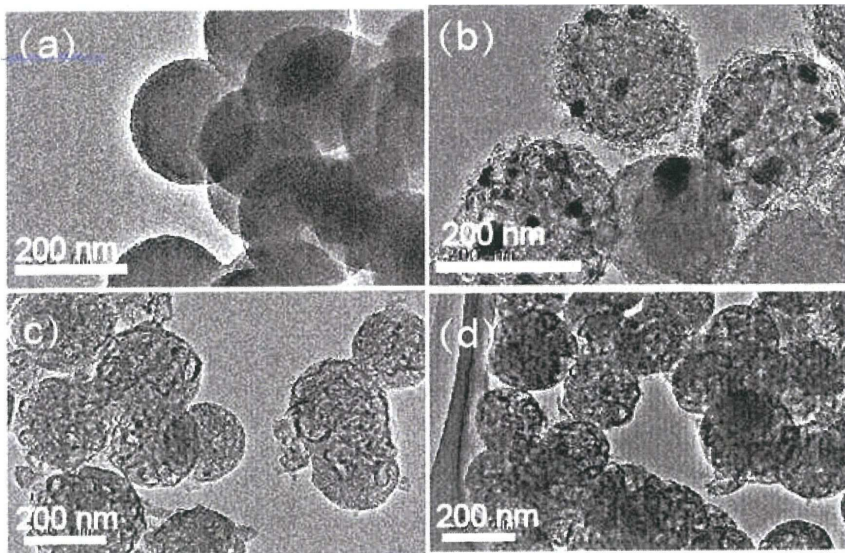
도면5



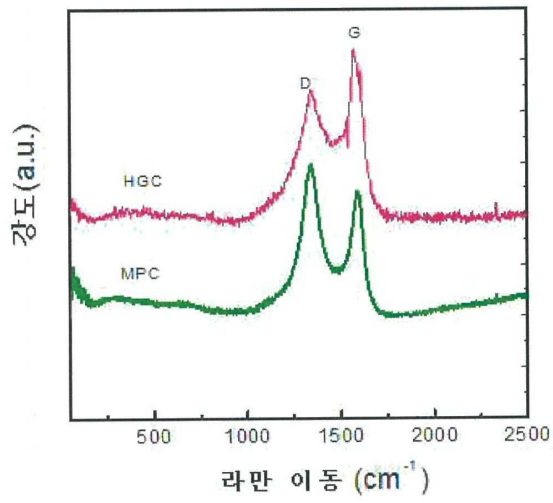
도면6



도면7



도면8



도면9

