

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 2월 8일 (08.02.2024)



WIPO PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/029969 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/64 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/52 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/011440

(22) 국제출원일:

2023년 8월 3일 (03.08.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0097428 2022년 8월 4일 (04.08.2022) KR

(71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR). 재단법인 파동에너지 극한제어 연구단 (CENTER FOR ADVANCED META-MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 응우옌비엣 푸엥 (NGUYEN, Viet Phuong); 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR). 이승모 (LEE, Seung-Mo); 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR). 심형철 (SHIM, Hyung Cheoul); 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR). 김재현 (KIM, Jae-Hyun); 34103 대전광역시 유성구 가정북로 156, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울특별시 강남구 논현로 85길 70 13F, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

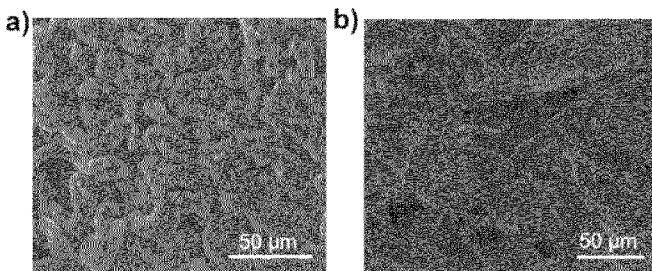
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: BATTERY ACTIVE MATERIAL SUPPORT, ELECTRODE, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 전지 활성 물질 지지체, 전극 및 이를 포함하는 이차 전지

【도 24】



(57) Abstract: The present invention relates to a support supporting an active material of a secondary battery, and the secondary battery active material support according to the present invention comprises: a porous carbon substrate; and a composite containing a transition metal oxide and a transition metal carbide and located on the surface of the porous carbon substrate. The support according to the present invention can suppress the formation of metal dendrites when the active material is a metal, and can suppress the elution of intermediate products when the intermediate products are generated during charging and discharging.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지의 활성 물질을 지지하는 지지체에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이차전지 활성 물질 지지체는 다공성 탄소 기재; 및 전이금속산화물 및 전이금속탄화물을 함유하며 상기 다공성 탄소 기재의 표면에 위치하는 복합체(composite);를 포함한다. 본 발명에 따른 지지체는 활성 물질이 금속인 경우, 금속 덴드라이트 형성을 억제할 수 있으며, 충방전 과정에서 중간산물이 생성되는 경우, 중간산물의 용출을 억제할 수 있는 장점이 있다.



WO 2024/029969 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

전지 활성 물질 지지체, 전극 및 이를 포함하는 이차 전지

【기술분야】

- 5 본 발명은 전지 활성 물질 지지체, 전극 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 상세하게, 플렉서블 전지의 구현이 가능하며, 활성 물질이 로딩되어 형성되는 전극의 열화를 방지할 수 있는 지지체, 이를 포함하는 전극 및 이차 전지에 관한 것이다.

【배경기술】

- 10 리튬-황 전지는 S-S 결합을 갖는 황 계열 물질을 양극 활성 물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활성 물질로 사용하는 전지이다. 다양한 이차전지들 중 리튬-황(Li-S) 전지는 매우 높은 이론 에너지 밀도(2600Wh/kg) 및 우수한 이론 비용량(1675mAh/g)을 가지며, 경제성 있고, 친환경적이며, 무독성을 가져 많은 주목을 받고 있다.

- 15 리튬 이온 삽입 메커니즘을 사용하는 리튬 이온 전지와 달리 리튬-황 전지는 Li^+ 이온과 황/다황화물 사이의 가역적 산화환원(redox) 반응에 기반한다.

- 그러나, 리튬-황 전지의 사이클 특성과 속도 특성은 아직 열악한데, 이는 환원 반응(방전)시 중간 산물로 생성되는 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $x = 8, 6, 4, 2$) 중 황의 산화수가 높은 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $4 \leq x$)가 전해질에 용해되어 음극 방향으로 자유 확산됨에 따라, 양극에서 활성물질이 점진적으로 누출되는 셔틀 효과에 기인한다. 이러한 셔틀 효과(Shuttle effect)를 해결하기 위해 황을 표면 개질된 탄소체나 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 물질에 담지하는 등
- 25 다양한 기술개발이 이루어지고 있다.

- 그러나, 리튬-황 전지의 사이클 특성과 속도 특성의 개선은 여전히 필요한 상태이며, 나아가, 리튬-황 전지의 상용화를 위해서는, 전지 특성 향상을 위한 셔틀 효과 방지 기술 뿐만 아니라 전지 안전성을 확보하기 위한 음극에서의 리튬 덴드라이트 성장 억제 기술 또한 개발되어야 한다.

- 30 한편, 웨어러블 디바이스, 롤업 디스플레이, 스마트 워치 등 다양한

모바일/초소형 기기가 개발됨에 따라, 이러한 모바일/초소형 기기를 구동시키기 위한 플렉시블 배터리에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

리튬-황 전지는 높은 이론 에너지 밀도와 비용량을 가지며 소형화/경량화 가능하여 플렉시블 배터리에 유리하나, 아직까지 서클 효과와 리튬 덴드라이트 형성이 억제되면서 플렉시블 특성을 갖는 전극 개발은 요원한 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 목적은 이차전지용 전극 활물질이 로딩되는 전지 활물질 지지체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

상세하게, 본 발명의 일 구체 목적은 활물질이 금속인 경우 금속 덴드라이트 형성을 억제시킬 수 있는 전지 활물질 지지체를 제공하는 것이다.

상세하게, 본 발명의 다른 일 구체 목적은 전지 반응 중 생성되는 중간 산물에 의한 전지 열화를 방지할 수 있는 전지 활물질 지지체를 제공하는 것이다.

상세하게, 본 발명의 또 다른 일 구체 목적은 플렉시블 이차전지의 구현을 가능하게 하는 플렉시블 전지 활물질 지지체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 서클 효과가 억제되는 리튬-황 전지용 플렉시블 양극을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 리튬 덴드라이트 형성이 억제되는 리튬-황 전지용 플렉시블 음극을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 향상된 사이클 특성과 속도 특성을 가지며 높은 안전성을 갖는 리튬-황 이차전지를 제공하는 것이다.

25 【기술적 해결방법】

본 발명의 실시예에 따른 이차전지 활성 물질 지지체는 다공성 탄소 기재; 및 전이금속산화물 및 전이금속탄화물을 함유하며 상기 다공성 탄소 기재의 표면에 위치하는 복합체(composite);를 포함한다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 전이금속탄화물의 전이금속은 상기 전이금속산화물로부터 유래하고, 상기 전이금속탄화물의 탄소는 상기

다공성 탄소 기재로부터 유래한 것일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 전이금속산화물 및 전이금속탄화물의 전이금속은 바나듐일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 전이금속산화물은 산소 부족
5 상태일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 활성 물질 지지체의 O 1s X선 광전자 분광 스펙트럼에서, 산소 결합에 의한 피크가 검출될 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 O 1s X선 광전자 분광 스펙트럼에서, 산소 결합에 의한 피크의 최대 강도(I_{O4})를 산소와
10 전이금속간 결합에 의한 피크의 최대 강도(I_{O1})로 나눈 강도비(I_{O4}/I_{O1})는 0.2 이상일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 복합체에서, 전이금속탄화물의 질량을 전이금속산화물의 질량으로 나눈 질량비는 1 내지
8일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 전이금속산화물의 나노 결정과 상기 전이금속탄화물의 나노 결정이 서로 계면을 이루며 나노입자
15 형태로 복합화될 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 나노입자의 평균 직경은 50 내지 200nm일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 다공성 탄소 기재는 상기 복합체로 수식되되, 나노입자 형태의 상기 복합체의 일부가 상기 다공성
20 탄소 기재에 함입될 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 다공성 탄소 기재의 단위 면적당 위치하는 상기 복합체의 질량인 복합체 로딩량은 0.1 내지
25 0.5mg/cm²일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 다공성 탄소 기재는 전도성 탄소 직물일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 전도성 탄소 직물은 전도성 탄소 섬유가 얹히거나 꼬여 형성되는 전도성 탄소 실(yarn)의 직물일 수
30 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 활성 물질 지지체의 두께는 300 내지 800 μm 일 수 있다.

일 구체예에 따른 지지체에 있어, 상기 활성 물질 지지체의 BET 비표면적은 500 내지 800 m^2/g 일 수 있다.

- 5 본 발명은 상술한 이차전지 활성 물질 지지체; 상기 활성 물질 지지체에 의해 지지되는 활성 물질;을 포함하는 전극을 포함한다.

일 구체예에 따른 전극에 있어, 상기 활성 물질은 Li, Al, Na, Mg, Zn 또는 이들의 합금을 포함하는 금속이거나, S, Se, Te, Po 또는 이들의 혼합물을 포함하는 칼코젠일 수 있다.

- 10 본 발명의 실시예는 상술한 이차전지 활성 물질 지지체; 및 상기 지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 리튬 이차전지 애노드를 포함한다.

일 구체예에 따른 애노드에 있어, 상기 금속 리튬은 이차전지 활성 물질 지지체에서 다공성 탄소 기재로부터 유래한 기공을 채울 수 있다.

- 15 일 구체예에 따른 애노드에 있어, 분리막을 사이에 두고 1 내지 5 mAh/cm^2 의 용량을 갖는 상기 리튬 이차전지용 애노드를 양극과 음극으로 구비하는 대칭 셀(symmetrical cell)을 이용하여 2 내지 5 mA/cm^2 의 전류밀도로 반복적인 충방전을 수행할 때, 반복적 충방전 수행 1000 시간 시점에서의 방전 전압(V_{1000})을 50시간 시점에서의 방전 전압(V_{50})으로 나눈 비(V_{1000}/V_{50})가 1 이하일 수 있다.

일 구체예에 따른 애노드에 있어, 전기화학적 임피던스 분광 스펙트럼으로부터 산출된 계면 저항(R_{ct})이 60 Ω 이하일 수 있다.

일 구체예에 따른 애노드에 있어, 상기 금속 리튬은 전착된 리튬(electroplated lithium)일 수 있다.

- 25 본 발명의 실시예는 상술한 이차전지 활성 물질 지지체; 및 상기 지지체에 의해 지지되는 황을 포함하는 리튬 이차전지 캐소드를 포함한다.

일 구체예에 따른 캐소드에 있어, 분리막을 사이에 두고 지지체와의 황 로딩량이 2 내지 4 mg/cm^2 인 상기 리튬 이차전지 캐소드와 금속 리튬 포일을 두 전극으로 구비하는 풀 셀을 이용하여, 0.1C에서의 정전류 방전/충전 프로파일로부터 얻어진 Li_2S 용해 장벽이 6mV 이하이며, Li_2S 핵

30

생성 장벽이 35mV 이하일 수 있다.

본 발명의 실시예는 상술한 이차전지 활성 물질 지지체에 의해 지지되는 황을 포함하는 캐소드; 상술한 이차전지 활성 물질 지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 애노드; 상기 캐소드와 애노드 사이에
5 개재된 분리막; 및 리튬염을 함유하는 전해질;을 포함하는 리튬-황 전지를 포함한다.

일 구체예에 따른 리튬-황 전지에 있어, 1C의 C-율 및 1000회 충방전 사이클 기준, 사이클당 용량 감소율은 0.025% 이하일 수 있다.

일 구체예에 따른 리튬-황 전지는 파우치형 또는 코인셀형 전지일 수
10 있다.

본 발명은 상술한 이차전지 활성 물질 지지체의 제조방법을 포함한다.

본 발명의 실시예에 따른 이차전지 활성 물질 지지체의 제조방법은 a) 면직물에 전이금속산화물 표면 코팅층을 형성하는 단계; 및 b) 상기 전이금속산화물 표면 코팅층이 형성된 면직물을 불활성 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 면직물을 전도성 탄소 직물로 전환시키고 상기 전이금속산화물을 전이금속산화물과 전이금속탄화물이 복합화된 복합체로 전환시키는 단계;를 포함한다.
15

일 구체예에 따른 제조방법에 있어, a) 단계는 증착에 의해 수행될 수 있다.
20

일 구체예에 따른 제조방법에 있어, b) 단계의 열처리는 b) 단계의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 하기 식 1을 만족하는 온도로 수행될 수 있다.

(식 1)

$$25 \quad T_c \leq T_h \leq T_c + 100^\circ\text{C}$$

식 1에서 T_c 는 탄소와 접하는 전이금속산화물이 탄소열환원되는 최소 온도이며, 상기 T_h 는 b) 단계의 열처리 온도이다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 활성 물질 지지체는 지지체 전 표면에서 균일한 활성
30 물질의 전착(핵생성 및 성장)을 가능하게 하여 활성 물질의 덴드라이트

형성을 방지할 수 있는 장점이 있다.

또한, 본 발명에 따른 활성 물질 지지체는 충/방전 중간 산물과 매우 강하게 결합하여 중간 산물이 지지체 외부로 확산되는 것을 방지할 수 있으며, 중간 산물을 최종 충방전 산물로 빠르게 전환시켜, 우수한 사이클 안정성 및 고율 특성을 갖는 장점이 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 열분해와 탄소열환원을 위한 열처리시 열처리 온도에 따라 제조된 지지체의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다.

도 2는 VC/V₂O_{3-x}@CT의 광학 사진이다.

10 도 3은 VC/V₂O_{3-x}@CT의 질소 흡/탈착 곡선을 도시한 도면이다.

도 4는 VC/V₂O_{3-x}@CT의 O 1s 및 V 2p XPS 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 5는 VC/V₂O_{3-x}@CT를 관찰한 SEM 관찰사진이다.

도 6은 VC/V₂O_{3-x}@CT를 관찰한 SEM 관찰사진(도 6(a)~(c)), 고배율 투과전자현미경(HR-TEM) 관찰사진(도 6(d)), 나노입자의 SAED(selected area electron diffraction) 패턴(도 6(e)) 및 TEM-EDX 원소 맵핑 결과(도 6(f))를 도시한 도면이다.

도 7은 VC/V₂O_{3-x}@CT의 LiPS 흡착 테스트 결과를 관찰한 광학 사진이다.

20 도 8은 LiPS 흡착 테스트후 테스트액의 자외-가시광 흡수 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 9는 VC/V₂O_{3-x}@CT의 LiPS 흡착 테스트 후 S 2p XPS 스펙트럼을 측정 도시한 도면이다.

25 도 10은 DFT(density functional theory) 계산을 통해 VC(111), V₂O₃(104) 및 V₂O_{3-x}(104)에서 LiPS의 화학적 고정시 Li₂S₆의 최적화된 구성(optimized configuration)을 도시한 도면이다.

도 11은 VC/V₂O_{3-x}@CT의 CV(Cyclic voltammetry) 커브를 도시한 도면이다.

도 12는 VC/V₂O_{3-x}@CT의 타겔 플롯을 도시한 도면이다.

30 도 13은 VC/V₂O_{3-x}@CT에서, Li₂S의 핵 생성 및 용해 테스트 결과를 도시한 도면이다.

도 14는 Li_2S 의 핵 생성 및 용해 테스트 결과를 도시한 다른 도면이다.

도 15는 $\text{LC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 에서, S의 핵 생성 및 용해 테스트 결과를 도시한 도면이다.

5 도 16은 $\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 에의 리튬 전기도금시 시간에 따른 전압 프로파일을 도시한 도면이다.

도 17은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 에서, 리튬의 전착/박리 사이클 횟수별 시간에 따른 전압 프로파일을 도시한 도면이다.

10 도 18은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 에서, 리튬 전착시 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지이다.

도 19는 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 에서, 리튬 전착 전/후의 단면과 리튬 박리 후 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지이다.

도 20은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 의 장기 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면이다.

15 도 21은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 의 고 전류밀도 하 장기 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면이다.

도 22는 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 대칭 셀 또는 베어 리튬 대칭 셀에서 율(rate) 특성을 도시한 도면으로,

20 도 23은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 의 나이퀴스트 플롯 및 전하-이동 저항(R_{ct})을 도시한 도면이다.

도 24는 사이클 안정성 테스트 후 관찰한 베어 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 의 SEM 이미지이다.

도 25는 Bare Li || S/ $\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 정전류 방전/충전 프로파일을 측정 도시한 것이다.

25 도 26은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ || S/ $\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 정전류 방전/충전 프로파일을 측정 도시한 것이다.

도 27은 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ || S/ $\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 C-율(C-rate) 특성을 측정 도시한 것이다.

30 도 28은 C-율에 따른 $\text{Li}/\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ || S/ $\text{VC}/\text{V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 정전류 방전/충전 프로파일을 도시한 도면이다.

도 29는 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀에서, 전하-이동 저항(R_{ct})을 도시한 도면이다.

도 30은 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 장기 사이클 특성을 도시한 도면이다.

5 도 31은 $\text{LLi/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 전해질 희박 조건에서 사이클 특성을 측정 도시한 도면이다.

도 32는 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 400회 충방전 사이클 전/후, 각 전극을 관찰한 SEM 이미지이다.

10 도 33은 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 풀 셀의 400회 충방전 사이클 후, $\text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 전극의 XPS 스펙트럼을 도시한 도면이다.

도 34는 플렉시블 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 파우치 셀의 C-율(C-rate) 특성(도 34(a)), 다양한 굽힘 상태에서의 정전류 방전 프로파일(도 34(b)), 90° 벤딩 횟수에 따른 정전류 방전 프로파일(도 34(c))을 도시한 도면이다.

15 도 35는 $\text{Li/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT} \parallel \text{S/VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 파우치 셀의 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면이다.

【발명을 실시를 위한 최선의 형태】

이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 전지 활성 물질 지지체, 전극 및 이를 포함하는 이차 전지를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 특별히 한정되지 않는 한 %는 질량%를 의미한다.

전지는 이차전지를 의미한다.

15 활성 물질은 전지 충방전 반응에 관여하는 이온(활성 이온)의 원소, 해당 원소의 화합물 및/또는 활성 이온의 가역적인 삽입/탈리나 산화/환원이 발생하는 물질을 의미할 수 있다. 리튬 이차전지를 일 예로, 전지 충방전에 관여하는 이온이 리튬 이온임에 따라, 활성 물질은 금속 리튬, 리튬화합물, 리튬 이온의 가역적인 삽입/탈리가 가능한 물질, 리튬 이온과 가역적인 산화/환원 반응이 가능한 물질등일 수 있다. 활성 물질은 통상의 이차전지에서 해당 이차전지의 알려진 양극 물질이나 음극 물질일 수 있다.

25 전지 활성 물질 지지체는 이차 전지의 활성 물질을 지지하는 지지체이다. 활성 물질은 전착, 증착, 흡착, 도포등을 통해 지지체에 로딩될 수 있다.

본 발명에 따른 전지 활성 물질 지지체(이하, 지지체)는 다공성 탄소 기재; 및 전이금속산화물 및 전이금속탄화물을 함유하며 다공성 탄소 기재의 표면에 위치하는 복합체(composite);를 포함한다.

다공성 탄소 기재의 탄소는 전도성 탄소일 수 있다. 즉, 다공성 탄소 30 기재는 전기전도성을 갖는 다공성 탄소 기재일 수 있다. 이에, 지지체는

활성 물질을 지지하는 역할과 함께, 활성 물질에 전하를 공급하거나 활성 물질로부터 전하를 모으는 집전체의 역할을 수행할 수 있다.

- 유리한 일 예로, 다공성 탄소 기재는 전도성 탄소 직물일 수 있다. 전도성 탄소 직물은 전도성 탄소 실(yarn)이 직조된 직물일 수 있다.
- 5 전도성 탄소 실 기반 직물 형태의 지지체는 기계적 강도 및 유연성 확보에 유리하며, 전도성 탄소 실의 짜임에 의해 균일하고 매크로한 기공을 제공할 수 있어 좋다.

- 전도성 탄소 실은 전도성 탄소 섬유가 얹히거나 꼬여 형성된 실일 수 있다. 전도성 탄소 섬유가 얹히거나 꼬여 전도성 탄소 실을 형성하는 경우,
- 10 기계적 강도 저하를 효과적으로 방지하면서도, 실의 짜임에 의한 매크로한 기공과 함께 실을 이루는 전도성 탄소 섬유간의 공간에 의한 미세 기공을 추가로 확보할 수 있어 유리하다.

- 전도성 탄소 실의 직경은 50 내지 200 μm , 구체적으로 100 내지 200 μm , 보다 구체적으로 120 내지 180 μm 수준일 수 있다. 이와 함께,
- 15 전도성 탄소 섬유의 직경은 5 내지 30 μm , 구체적으로 10 내지 25 μm , 보다 구체적으로 10 내지 20 μm 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- 복합체는 다공성 탄소 기재의 표면에 위치할 수 있으며, 구체적으로 다공성 탄소 기재의 표면에 고정 및 결합되어 위치할 수 있다. 이에
- 20 지지체는 복합체가 표면으로 노출된 표면 영역을 가질 수 있다.

복합체(composite)는 전이금속산화물 및 전이금속탄화물간의 복합체로, 전이금속산화물 나노 결정과 전이금속탄화물 나노 결정이 서로 계면을 이루어 결합되고, 전이금속산화물 나노 결정과 전이금속탄화물 나노 결정이 랜덤하게 혼재하는 복합체일 수 있다.

- 25 전이금속산화물 나노 결정과 전이금속탄화물 나노 결정이 복합화되고, 탄소 기재의 표면에서 탄소 기재에 일부 함입되어 탄소 기재에 고정 및 결합된 형태의 복합체는 전이금속탄화물의 전이금속이 전이금속산화물로부터 유래하고, 전이금속탄화물의 탄소는 상기 다공성 탄소 기재로부터 유래함으로써 형성될 수 있는 구조이다. 즉, 기재로부터
- 30 제공되는 탄소에 의한 탄소열환원(carbothermic reduction)으로

전이금속산화물이 복합체로 전환됨으로써 형성될 수 있는 구조이다.

지지체는 다공성 탄소 기재 표면에 위치하는 복합체에 의해 전기화학적 촉매능을 가질 수 있다. 전이금속산화물과 전이금속탄화물의 복합체가 제공하는 전기화학적 촉매능에 의해, 전지 충전/방전 반응시

5 지지체 전반적으로 균일하고 빠르게 충방전 반응이 발생할 수 있다.

복합체의 촉매능과 다공성 탄소 기재의 전도성을 주로 하여 지지체를 달리 상술하면, 전지 활성 물질 지지체는 다공성을 갖는 전도성 탄소 기재 및 전도성 탄소 기재의 표면에 결합되어 위치하며 전이금속산화물 및 전이금속탄화물을 함유하는 복합체를 포함하는 전기화학적 촉매를 포함할

10 수 있다.

복합체에서, 전이금속산화물은, 유리하게, 산소 부족 상태인 전이금속산화물일 수 있다. 산소 부족 상태인 전이금속산화물은 산소 공공 결합을 갖는 전이금속산화물로, 전이금속산화물의 화학양론비에 따른 산소보다 작은 산소를 함유한다.

15 산소 부족 상태의 전이금속산화물은 전지 충방전에 관여하는 이온(활성 이온)의 환원시, 친 활성이온 자리를 제공하여 지지체 전 영역에서 균일하게 활성 이온의 환원을 가능하게 한다.

또한, 산소 부족 상태의 전이금속산화물은 전지 충방전 과정에서 발생하는 중간상 산물을 지지체에 매우 강하게 결합시킬 수 있다. 이에, 충방전 반응시 중간상이 전극 외부로 배출(확산)되지 않도록 하여, 중간상에 의한 전지 특성 열화를 억제할 수 있다.

20

또한, 산소 부족 상태의 전이금속산화물은 전지 충방전 과정에서, 충전반응에 의해 최종적으로 생성되는 산물(충전 산물)이나 방전반응에 의해 최종적으로 생성되는 산물(방전 산물)로의 전환될 때 전환시의 에너지

25 장벽을 낮춰, 보다 원활한 충/방전 반응이 발생할 수 있다.

실험적으로, 산소 부족 상태의 전이금속산화물은 지지체의 X선 광전자 분광 스펙트럼(XPS) 기반, $O\ 1s$ 스펙트럼에서, 산소 결합에 의한 피크가 검출되는 전이금속산화물을 의미할 수 있다.

산소 결합에 의한 피크의 최대 강도(I_{O4})를 산소와 전이금속간 결합에 의한 피크의 최대 강도(I_{O1})로 나눈 강도비(I_{O4}/I_{O1})는 0.2 이상, 0.25

30

이상, 0.30 이상 또는 0.35 이상일 수 있으며, 실질적으로 0.50 이하, 보다 실질적으로 0.45 이하일 수 있다. 강도비 I_{O4}/I_{O1} 는 산소부족 전이금속산화물의 산소 부족 정도를 나타내는 실험적 지표이다.

유리한 일 예에서, 전이금속산화물과 전이금속탄화물의 전이금속은
5 동일한 원소일 수 있으며, 전이금속산화물과 전이금속탄화물의 전이금속은
바나듐일 수 있다. 즉, 전이금속산화물은 바나듐산화물일 수 있고,
전이금속탄화물은 바나듐탄화물일 수 있다. 이때, 바나듐산화물은
바나듐(III)산화물을 포함할 수 있고, 바나듐탄화물은 바나듐(IV)탄화물을
포함할 수 있다. 전이금속이 바나듐인 경우, 복합체가 보다 우수한 촉매
10 활성을 가질 수 있으며, 또한, VC를 포함하는 바나듐탄화물의 우수한
전기전도성에 의해, 복합체 내 전자 전달 능력이 안정적으로 확보될 수
있어 유리하다.

전이금속이 바나듐인 경우, 산소 결합의 양을 정량적으로 지시하는
XPS기반 강도비(I_{O4}/I_{O1})는 산소 결합에 의한 피크인 531.8 내지 532.8eV에
15 위치하는 피크의 최대 강도(I_{O4})를 산소와 바나듐의 결합에 의한 피크인 530
내지 531 eV에 위치하는 피크의 최대 강도(I_{O1})로 나눈 강도비일 수 있다.
앞서 상술한 바와 같이, 강도비는 0.20 이상, 0.25 이상, 0.30 이상 또는
0.35 이상일 수 있으며, 실질적으로 0.50 이하, 보다 실질적으로 0.45
이하일 수 있다.

20 상세하게, 전이금속이 바나듐인 경우, 지지체의 0 1s XPS
스펙트럼에는 바나듐과 산소의 결합(V-O 결합)에 의한 피크, 표면
수산화기에 의한 피크, 표면 흡착된 수분에 의한 피크와 함께, 산소 결합에
의한 피크가 존재할 수 있다.

지지체의 0 1s XPS 스펙트럼에서, 바나듐과 산소의 결합에 의한
25 피크가 가장 큰 강도를 가지며, 산소 결합에 의한 피크가 두 번째로 큰
강도를 가지며, 표면 수산화기에 의한 피크나 표면 흡착된 수분에 의한
피크가 가장 작은 강도를 가질 수 있다. 이때, 피크의 강도는 피크에서
최대 강도를 의미할 수 있다.

지지체의 0 1s XPS 스펙트럼에서, 산소 결합에 의한 피크는 531.8
30 내지 532.8eV, 구체적으로 531.8 내지 532.5eV, 보다 구체적으로 532.0

내지 532.4eV에 위치하는 피크일 수 있다.

바나듐과 산소의 결합에 의한 피크는 530 내지 531 eV, 구체적으로 530.2 내지 531.0eV, 보다 구체적으로 530.4 내지 530.8eV에 위치하는 피크일 수 있다. 표면 수산화기에 의한 피크는 약 531.5eV 부근에 위치하는
5 피크일 수 있다. 흡착된 수분에 의한 피크는 약 533.6eV 부근에 위치하는 피크일 수 있다.

산소 결합 함유(산소 부족 상태) 전이금속산화물에 활성 이온이 결합하거나, 중간상 물질이 결합하여도, 전이금속산화물에 전자가 원활히 공급되지 않는 경우, 고정된 활성 이온이 환원되거나 고정된 중간상이 최종
10 산물로 전환되기 어렵다. 전이금속이 바나듐인 경우, 바나듐탄화물이 산소 결합 함유 전이금속산화물과 복합화됨으로써, 복합체 내 전이금속산화물 측으로 전자 전달이 원활히 이루어질 수 있어 유리하다.

복합화에 의해 전도성 탄소 기재로부터 전이금속산화물측으로 원활히 전자가 전달될 수 있고, 전이금속산화물과 전이금속탄화물의 복합체가
15 지지체 표면에 균일하게 위치하며 지지체의 표면으로 노출되는 면적이 최대화될 수 있도록, 전이금속산화물의 나노 결정과 전이금속탄화물의 나노 결정이 서로 계면을 이루며 나노입자 형태로 복합화되는 것이 좋다. 즉, 복합체는 전이금속산화물의 나노 결정과 전이금속탄화물의 나노 결정이 서로 계면을 이루며 응집된 나노입자(이하, 복합 나노입자)일 수 있다.

20 균일한 분포 및 표면에 노출되는 면적의 최대화 측면에서, 복합 나노입자의 평균 직경은 50 내지 200nm, 구체적으로, 70 내지 180nm 수준일 수 있다. 복합체를 이루는 전이금속산화물의 나노 결정과 전이금속탄화물의 나노 결정은 각각 1 내지 10nm 수준의 크기일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

25 전도성 탄소 직물에 상술한 강도비(I_{04}/I_{01})를 만족하는 산소부족 상태의 전이금속산화물이 전이금속탄화물과 나노 입자 형태로 복합화되며 직물의 표면을 수식함으로써, 금속을 활성 물질로 사용하는 경우에도, 금속 덴드라이트가 형성되는 것을 방지할 수 있다.

30 실질적인 예로, 활성 물질이 금속일 때, 반복적인 충방전시에도 음극에 금속 덴드라이트가 형성되는 것을 방지할 수 있다.

또한, 상술한 강도비(I_{04}/I_{01})를 만족하는 산소부족 상태의 전이금속산화물이 전이금속탄화물과 나노 입자로 복합화됨으로써, 중방전 과정에서 생성되는 중간상이 매우 강하게 화학적으로 복합체에 고정됨과 동시에 중간상이 충전산물이나 방전산물로 빠르게 전환될 수 있다.

- 5 전이금속이 바나듐인 경우, 칼코젠계 중간상이 복합체에 매우 강하게 결합할 수 있어 유리하다. 상세하게, 활성 물질이 칼코젠일 때, 중간산물이자 용해성을 갖는 폴리칼코게나이드 및 이미 용해된 폴리칼코게나이드 모두 지지체에 화학적으로 강하게 결합되며 폴리칼코게나이드가 지지체측에서 분리막 측으로 확산되는 것을 효과적으로
- 10 억제할 수 있다. 이와 함께, 활성 물질이 칼코젠일 때, 중간산물인 폴리칼코게나이드가 충/방전 산물(황의 일 예로, S_8 이나 Li_2S)로 신속하고 용이하게 전환될 수 있다.

- 또한, 상술한 강도비(I_{04}/I_{01})를 만족하는 산소부족 상태의 전이금속산화물이 전이금속탄화물과 나노 입자로 복합화되며, 충전산물이나
- 15 방전산물의 생성과 용해가 보다 빠르고 원활하게 발생할 수 있다.

실질적인 일 예로, 활성 물질이 칼코젠일 때, 충/방전 산물(황의 일 예로, S_8 이나 Li_2S)이 보다 낮은 과전압에서 빠르게 생성될 수 있다.

- 다공성 탄소 기재는 복합체로 표면 수식된 상태일 수 있으며, 구체적으로, 복합 나노입자로 표면 수식된 상태일 수 있다. 이때, 나노입자
- 20 형태의 복합체는 그 일부가 다공성 탄소 기재에 함입됨으로써 탄소 기재에 고정 및 결합될 수 있다.

- 지지체의 표면은 다공성 탄소 기재에 의한 표면 영역인 제1영역과 복합체(복합 나노입자)에 의한 표면 영역인 제2영역을 포함할 수 있다. 지지체 표면 면적 전체를 1로 하여, 제1영역 : 제2영역의 면적비는 1 : 0.5
- 25 내지 10, 구체적으로 1 : 1 내지 5 수준일 수 있다. 실험적으로 복합 나노입자의 크기, 제1영역과 제2영역간의 면적비는 지지체의 TEM 이미지를 기반으로 산출된 것일 수 있다.

- 복합체에 함유된 전이금속산화물 : 전이금속탄화물의 질량비는 1 : 1 내지 8, 구체적으로 1 : 1 내지 6, 보다 구체적으로 1 : 1 내지 4, 보다 더
- 30 구체적으로 1 : 1 내지 3일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

다만, 전이금속이 바나듐인 경우, 이러한 전이금속산화물 : 전이금속탄화물의 질량비에 의해, 복합체 내 전이금속산화물로의 원활한 전자 전달이 안정적으로 담보될 수 있어 좋다.

5 실험적으로, 복합체에 함유된 전이금속산화물과 전이금속탄화물의 상대적 함량은, 알려진 바와 같이, Cu K α 선을 이용한 지지체의 X-선 회절 패턴에서 각 물질 회절 강도를 통해 규정될 수 있다.

10 실질적인 일 예로, 전이금속이 바나듐인 경우, 지지체의 X-선 회절 패턴에서 VC의 회절 피크와 V₂O₃의 회절 피크가 모두 검출될 수 있으며, VC (200) 피크의 최대 강도(I_{VC}) : V₂O₃ (104) 피크의 최대 강도(I_{V2O3})의 강도비는 100 : 5 내지 30, 구체적으로 100 : 5 내지 20, 보다 구체적으로 100 : 5 내지 15를 만족할 수 있다.

15 상기 다공성 탄소 기재의 단위 면적당 위치하는 복합체의 질량인 복합체 로딩량은 0.1 내지 0.5mg/cm², 구체적으로 0.2 내지 0.5mg/cm², 보다 구체적으로 0.3 내지 0.5mg/cm²일 수 있다. 이러한 복합체 로딩량은 다공성 탄소 기재 전 표면에 복합체가 균일하게 위치하여 지지체 전체에 안정적이며 균일하게 전기화학적 촉매능을 부여할 수 있는 함량이다.

20 활성 물질 지지체의 두께는 300 내지 800 μ m, 구체적으로 300 내지 600 μ m, 보다 구체적으로 350 내지 550 μ m 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상술한 범위의 두께는 반복적인 굽힘시에도 물리적 손상이 방지되는 우수한 플렉서블 특성을 가질 수 있어 좋다.

25 지지체의 BET 비표면적은 500 내지 800m²/g, 구체적으로 550 내지 800m²/g, 보다 구체적으로 600 내지 800m²/g일 수 있다. 복합체가 구비되지 않되, 지지체와 동일 크기의 탄소 섬유가 동일하게 엮여 동일한 크기의 탄소 실을 형성하고, 이러한 탄소 실이 동일하게 직조된 탄소 직물(레퍼런스 직물)의 BET 비표면적이 200m²/g 내외의 수준이다. 이를 고려할 때, 지지체의 높은 BET 비표면적은 다공성 탄소 기재를 이루는 탄소 섬유와 탄소 실등에 다량의 주름(wrinkles)과 크랙(cracks)등이 형성된 것을 의미하며, 다공성 탄소 기재가 기계적 활성화된 탄소 기재임을 의미한다.

30 본 발명은 상술한 활성 물질 지지체를 포함하는 전극을 포함한다.

본 발명은 상술한 활성 물질 지지체에 의해 활성 물질이 지지되는 이차 전지를 포함한다.

본 발명에 따른 전극은 상술한 활성 물질 지지체 및 활성 물질 지지체에 의해 지지되는 활성 물질을 포함한다.

- 5 활성 물질은 전지 충방전 반응에 관여하는 이온인 활성 이온의 원소, 활성 이온의 원소를 함유하는 화합물, 활성 이온이 가역적으로 삽입/탈리될 수 있는 물질 및/또는 활성 이온의 가역적인 산화/환원이 발생하는 물질일 수 있다.

- 실질적인 일 예로, 활성 물질은 금속이거나 칼코겐일 수 있다.
10 금속인 활성 물질은 Li, Al, Na, Mg, Zn, Ca 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 이때, 전극은 리튬 전지용, 알루미늄 전지용, 소듐 전지용, 마그네슘 전지용, 아연 전지용 또는 칼슘 전지용 전극(구체적으로 음극)일 수 있다.

- 칼코젠인 활성 물질은 S, Se, Te, Po 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 칼코젠이 상술한 지지체에 지지된 전극은 충방전 반응이 활성 이온의
15 산화/환원 반응(redox reaction)에 기반한 전지용 전극일 수 있으며, 이때, 전극은 전지의 양극일 수 있다.

 전극에서, 지지체에 의해 지지되는 활성 물질의 함량은, 면적당 용량이 0.5mAh/cm^2 내지 30mAh/cm^2 수준에 해당되는 양일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 20 전극에서 활성 물질은 지지체에 결합되며 지지체에 의해 지지될 수 있으며, 지지체의 표면(기공에 의한 표면을 포함함)에 코팅되거나 지지체의 기공을 채울 수 있다.

 본 발명은 상술한 지지체 및 지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 리튬 이차전지 애노드를 포함한다.

- 25 본 발명에 따른 애노드는 리튬 이차전지의 애노드로, 상술한 지지체에 의해 리튬 금속인 활성 물질이 지지됨으로써, 반복적인 충방전에도 리튬 금속의 덴드라이트 형성이 방지될 수 있다.

- 애노드에서, 지지체 표면에 균일하게 위치하는 복합체, 유리하게 산소 부족 상태의 전이금속산화물과 전이금속탄화물이 복합화된 복합체,
30 특히 산소부족 상태의 바나듐산화물과 바나듐탄화물이 복합화된 복합체는

친-리튬 장소를 제공함과 동시에 친-리튬 장소로의 원활한 전하 이동을 가능하게 하여, 지지체 표면(기공에 의한 표면을 포함함) 전체적으로 균질하게 리튬이 핵생성될 수 있다. 지지체 표면상 균질하게 리튬이 핵생성 및 성장됨으로써 리튬 덴드라이트 형성이 방지될 수 있다.

- 5 상세하게, 분리막을 사이에 두고 1 내지 5mAh/cm^2 의 용량을 갖도록 리튬이 로딩된 애노드를 양극과 음극으로 구비하는 대칭 셀(symmetrical cell)을 이용하여 2 내지 5mAh/cm^2 의 전류밀도로 반복적인 충방전을 수행할 때, 반복적 충방전 수행 1000 시간 시점에서의 방전 전압(V_{1000})을 50시간 시점에서의 방전 전압(V_{50})으로 나눈 비(V_{1000}/V_{50})가 1 이하일 수 있다. 이때,
- 10 대칭 셀은 코인 셀 형태일 수 있으며, 대칭 셀의 전해질은 1중량%의 LiNO_3 첨가제를 함유하는 1,3-디옥솔란(DOL)과 1,2-디메톡시에탄(DME)(v/v = 1:1) 혼합물에 1M 농도로 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI)가 혼합된 액일 수 있다.

- V_{1000}/V_{50} 가 1 이하임은 충방전 사이클이 1000시간동안 반복된
- 15 시점에서도 전지의 열화가 실질적으로 발생하지 않음을 의미한다. 주목할 부분은, 5mAh/cm^2 의 매우 빠른 전류밀도 조건에서도 V_{1000}/V_{50} 가 1 이하임은 만족하는 점이며, 이는 고율 충방전시에도, 리튬 덴드라이트 형성이 효과적으로 방지됨을 의미하는 것이다.

- 애노드에서, 지지체는 다공성 탄소 기재로부터 유래한 다공성을 가질
- 20 수 있으며, 리튬 금속은 다공성 탄소 기재로부터 유리한 기공을 채울 수 있다. 이에, 리튬 금속이 로딩된 지지체는 거시적으로 치밀한 박막 형태일 수 있으나, 지지체에 로딩되는 리튬의 양(전착된 리튬 양)이 지지체 기공 부피에 이르지 못하는 경우, 약간의 기공이 잔류할 수도 있음은 물론이다. 즉, 금속 리튬은 다공성 탄소 기재로부터 유래한 지지체의 기공을
- 25 전체적으로 또는 부분적으로 채울 수 있으며, 이러한 기공 채움에 의해 애노드의 부피 변화가 방지될 수 있다.

- 지지체에 전착되는 리튬이 지지체의 기공을 채우고, 기공을 채운 리튬 금속이 용해됨에 따라, 충방전이 반복적으로 수행되어도, 애노드의 두께(리튬 금속이 전착된 상태)는 지지체의 두께와 실질적으로 거의 동일할
- 30 수 있다. 이는 충전상태와 방전상태의 애노드 두께(부피)가 거의 변화가

없음을 의미하는 것이다. 실질적인 일 예로, 충전상태의 애노드 두께와 방전상태의 애노드 두께간의 두께차는 지지체 두께의 5% 이하, 구체적으로 3% 이하, 보다 구체적으로 2% 이하에 불과할 수 있다.

애노드는 전기화학적 임피던스 분광 스펙트럼으로부터 산출된 계면
5 저항(R_{ct} , 전하전달 저항으로도 칭함)이 60Ω 이하, 구체적으로 56Ω 이하, 실질적으로 20Ω 이상일 수 있다. 전기화학적 임피던스 분광 스펙트럼 또한, 분리막을 사이에 두고 1 내지 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 의 용량을 갖도록 리튬이 로딩된 애노드를 양극과 음극으로 구비하는 대칭 셀(symmetrical cell)을 이용하여
10 수득된 것일 수 있으며, 계면 저항(R_{ct})은 충방전 사이클이 반복 수행되지 않은 상태인 초기 계면 저항일 수 있다. 리튬 금속 포일의 계면 저항이 115Ω 수준임을 고려할 때, 애노드의 낮은 계면 저항은 애노드가 안정적인 표면을 가짐과 동시에 매우 우수한 전하 분포를 가짐을 의미한다.

또한, 애노드는 충방전 사이클이 반복됨에 따라 계면 저항이 초기 계면 저항보다 낮아질 수 있으며, 100회의 충방전 사이클이 수행된 후
15 애노드의 계면 저항은 초기 계면 저항의 50% 이하 수준일 수 있다.

지지체에 의해 지지되는 금속 리튬은 전착된 리튬일 수 있다. 즉, 금속 리튬은 전착을 통해 지지체에 로딩될 수 있다. 지지체에서 다공성 탄소 기재로부터 유래하는 기공을 채우며 지지체 전 표면(기공에 의한 표면을 포함함)에서 균일하게 금속 리튬이 전착되며 기공을 채울 수 있다.
20 이러한 균일한 전착 및 균질한 기공 채움은, 복합체에 의해 지지체 표면 전 영역에 균일하고 매우 풍부한 친-리튬 자리가 제공되고, 매우 빠르고 원활하게 전하 전달이 이루어져 가능한 것이다.

본 발명은 상술한 지지체 및 지지체에 의해 지지되는 황(S8, 원소 황)을 포함하는 리튬 이차전지 캐소드를 포함한다.

25 알려진 바와 같이, 황을 활성 물질로 함유하는 리튬 이차전지 캐소드는 전지 반응시 중간 산물로 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $x = 8, 6, 4, 2$)가 생성되며, 이중 황의 산화수가 높은 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $4 \leq x$, 이하 LiPS)가 전해질에 용해되며 셔틀 효과가 발생하는 문제점이 있다.

30 캐소드는 LiPS로부터 실질적으로 자유로울 수 있는데, 이는 지지체

표면에 수식된 복합체에 의해 LiPS가 매우 강하게 화학결합되어 구속되고, 복합체에 의해 구속된 LiPS가 충방전 산물(Li_2S 또는 S_8)로 용이하고 빠르게 전환되어, LiPS에 의한 셔틀 효과를 현저하게 억제할 수 있다. 또한, LiPS가 충방전 산물로 매우 용이하고 빠르게 전환됨에 따라, 우수한 고율 특성
5 또한 확보될 수 있다.

상세하게, 분리막을 사이에 두고 지지체에의 황 로딩량이 2 내지 4 mg/cm^2 인 리튬 이차전지 캐소드와 금속 리튬 포일을 두 전극으로 구비하는 풀 셀을 이용하여 얻어진 0.1C에서의 정전류 방전/충전 프로파일을 기준으로, 캐소드의 Li_2S 용해 장벽이 6mV 이하일 수 있으며, Li_2S 핵 생성
10 장벽이 35mV 이하일 수 있다. 이때, 풀 셀의 전해질은 1중량%의 LiNO_3 첨가제를 함유하는 1,3-디옥솔란(DOL)과 1,2-디메톡시에탄(DME)(v/v = 1:1) 혼합물에 1M 농도로 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI)가 혼합된 액일 수 있다.

종래 주지된 바와 같이, 금속 리튬의 음극과 황의 양극이 구비된
15 리튬-황 전지의 정전류 방전/충전 프로파일에서 두 번째 환원 평탄지(reduction plateau)와 산화 평탄지(oxidation plateau) 간의 전압차가 분극 전위에 해당하며, 두 번째 환원 평탄지 초기 부분의 밸리(valley)의 깊이가 Li_2S 핵생성 장벽에 해당하며, 산화 평탄지 초기 부분의 힐(hill) 높이가 Li_2S 용해 장벽에 해당한다.

20 0.1C 정전류 방전/충전 프로파일 상, 캐소드의 Li_2S 용해 장벽은 6mV 이하, 구체적으로 5.5mV 이하, 보다 구체적으로 5mV 이하일 수 있으며, 실질적으로 3mV 이상일 수 있다. 0.1C 정전류 방전/충전 프로파일 상, 캐소드의 Li_2S 핵 생성 장벽은 35mV 이하, 구체적으로 33mV 이하, 보다 더 구체적으로 30mV 이하일 수 있으며, 실질적으로 20mV 이상일 수 있다.

25 이러한 낮은 Li_2S 핵생성 장벽 및 Li_2S 용해 장벽은, 캐소드가 복합체의 전이금속탄화물과 전이금속산화물, 특히 산소 부족상태의 바나듐산화물과 바나듐탄화물간의 시너지 효과에 의한 것이다.

나아가, 캐소드는 0.1C 정전류 방전/충전 프로파일 상, 120mV 이하, 구체적으로 110mV 이하, 보다 더 구체적으로 100mV 이하의 분극 전위를
30 가질 수 있다. 이러한 수준의 분극 전위 또한 캐소드의 우수한 전기화학적

촉매능에 의해 나타날 수 있는 값이다.

지지체에 의해 지지되는 황은 용융 침투법(fusion infiltration)에 의해 지지체에 로딩될 수 있다.

캐소드에서 지지체 면적 당 황의 질량이 0.5 내지 10mg/cm² 수준일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명은 상술한 애노드를 포함하는 리튬 이차전지를 포함한다.

본 발명은 상술한 캐소드를 포함하는 리튬-황 전지를 포함한다.

본 발명은 상술한 애노드와 상술한 캐소드를 포함하는 리튬-황 전지를 포함한다.

본 발명에 따른 리튬-황 전지는 상술한 지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 애노드, 상술한 지지체에 의해 지지되는 황을 포함하는 캐소드, 애노드와 캐소드 사이에 개재된 분리막 및 리튬염을 함유하는 전해질을 포함한다.

고체 전해질 또는 액체 전해질, 구체적으로 액체 전해질일 수 있다. 전액체 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다. 비수성 유기 용매는 설폭사이드계 화합물, 설페이트계 화합물, 설파이트계 화합물, 락톤계 화합물, 케톤계 화합물, 에스테르계 화합물, 카보네이트계 화합물, 에테르계 화합물과 같은 극성 용매일 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 에틸렌카보네이트, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 디메틸카보네이트, 에틸렌글리콜설파이트, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸피롤리돈, 1,2-디메톡시에탄, 디메틸아세트아마이드, 에틸렌글리콜 디아세테이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

리튬염은 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 제한 없이 이용될 수 있다. 일 구체예에 있어, 리튬염은 LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(COCF₃), LiAsF₆ 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전해질 내 리튬염의 몰농도는 0.1 내지 1.5 M, 구체적으로 0.5 내지 1 M일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

일 구체예에 있어, 캐소드의 황 1g 당 전지에 구비되는 전해질의

부피인 E/S는 1 내지 20 $\mu\text{L}/\text{mg}$, 구체적으로 4 내지 20 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 일 수 있다. 이는 E/S가 4에 불과한 전해질 회박 조건에서도 일 구체예에 따른 리튬 황 전지가 안정적으로 잘 동작하여 가능한 전해질 조건이다.

일 구체예에 따른 리튬 황 전지에 있어, 1C의 C-율 및 1000회 충방전 사이클 기준, 사이클당 용량 감소율은 0.025% 이하, 구체적으로 0.02% 이하일 수 있다. 1000회의 충방전 사이클이 반복수행된 경우에도, 0.025% 이하 수준인 극히 작은 전지 용량 감소율은 셔틀 효과가 방지되는 캐소드와 덴드라이트 형성이 억제된 애노드의 시너지 효과에 의한 것이다.

일 구체예에 따른 리튬 황 전지는 5C의 C-율에서의 용량을 0.1C의 C-율에서의 용량으로 나눈 용량비가 0.5 이상, 구체적으로 0.55 이상, 보다 구체적으로 0.6 이상, 보다 더 구체적으로 0.65 이상일 수 있으며, 실질적으로 0.80 이하일 수 있다.

이러한 우수한 고율 특성은 LiPS와 충방전 산물간의 빠른 전환과 우수한 가역성에 의한 것이다.

일 구체예에서, 리튬 황 전지는 파우치형 또는 코인 셀 형일 수 있다.

유리한 일 예에서, 지지체의 플렉시블 특성에 의해 리튬 황 전지 또한 플렉시블 전지일 수 있으며, 플렉시블 파우치형 전지일 수 있다.

플렉시블 전지는 캐소드-분리막-애노드이 적층된 전극조립체에서, 전극조립체의 중앙선이 꺾이도록 90° 꺾임 상태, 180° 꺾임(접힘) 상태, 또는 100회에 이르는 90° 반복 접힘 후에도, 편평하게 펴진 상태와 실질적으로 동일한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.

본 발명은 상술한 활성 물질 지지체의 제조방법을 포함한다.

본 발명에 따른 제조방법은 a) 면직물에 전이금속산화물 표면 코팅층을 형성하는 단계; 및 b) 전이금속산화물 표면 코팅층이 형성된 면직물을 불활성 가스 분위기에서 열처리하여, 면직물을 전도성 탄소 직물로 전환시키고 전이금속산화물을 전이금속산화물과 전이금속탄화물이 복합화된 복합체로 전환시키는 단계;를 포함한다.

a) 단계의 면직물은 천연 면직물일 수 있다. b) 단계의 열처리에 의해 면직물이 열분해되며 다공성을 갖는 전도성 탄소 직물로 전환될 수

있다. 이때, 면직물의 면 사(실)은 전도성 탄소 실로 전환되고, 면 사를 이루는 필라멘트들은 전도성 탄소 섬유로 전환될 수 있다.

a) 단계에서 전이금속산화물은 b) 단계에서 수득되는 전이금속산화물과 동일 내지 상이한 산화수를 가질 수 있다. 종게는, 표면 코팅층의 전이금속산화물(이하, 전이금속산화물I)의 전이금속 산화수가 b) 단계의 전이금속산화물(이하, 전이금속산화물II)의 전이금속 산화수보다 클 수 있다. 이러한 경우, b) 단계의 열처리시 탄소 직물에 표면 크랙이나 표면 주름등과 같은 결함이 보다 다량 형성될 수 있으며, 보다 미세한 나노입자 형태로 복합체가 형성될 수 있고 전이금속산화물II 나노 결정과 전이금속산화물 나노 결정 또한 미세화될 수 있어 좋다. 바나듐을 일 예로, 전이금속산화물 I은 바나듐(V)산화물을 포함할 수 있으며, 전이금속산화물 II은 5미만의 산화수를 갖는 바나듐산화물, 일 예로, 바나듐(III)산화물을 포함할 수 있다.

a)의 코팅은 증착(deposition)에 의해 수행될 수 있다. a) 단계의 증착은 면직물에 균일하게 전이금속산화물의 코팅층을 형성할 수 있는 알려진 증착 방법을 사용하면 족하며, 일 예로, 감압 CVD, 플라즈마 CVD, 광 CVD등과 같은 화학적 기상 증착(CVD)이나 열 증착, 전자빔 증착, 스퍼터링등과 같은 물리적 기상 증착(PVD)등을 사용할 수 있다.

다만, a) 단계는 원자층 증착(ALD)에 의해 수행되는 것이 좋은데, 이는, 다른 증착 방법보다도 ALD를 이용한 증착시 전이금속산화물이 면직물 표면 전 영역(기공에 의한 표면을 포함함)에 균일하게 코팅될 수 있기 때문이다. ALD를 통해, 표면 굴곡이나 기공 형상등과 무관하게 열려있는 모든 표면에 균일하게 전이금속산화물을 형성할 수 있으며, 면 사를 이루는 필라멘트 표면에 균일하게 전이금속산화물을 형성할 수 있다.

ALD 공정은 전이금속산화물 증착시 사용되는 통상적인 ALD 공정이면 족하다. 일 예로, 130 내지 180℃의 온도, 10^{-2} 내지 10^0 torr의 저진공 및 질소나 아르곤등과 같은 불활성 가스 10 내지 50 sccm 유량 하, 기상의 전이금속 소스를 공급하고 직물에 전이금속 소스를 노출하는 단계; 퍼지 단계; 기상의 산소 소스를 공급하고 직물에 산소 소스를 노출하는 단계; 및 퍼지 단계를 단위 공정으로, 이러한 단위 공정을 반복 수행하여 이루어질

수 있다. 전이금속 소스의 공급 펄스나 산소 소스의 공급펄스는 0.5 내지 2초 수준일 수 있고, 전이금속 소스나 산소 소스의 노출은 10 내지 30초 동안일 수 있으며, 퍼징 또한 10 내지 30초 동안 수행될 수 있으나, 본 발명이 구체 ALD 공정 조건이나 사용하는 물질에 의해 한정되는 것은 아니다. 전이금속 소스나 산소 소스는 목적하는 전이금속산화물을 증착하기 위해, CVD 공정에서 통상적으로 사용하는 물질이면 족하다. 실질적인 일 예로, 전이금속이 바나듐인 경우, 전이금속 소스는 옥시트리이소프로폭사이드, 바나듐 알콕사이드, 바나듐 메타크릴레이트등을 사용할 수 있으며, 산소 소스로 수증기(H₂O)나 산소등을 사용할 수 있다.

코팅된 전이금속산화물I의 두께는 10 내지 30nm 수준일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

a) 단계에서 면직물에 표면 코팅된 전이금속산화물은 b) 단계의 열처리시 탄소 열환원 반응에 의해 전이금속산화물의 일부가 전이금속탄화물로 전환될 수 있다. 이때, 전이금속 산화물I과 전이금속산화물II간 산화수가 상이한 경우, 전이금속산화물I이 전이금속산화물II로 전환된 후, 다시 전이금속산화물II의 일부가 기체의 탄소와 반응하여 전이금속탄화물로 전환되거나, 전이금속산화물I이 전이금속산화물II과 전이금속탄화물로 동시전환될 수 있다. 이에 의해 보다 미세한 전이금속산화물II 나노 결정과 전이금속탄화물 나노 결정이 혼재하는 복합 나노입자 형태인 복합체가 제조될 수 있으며, 기재 표면이 균일하게 복합 나노입자로 수식될 수 있으며, 복합 나노입자가 기재에 일부 함입되는 구조를 가져 기재에 강하고 안정적으로 결합될 수 있다.

또한, 전이금속산화물II보다 산화수가 큰 전이금속산화물I을 출발 물질로 한 탄소 열환원 반응에 의해 복합체를 제조함으로써, 탄소 기재 표면에 다량의 주름과 크랙이 야기되어, 현저하게 증가한 비표면적을 갖는 지지체를 제조할 수 있다.

b) 단계의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 하기 식 1을 만족하는 온도로 수행될 수 있다.

(식 1)

$$T_c \leq T_h \leq T_c + 100^\circ\text{C}$$

식 1에서 T_c 는 탄소와 접하는 전이금속산화물이 탄소열환원되는 최소 온도이며, 상기 T_h 는 b) 단계의 열처리 온도이다.

유리한 일 예에 따라, 전이금속산화물I이 바나듐산화물인 경우, 열처리는 850 내지 950 °C, 구체적으로 870 내지 930 °C로 수행될 수 있다.

5 b) 단계에서, 열처리 시간을 조절함으로써, 복합체 내 전이금속산화물II과 전이금속탄화물의 상대적 함량을 제어할 수 있다. 실질적인 일 예로, 열처리 시간은 1분 내지 5분, 구체적으로 1분 내지 3분 수준일 수 있으나, 전이금속산화물I의 코팅 두께에 따라 목적하는 함량을 위한 열처리 시간이 어느 정도 달라질 수 있음은 물론이다.

10 열처리는 10^{-2} 내지 10^0 torr의 저진공 하, 질소나 아르곤등과 같은 불활성 가스가 50 내지 200sccm 흐르는 분위기에서 수행될 수 있으며, 열처리시, 전이금속산화물이 코팅된 면직물을 열처리 온도까지 승온하는 승온 속도는 5 내지 20°C/min 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

15 지지체 제조

천연 면직물(TX304, TexWipe)을 ALD 챔버(S100, Savannah, Cambridge NanoTech Inc)에 로딩하고, 70°C로 가열된 바나듐(V) 옥시트라이소프로폭사이드($V(O)(OCH(CH_3)_2)_3$, VTIP, Sigma-Aldrich)와 H_2O 를 전구체로 사용하여, V_2O_5 를 증착하였다. V_2O_5 를 증착하기 위한 ALD 공정
20 조건으로, 1초 펄스, 20초 노출 및 30초 퍼지의 노출 모드로 VTIP를 공급하고, 이후 1초 펄스, 20초 노출 및 30초 퍼지의 노출 모드로 H_2O 를 공급하는 단위 사이클을 사용하였으며, 30sccm의 일정한 N_2 유량에서 단위 사이클이 수행되었다. 공정 온도와 압력은 150°C 및 약 0.1 Torr로 설정되었다. ALD 단위 사이클은 500회 반복되었으며, 기준 Si 기판에서
25 V_2O_5 의 성장 속도는 0.4 Å/사이클이었다. V_2O_5 코팅된 면직물 샘플을 두 개의 텅스텐 판 사이에 끼운 다음 석영 튜브에 삽입하였다. 약 0.1 Torr의 저진공 및 100 sccm의 Ar 흐름 하에서 10 °C/min⁻¹의 속도로 900°C까지 가열하고 동일 온도에서 2분 또는 5분 동안 열처리하여 지지체를 제조하였다. 이하, 제조된 지지체를 VC/ V_2O_{3-x} @CT로 통칭한다.

30 비교를 위해, V_2O_5 코팅된 면직물 샘플을 900°C 대신 800°C에서

열처리하여 제1비교지지체(이하, $V_2O_5@CT$ 로 통칭)를 제조하고, V_2O_5 코팅된 면직물 샘플을 900°C 대신 1000°C 에서 열처리하여 제2비교지지체(이하, $VC@CT$ 로 통칭)를 제조하고, V_2O_5 증착 없이 면직물을 900°C 로 동일하게 열처리하여 제3비교지지체(이하, CT 로 통칭)를 제조하였다.

- 5 제조된 각 지지체에서 코팅물질의 함량을 측정하기 위해, 산화 및 염산을 이용한 에칭 전/후의 지지체 중량을 측정하였다. 그 결과 $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 의 코팅물질 함량은 18wt%였고, $V_2O_5@CT$ 의 코팅물질 함량은 14wt%였으며, $VC@CT$ 의 코팅물질 함량은 19%였다.

캐소드 제조

- 10 S 분말을 교반하며 이황화탄소(CS_2)에 용해시켰다. 제조된 S 함유 용액을 반경이 14mm인 원형의 $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 에 적하하고, CS_2 를 증발시킨 후, Ar이 채워진 오토클레이브에서 156°C 에서 12시간 동안 가열하여 양극(이하, $S/VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 로 통칭)을 제조하였다.

- 15 비교를 위해 $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 대신 $V_2O_5@CT$ 를 사용하여 제1비교양극(이하, $S/V_2O_5@CT$ 로 통칭)을 제조하고, $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 대신 $VC@CT$ 를 사용하여 제2비교양극(이하, $S/VC@CT$ 로 통칭)을 제조하였다.

애노드 제조

- 20 리튬 전기도금을 위해, $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 를 CR2032 코인 셀에 전극으로 설치하고 상대 전극으로 리튬 호일을 설치했다. 1,3-디옥솔란(DOL)과 1,2-디메톡시에탄(DME)($v/v = 1:1$) 혼합액에 1M 농도로 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(LiTFSI)를 용해시키고 1중량%로 $LiNO_3$ 첨가제를 혼합하여 전해질로 사용하였다. 분리막은 Celgard 2500이었다. 제조된 코인 셀은 Li를 증착하기 전에 SEI 층을 안정화하기 위해 0.5mAcm^{-2} 의 전류 밀도로 3회(cycle) 활성화되었다.

- 25 코인 셀을 이용하여 $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 에 리튬을 전기도금하기 위해, $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 의 기하학적 표면적(geometric surface area)에 대해 1mAcm^{-2} 의 일정한 전류 밀도를 인가하여 음극(이하, $Li/VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 로 통칭)을 제조하였다.

- 30 비교를 위해 $VC/V_{2O_{3-x}}@CT$ 대신 $V_2O_5@CT$ 를 사용하여 동일한 방법으로 리튬을 전기도금하여 제1비교음극(이하, $Li/V_2O_5@CT$ 로 통칭)을 제조하고,

VC/V₂O_{3-x}@CT 대신 VC@CT를 사용하여 제2비교음극 (이하, Li/VC@CT로 통칭)을 제조하였다.

Li-S 코인 셀 제조

S/V₂O₃@CT, S/VC@CT 및 S/VC/V₂O_{3-x}@CT를 캐소드로 사용하고, Li 금속 또는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT를 애노드로 사용하였다. 캐소드와 애노드는 직경 14mm의 원형 디스크 형상이었다. 전해질로 1중량%의 LiNO₃ 첨가제를 함유하는 1,3-디옥솔란(DOL)과 1,2-디메톡시에탄(DME)(v/v = 1:1) 혼합물에 1M 농도로 리튬 비스(트리플루오로메탄술폰닐)이미드(LiTFSI)가 혼합된 액을 사용하였다. 분리막으로 Celgard 2500를 사용하였다. S의 질량 로딩(mass loading)이 3.0 mgcm⁻²일 때 전해질과 활성 황 사이의 비(E/S)는 15 μ Lmg⁻¹이었다. S의 질량 로딩이 7.0 mgcm⁻²로 증가한 경우 전해질과 활성 황 사이의 비(E/S)가 10, 6 또는 4 μ Lmg⁻¹의 더 희박한 전해질이 사용되었다. 풀 셀에서 약 2의 낮은 음극 대 양극 용량 비율(capacity ratio)이 사용되었다. 이하에서, 사용된 애노드 || 사용된 캐소드로 제조된 각 풀 셀을 지칭한다. 일 예로, Bare Li || S/V₂O₃@CT는 애노드로 Li 금속이 사용되고, 캐소드로 S/V₂O₃@CT가 사용된 풀 셀을 의미하며, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT는 애노드로 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT가 사용되고, 캐소드로 S/VC/V₂O_{3-x}@CT가 사용된 풀 셀을 의미한다.

플렉시블 Li-S 파우치 셀 제조

S/VC/V₂O_{3-x}@CT 캐소드(2 × 6 cm²)의 한쪽 끝을 Al 포일(폭 0.3cm)로 싸고 초음파 용접을 통해 Al 포일과 Al 탭을 결합시켰다. S의 질량 로딩은 3.0 mgcm⁻²였다. Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 애노드(2 × 6 cm²)의 한쪽 끝을 Cu 포일(폭 0.3cm)으로 싸고 초음파 용접을 통해 Cu 포일과 Ni 탭을 결합시켰다. 분리막으로 Celgard 2500을 사용하였으며, 전해질(E/S=15 μ Lmg⁻¹)은 1중량% LiNO₃ 첨가제가 포함된 DOL/DME(v/v = 1:1)의 1M LiTFSI였다. 파우치 셀은 상업용 연질 Al 플라스틱 필름으로 진공 밀봉되었다.

전기화학적 측정

Wonatech 배터리 사이클러를 사용하여 실온에서 1.7~2.8V 사이로 사이클링 되었다. 배터리 셀은 0.1C로 3회 사이클링되어 활성화되었으며, 활성화 후 1.0C로 장기간 사이클링되었다. 전기화학적 임피던스 분광(EIS;

Electrochemical Impedance Spectroscopy) 데이터는 100kHz ~ 0.01Hz의 주파수 범위에서 VMP3 전기화학적 워크스테이션으로 수집되었다. 1C는 $1,675\text{mAhg}^{-1}$ 의 전류 밀도 값에 해당하며, 비 용량(specific capacity) 값은 총 황 질량을 기준으로 계산되었다.

5 분석 방법

전극의 형태와 원소 분석은 각각 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7800F, JEOL) 및 에너지 분산 X-선 분광법(EDX; Energy Dispersive Spectrometer, Oxford AZtec[®] EDX 시스템)을 사용하여 수행되었다.

10 EDX(Bruker Quantax 400)가 장착된 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope, JEM-ARM200F, JEOL)을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

15 X-선 회절(X-ray diffraction) 스펙트럼은 Cu K α 선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 이용하여 Empyrean 회절계를 사용하여 획득되었다. VC 및 V_2O_{3-x} 의 정량 분석을 위해, 통합 X선 분말 회절 소프트웨어(PDXL 버전 2)을 사용하였다.

X선 광전자 분광(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 스펙트럼은 MultiLab 2000(Al K α X선 소스가 구비된 Thermo Fisher Scientific)을 사용하여 획득되었다.

20 폴리설파이드 흡착 테스트시의 UV-가시광 흡수 스펙트럼은 V-770 UV-VIS/NIR 분광광도계에 의해 획득되었다.

리튬 폴리설파이드 흡착 테스트

25 DOL(1,3-dioxolane)/DME(Dimethoxyethane) 혼합액(부피 기준 1:1)에 황과 Li_2S 를 5:1의 몰비로 혼합한 다음 70°C에서 24시간 동안 격렬하게 교반하여 0.5M 농도의 Li_2S_6 용액을 제조하였다. 제조된 Li_2S_6 용액 10 μL 을 2 mL의 DOL/DME 혼합액(테스트액)에 첨가한 다음 동일 중량의 $\text{V}_2\text{O}_3\text{@CT}$, VC@CT 및 $\text{VC/V}_2\text{O}_{3-x}\text{@CT}$ 를 첨가하고 2시간 동안 에이징시켰다. 비교를 위해 CT의 흡착 테스트 또한 수행하였으며, 지지체가 투입되지 않은 블랭크 테스트액 또한 동일하게 2시간 동안 에이징하였다.

30 전산 분석

Li₂S₆ 흡착은 CASTEP 코드를 사용하여 제1원리 밀도범함수이론(DFT) 프레임워크에서 모델링되었다. 교환-상관(exchange-correlation) 상호작용은 일반화 기울기 근사(GGA)에서 울트라 소프트 및 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)를 사용하여 구현되었다. 에너지 컷오프는 400eV로 설정되었다. 모든 구조에서 원자 위치는 에너지, 최대 힘 및 변위의 수렴 허용 오차(convergence tolerances)가 1×10^{-5} eV, 3×10^{-2} eVÅ⁻¹ 및 1×10^{-3} Å에 도달할 때까지 완전 이완되었다. 기판과 Li₂S₆ 사이의 흡착 에너지(E_{ads})는 다음과 같이 계산되었다. $E_{ads} = E_{LPS+sub} - E_{sub} - E_{LPS}$, 여기서 E_{LPS} , E_{sub} 및 $E_{LPS+sub}$ 는 각각 Li₂S₆, 기판 및 폴리설파이드-기판의 에너지.

Li₂S 핵 생성 및 용해 테스트

직경 14mm의 V₂O₃@CT, VC@CT 및 VC/V₂O_{3-x}@CT를 작업 전극으로 사용하였다. 이후 1M LiTFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)에 황과 Li₂S를 7:1의 몰비로 70°C에서 24시간 동안 혼합하여 제조한 0.25M Li₂S₈ 캐소드액(catholyte) 20 μL를 작업 전극에 점적하고, 리튬 애노드 측에 블랭크 전해액 20 μL를 점적하였다. 전지는 0.112mA의 전류에서 2.06V까지 정전류 방전된 후, 전류가 10⁻⁵A 미만으로 떨어질 때까지 Li₂S의 핵 생성을 구동하기 위해 2.05V로 유지되었다. 이후 전지는 0.10mA로 1.70V까지 정전류 방전되었다. 촉매 표면에서 LiPSs(리튬폴리설파이드)를 고체 Li₂S로 충분히 변환한 다음 0.01mA에서 1.80V까지 정전류 충전하도록 합니다. 그 후, 촉매 표면에서 LiPS(리튬폴리설파이드)가 고체 Li₂S로의 충분한 변환을 보장하기 위해, 전지는 0.10mA에서 1.70V로 정전류 방전된 후 0.01mA에서 1.80V까지 정전류 충전되었다. 이후, Li₂S의 용해를 위해 충전 전류가 10⁻⁵A 미만이 될 때까지 전지를 2.35V에서 정전위적으로 충전하였다. 패러데이의 법칙에 따라 다양한 반응성 표면에서 Li₂S의 핵 생성/성장 속도를 평가하기 위해 누적 전하 에너지를 수집하였다.

도 1은 ALD로 V₂O₅를 코팅한 후 열분해와 탄소열환원을 위한 열처리시 열처리 온도에 따라 제조된 지지체의 X-선 회절 패턴을 도시한 도면이다. 도 1에서 알 수 있듯이, 600°C와 900°C 사이의 온도범위에서 2분

동안의 열처리를 통해, V_2O_5 상이 V_2O_3 상으로 완전히 전환됨을 알 수 있다.

도 1의 900°C 로 도시킨 X-선 회절 패턴과 같이, 열처리 온도가 900°C 에 이른 경우 V_2O_3 와 기체의 탄소간 반응(탄소열환원 반응, $C + V_2O_3 \rightarrow C' + V_2O_{3-x} + VC + CO/CO_2(g)$)에 의해 VC가 생성되기 시작하며, V_2O_3 가
5 부분적으로 VC로 전환되며 VC와 V_2O_{3-x} 가 혼재하는 복합체 형태의 나노입자들이 형성됨을 알 수 있다.

이때, 열처리 시간을 2분 내지 5분으로 조절하고 제조된 샘플의 X-선 회절 패턴을 얻은 후, VC에 속하는 피크의 회절 강도와 V_2O_3 에 속하는 피크의 회절 강도를 이용하여 VC상/ V_2O_{3-x} 상의 중량비(r)를 측정한 결과, 2분의
10 열처리시 r은 1.44였으며, 5분의 열처리시 r은 5.25였다. 이를 통해, 900°C 열처리에서 열처리 시간을 조절하여 지지체에 함유된 VC와 V_2O_{3-x} 의 상대적 함량이 제어됨을 확인하였으며, 열처리 시간을 증가시킴으로써 VC의 비율을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

2분 열처리를 통해 제조된 VC/ V_2O_{3-x} @CT에서, 면직물이 탄화되어
15 수득된 다공성 탄소 기재 상 VC/ V_2O_{3-x} 하이브리드 나노입자들의 질량 로딩(mass loading)은 약 0.432mgcm^{-2} 였으며, r이 1.44임에 따라 약 0.255mgcm^{-2} 의 VC와 0.177mgcm^{-2} 의 V_2O_{3-x} 를 함유함을 알 수 있다. 이때, VC/ V_2O_{3-x} @CT의 두께는 $488\text{ }\mu\text{m}$ 였다.

도 1의 1000°C 로 도시킨 X-선 회절 패턴과 같이, 1000°C 에서의 5분
20 열처리시 모든 V_2O_3 가 VC로 전환됨을 알 수 있다.

도 2는 제조된 VC/ V_2O_{3-x} @CT의 광학 사진으로, 도 2와 같이 제조된 지지체가 직물과 마찬가지로 휘어짐이나 구부러짐이 자유롭고, 변형된 상태에서도 안정적으로 물리적 구조가 유지되는, 우수한 플렉시블 특성을 가짐을 알 수 있다.

25 도 3은 제조된 VC/ V_2O_{3-x} @CT와 비교를 위해 제조된 VCT의 질소 흡/탈착 곡선을 도시킨 도면으로, 도 3과 같이, 동일 열처리가 수행된 경우에도, V_2O_5 를 코팅하여 면직물의 열분해와 함께 탄소열환원이 발생하는 경우, 단순 면직물의 열분해시의 BET 비표면적($SBET=214.7\text{m}^2/\text{g}$) 대비 3배 이상 BET 비표면적이 증가된, $670.1\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가짐을 알 수 있다.

30 도 4는 제조된 VC/ V_2O_{3-x} @CT 및 비교를 위해 제조된 V_2O_3 @CT의 0 1s 및

V 2p XPS 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 4에서 $V_2O_3@CT$ 샘플의 O 1s 스펙트럼에서 검출된 530.6 eV(O_1), 531.5 eV(O_2), 533.6 eV(O_3) 피크는 각각 V-O 결합, 표면 수산화기 및 $V_2O_3@CT$ 표면에 흡착된 수분에 의한 피크이다.

한편, VC/ $V_{2O_{3-x}}@CT$ 샘플에서 관찰되는 532.2 eV(O_4) 피크는 산소 결합에 의한 피크이며, 이와 함께 O_1 피크의 중심이 양의 방향으로 이동한 것을 알 수 있다.

또한, V 2p 스펙트럼에서, VC/ $V_{2O_{3-x}}@CT$ 샘플에서 나타나는 두 V^{3+} 피크는 $V_2O_3@CT$ 샘플의 V^{3+} 피크에 비해 더 높은 결합 에너지로 이동한 경향을 확인할 수 있으며, 이는 간접적으로 VC와 $V_{2O_{3-x}}$ 사이 강한 전자 상호작용을 지시한다.

도 5는 제조된 VC/ $V_{2O_{3-x}}@CT$ 를 관찰한 SEM 관찰사진이다. 도 5를 통해, 면직물 구조가 훼손되지 않으며 열분해가 이루어짐을 알 수 있다. 상세하게, 열처리를 통해 면 섬유(필라멘트)가 탄화되어 탄소 섬유로 전환되고, 탄화시 면섬유가 꼬여 형성된 실과 실의 직조 또한 유지되어 탄소 섬유가 꼬인 실과 실간의 엮임이 그대로 유지되어 탄소 직물이 제조되는 것을 알 수 있다.

도 6은 제조된 VC/ $V_{2O_{3-x}}@CT$ 를 관찰한 SEM 관찰사진(도 6(a)~(c)), 고배율 투과전자현미경(HR-TEM) 관찰사진(도 6(d)), 나노입자의 SAED(selected area electron diffraction) 패턴(도 6(e)) 및 TEM-EDX 원소 맵핑 결과(도 6(f))를 도시한 도면이다.

도 6(a)~(c)의 주사전자현미경 관찰 결과, 면직물이 탄화(열분해)되며 탄소섬유의 직물이 수득되고, 각 탄소섬유는 나노입자들로 그 표면이 균일하게 수식된 것을 알 수 있다. 나노입자의 평균 크기는 약 100nm 수준이었다.

도 6(d)의 HR-TEM 관찰 사진 및 도 6(e)의 나노입자의 SAED 패턴을 통해, $V_{2O_{3-x}}$ 와 VC가 개별적으로 입자상을 형성하는 것이 아닌, 일 나노입자에 $V_{2O_{3-x}}$ 나노 결정(nano crystalline)과 VC 나노 결정이 혼재하는 VC/ $V_{2O_{3-x}}$ 복합 나노입자임을 알 수 있으며, $V_{2O_{3-x}}$ 나노 결정과 VC 나노 결정이 계면을 이루며 서로 일체로 붙어 나노입자를 형성함을 알 수 있다. 또한, EDX 맵핑 결과(도 6(f))로부터 나노입자 전체적으로 균일하게 V, C 및

0가 분포함을 알 수 있으며, 이러한 균일한 V, C 및 O의 분포는 나노입자 전체적으로 VC와 V_2O_{3-x} 가 균일하게 분포함을 의미한다.

도 7은 리튬 폴리설파이드 흡착 테스트 결과를 관찰한 광학 사진이다. 도 7에서 1로 표시된 용기는 어떠한 지지체도 투입되지 않은 블랭크 테스트액이며, 2로 표시된 용기는 테스트액에 CT가 투입된 경우, 3으로 표시된 용기는 $V_2O_3@CT$ 가 투입된 경우, 4로 표시된 용기는 $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 가 투입된 경우, 5로 표시된 용기는 $VC@CT$ 가 투입된 경우이다.

도 7에서 육안으로도 알 수 있듯이 $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 의 경우, 2시간의 에이징시 테스트액에 함유된 LiPS(리튬폴리설파이드)가 흡수 제거되며 실질적으로 투명하게 변한 것을 확인할 수 있으며, $V_2O_3@CT$ 의 경우 $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 와 유사한 경향을 나타냈다. 그러나, $VC@CT$ 의 경우 2시간의 에이징 후에도 약하게 노란색이 남아 있었다. 이는, VC/V_2O_{3-x} 와 V_2O_3 가 VC보다 월등히 우수한 LiPS의 흡착능력을 가짐을 의미한다.

도 8은 LiPS 흡착 테스트후 각 테스트액의 자외-가시광 흡수 스펙트럼을 도시한 도면이다. 도 7에서 250-300nm 대역을 포함하는 UV 영역에서의 낮은 흡광도는 낮은 LiPS 농도를 의미한다.

도 7 및 도 8의 결과로부터, $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 에 존재하는 VC/V_2O_{3-x} 나노입자에 의해 전해질로의 용해성 LiPS의 확산을 매우 효과적으로 방지됨을 알 수 있다.

도 9는 $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 의 LiPS 흡착 테스트 후 S 2p XPS 스펙트럼을 측정 도시한 도면이다. S 2p XPS 스펙트럼을 통해, LiPS의 가교 황(bridging sulfur, S_B^0 , 163.1 eV) 피크 및 말단 황(terminal sulfur, S_T^{-1} , 161.7 eV) 피크와 함께, 티오황산염(thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$, 167.2 eV) 및 폴리티오네이트(polythionate, $S_xO_6^{2-}$, 168.3 eV) 착물의 특징적인 피크들이 검출되었다.

티오황산염은 VC/V_2O_{3-x} 나노입자와 LiPS 사이의 반응에 의해 생성되고, LiPS와 추가로 반응하여 폴리티오네이트 착물이 생성된 것으로 해석할 수 있다. 이러한 가역적 반응은 VC/V_2O_{3-x} 나노 입자가 LiPS를 화학적으로 고정하는 능력을 가짐을 명백히 보여주는 것이다.

원자 수준에서 $VC/V_2O_{3-x}@CT$ 에 의한 LiPS의 화학적 고정 거동을 살피기 위해, DFT(density functional theory) 계산을 수행하였다.

도 10은 VC(111), V_2O_3 (104) 및 V_2O_{3-x} (104)에서 Li_2S_6 의 최적화된 구성(optimized configuration)을 도시한 도면으로, 도 10에서 녹색 구는 V 원자를, 황갈색 구는 탄소 원자를, 노란색 구는 황 원자를 분홍색 구는 리튬을, 붉은색 구는 산소 원자를 의미한다. V_2O_{3-x} 에서 산소 공공은
5 파선으로 도시하고 화살표로 표시하였다.

V_2O_3 (104)에서 Li_2S_6 의 더 높은 흡착 에너지는 LiPS에 대한 산화물 상이 더 우수한 흡착성을 가짐을 보이는 것이다. 결합이 있는 산화물 상(V_2O_{3-x})의 트래핑 능력이 가장 효과적인 것으로 계산되었으며(-3.65 eV의 흡착 에너지), 이는 산소 결손이 LiPS의 화학 흡착에 매우 유리함을
10 의미한다.

LiPS에 대한 VC@CT, V_2O_3 @CT, VC/ V_2O_{3-x} @CT의 전기화학적 촉매 활성을 순환 전압전류법(CV, Cyclic voltammetry)으로 측정하였다. 이때, 대칭 및 비대칭 셀을 모두 사용하여 종합적으로 조사되었다. 대칭 셀에서 동일한 재료로 제작된 두 개의 전극과 0.5M Li_2S_6 포함/미포함 전해질이 사용되었다.

도 11은 VC@CT, V_2O_3 @CT, VC/ V_2O_{3-x} @CT의 CV(Cyclic voltammetry) 커브로, 도 11(a)는 대칭 셀을 이용하여 측정한 결과로, 'w/o Li_2S_6 '는 Li_2S_6 미포함 전해질의 결과이며, 'VC@CT'는 VC@CT의 전극 및 0.5M Li_2S_6 포함 전해질 대칭 셀의 결과, ' V_2O_3 @CT'는 V_2O_3 @CT의 전극 및 0.5M Li_2S_6 포함 전해질 대칭 셀의 결과, 'VC/ V_2O_{3-x} @CT'는 VC/ V_2O_{3-x} @CT의 전극 및 0.5M Li_2S_6
15 포함 전해질 대칭 셀의 결과를 의미한다. 도 11(b)는 비대칭 셀의 결과로 'VC@CT'는 S/VC@CT 캐소드가 구비된 비대칭 셀의 결과, ' V_2O_3 @CT'는 S/ V_2O_3 @CT 캐소드가 구비된 비대칭 셀의 결과, 'VC/ V_2O_{3-x} @CT'는 S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 캐소드가 구비된 비대칭 셀의 결과를 의미한다.

도 11(a)와 같이, VC@CT 전극 및 VC/ V_2O_{3-x} @CT 전극의 CV 곡선은 두
25 쌍의 산화환원 피크를 나타내었으나, V_2O_3 @CT 전극의 경우 한 쌍의 산화환원 피크만이 나타났다. 또한, VC/ V_2O_{3-x} @CT 전극에서 다른 전극보다도 더 작은 피크 분리가 발생했으며, 피크가 높은 스캔 속도에서도 뚜렷하게 관찰되었다. 이러한 거동은 폴리설파이드의 계면 변형(interface transformation)에 강하게 영향을 미치는 VC 상의 고유한 금속 전도도에
30 기인한 것으로 해석된다.

동일한 경향이 Li 금속 포일을 애노드로 사용하고, 질량 기준 68% 황이 로딩된, VC@CT, V_2O_3 @CT 또는 VC/ V_2O_{3-x} @CT의 캐소드(S/ V_2O_3 @CT, S/VC@CT 또는 S/VC/ V_2O_{3-x} @CT)를 사용한 비대칭 셀에서도 관찰되었다.

도 11(b)와 같이, 모든 비대칭 셀의 CV 곡선에는 가용성 LiPS(2.2-2.4V)와 고체 Li_2S (2.0-2.1V)의 두 가역적 캐소딕 피크(cathodic peak)가 관찰되었으며, Li_2S 에서 LiPS로의 산화 및 최종적으로 S(2.3-2.5V)로의 중첩된 애노딕 피크(anodic peak)를 보였다.

VC/ V_2O_{3-x} @CT의 경우 캐소딕 피크의 양의 이동과 애노딕 피크의 음의 이동으로 인한 피크 전위 위치의 협소화는, 액체-고체 변환에 대한 극성이 급격히 감소했음을 지시하는 것이다. 상세하게, 가용성 LiPS의 캐소딕 피크 위치(최저점에 해당하는 전압)는 VC@CT, V_2O_3 @CT 및 VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 각각 2.333V, 2.325V 및 2.338V였으며, Li_2S 의 캐소딕 피크 위치(최저점에 해당하는 전압)는 VC@CT, V_2O_3 @CT 및 VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 각각 2.038V, 2.030V 및 2.042V였고, 애노딕 피크의 위치(최고점에 해당하는 전압)은 VC@CT, V_2O_3 @CT 및 VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 각각 2.382V, 2.405V 및 2.377V였다.

또한, VC/ V_2O_{3-x} @CT에서의 가장 크고 폭이 좁은 날카로운 피크가 나타나는데, 이는 VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 높은 LiPS 변환 효율과 높은 전류 교환을 의미하는 것이다.

도 12는 2.05V에서의 환원 피크와 2.35V에서의 산화 피크로부터 산출된 타펠 플롯을 도시한 도면이다. VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 충전시 52mVdec^{-1} 및 방전시 19mVdec^{-1} 로 가장 낮은 타펠 기울기를 가졌으며, 이 또한 VC/ V_2O_{3-x} @CT 구조에서 교환 전류 밀도가 크게 향상된 것을 의미한다.

VC/ V_2O_{3-x} @CT가 산화환원(redox) 반응에 미치는 영향을 살피기 위해, 불용성 Li_2S 의 핵 생성 및 용해 테스트를 수행하였다.

도 13은 Li_2S 의 핵 생성 및 용해 테스트 결과를 도시한 도면으로, 상세하게, 도 13(a) 내지 (c)는 Li_2S 핵 생성을 평가하기 위해 2.05V에서 각 전지의 정전위 방전 프로파일을 도시한 도면이며, 도 13(d) 내지 (f)는 Li_2S 증착 테스트 후 VC/ V_2O_{3-x} @CT, VC@CT 및 V_2O_3 @CT 각각의 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지이며, 도 13(g) 내지 (i)는 Li_2S 용해를 평가하기 위해 2.40V에서 각 전지의 정전위 충전 프로파일을 도시한 도면이며, 도 13(k) 내지 (m)은

Li₂S 용해 테스트 후 VC/V₂O_{3-x}@CT, VC@CT 및 V₂O₃@CT 각각의 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지이다.

도 13에서 V₂O₃@CT는 V₂O₃@CT이 작업전극으로 구비된 전지를, VC@CT는 VC@CT이 작업전극으로 구비된 전지를, VC/V₂O_{3-x}@CT는 VC/V₂O_{3-x}@CT이
5 작업전극으로 구비된 전지를 의미하며, 정전위 방전 프로파일 및 정전위 충전 프로파일에서 0.1mA와 함께 도시된 세로 선은 y축인 Current(mA)의 스케일 바이며, 각 정전위 충전/방전 프로파일에, 산출된 Li₂S 침전 용량과 Li₂S 용해 용량을 같이 도시하였다.

도 13을 통해, VC/V₂O_{3-x}@CT가 VC@CT나 V₂O₃@CT보다 월등하게 큰 Li₂S
10 침전 용량(212mAhg⁻¹)과 Li₂S 용해 용량(253mAhg⁻¹)을 가짐을 알 수 있다.

도 14는 Li₂S의 핵 생성 및 용해 테스트 결과를 도시한 도면으로 정전위 방전시 시간에 따른 전류값을 도시한 도면(도 14(a)) 및 정전위 충전시 시간에 따른 전류값을 도시한 도면(도 14(b))이다. 도 14에서 알 수
15 있듯이, VC/V₂O_{3-x}@CT는 VC@CT나 V₂O₃@CT보다 Li₂S 변환에 더 빠르게 반응함을 알 수 있으며, 이는VC/V₂O_{3-x}@CT가 LiPS 변환 과정에 대해 보다 우수한 촉매능을 가짐을 지시하는 것이다.

도 13의 SEM 이미지는 VC/V₂O_{3-x}@CT가 우수한 폴리설파이드 조절능력을 가짐을 시각적으로 입증하고 있다. 상세하게, 증착
테스트(정전위 방전) 후 VC/V₂O_{3-x}@CT의 표면은 거칠고 치밀한 Li₂S 층에
20 의해 균일하게 덮여있었으며, VC/V₂O_{3-x}@CT에서 자란 Li₂S의 양은 VC@CT나 V₂O₃@CT보다 훨씬 많았다.

도 15는 Li₂S의 핵생성과 용해 대신, S의 핵생성과 용해를 테스트한 결과로, 도 15(a)는 S 침적시 시간에 따른 전류값을 도시한 도면이며, 도
15(b)는 S 용해시 시간에 따른 전류값을 도시한 도이다. Li₂S의 결과와
25 유사하게, VC/V₂O_{3-x}@CT은 황(S)의 침전 및 용해에서도 가장 높은 전류 강도와 가장 빠른 반응성을 보였다.

용해성-불용성 상 전환에서 가장 우수한 성능을 나타내는 VC/V₂O_{3-x}@CT는 VC 상의 높은 전기전도도와 V₂O_{3-x} 상의 동역학적(kinetic)
개선에 기인한 시너지 효과에 의한 것이다. 산소 결핍된 상태의
30 바나듐산화물은 효과적인 전기화학적 촉매(electrocatalyst)로 작용하여,

Li₂S 증착/용해 장벽을 감소시키고 LiPS의 전환을 가속화시킨 것이다.

DFT 계산을 사용하여 Li₂S의 해리 에너지 장벽을 산출하였다. Li₂S 분자는 LiS 클러스터와 단일 Li 원자로 분해되도록 시뮬레이션되었다. 해리 장벽이 낮을수록 용이하게 전환 반응이 이루어질 수 있다. VC에서 Li₂S 분해 장벽은 0.79eV로 계산되었으며, 이는 V₂O₃에서의 Li₂S 분해 장벽(1.43eV)보다 훨씬 낮다. 이러한 결과는 LiPS 변환에 있어, 전도성 VC 상의 우수한 효과를 확인하는 결과이다. 결함이 있는 V₂O_{3-x}의 경우 Li₂S 분해 장벽은 1.18 eV였으며, 이는 V₂O_{3-x}가 V₂O₃에 비해 크게 향상된 촉매 특성을 가짐을 지시하는 결과이다. 이러한 DFT 결과는 Li₂S의 핵 생성 및 용해 테스트 결과와 잘 일치하는 결과이다.

애노드 제조에서 상술한 방법에 따라, 1mAcm⁻²의 전류 밀도로 10시간 동안 VC/V₂O_{3-x}@CT, VC@CT 및 V₂O₃@CT에 리튬을 전기도금하였다.

도 16은 리튬 전기도금시 시간에 따른 전압 프로파일을 도시한 도면(도 16(a)) 및 도 16(a)에서 사각형으로 도시된 부분을 확대 도시한 도면으로, 리튬 증착시 리튬 핵생성을 위한 과전압(nucleation overpotential)을 표시한 도면(도 16(b))이다. 도 16에서 'VC/V₂O_{3-x}@CT'는 VC/V₂O_{3-x}@CT에 리튬을 증착할 때의 전압 프로파일이며, 'VC@CT'는 VC@CT에 리튬을 증착할 때의 전압 프로파일이고, 'V₂O₃@CT'는 V₂O₃@CT에 리튬을 증착할 때의 전압 프로파일이다.

도 16에서 알 수 있듯이, VC/V₂O_{3-x}@CT에서 가장 낮은 리튬 핵생성 장벽(9mV)을 보였다. 구리 포일에서의 핵생성 장벽 80mV, CT에서의 핵생성 장벽 56mV, VC@CT에서의 핵생성 장벽 15mV, V₂O₃@CT에서의 핵생성 장벽 13mV을 고려할 때, 9mV에 불과한 VC/V₂O_{3-x}@CT에서의 핵생성 장벽이 현저하게 낮음을 알 수 있다.

도 17은 1mAcm⁻²의 전류밀도로 리튬의 전착/박리를 반복할 때, 전착/박리 사이클 횟수별로 시간에 따른 전압 프로파일을 도시한 도면이다. 도 17을 통해, VC/V₂O_{3-x}@CT가 리튬의 전착과 박리가 반복적으로 수행되는 경우에도, 매우 우수한 사이클 안정성을 가짐을 알 수 있다. 또한, 전류밀도를 5mAcm⁻²로 증가시킨 경우에도, 이러한 사이클 안정성이 유지됨을 확인하였다.

우수한 사이클 안정성을 가능하게 하는 VC/V₂O_{3-x} 복합 나노입자에서 나타난 우수한 Li 핵생성 능력은, 풍부한 V₂O_{3-x}에 의해 제공되는 친리튬 자리(lithiophilic sites)에 의해 균질한 리튬 핵생성이 이루어지고, 금속 전도성의 VC에 의해 빠른 전하 이동이 이루어지며, Li⁺ 이온의 빠른 반응 역학이 유도됨에 기인한 것이다.

도 18은 Li 전착시 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지로, 2.0mAhcm⁻²(도 18(a)), 5.0mAhcm⁻²(도 18(b)), 10.0mAhcm⁻²(도 18(c))의 리튬 전착시 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지이다.

리튬 전착이 수행되고, Li 도금 공정의 초반, Li⁺ 이온은 $6\text{Li}^+ + \text{V}_2\text{O}_{3-x} + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{V} + 3\text{Li}_2\text{O}$ 의 가역적 반응을 통해 VC/V₂O_{3-x} 시드가 우선적으로 핵 생성된다. 이후, Li가 3D 다공성 직물의 내부에 증착되며, 치밀하고 매끄러운 구조의 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT를 생성했다.

또한, 리튬 전착 전(도 19(a))/후(도 19(b)) 단면을 관찰한 SEM 이미지를 통해, 리튬 전착 전 488 μm 두께를 가졌던 VC/V₂O_{3-x}@CT가 리튬 전착 후에 그 두께가 불과 6 μm밖에 증가하지 않아, 리튬 전착에 의한 두께 변화가 거의 발생하지 않음을 알 수 있다. 또한, Li 박리 후 모폴로지를 관찰한 SEM 이미지(도 19(c))를 통해, 리튬 전착과 박리가 반복 수행되어도, VC/V₂O_{3-x}@CT의 구조가 안정적으로 유지됨을 확인하였다.

Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 성능을 검증하기 위해, 베어 리튬(bare Li) 또는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극이 구비된 대칭 셀(symmetrical cell)의 다양한 전류밀도와 용량에서 장기 사이클 안정성을 측정하였다. 장기 사이클 안정성 테스트시 1.0mAhcm⁻² 용량 또는 5.0mAhcm⁻² 용량의 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT가 사용되었다.

도 20은 장기 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면으로, 도 20(a)는 1.0mAhcm⁻² 용량 및 2.0mAhcm⁻²의 전류 밀도 조건에서 측정된 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 대칭 셀과 베어 리튬 대칭 셀에서 1000h까지의 사이클 특성을 도시한 도면이며, 20(b)는 도 20(a)의 사이클 특성에서 200시간에서 205시간 구간을 확대 도시한 도면이다. 도 20(c)는 장기 사이클 안정성 테스트시 베어 리튬 전극의 표면을 관찰한 SEM 이미지이며, 도 20(d)는 장기 사이클 안정성 테스트시 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 표면을 관찰한 SEM

이미지이다.

도 20의 장기 사이클 안정성 테스트 결과, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극의 경우 1000h까지도 안정적인 사이클 특성을 나타냈다. 그러나, 베어 리튬 전극의 경우, 750 시간 시점에서 덴드라이트 성장에 의해 갑작스런
5 페일(fail)이 발생하였다. 또한, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극의 히스테리시스(hysteresis)는 약 20mV로 베어 리튬 전극의 30mV보다 훨씬 작은 값을 가졌다.

도 21은 고 전류밀도 하 장기 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면으로, 도 21(a)는 1.0mAhcm⁻² 용량 및 5.0Acm⁻²의 고 전류 밀도
10 조건에서 측정된 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 대칭 셀과 베어 리튬 대칭 셀에서 1000h까지의 사이클 특성을 도시한 도면이며, 도 21(b)는 도 21(a)의 사이클 특성에서 200시간에서 202시간 구간을 확대 도시한 도면이다. 도 21(c)는 5.0mAhcm⁻² 용량 및 5.0Acm⁻²의 고 전류 밀도 조건에서 각 대칭 셀의 900시간까지의 장기 사이클 특성을 도시한 도면이며, 도 21(d)는 도
15 21(c)에서 200시간에서 210시간 구간을 확대 도시한 도면이다.

도 21을 통해, 전류 밀도가 증가하여도, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극의 경우 약 30mV의 과전압(overpotential)으로 사이클이 안정적으로 유지되었으나, 베어 리튬 전극의 경우 다량의 리튬 덴드라이트 성장에 의해 사이클이 매우 불규칙해짐을 알 수 있다. 또한, 도 21의 결과를 통해, 고전류밀도 및
20 고용량 조건에서도, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극이 장기간 안정적으로 사이클 특성을 유지함을 알 수 있다.

도 22는 1.0mAhcm⁻² 용량의 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 대칭 셀 또는 베어 리튬 대칭 셀에서 율(rate) 특성을 도시한 도면으로, 0.5Acm⁻², 1.0Acm⁻², 2.0Acm⁻², 5.0Acm⁻² 및 0.5Acm⁻²의 전류밀도가 순차적으로 인가되었을 때,
25 율(rate)에 따른 사이클 특성을 도시한 도면이다. Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극은 0.5Acm⁻²의 저속에서 5.0Acm⁻²의 고속에 이르는 다양한 전류 밀도에서 무시할 수 있는 과전위 변동을 가졌으며, 이는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극이 매우 우수한 율 성능을 가짐을 입증하는 결과이다.

도 23은 최초(pristine), 10회(10th cycle) 또는 100회(100th cycle)
30 사이클 횟수에서 전기화학적 임피던스 분광을 이용하여 측정된 임피던스

결과로부터 산출된 나이퀴스트 플롯으로, 도 23(a)는 베어 리튬 대칭셀의 나이퀴스트 플롯이며, 도 23(b)는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 대칭 셀의 나이퀴스트 플롯이다. 도 23(c)는 나이퀴스트 플롯으로부터 얻어진 전하-이동 저항(R_{ct} , charge-transfer resistance)을 도시한 도면으로, 베어 리튬과
 5 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 각각에서 최초(pristine), 10회(10th cycle) 또는 100회(100th cycle) 사이클 횟수에 따른 R_{ct} 를 도시한 그래프이다.

전기화학적 임피던스 분광 분석을 통해, 베어 리튬 전극의 경우, 115Ω의 초기 계면 저항(interfacial resistance)이 10회의 사이클시 60Ω으로 감소하였으나, 100회 사이클시 86Ω으로 증가함을 알 수 있다.
 10 반면, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 경우, 초기, 10회, 100회 사이클에서의 계면 저항은 56Ω, 25Ω, 27Ω이었다. Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 계면 저항 감소는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극이 안정적인 표면을 가짐과 동시에 보다 우수한 전하 분포를 가짐을 지시하는 결과이다.

도 24는 사이클 안정성 테스트(전류밀도 5.0mAcm⁻², 용량 1.0mAhcm⁻²)
 15 후 관찰한 베어 리튬 전극(도 24(a)) 및 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극(도 24(b))의 SEM 이미지이다.

도 24를 통해, 베어 리튬 전극의 경우, 불균일한 리튬 증착에 의해 전극 표면 전체에 리튬 덴드라이트가 심각하게 형성된 것을 알 수 있다. 그러나, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 경우 장기 사이클 안정성 테스트가 수행된 후에도,
 20 전극의 초기 형태로 그대로 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 매우 풍부한 VC/V₂O_{3-x} 활성 사이트에 의해 균일한 리튬 핵생성이 유도되며, 리튬 덴드라이트 형성이 효과적으로 방지된 것이다.

도 25는 Bare Li || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀, Bare Li || S/VC@CT 풀 셀, Bare Li || S/V₂O₃@CT 풀 셀 각각의 0.1C에서의 정전류 방전/충전 프로파일을
 25 측정 도시한 것이다. 각 캐소드에서 황 로딩량은 3.0mgcm⁻²였다.

정전류 방전/충전 프로파일을 통해 전지 용량을 알 수 있을 뿐만 아니라 정전류 방전/충전 프로파일은 배터리 셀 내 각 전극의 산화환원 동역학(redox kinetic)을 반영한다.

당 분야에서 기 주지된 바와 같이, 정전류 방전/충전 프로파일에서,
 30 두 번째 환원 평탄지(reduction plateau)와 산화 평탄지(oxidation plateau)

사이의 전압 차(ΔE)는 분극 전위(polarization potential)를 나타내며, 이들 평탄지 초기 부분에 있는 밸리/힐(valley/hill)은 불용성 Li_2S 핵 생성/용해에 대한 장벽을 의미한다.

도 25의 1, 2, 3으로 도시된 확대도는 도 25의 정전류 방전/충전 프로파일에서 3의 사각 영역으로 도시된 분극 전위 부분, 2의 사각 영역으로 도시된 Li_2S 핵 생성 장벽 부분 및 1의 사각 영역으로 도시된 Li_2S 용해 장벽 부분을 확대 도시한 것이다.

도 25에서 알 수 있듯이, Bare Li || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 풀 셀에서 가장 큰 용량을 가졌으며, 100mV의 가장 작은 분극 전위, 4.56mV의 가장 작은 Li_2S 용해 장벽 및 29.54mV의 가장 작은 Li_2S 핵 생성 장벽을 나타냈다. 이는 VC/ V_2O_{3-x} @CT의 매우 우수한 전기화학적 촉매 활성을 나타내는 것이다.

도 26은 Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 풀 셀, Bare Li || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 풀 셀, Bare Li || S/VC@CT 풀 셀, Bare Li || S/ V_2O_3 @CT 풀 셀 각각의 0.1C에서의 정전류 방전/충전 프로파일을 측정 도시한 것이다. 마찬가지로 각 캐소드에서 황 로딩량은 3.0mgcm^{-2} 였으며, Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT 용량은 8mAhcm^{-2} 였다. 다양한 풀 셀들 중 Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT에서 가장 큰 용량을 나타냈다.

도 27은 Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 풀 셀, Bare Li || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 풀 셀, Bare Li || S/VC@CT 풀 셀, Bare Li || S/ V_2O_3 @CT 풀 셀 각각에서 C-율(C-rate) 특성을 측정 도시한 것으로, 0.1C로 5회, 0.2C로 5회, 0.5C로 5회, 1C로 5회, 2C로 5회, 5C로 5회 및 0.1C로 5회 충방전이 순차적으로 수행될 때, 각 충방전 사이클에서 전지 용량을 도시한 도면이다.

도 27에 도시된 바와 같이, $\text{S}_8 \leftrightarrow \text{LiPS} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ 의 향상된 가역적 전환 및 빠른 전하 교환에 의해, Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 셀이 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 5C의 C-율에서 1305mAhg^{-1} , 1161mAhg^{-1} , 1114mAhg^{-1} , 1056mAhg^{-1} , 979mAhg^{-1} 및 882mAhg^{-1} 의 가장 우수한 용량값을 가졌다. 또한, 5C에서 0.1C로 다시 C-율이 감소할 때, 0.1C에서의 용량값이 1206mAhg^{-1} 였으며, 이를 통해 Li/VC/ V_2O_{3-x} @CT || S/VC/ V_2O_{3-x} @CT 셀이 매우 우수한 가역성을 가짐을 알 수 있다.

도 28은 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 5C의 C-율에서 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀의 정전류 방전/충전 프로파일을 도시한 도면이다. 도 28에서, 모든 C-율에서 Li-S 배터리의 특징적인 평탄(plateau) 영역이 명확하게 관찰되었으며, 이는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 셀이 5C에 이르는 고율에서도 안정성을 유지할 수 있음을 시사한다.

도 29는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀, Bare Li || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀, Bare Li || S/VC@CT 풀 셀, Bare Li || S/V₂O₃@CT 풀 셀 각각에서 전기화학적 임피던스 분광을 이용하여 임피던스 스펙트럼을 얻고, 이로부터 나이퀴스트 플롯을 산출하고 등가회로로 피팅하여 얻어진, 각 풀 셀의 전하-이동 저항(R_{ct}, charge-transfer resistance)을 도시한 도면이다. 빠른 전하 이동에 의해, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀이 가장 낮은 R_{ct}를 가짐을 알 수 있다.

도 30은 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀, Bare Li || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀, Bare Li || S/VC@CT 풀 셀, Bare Li || S/V₂O₃@CT 풀 셀 각각에서 1C C-율로 측정된 장기 사이클 특성을 도시한 도면이다. 도 30에서 충방전 사이클 수당 전지 용량과 쿨롱 효율을 같이 도시하였으며, 전지 용량을 나타내는 그래프와 쿨롱 효율을 나타내는 그래프는 해당 축 방향으로 도시한 화살표로 구분하였다.

도 30과 같이, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀이 가장 우수한 장기 사이클 안정성을 나타냈다. 1C에서 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀의 초기 용량은 1069 mAhg⁻¹이었으며, 1000 사이클에서의 용량은 851mAhg⁻¹이었다.

이는 [(C1-Cn)/C1]/n*100으로 규정되는 사이클당 용량 감소율(decay rate, %)이 0.02%에 불과한 것이다. 사이클당 용량 감소율에서 C1은 초기 용량을, n은 충방전 사이클 횟수를, Cn은 n회 충방전 사이클에서의 용량을 의미한다. Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀의 사이클당 용량 감소율은 S/VC/V₂O_{3-x}@CT 하프 셀의 사이클당 용량 감소율 0.026% 보다도 낮은 값이다.

알려진 바와 같이, Li-S 전지에서 전해질의 양은 고에너지 밀도 배터리의 핵심 파라미터 중 하나이며, 특히 매우 높은 황 로딩 조건에서 중요하다.

도 31은 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀에서 황 1g당 전해질 부피인 E/S($\mu\text{L}/\text{mg}$)가 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$, 6 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 또는 4 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 의 전해질 희박 조건에서 사이클 특성(C-율= 0.2C)을 측정 도시한 도면이다. 이때, S/VC/V₂O_{3-x}@CT에서 7.0 mgcm^{-2} 로 황이 로딩 되었으며, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT의 면적 용량은 13 mAhcm^{-2} 였다.

도 31과 같이, E/S = 10 $\mu\text{L}/\text{mg}$, 6 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 및 4 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 인 전해질 희박 조건에서도 면적 용량이 6.29 mAhcm^{-2} , 6.12 mAhcm^{-2} , 및 6.01 mAhcm^{-2} 에 이르렀다. 도 31의 결과는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극과 S/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극이 전해질 희박 조건에서도 잘 작동함을 보이는 것이다.

도 32는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀의 400회 충방전 사이클 전/후, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극 단면을 관찰한 SEM 이미지(사이클 전 도 32(a), 사이클 후 도 32(b)) 및 S/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극 단면을 관찰한 SEM 이미지(사이클 전 도 32(c), 사이클 후 도 32(d))이다. 동일한 400회 충방전 사이클 전/후 금속 리튬 포일 애노드는 500 μm 에서 641 μm 로 그 두께가 크게 증가하였으나, Li/VC/V₂O_{3-x}@CT 애노드의 경우 490 μm 에서 498 μm 로, S/VC/V₂O_{3-x}@CT 캐소드의 경우 488 μm 에서 493 μm 로 매우 미약한 두께 증가(부피 팽창)만이 발생하였다. 이는 VC/V₂O_{3-x}@CT의 3차원 다공 구조가 사이클링 동안 부피 변화를 효과적으로 수용하여, 전극의 부피 팽창을 억제한 것이다.

도 33은 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT || S/VC/V₂O_{3-x}@CT 풀 셀의 400회 충방전 사이클 후, S/VC/V₂O_{3-x}@CT 전극의 XPS 스펙트럼을 도시한 것으로, 도 33(a)는 V 2p XPS 스펙트럼을, 도 33(b)는 S 2p XPS 스펙트럼을 도시한 것이다. 도 33에서 알 수 있듯이, V 2p 스펙트럼에서 515.7eV에 위치하는 피크는 V-S 결합에 해당하며, LiPS가 VC/V₂O_{3-x} 복합 구조에 강하게 흡착되어 생성되었을 수 있다. S 2p 스펙트럼은 VC/V₂O_{3-x} 복합 구조의 우수한 전기화학적 촉매 활성을 입증하는 것으로, 강한 Li₂S 피크(160.2eV)는 방전된 캐소드에서 황이 거의 완전하게 환원되었음을 나타내는 것이다.

도 34는 플렉시블 Li-S 파우치 셀의 C-율(C-rate) 특성을 도시한 도면(도 34(a)), 파우치 셀의 다양한 급힘 상태에서, 0.5C에서의 정전류 방전 프로파일(도 34(b)), 90° 로 1회 벤딩된 파우치 셀과 90° 로 100회

벤딩된 파우치 셀의 0.5C에서의 정전류 방전 프로파일(도 34(c))을 도시한 도면이다. 이때, 플렉시블 Li-S 파우치 셀에서 애노드는 Li/VC/V₂O_{3-x}@CT(8mAhcm⁻²의 리튬 증착)이었고, 캐소드는 S/VC/V₂O_{3-x}@CT(3mgcm⁻²의 황 질량 로딩)이었다.

5 도 34(a)와 같이, 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C 및 2 C의 C-율에서 Li-S 파우치 셀의 용량은 3.63mAhcm⁻², 3.14mAhcm⁻², 2.94mAhcm⁻², 2.69mAhcm⁻² 및 2.42mAhcm⁻²이었다. 파우치 셀의 3.14mAhcm⁻² 용량은 동일 C-율에서의 코인 셀 용량 3.38mAhcm⁻²에 근접하였다.

10 또한, 도 34(b)와 같이, 파우치 셀이 펴진 상태(Flat), 90° 가 되도록 꺾인 상태(Bent 90°), 180° 로 접혀진 상태(Bent 180°) 및 180° 로 접힌 후 다시 펴진 상태(Recovered)에서, 유의미한 물성 저하 없이, 안정적으로 동작하였다. 나아가, 굽힘 상태에서 외부 압력에 의해 셀의 구조가 보다 콤팩트해지며, 용량이 펴진 상태보다도 약간 증가함을 알 수 있다.

15 이를 통해, VC/V₂O_{3-x}@CT이 독립형(free-standing) 및 자체 지지형(self-supporting) 플렉시블 담지체임을 알 수 있다.

 또한, 도 34(c)에 삽입된 광학 사진과 같이, 파우치 셀을 90° 가 되도록 꺾은 후 다시 펴는 벤딩을 100회 반복 수행하여도, 0.5C에서 2.82mAhcm⁻²의 용량을 나타냈다.

20 도 35는 파우치 셀의 사이클 안정성 테스트 결과를 도시한 도면으로, 초기 용량을 기준(100%)으로 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 도시한 도면이다. 이때, 사이클 안정성 테스트는 0.1C의 C-율에서 수행되었다. 도 35에 추가 삽입된 광학 사진은 다양한 굽힘 조건에서 파우치 셀에 의해 제공되는 전력으로 LED가 발광하는 것을 관찰한 사진이다. 0.2C 50회의
25 충방전 사이클시 파우치 셀의 용량 유지율은 86%에 이르렀다.

 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터
30 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

다공성 탄소 기재; 및 전이금속산화물 및 전이금속탄화물을 함유하며
상기 다공성 탄소 기재의 표면에 위치하는 복합체(composite);를 포함하는
5 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,
상기 전이금속탄화물의 전이금속은 상기 전이금속산화물로부터
유래하고, 상기 전이금속탄화물의 탄소는 상기 다공성 탄소 기재로부터
10 유래한, 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,
상기 전이금속산화물 및 전이금속탄화물의 전이금속은 바나듐인
이차전지 활성 물질 지지체.

15 【청구항 4】

제 1항에 있어서,
상기 전이금속산화물은 산소 부족 상태인 이차전지 활성 물질
지지체.

【청구항 5】

20 제 4항에 있어서,
상기 활성 물질 지지체의 0 1s X선 광전자 분광 스펙트럼에서, 산소
결함에 의한 피크가 검출되는 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 6】

제 5항에 있어서,
25 상기 0 1s X선 광전자 분광 스펙트럼에서, 산소 결함에 의한 피크의
최대 강도(I_{04})를 산소와 전이금속간 결합에 의한 피크의 최대 강도(I_{01})로
나눈 강도비(I_{04}/I_{01})는 0.2 이상인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 7】

제 1항에 있어서,
30 상기 복합체에서, 전이금속탄화물의 질량을 전이금속산화물의

질량으로 나눈 질량비는 1 내지 8인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 8】

제 1항에 있어서,

상기 전이금속산화물의 나노 결정과 상기 전이금속탄화물의 나노 결정이 서로 계면을 이루며 나노입자 형태로 복합화된 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,

상기 나노입자의 평균 직경은 50 내지 200nm인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 10】

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 기재는 상기 복합체로 수식되되, 나노입자 형태의 상기 복합체의 일부가 상기 다공성 탄소 기재에 함입된, 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 11】

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 기재의 단위 면적당 위치하는 상기 복합체의 질량인 복합체 로딩량은 0.1 내지 0.5mg/cm²인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 12】

제 1항에 있어서,

상기 다공성 탄소 기재는 전도성 탄소 직물인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 13】

제 12항에 있어서,

상기 전도성 탄소 직물은 전도성 탄소 섬유가 얹히거나 꼬여 형성되는 전도성 탄소 실(yarn)의 직물인 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 14】

제 1항에 있어서,

상기 활성 물질 지지체의 두께는 300 내지 800 μm인 이차전지 활성

물질 지지체.

【청구항 15】

제 1항에 있어서,

상기 활성 물질 지지체의 BET 비표면적은 500 내지 800m²/g인

5 이차전지 활성 물질 지지체.

【청구항 16】

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 활성 물질 지지체; 상기 활성 물질 지지체에 의해 지지되는 활성 물질;을 포함하는 전극.

10 【청구항 17】

제 16항에 있어서,

상기 활성 물질은 Li, Al, Na, Mg, Zn 또는 이들의 합금을 포함하는 금속이거나, S, Se, Te, Po 또는 이들의 혼합물을 포함하는 칼코겐인 전극.

【청구항 18】

15 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 활성 물질 지지체; 및 상기 지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 리튬 이차전지 애노드.

【청구항 19】

제 18항에 있어서,

20 상기 금속 리튬은 이차전지 활성 물질 지지체에서 다공성 탄소 기재로부터 유래한 기공을 채우는 리튬 이차전지용 애노드.

【청구항 20】

제 18항에 있어서,

25 분리막을 사이에 두고 1 내지 5mAh/cm²의 용량을 갖는 상기 리튬 이차전지용 애노드를 양극과 음극으로 구비하는 대칭 셀(symmetrical cell)을 이용하여 2 내지 5 mAcm⁻²의 전류밀도로 반복적인 충방전을 수행할 때, 반복적 충방전 수행 1000 시간 시점에서의 방전 전압(V₁₀₀₀)을 50시간 시점에서의 방전 전압(V₅₀)으로 나눈 비(V₁₀₀₀/V₅₀)가 1 이하인 리튬 이차전지용 애노드.

30 【청구항 21】

제 18항에 있어서,
전기화학적 임피던스 분광 스펙트럼으로부터 산출된 계면
저항(R_{ct})이 60Ω 이하인 리튬 이차전지용 애노드.

【청구항 22】

5 제 18항에 있어서,
상기 금속 리튬은 전착된 리튬(electroplated lithium)인 리튬
이차전지용 애노드.

【청구항 23】

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 활성 물질
10 지지체; 및 상기 지지체에 의해 지지되는 황을 포함하는 리튬 이차전지
캐소드.

【청구항 24】

제 23항에 있어서,
분리막을 사이에 두고 지지체에의 황 로딩량이 2 내지 4 mg/cm^2 인
15 상기 리튬 이차전지 캐소드와 금속 리튬 포일을 두 전극으로 구비하는 풀
셀을 이용하여, 0.1C에서의 정전류 방전/충전 프로파일로부터 얻어진 Li_2S
용해 장벽이 6mV 이하이며, Li_2S 핵 생성 장벽이 35mV 이하인 리튬 이차전지
캐소드.

【청구항 25】

20 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 활성 물질
지지체에 의해 지지되는 황을 포함하는 캐소드;

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 활성 물질
지지체에 의해 지지되는 금속 리튬을 포함하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 분리막; 및
25 리튬염을 함유하는 전해질;
을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 26】

제 25항에 있어서,
1C의 C-율 및 1000회 충방전 사이클 기준, 사이클당 용량 감소율은
30 0.025% 이하인 리튬-황 전지.

【청구항 27】

제 25항에 있어서,
파우치형 또는 코인셀형 전지인 리튬-황 전지.

【청구항 28】

- 5 a) 면직물에 전이금속산화물 표면 코팅층을 형성하는 단계; 및
 b) 상기 전이금속산화물 표면 코팅층이 형성된 면직물을 불활성 가스 분위기에서 열처리하여, 상기 면직물을 전도성 탄소 직물로 전환시키고 상기 전이금속산화물을 전이금속산화물과 전이금속탄화물이 복합화된 복합체로 전환시키는 단계;
- 10 를 포함하는 이차전지 활성 물질 지지체의 제조방법.

【청구항 29】

- 제 28항에 있어서,
 a) 단계는 증착에 의해 수행되는 이차전지 활성 물질 지지체의 제조방법.

15 【청구항 30】

- 제 28항에 있어서,
 b) 단계의 열처리는 불활성 가스 분위기에서 하기 식 1을 만족하는 이차전지 활성 물질 지지체의 제조방법.

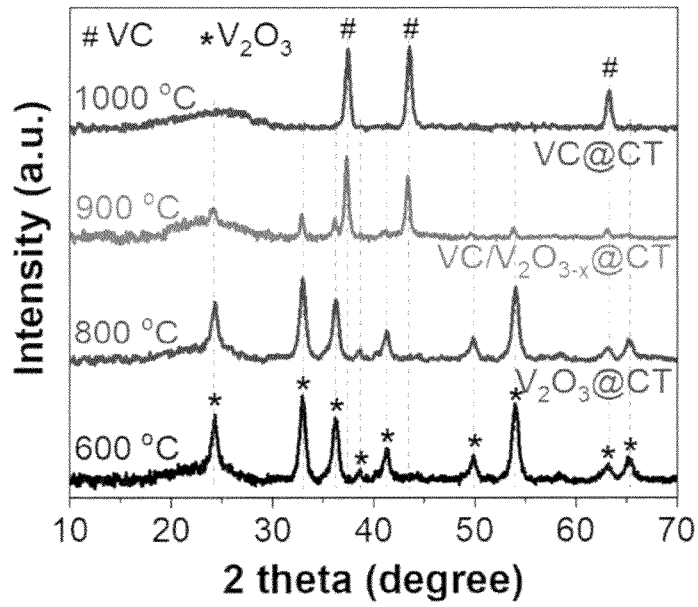
(식 1)

20
$$T_c \leq T_h \leq T_c + 100^\circ\text{C}$$

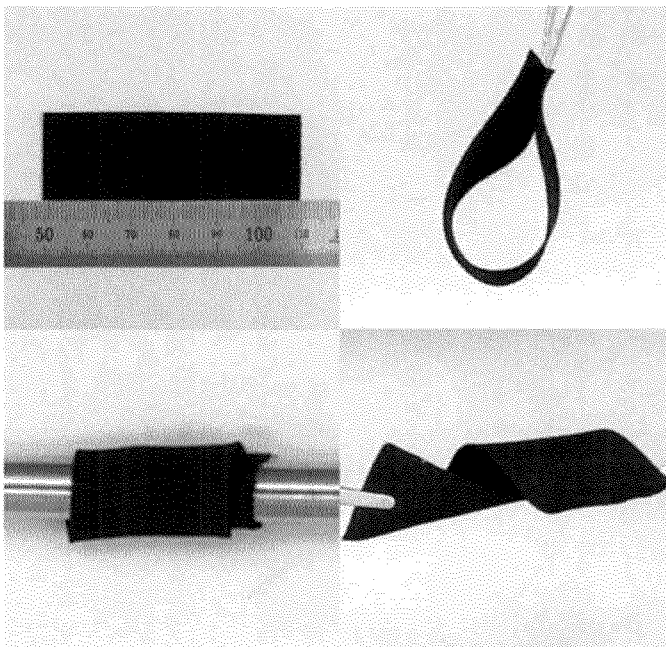
(식 1에서 T_c 는 탄소와 접하는 전이금속산화물이 탄소열환원되는 최소 온도이며, 상기 T_h 는 b) 단계의 열처리 온도이다)

【도면】

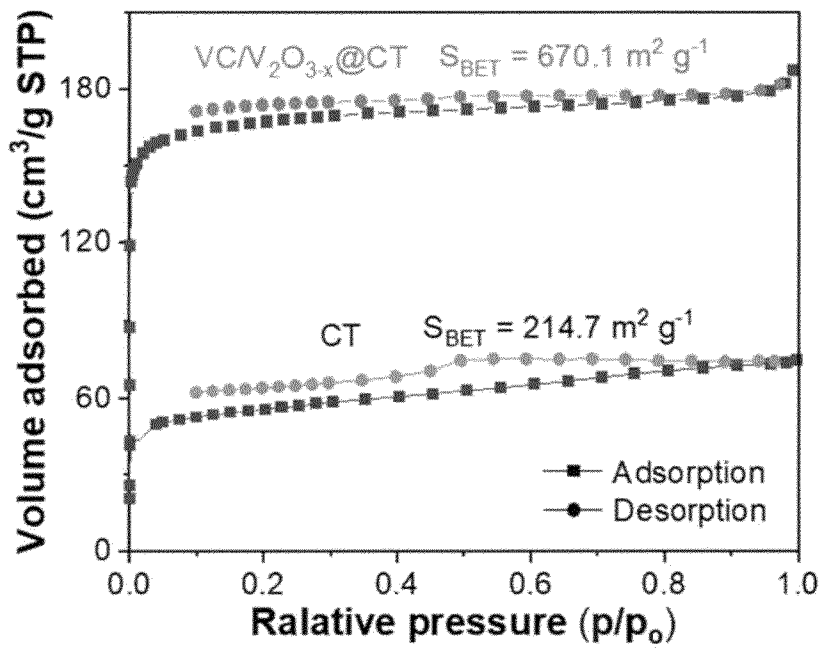
【도 1】



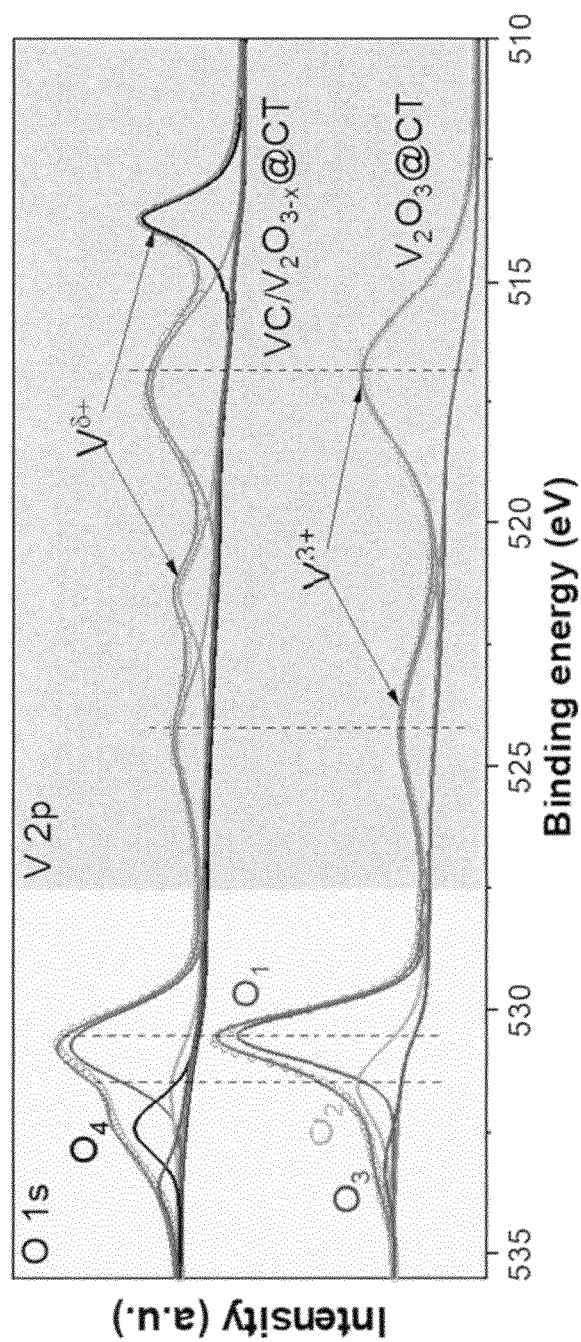
【도 2】



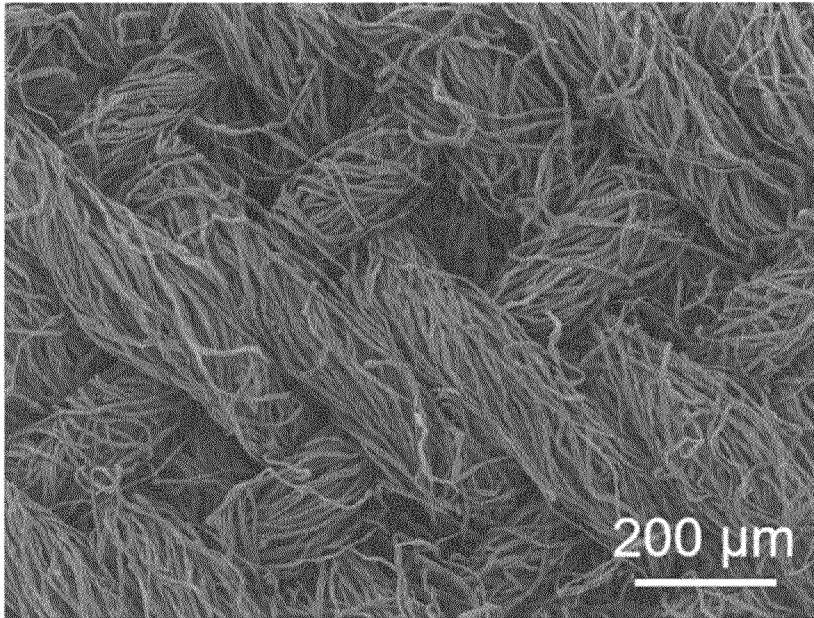
【도 3】



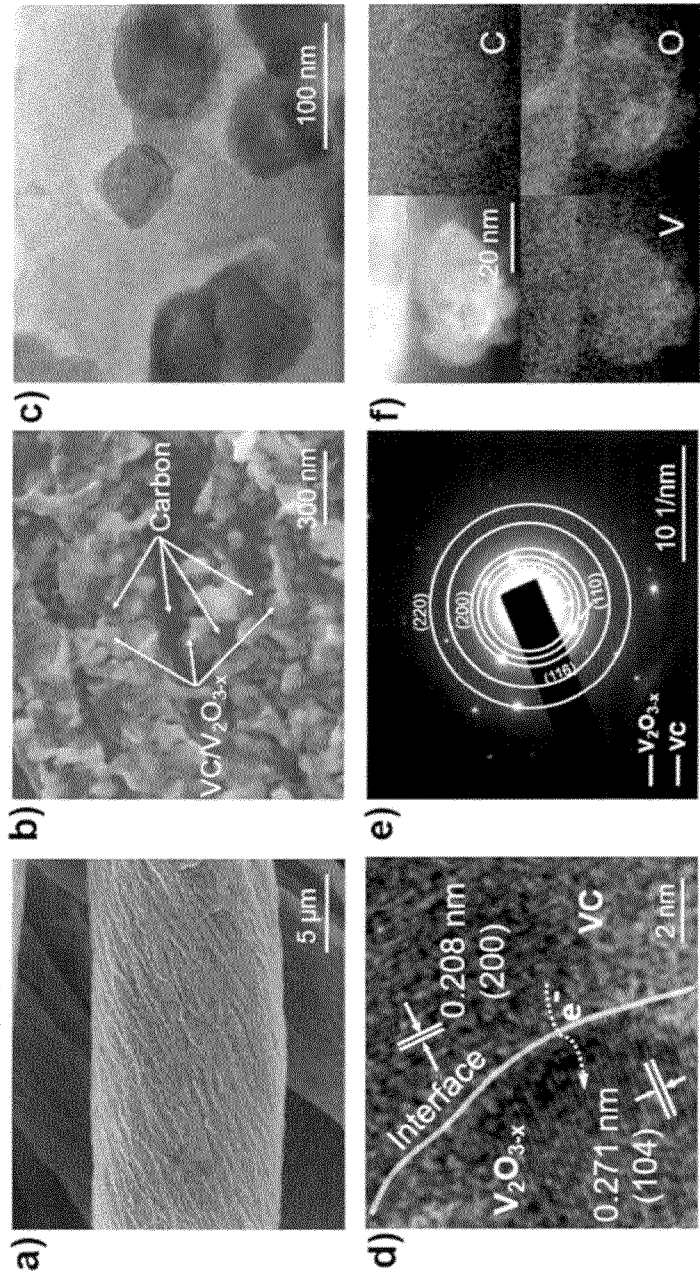
【도 4】



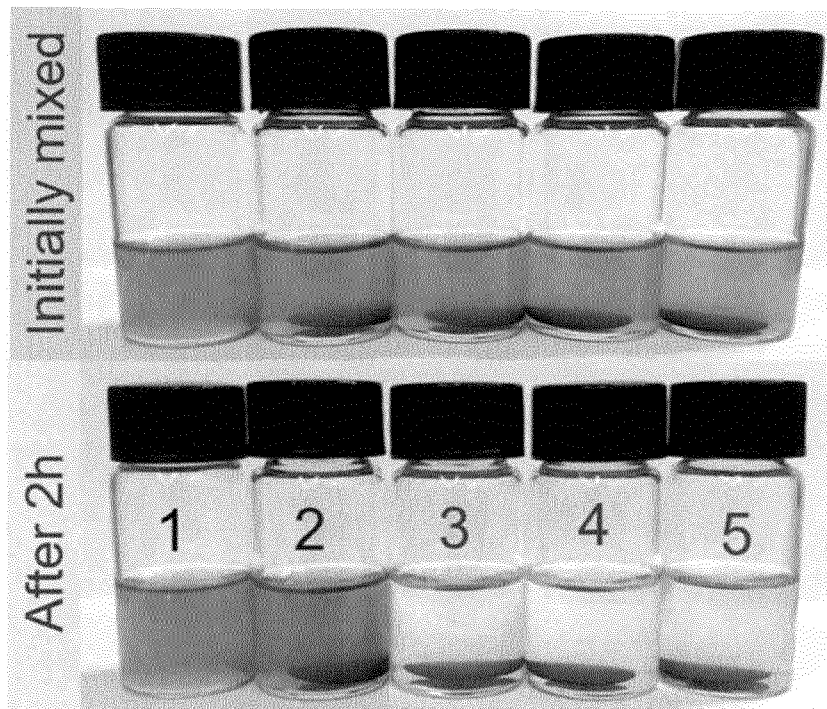
【도 5】



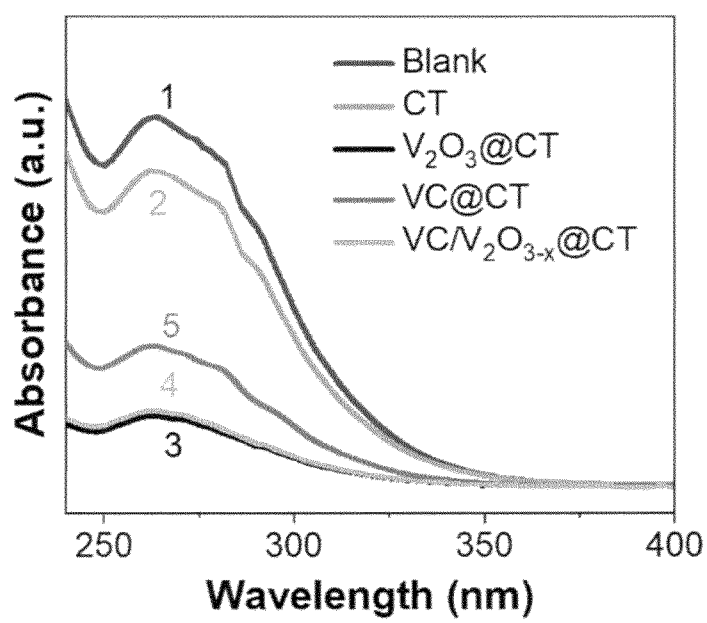
【도 6】



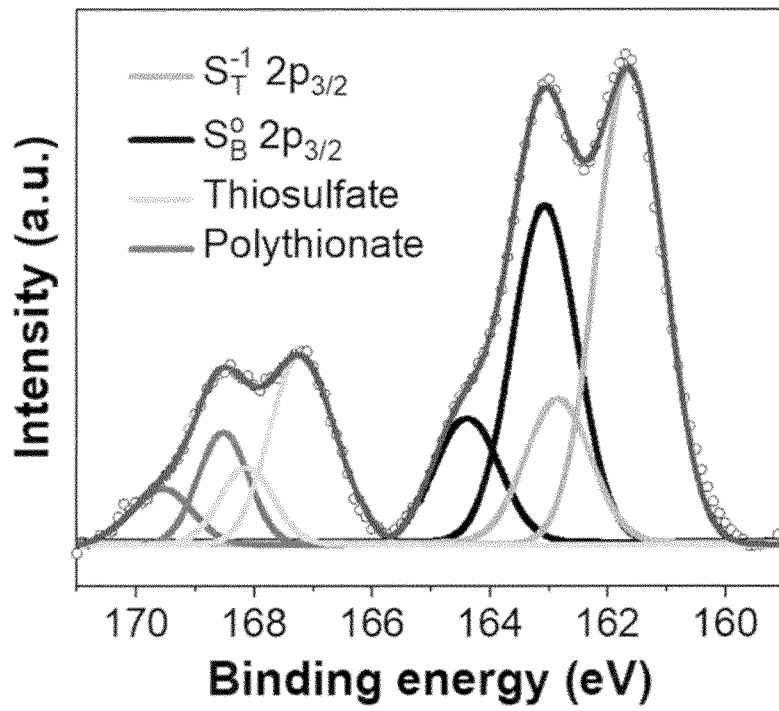
【도 7】



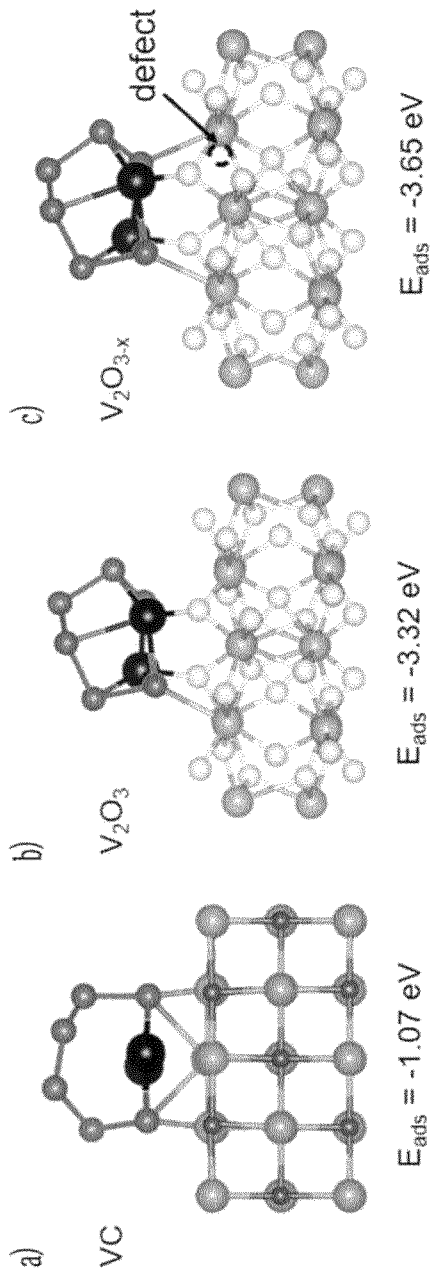
【도 8】



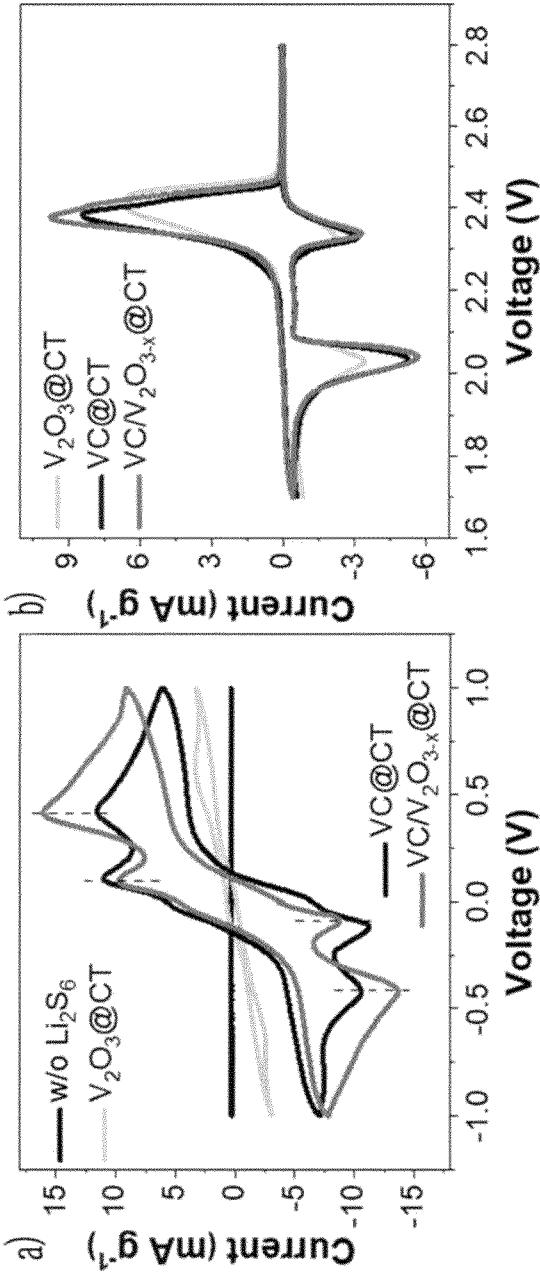
【도 9】



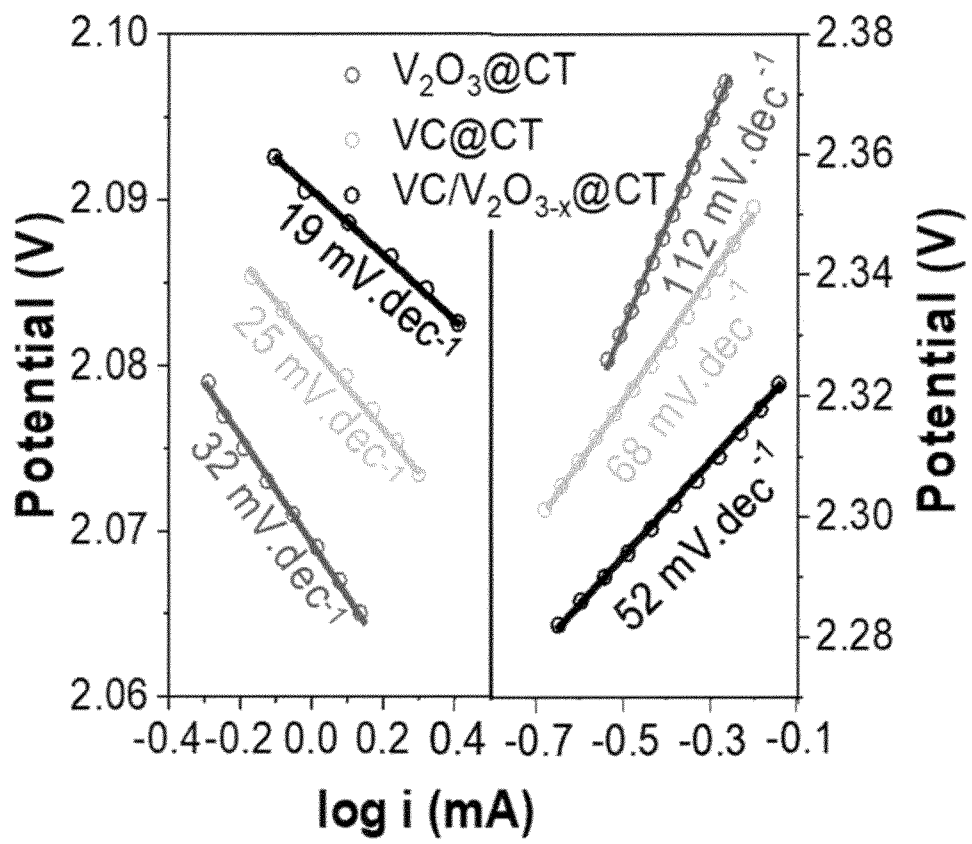
【도 10】



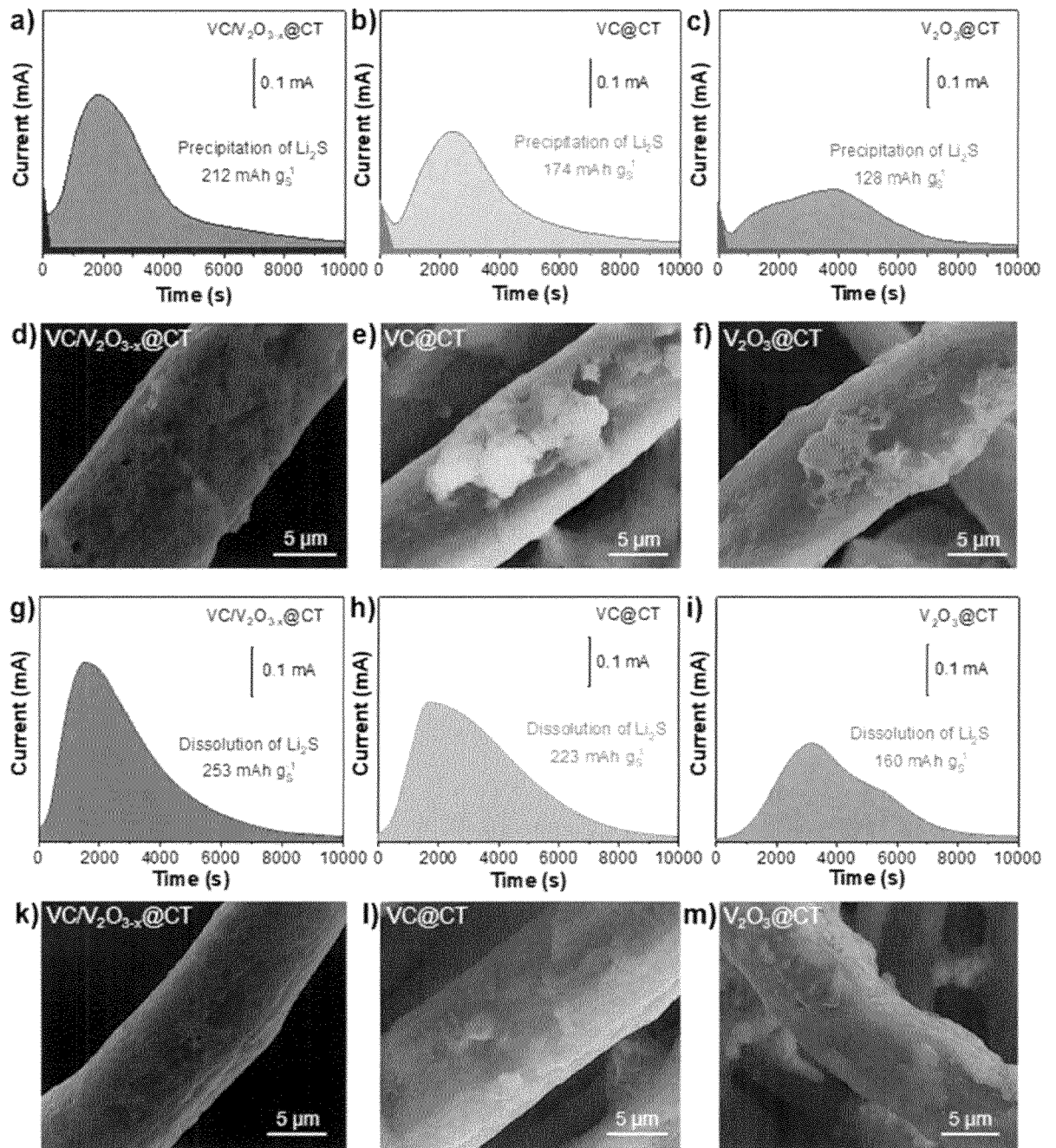
【도 11】



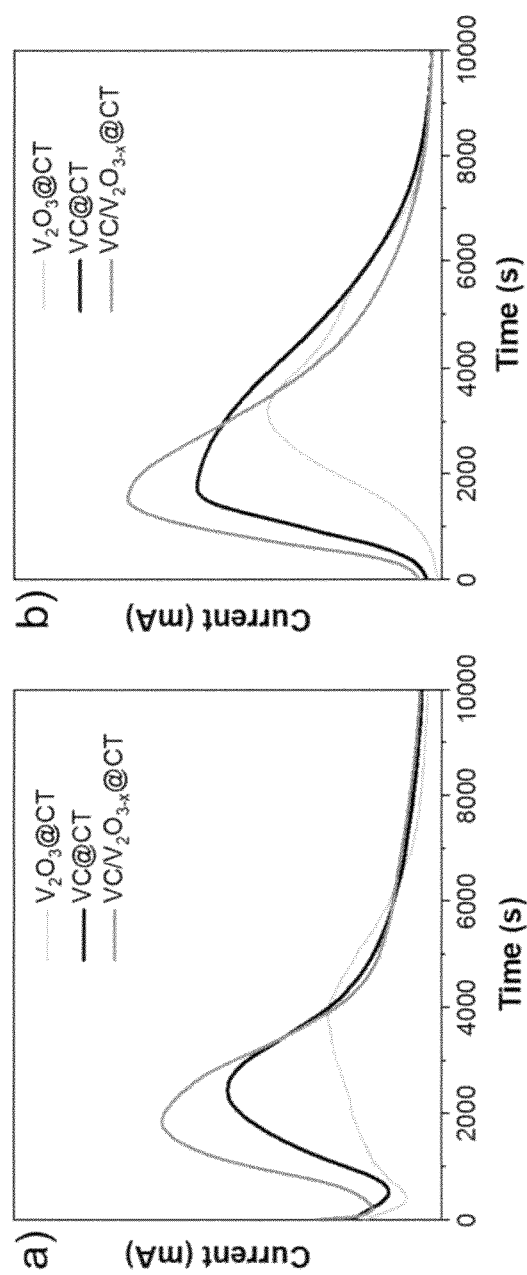
【도 12】



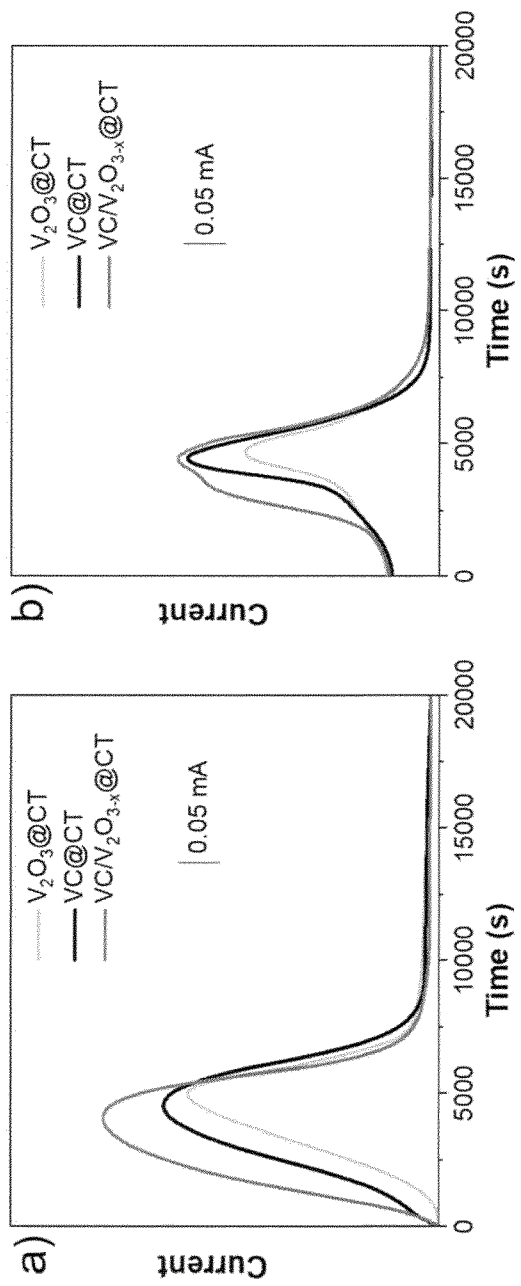
【도 13】



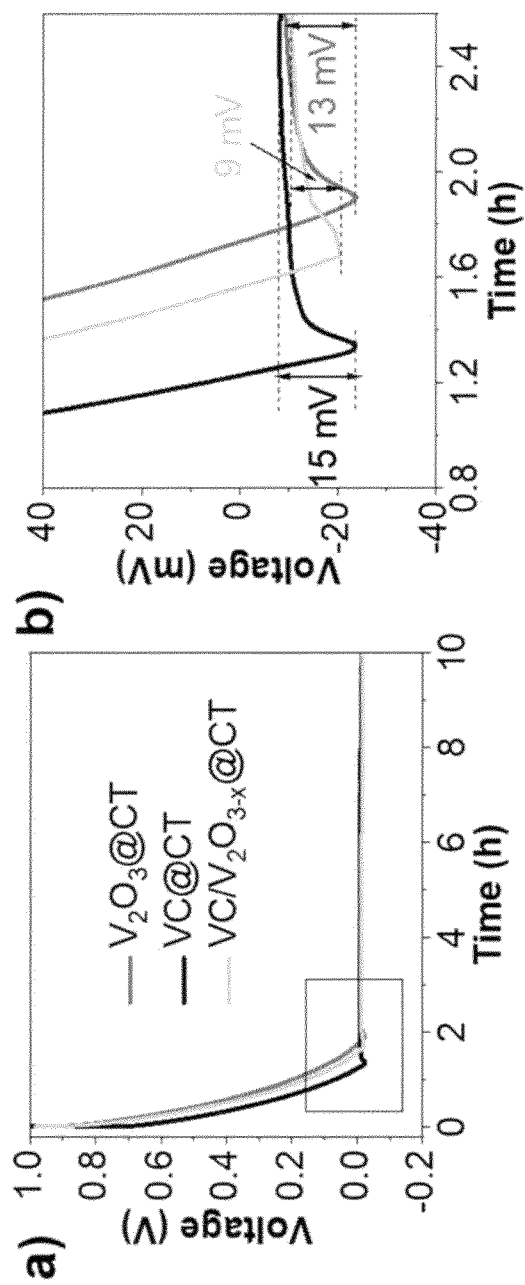
【도 14】



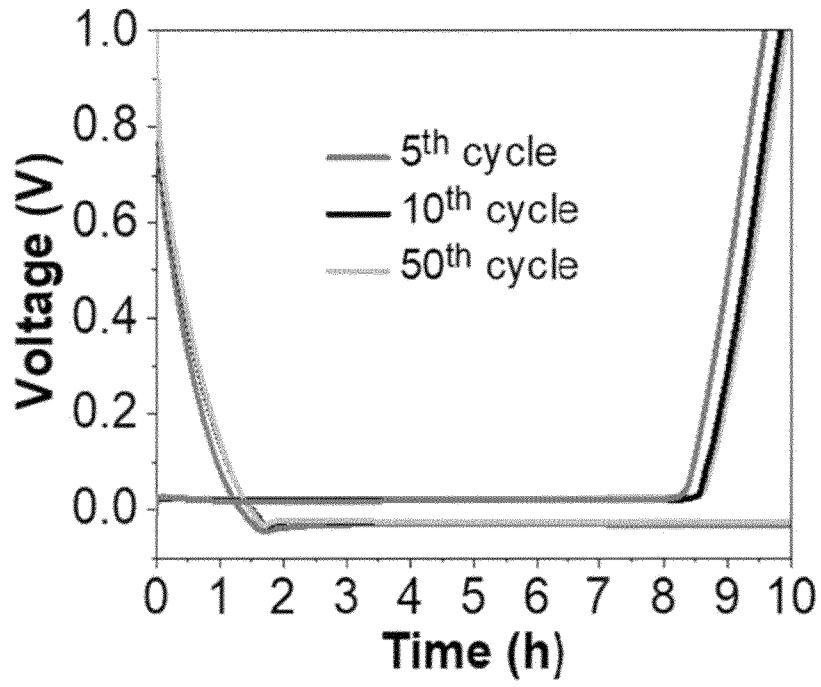
【도 15】



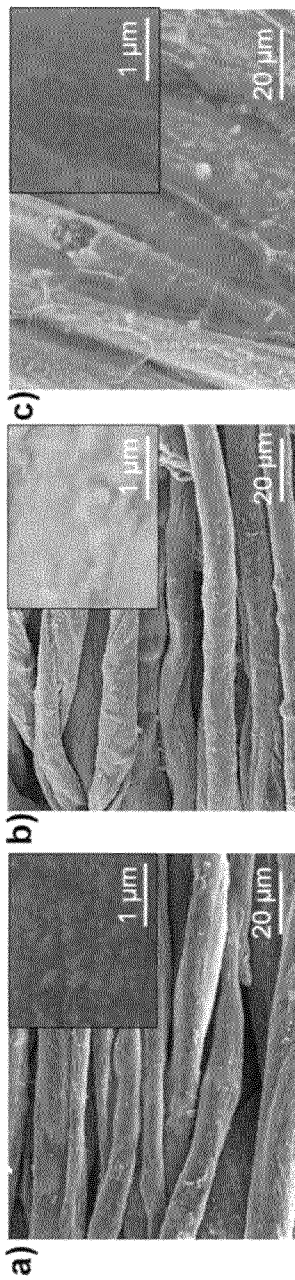
【도 16】



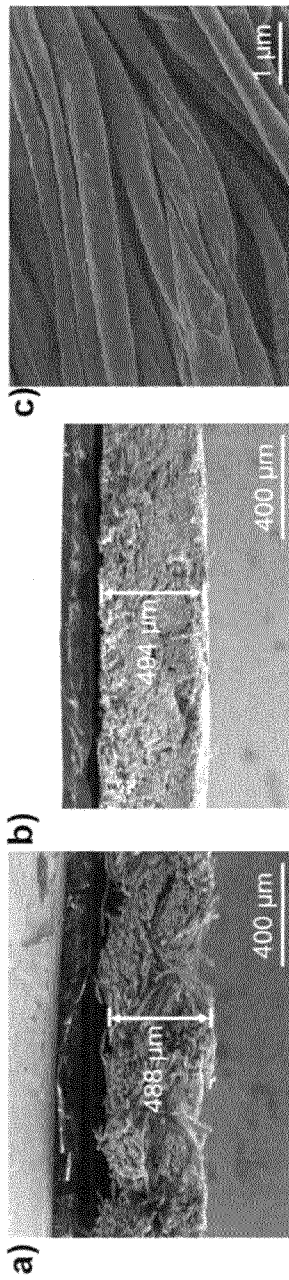
【도 17】



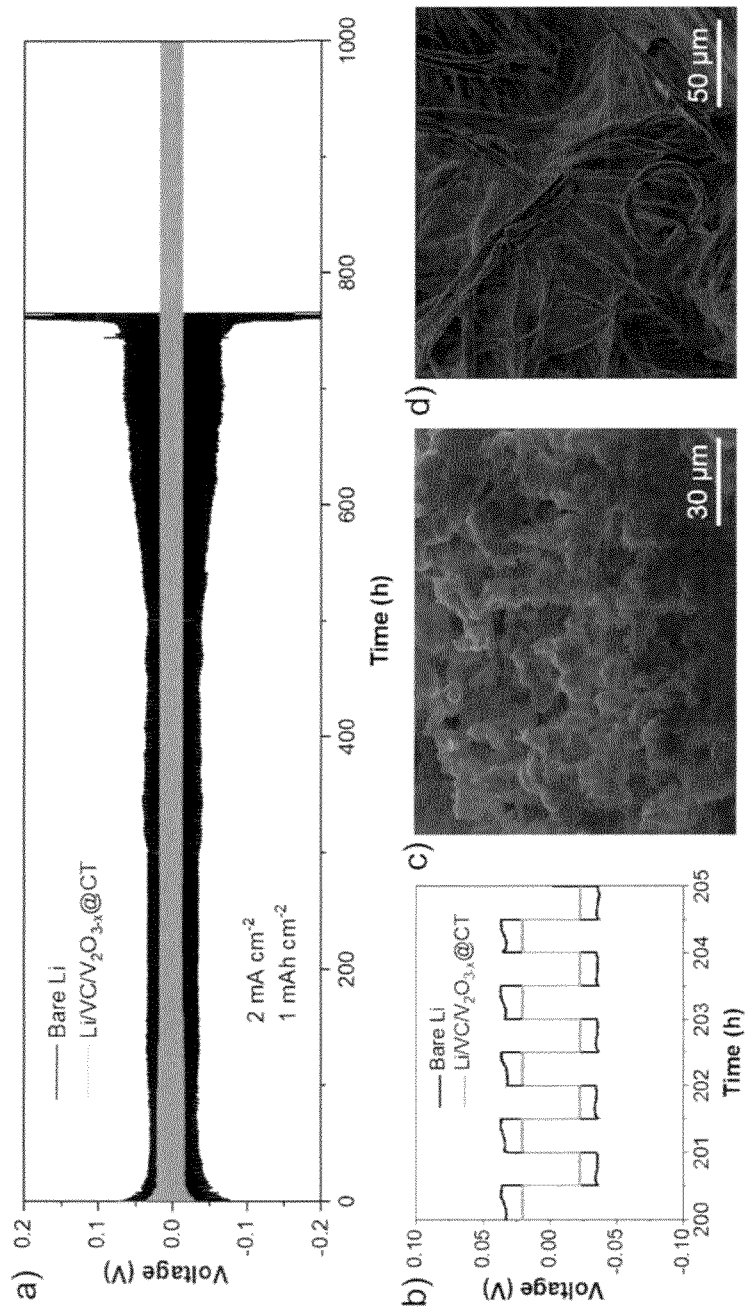
【도 18】



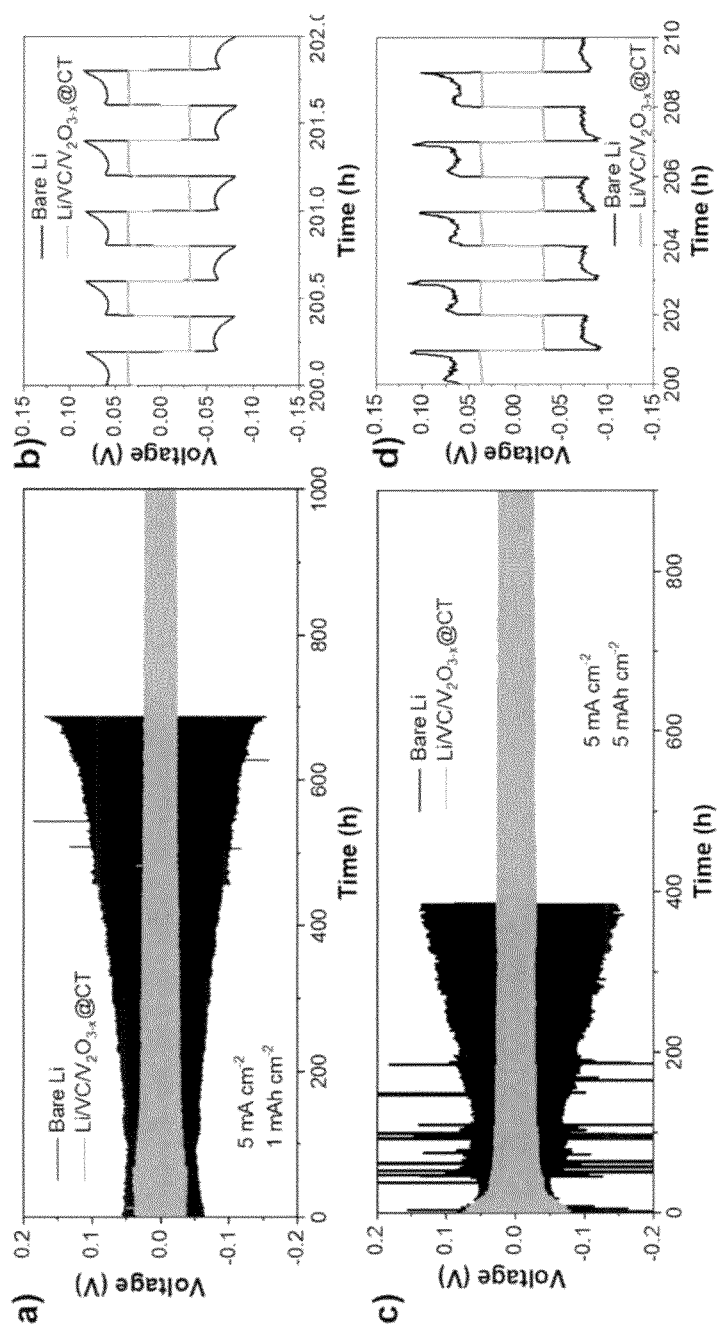
【도 19】



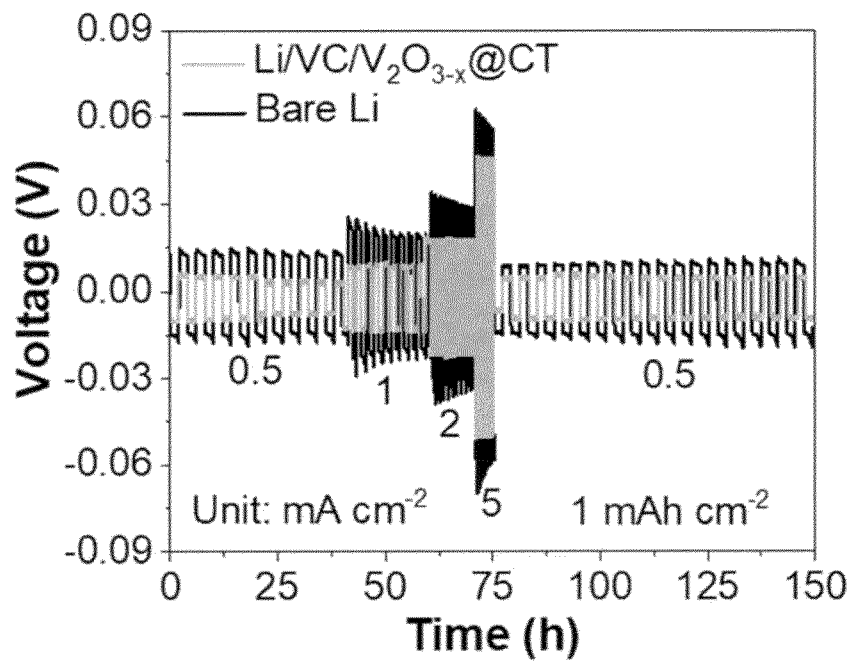
【도 20】



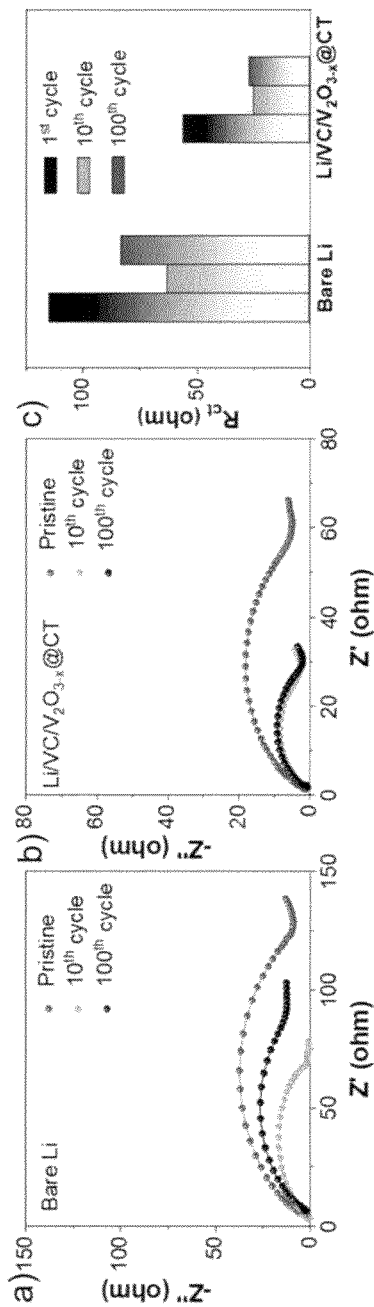
【도 21】



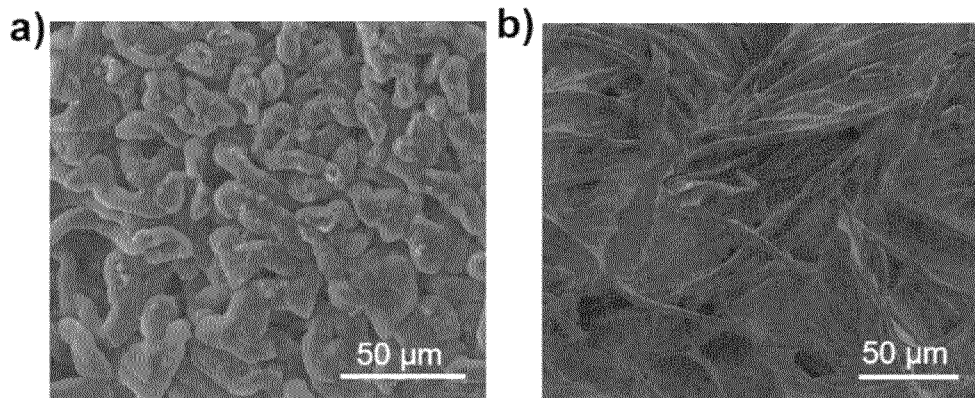
【도 22】



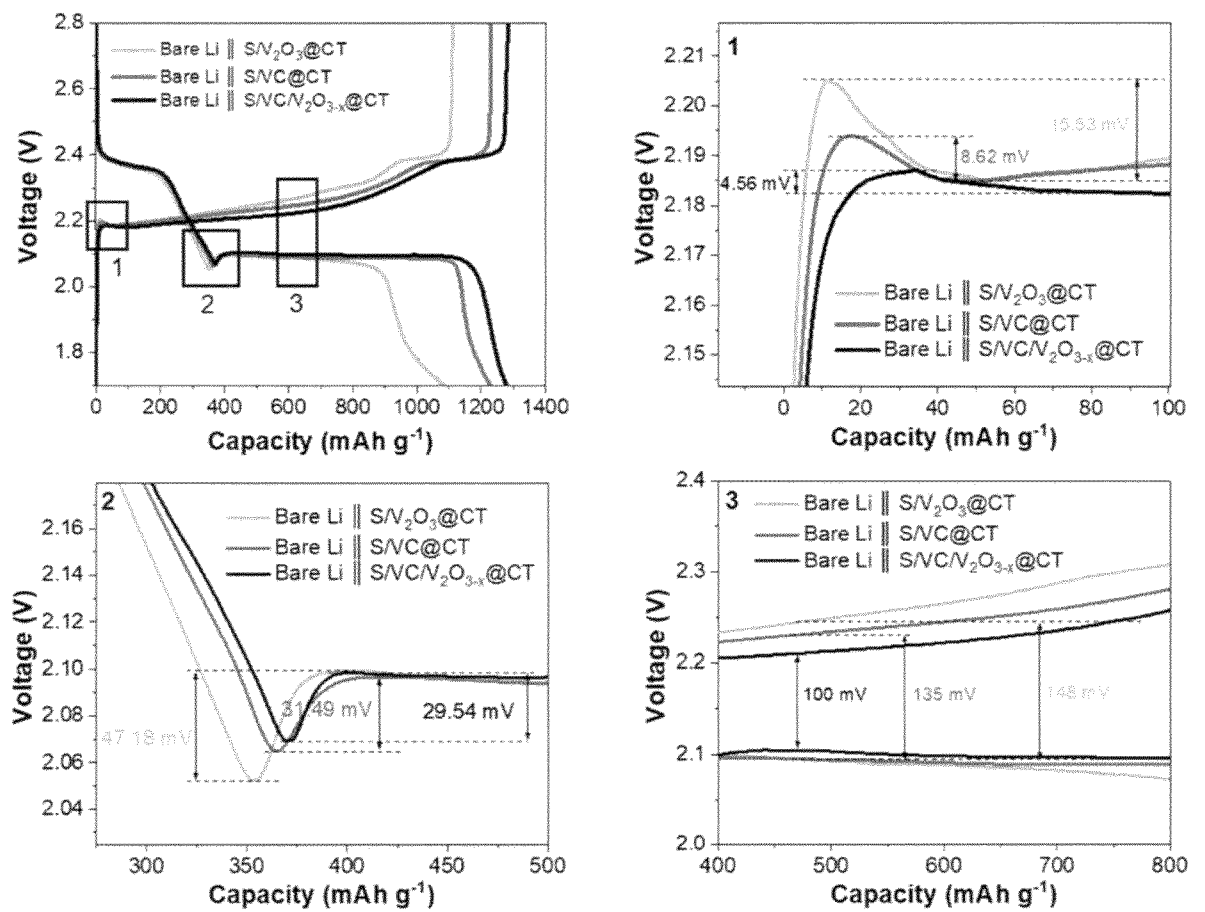
【도 23】



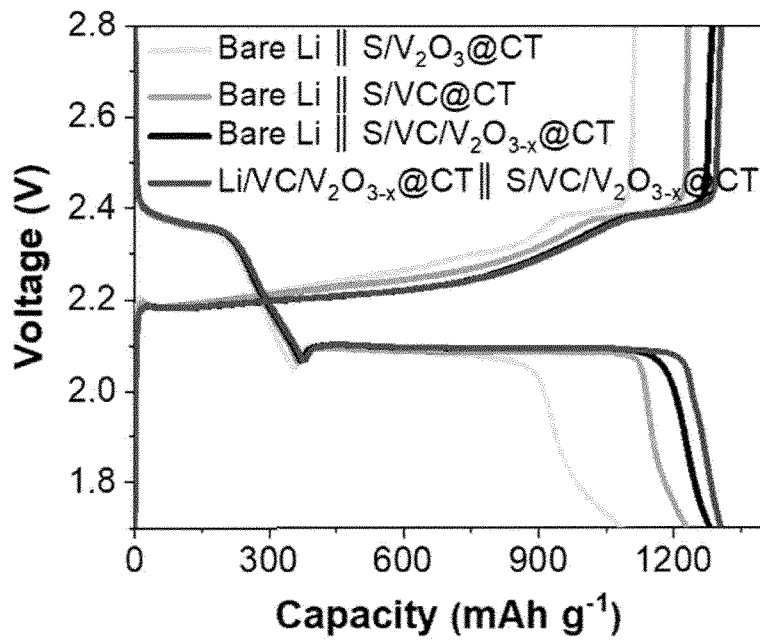
【도 24】



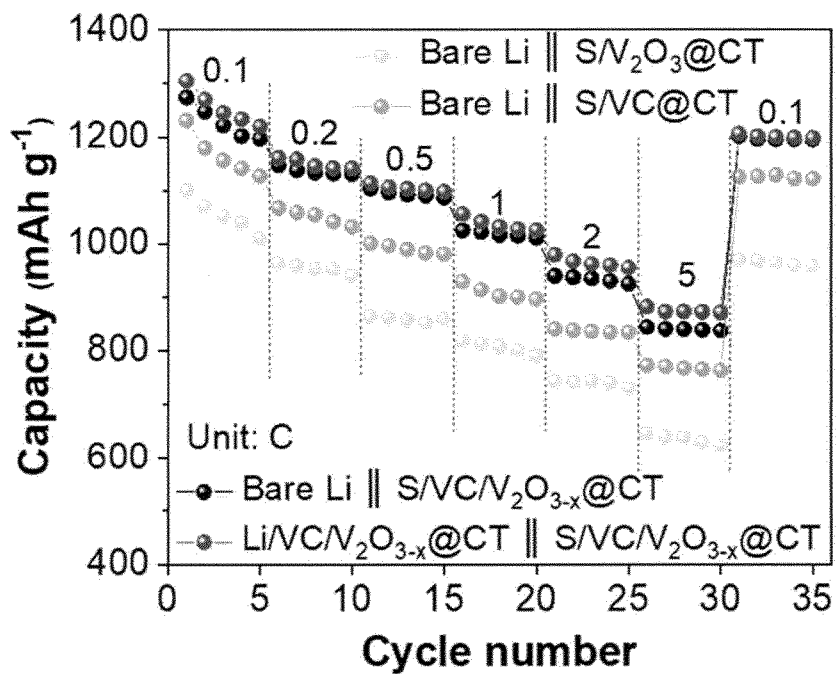
【도 25】



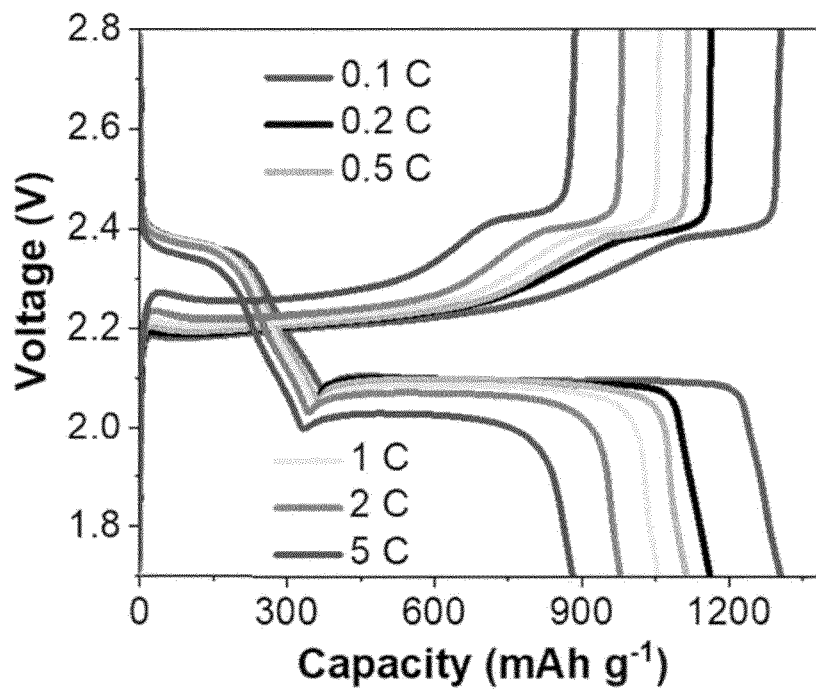
【도 26】



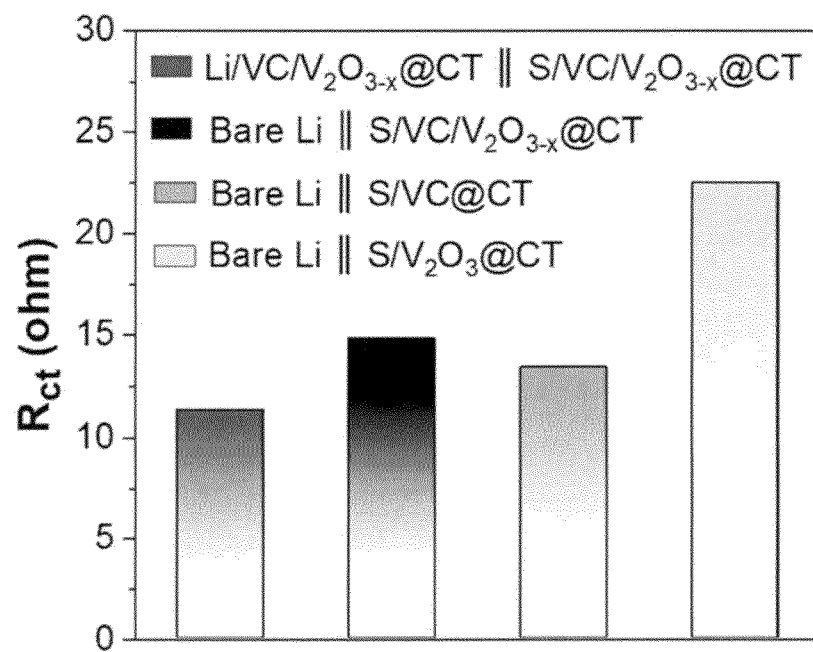
【도 27】



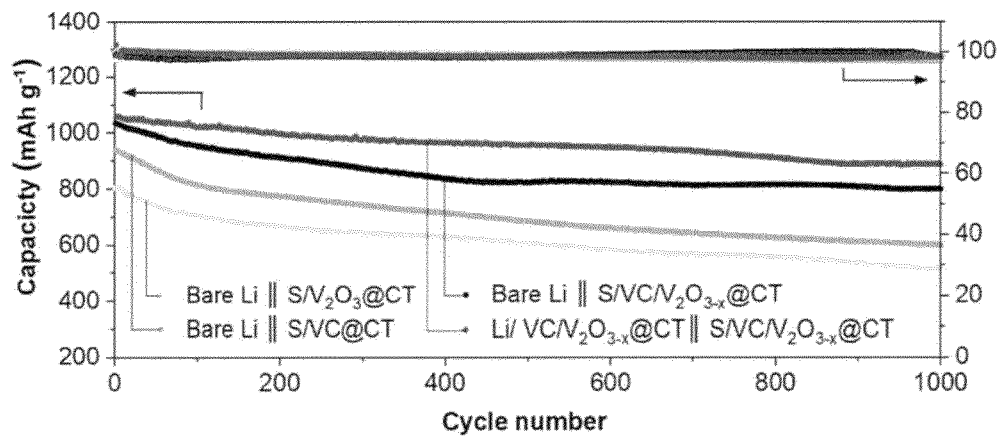
【도 28】



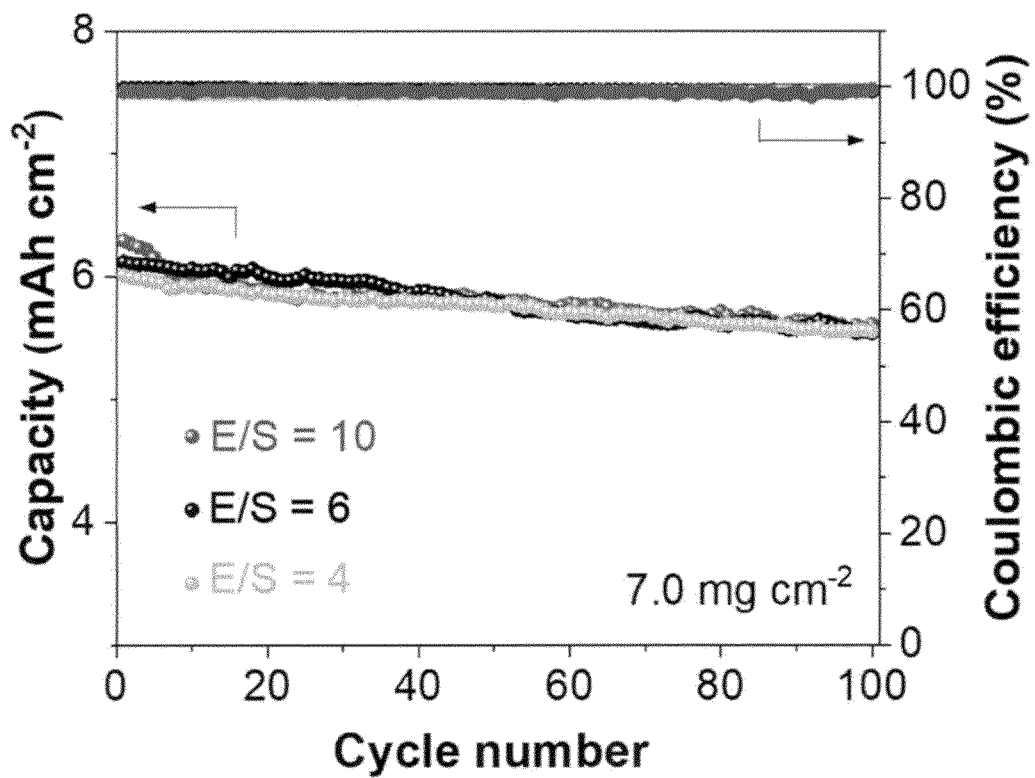
【도 29】



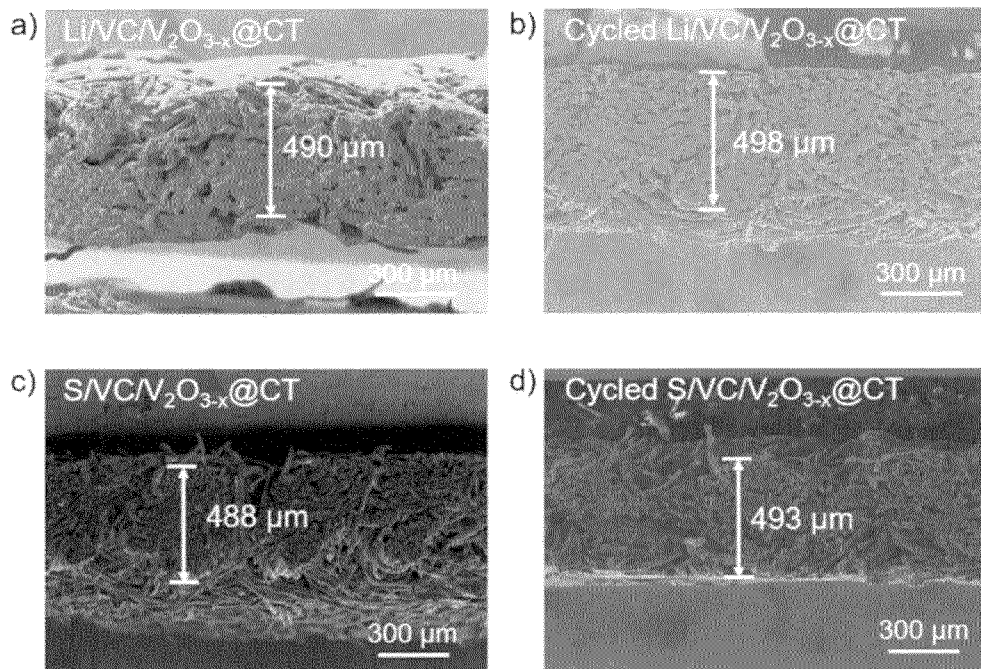
【도 30】



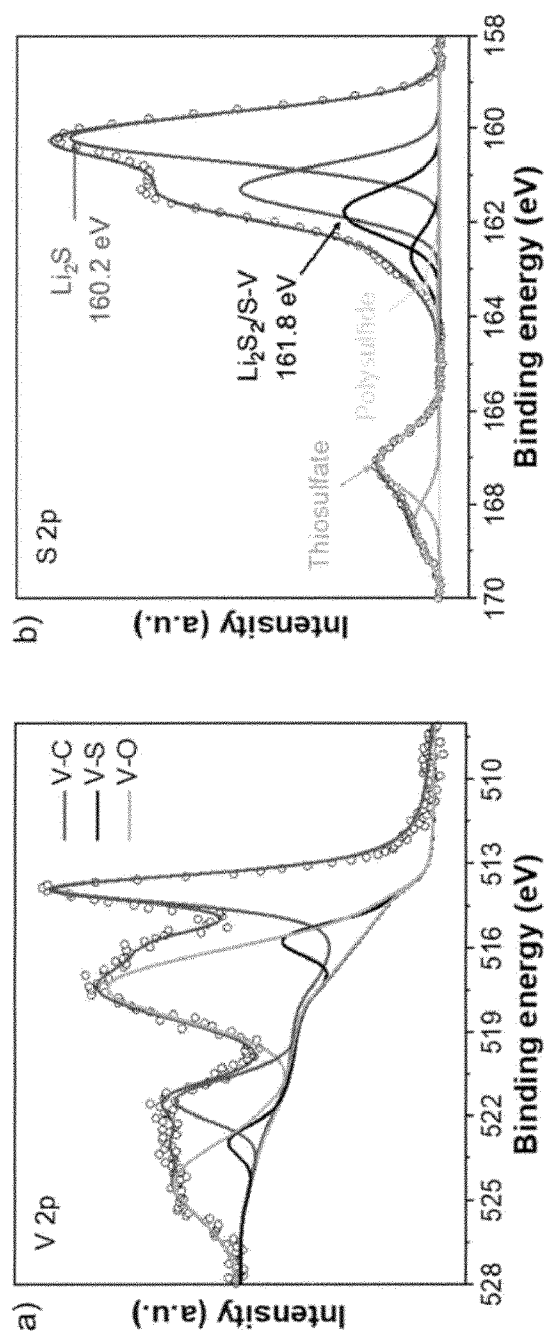
【도 31】



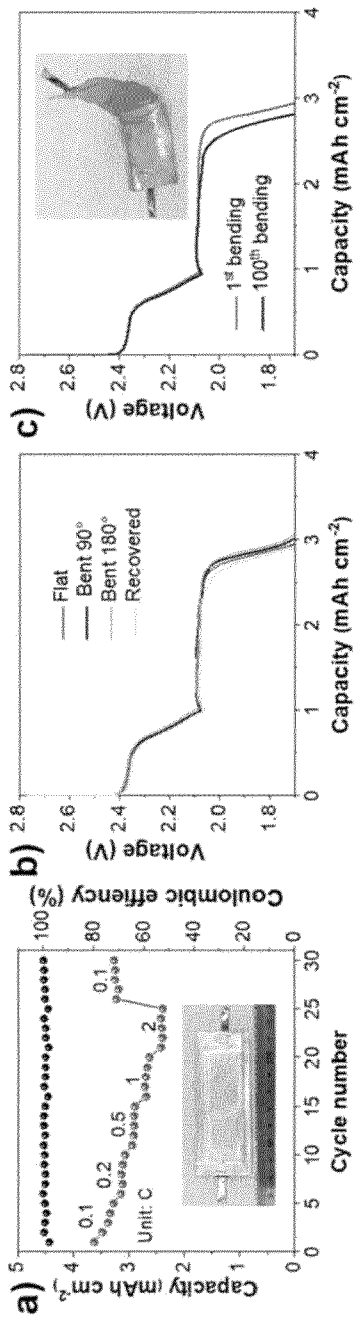
【도 32】



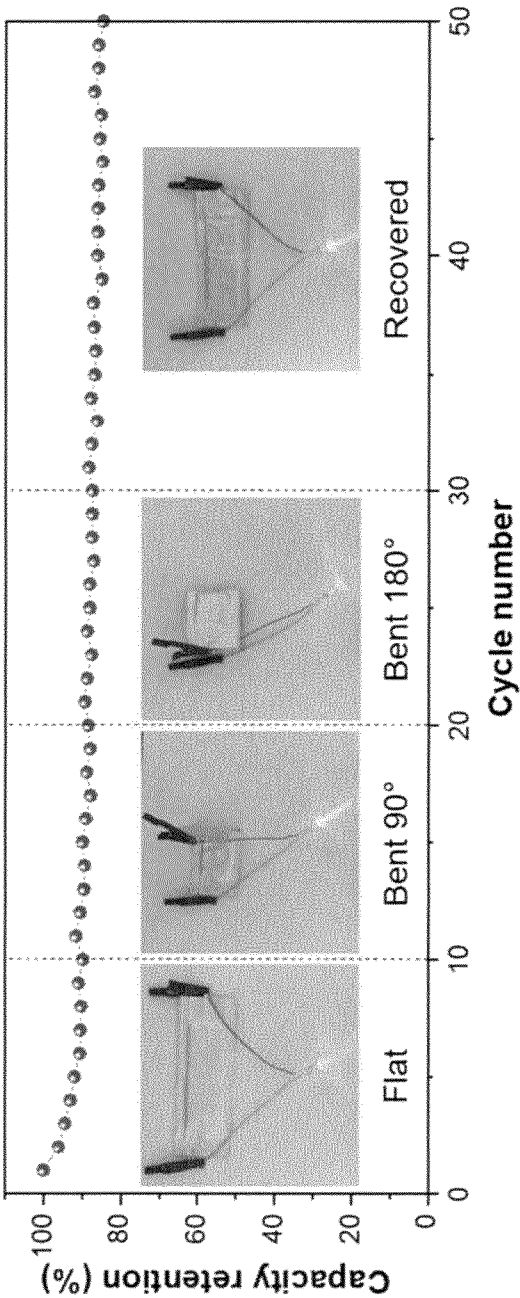
【도 33】



【도 34】



【도 35】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/011440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/64(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/80**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i;
H01M 4/62(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/64(2006.01); C01B 32/05(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/137(2010.01); H01M 4/36(2006.01);
H01M 4/38(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 다공성 탄소(porous carbon), 지지체(host), 활성 물질(active material), 복합체(composite), 전이금속(transition metal), 산화물(oxide), 탄화물(carbide), 바나듐(vanadium), 나노입자(nanoparticle), 비표면적(specific surface area), 리튬(lithium), 황(sulfur), 애노드(anode), 캐소드(cathode), 충전(charge), 방전(discharge)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NGUYEN, Viet Phuong et al. Porous carbon textile decorated with VC/V2O3-X hybrid nanoparticles: dual-functional host for flexible Li-S full batteries. Energy Storage Materials. 2022, vol. 46, pp. 542-552 (published online: 22 January 2022). See abstract; pages 543-545 and 547-550; and figures 1, 2, 5 and 7. * This document is a document `declaring exceptions to lack of novelty` in an earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-30
X Y	ZHANG, Long et al. Enhanced polysulfide regulation via porous catalytic V2O3/V8C7 heterostructures derived from metal-organic frameworks toward high-performance Li-S batteries. ACS Nano. 2020, vol. 14, pp. 8495-8507 (publication date: 22 June 2020). See abstract; pages 8496-8499, 8503 and 8504; and figures 1, 2 and 6.	1,3,7-11,14-17,23,24 12,13
Y	KR 10-2022-0047070 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 15 April 2022 (2022-04-15) See paragraphs [0043]-[0054] and [0056]-[0064]; and figures 1, 2 and 12.	12,13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/011440**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0115880 A (DRB HOLDING CO., LTD.) 14 October 2019 (2019-10-14) See paragraphs [0039], [0040] and [0042]-[0047]; and figure 1.	1-30
A	KR 10-2020-0131505 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 November 2020 (2020-11-24) See claims 1-9.	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/011440

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0047070	A	15 April 2022	CN	116368645	A	30 June 2023
				KR	10-2448549	B1	28 September 2022
				WO	2022-075565	A1	14 April 2022
KR	10-2019-0115880	A	14 October 2019	KR	10-2065644	B1	13 January 2020
KR	10-2020-0131505	A	24 November 2020	KR	10-2213109	B1	05 February 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/64(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/80(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i														
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/64(2006.01); C01B 32/05(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/137(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/38(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성 탄소(porous carbon), 지지체(host), 활성 물질(active material), 복합체(composite), 전이금속(transition metal), 산화물(oxide), 탄화물(carbide), 바나듐(vanadium), 나노입자(nanoparticle), 비표면적(specific surface area), 리튬(lithium), 황(sulfur), 애노드(anode), 캐소드(cathode), 충전(charge), 방전(discharge)														
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> NGUYEN, VIET PHUONG 등, Porous carbon textile decorated with VC/V2O3-X hybrid nanoparticles: dual-functional host for flexible Li-S full batteries, Energy Storage Materials, 2022년, 46권, 페이지 542-552(온라인 공개: 2022.01.22) 요약; 페이지 543-545, 547-550; 및 도 1, 2, 5, 7 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 '공지예외주장'된 문헌임 </td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td> ZHANG, LONG 등, Enhanced polysulfide regulation via porous catalytic V2O3/V8C7 heterostructures derived from metal-organic frameworks toward high-performance Li-S batteries, ACS Nano, 2020년, 14권, 페이지 8495-8507(공개: 2020.06.22) 요약; 페이지 8496-8499, 8503, 8504; 및 도 1, 2, 6 </td> <td>1,3,7-11,14-17,23,24 12,13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td> KR 10-2022-0047070 A (고려대학교 산학협력단) 2022.04.15 단락 [0043]-[0054], [0056]-[0064]; 및 도 1, 2, 12 </td> <td>12,13</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	NGUYEN, VIET PHUONG 등, Porous carbon textile decorated with VC/V2O3-X hybrid nanoparticles: dual-functional host for flexible Li-S full batteries, Energy Storage Materials, 2022년, 46권, 페이지 542-552(온라인 공개: 2022.01.22) 요약; 페이지 543-545, 547-550; 및 도 1, 2, 5, 7 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 '공지예외주장'된 문헌임	1-30	X Y	ZHANG, LONG 등, Enhanced polysulfide regulation via porous catalytic V2O3/V8C7 heterostructures derived from metal-organic frameworks toward high-performance Li-S batteries, ACS Nano, 2020년, 14권, 페이지 8495-8507(공개: 2020.06.22) 요약; 페이지 8496-8499, 8503, 8504; 및 도 1, 2, 6	1,3,7-11,14-17,23,24 12,13	Y	KR 10-2022-0047070 A (고려대학교 산학협력단) 2022.04.15 단락 [0043]-[0054], [0056]-[0064]; 및 도 1, 2, 12	12,13
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항												
X	NGUYEN, VIET PHUONG 등, Porous carbon textile decorated with VC/V2O3-X hybrid nanoparticles: dual-functional host for flexible Li-S full batteries, Energy Storage Materials, 2022년, 46권, 페이지 542-552(온라인 공개: 2022.01.22) 요약; 페이지 543-545, 547-550; 및 도 1, 2, 5, 7 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 '공지예외주장'된 문헌임	1-30												
X Y	ZHANG, LONG 등, Enhanced polysulfide regulation via porous catalytic V2O3/V8C7 heterostructures derived from metal-organic frameworks toward high-performance Li-S batteries, ACS Nano, 2020년, 14권, 페이지 8495-8507(공개: 2020.06.22) 요약; 페이지 8496-8499, 8503, 8504; 및 도 1, 2, 6	1,3,7-11,14-17,23,24 12,13												
Y	KR 10-2022-0047070 A (고려대학교 산학협력단) 2022.04.15 단락 [0043]-[0054], [0056]-[0064]; 및 도 1, 2, 12	12,13												
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.														
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌														
국제조사의 실제 완료일 2023년11월20일(20.11.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년11월21일(21.11.2023)												
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373												

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0115880 A (주식회사 디알비동일) 2019.10.14 단락 [0039], [0040], [0042]-[0047]; 및 도 1	1-30
A	KR 10-2020-0131505 A (한국과학기술원) 2020.11.24 청구항 1-9	1-30

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0047070 A	2022/04/15	CN 116368645 A	2023/06/30
		KR 10-2448549 B1	2022/09/28
		WO 2022-075565 A1	2022/04/14
KR 10-2019-0115880 A	2019/10/14	KR 10-2065644 B1	2020/01/13
KR 10-2020-0131505 A	2020/11/24	KR 10-2213109 B1	2021/02/05