



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0142344
(43) 공개일자 2017년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0075636

(22) 출원일자 2016년06월17일

심사청구일자 2016년06월17일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
기초과학연구원

대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민동, KT대덕2연구센터)

(72) 발명자

홍병희
경기도 수원시 장안구 화산로 85, 120동 1503호 (천천동, 천천푸르지오아파트)

성영은

서울특별시 동작구 매봉로 99, 104동 504호 (본동, 한신희플러스아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

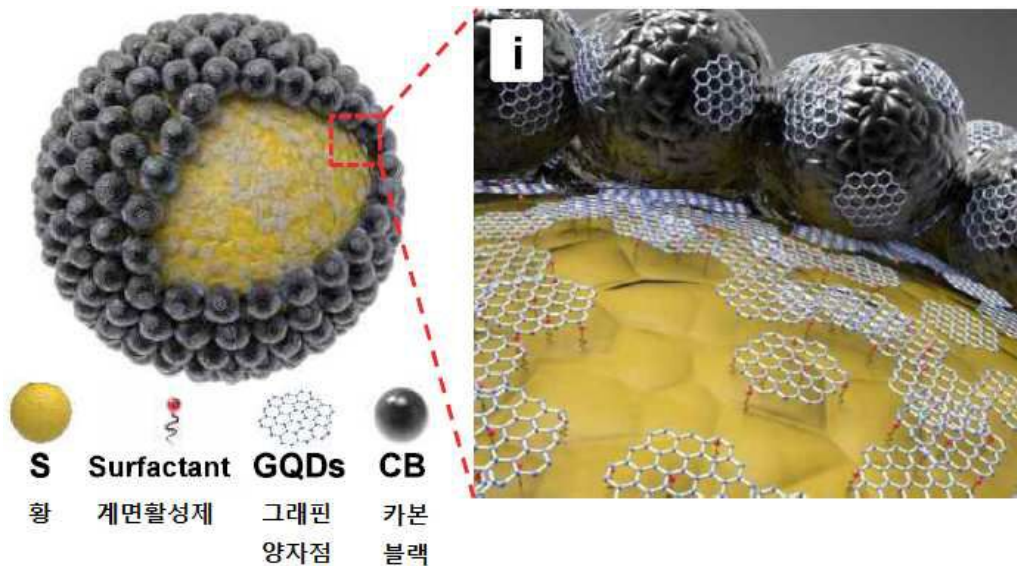
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전극 물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

코어-셸 형태의 전극 물질로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인 전극 물질; 상기 전극 물질의 제조 방법; 상기 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 배터리; 및 상기 배터리의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1h



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 10/056 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

문준희

부산광역시 해운대구 선수촌로21번길 31, 501동
105호 (반여동, 현대아파트)

박정진

서울특별시 관악구 신원로 35, 1613호 (신림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 IBS-R006-G1

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 기초과학연구원(IBS)

연구사업명 기초과학연구원의부연구단

연구과제명 나노 전기화학에 대한 기초연구

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

코어-셸 (core-shell) 형태의 전극 물질로서,
상기 코어는 황 (S) 입자를 포함하는 것이고,
상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인,
전극 물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 상기 코어가 상기 셸에 의해 조밀하게 커버될 수 있는 것인, 전극 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에 셸을 형성하는 것인, 전극 물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 카본 블랙은 도전체로서 포함되는 것인, 전극 물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
리튬-황 배터리의 캐소드 (cathode) 활물질로서 사용되는 것인, 전극 물질.

청구항 6

황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 형태의 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는,
배터리.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 배터리는 애노드 (anode)가 리튬 (Li)을 함유하는 리튬-황 배터리 또는 나트륨 (Na)을 함유하는 나트륨-황

배터리인 것을 포함하는 것인, 배터리.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리비닐알콜, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드 코폴리머, 폴리스티렌, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 카르복실메틸셀룰로오스, 스타이렌부타디엔러버, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더를 추가 포함하는, 배터리.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

고분자 분리막을 추가 포함하는, 배터리.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate), EMC (ethyl-methyl carbonate), DME (dimethoxyethane), GBL (γ -butyrolactone), THF (tetrahydrofuran), DOL (dioxolane), DEE (diethylether), MF (methylformamide), MP (methylpropionate), DMSO (dimethyl sulfoxide), TEGDME (triethylene glycol dimethylether), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해액을 추가 포함하는, 배터리.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전해액은 리튬 염 용액을 추가적으로 포함하는 것인, 배터리.

청구항 12

계면활성제를 이용하여 황, 그래핀 양자점, 및 카본 블랙을 액상 혼합함으로써, 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 형태의 전극 물질을 수득하는 것을 포함하는,

전극 물질의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 그래핀 양자점은 탄소 섬유를 산성 용액을 이용하여 산화 박리함으로써 제조되는 것인, 전극 물질의 제조 방법.

청구항 14

캐소드, 애노드, 분리막, 및 전해액을 포함하는 배터리의 제조 방법으로서,

상기 캐소드는, 용매 내에 황, 그래핀 양자점, 카본 블랙, 및 바인더를 분산시켜 슬러리를 제조하는 것; 및 상기 슬러리를 기재 상에 도포하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것인,

배터리의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 배터리는 상기 애노드가 리튬을 함유하는 리튬-황 배터리인 것을 포함하는 것인, 배터리의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 코어-셸 (core-shell) 형태의 전극 물질로서, 상기 코어는 황 (S) 입자를 포함하는 것이고 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인 전극 물질; 상기 전극 물질의 제조 방법; 상기 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 배터리; 및 상기 배터리의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재사용 가능한 리튬 이온 배터리 (LIBs)는, 휴대용 장치, 생체 의학적 임플란트, 및 전기 자동차 등 다양한 적용 분야에서 폭넓게 이용되고 있는데, 이는 상기 리튬 이온 배터리의 높은 에너지 및 전압 밀도에서 기인한 것이다. 그러나, 그래파이트 (흑연) 및 전이금속 산화물 복합체에 기반한 리튬 이온 배터리는, 결정 구조적 한계 때문에 저장 능력에 있어서 거의 한계점에 도달해 있다. 따라서, 상기 리튬 이온 배터리의 부피/중량 대비 용량의 한계를 뛰어 넘을 수 있는 새로운 에너지 저장 물질에 관한 돌파구가 빠른 시일 내에 제공될 필요가 있다.

[0003] 상기 리튬 이온 배터리의 문제점을 해소하기 위한 방안으로서, 리튬과 황 (S_8)의 전기화학적 반응을 이용한 리튬-황 (Li-S) 배터리가 높은 관심을 받고 있는데, 이는 상기 리튬-황 배터리가 원소 리튬 및 황을 각각 애노드 및 캐소드로서 직접적으로 사용함으로써 적정한 전압에서 높은 에너지를 저장할 수 있기 때문이다. 상기 리튬-황 배터리는 중량 대비 기존 배터리의 5 배의 용량을 갖추고 있다. 또한, 석유 정제 과정에서 발생하는 황은, 이의 저비용, 환경 친화력, 및 Li_2S 로 완전히 환원되었을 경우의 높은 이론적인 비용량 (16 전자 공정으로 인한 1675 mAh g^{-1})으로 인하여 배터리의 캐소드로서 사용하기에 이상적이다. 이처럼, 상기 리튬-황 배터리는, 적은 재료 비용으로 높은 특정 에너지를 이동시킴으로써 기존 에너지 저장 물질들의 한계를 극복할 수 있는 것으로 기대되며, 이에 따라 상용화를 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 상기 리튬-황 배터리의 상용화를 위한 종래의 시도는, 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-1526677호 ("리튬황 배터리를 위한 유황 양극")를 통해 확인할 수 있다.

[0004] 그러나, S_8 으로부터 Li_2S 가 될 때 전기화학적으로 유도되는 부피 팽창 (약 80%), S_8 및 Li_2S 의 낮은 전기전도도 (각각, 약 $1 \times 10^{-30} \text{ Sm}^{-1}$ 및 약 $1 \times 10^{-14} \text{ Sm}^{-1}$), 및 고위 폴리설파이드 (HOPSS; high-order polysulphides)의 전해액으로의 비가역적 손실 등의 한계점들이 황이 캐소드로서 효과적으로 사용되는 것을 제한하며, 이에 따라 상기 리튬-황 배터리는 아직까지 현실적으로 구현되지 못하고 있다. 특히, 사이클 진행 중 발생하는 고위 폴리설파이드의 비가역적 손실은, 열악한 사이클 안정성, 낮은 황 이용, 및 폴리설파이드가 분리막을 넘어가게 되는 폴리설파이드-서틀 현상 때문에 발생하는 것이다. 상기 폴리설파이드-서틀 현상은, 황의 비가역적 손실을 야기하고 이에 따라 배터리 효율 저하 및 수명 저하의 문제점 또한 야기하게 된다.

[0005] 상기 문제점들을 해소하기 위하여, 다양한 탄소질 물질들이 황 캐소드 매트릭스에 포함되어져 왔으며, 이는 상기 탄소질 물질들의 높은 전기전도도 및 고위 폴리설파이드의 전해액으로의 용해를 방지하는 물리화학적 물성의 이점을 취하기 위한 것이었다. 많은 탄소질 물질들 중에서 그래핀 산화물 (GO)을 이용한 그래핀 산화물-황 복합체는, 그래핀 산화물의 흡착 및 랩핑 물성으로 인하여 고위 폴리설파이드의 손실을 방지하기 위한 신규한 접근법으로서 집중적으로 보고되어왔다. 그러나, 황 및 그래핀 산화물은 모두 마이크로미터 크기라는 점에서 황 및 그래핀 산화물의 구조적 접촉이 달성되기 어렵고, 이에 따라 전기화학적 사이클이 반복됨에 따라 발생하는

고위 폴리설파이드 손실은 그래핀 산화물-황 복합체를 캐소드로서 사용하는 배터리에서도 여전히 허용된다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이에, 본원은 코어-셸 형태의 전극 물질로서, 상기 코어는 황 (S) 입자를 포함하는 것이고 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인 전극 물질; 상기 전극 물질의 제조 방법; 상기 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 배터리; 및 상기 배터리의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본원의 제 1 측면은, 코어-셸 형태의 전극 물질로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고, 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인, 전극 물질을 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은, 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 형태의 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는, 배터리를 제공한다.
- [0010] 본원의 제 3 측면은, 계면활성제를 이용하여 황, 그래핀 양자점, 및 카본 블랙을 액상 혼합함으로써, 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 형태의 전극 물질을 수득하는 것을 포함하는, 전극 물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 4 측면은, 캐소드, 애노드, 분리막, 및 전해액을 포함하는 배터리의 제조 방법으로서, 상기 캐소드는, 용매 내에 황, 그래핀 양자점, 카본 블랙, 및 바인더를 분산시켜 슬러리를 제조하는 것; 및 상기 슬러리를 기재 상에 도포하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것인, 배터리의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본원의 일 구현예에서는, 전기전도도 및 안정성이 향상된 리튬-황 배터리를 제조하기 위하여 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체를 캐소드에 최초로 도입하였다. 상기 캐소드에 포함된 그래핀 양자점은 산소-풍부 기능기들로 포화된 나노미터 크기 (평균 입자 크기가 약 4 nm)의 탄소질 물질로서, 종래의 리튬-황 배터리에서 시도되었던 마이크론 크기의 황-탄소 전극 복합체에서는 달성하지 못하였던 구조적 무결성 (integrity)을 유도할 수 있고, 황 및 카본 블랙의 전하 상호작용을 통해 단단하게 패키징된 구조를 형성할 수 있으며, 그 결과 전자의 전도 경로를 단축시킴으로써 리튬-황 배터리의 전기화학적 동력학 (kinetics)을 향상시킬 수 있다. 또한, 본원의 일 구현예에 따른 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 황-탄소 계층적 구조 (hierarchical architecture)는, 그래핀 양자점의 물리화학적 특성으로 인하여 신속한 전하 이동을 가능케 하는 동시에 고위 폴리설파이드의 비가역적 손실을 최소화 할 수 있도록 하며, 동시에 황/설파이드 환원이 완전하게 일어날 수 있도록 유도함으로써, 리튬-황 배터리에서 높은 황/설파이드 이용이 높은 전류 밀도에서도 가능해지도록 하여, 결과적으로 우수한 리튬-황 배터리 성능이 달성될 수 있도록 한다.
- [0013] 본원의 일 구현예에 따른 리튬-황 배터리의 전기화학적 성능이 개선된 것과 관련하여, 본원의 일 실시예에서는 용량 대비 전압 프로파일을 분석함으로써 우수한 사이클링 및 충방전 속도 성능 (rate performance)에 관한 메커니즘을 설명하였다. 또한, 본원의 일 실시예에서는 다양한 분석 도구 및 밀도 함수 이론 (DFT; density functional theory) 계산을 이용하여, 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기가 탄소-황 결합 (황-친매성 물질; sulphophilic property)을 배터리 작동 동안 원 위치에서 형성함으로써 종래기술에서 문제되었던 폴리설파이드-서플 현상을 해결하고, 용해된 고위 폴리설파이드를 보존하며, 전해액으로 활성 물질들이 손실되는 것을 최소화 함으로써 전극에 황의 총량이 유지되도록 하고, 이에 따라 배터리의 용량 및 수명을 증가시킬 수 있다는 점을 입증하였다. 또한, 본원의 일 실시예에서는, 본원의 일 구현예에 따라 리튬-황 배터리의 캐소드로서 사용되는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에서 나노미터 크기의 황 입자들이 탄소-황 결합으로 인해 대면하고 있는 그래핀 양자점 상에 흡착되는 것을 DFT 계산법을 이용하여 예측하고, 다양한 현미경 및 분광 분석들을 통해 실험적으로 확인하였다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 따라 리튬-황 배터리의 캐소드에 그래핀 양자점을 도입하는 것은, 차세대 에너지 저장 시스

템을 위한 고성능 및 저비용 배터리로서 리튬-황 배터리가 사용될 수 있도록 하는 것에 중요한 돌파구를 제공할 수 있다. 또한, 본원은, 그래핀 양자점 등의 나노미터 크기 탄소질 물질에 존재하는 산소-풍부 기능기들의 이용성을 최적화할 수 있는 방법을 제시하였다는 점에서, 상기 그래핀 양자점 등의 나노미터 크기 탄소질 물질이 리튬-황 배터리뿐만 아니라 다양한 에너지 저장 장치들에 적용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이며, 이로써 산업 제반 분야에 대한 새로운 시각을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1a 내지 도 1m은, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 및 황/카본 블랙 복합체의 물질 특성을 분석한 것이다.
- 도 2a는 리튬-황 배터리에서 황/카본 블랙 복합체가 캐소드 활물질로서 적용된 경우의 모식도이며, 도 2b는 본원의 일 구현예에 따라 리튬-황 배터리에서 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체가 캐소드 활물질로서 적용된 경우의 모식도이고, 도 2c 및 도 2d는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 황/카본 블랙 (S/CB) 복합체 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 SEM 이미지들을 나타낸 것이다.
- 도 3a 내지 도 3i는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 황/카본 블랙 (S/CB) 복합체 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체를 캐소드 활물질로서 포함하는 전극들의 전기화학적 물성을 분석한 것이다.
- 도 4a 내지 도 4c는, 본원의 일 실시예에 따라 제조된 황/카본 블랙 (S/CB) 복합체 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체를 캐소드 활물질로서 포함하는 전극들의 C 1s 고해상도 XPS를 이용한 사후 분석 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따라 폴리설파이드를 그래핀 양자점에 결합시키는 과정에서 측정된 반응물 및 생성물의 상대적인 에너지를 나타낸 것이다.
- 도 6a 내지 도 6c는, 본원의 일 실시예에 따라 Li_2S_8 캐소드 전해액에서 그래핀 양자점 및 카본 블랙 함유 전극 (GQDs로서 표시됨) 및 카본 블랙 함유 전극 (CB로서 표시됨)의 사후 분석 결과들을 나타낸 것이다.
- 도 7a 내지 도 7h는, 본원의 일 실시예에 따라 20 사이클 진행 후 충전 상태에서 수득한, Li_2S_8 캐소드 전해액에서의 그래핀 양자점 함유 전극 상의 나노미터 크기 황의 TEM 이미지 및 EELS 데이터들을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0023] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, "그래핀 (graphene)"이라는 용어는 복수개의 탄소 원자들이 서로 공유 결합으로 연결되어 폴리시클릭 방향족 분자를 형성한 것을 의미하는 것으로서, 상기 공유 결합으로 연결된 탄소 원자들은 기본 반복 단위로서 6 원환을 형성하나, 5 원환 및/또는 7 원환을 더 포함하는 것도 가능하다. 따라서, 상기 그래핀이 형성하는 시트는 서로 공유 결합된 탄소 원자들의 단일층으로서 보일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 그래핀이 형성하는 시트는 다양한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 구조는 그래핀 내에 포함될 수 있는 5 원환 및/또는 7 원환의 함량에 따라 달라질 수 있다. 상기 그래핀 시트의 측면 말단부는 수소 원자로 포화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "그래핀 산화물"이라는 용어는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)라고도 불리우고, "GO"로 약칭될 수 있다. 단일층 그래핀 상에 카르복실기, 히드록시기, 또는 에폭시기 등의 산소를 함유하는 작용기가 결합된 구조를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, "양자점 (quantum dot)"이라는 용어는 양자 구속효과 (quantum confinement effect)에 의하여 밴드갭을 가지는 나노미터 크기의 물질을 의미한다.
- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 코어-셸 형태의 전극 물질로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고, 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것인, 전극 물질을 제공한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙 입자의 크기는 약 40 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 상기 코어가 상기 셸에 의해 조밀하게 커버될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0033] 상기 그래핀 양자점 (graphene quantum dot; GQDs)은 그래핀에 기반한 반도체 나노입자로서, 뛰어난 물리적 및 기계적 특성을 가지는 탄소질 물질이며, 특히 양자 구속 효과 (quantum confinement effect)를 나타낸다는 점에서 조절 가능한 전자적 물성 및 시각적 물성을 보유하는 물질이다. 상기 그래핀 양자점은 그 모서리들이 산소-풍부 기능기로 포화되어 있는데, 이로 인해 논-제로 밴드갭, 여기 시 루미네선스 등의 특징적인 물성이 나타난다. 또한, 상기 그래핀 양자점이 보유하는 상기 산소-풍부 기능기들은, 본원의 제 1 측면에 따른 코어-셸 형태의 전극 물질에서 상기 코어가 상기 셸에 의해 조밀하고 전체적으로 커버될 수 있도록 해주는 요인일 수 있으며, 이는 상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 야기된 결과일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 그래핀 양자점은 나노미터 단위의 작은 크기의 영향으로 인해서도 상기 코어를 균일하고 조밀하게 커버하는데 도움이 되는 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이처럼, 본원의 제 1 측면에 따른 코어-셸 형태의 전극 물질에서, 조밀한 형태의 코어-셸 형태의 형성을 위하여 상기 그래핀 양자점은 필수적인 구성 요소일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에 셸을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원의 제 1 측면의 코어-셸 형태의 전극 물질은, 본원의 도 1h에 도시된 바와 같이 코어-셸 형태를 나타내는 것으로서, 거시적인 관점에서는 상기 황 입자를 코어로서 포함하고 상기 그래핀 양자점 및 상기 카본 블랙 입자를 셸로서 포함하는 것일 수 있되, 미시적인 관점에서는 상기 그래핀 양자점이 상기 황 입자 표면에 셸을 형성할 뿐만 아니라 상기 카본 블랙 입자의 표면에도 접착되어 셸을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 본원의 제 1 측면의 코어-셸 형태의 전극물질은 "그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체"로서 표현되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙은 도전체로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도전체는 전기전도도를 향상시키는 물질을 의미하는 것으로서, 상기 카본 블랙은 배터리의 전기전도도를 향상시키기 위하여 캐소드에 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들

어, 리튬-황 배터리에서 상기 도전제로서 상기 카본 블랙만 사용될 수 있는 것은 아니며, 흑연, 기상탄화탄소섬유 (vapor grown carbon fibers), 케첸 블랙 (Ketjen black), 덴카 블랙 (Denka black), 아세틸렌 블랙, 탄소 나노튜브 (carbon nanotube), 다중벽탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 메조기공탄소 (ordered mesoporous carbon)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 도전제를 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질은 리튬-황 배터리의 캐소드 (cathode) 활물질로서 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 종래의 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질로서 황이 사용되고 애노드 활물질로서 리튬이 사용되어 폴리설파이드-서플 현상 등에 의해 사이클이 진행됨에 따른 황 손실이 야기되었으나, 본원에 따른 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질로서 본원의 제 1 측면에 따른 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체를 사용함으로써 상기 황 손실 등의 문제점을 해결할 수 있으며, 본원의 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 형태의 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는, 배터리를 제공한다.

[0039] 즉, 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 배터리를 제공하는 것일 수 있다. 이에 따라, 본원의 제 2 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질은 코어-셸 형태로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고, 상기 셸은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 카본 블랙 입자의 크기는 약 40 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 애노드 (anode)가 리튬 (Li)을 함유하는 리튬-황 배터리 또는 나트륨 (Na)을 함유하는 나트륨-황 배터리인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리비닐알콜, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드 코폴리머, 폴리스티렌, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 카르복실메틸셀룰로오스 (CMC), 스타이렌부타디엔러버 (SBR), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 고분자 분리막을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 분리막은 종래의 리튬-황 배터리에서 사용되는 것을 변형 없이 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 종래의 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 황이 상기 고분자 분리막을 비가역적으로 통과하여 손실된다는 문제점이 있었던 반면, 본원의 제 2 측면에 따른 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에서의 그래핀 양자점의 역할로 인하여 황의 비가역적 손실이 방지되는 것일 수 있으나, 본원의 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate), EMC (ethyl-methyl carbonate), DME (dimethoxyethane), GBL (γ -butyrolactone), THF (tetrahydrofuran), DOL (dioxolane), DEE (diethylether), MF (methylformamide), MP (methylpropionate), DMSO (dimethyl sulfoxide), TEGDME (triethylene glycol dimethylether), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해액을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 리튬 염 용액을 추가적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 상기 코어가 상기 셸에 의해 조밀하게 커버될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에

셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코어-셀 형태의 전극 물질은, 코어-셀 형태를 나타내는 것으로서, 거시적인 관점에서는 상기 황 입자를 코어로서 포함하고 상기 그래핀 양자점 및 상기 카본 블랙 입자를 셀로서 포함하는 것일 수 있되, 미시적인 관점에서는 상기 그래핀 양자점이 상기 황 입자 표면에 셀을 형성할 뿐만 아니라 상기 카본 블랙 입자의 표면에도 접촉되어 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 코어-셀 형태의 전극물질은 "그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체"로서 표현되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙은 도전체로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도전체는 전기전도도를 향상시키는 물질을 의미하는 것으로서, 상기 카본 블랙은 배터리의 전기전도도를 향상시키기 위하여 캐소드에 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 리튬-황 배터리에서 상기 도전체로서는 상기 카본 블랙만 사용될 수 있는 것은 아니며, 흑연, 기상탄화탄소 섬유 (vapor grown carbon fibers), 케첸 블랙 (Ketjen black), 덴카 블랙 (Denka black), 아세틸렌 블랙, 탄소나노튜브 (carbon nanotube), 다중벽탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 메조기공탄소 (ordered mesoporous carbon)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 도전체를 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 제 3 측면은, 계면활성제를 이용하여 황, 그래핀 양자점, 및 카본 블랙을 액상 혼합함으로써, 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 형태의 전극 물질을 수득하는 것을 포함하는, 전극 물질의 제조 방법을 제공한다.

[0051] 즉, 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면의 전극 물질의 제조 방법을 제공하는 것일 수 있다. 이에 따라, 본원의 제 3 측면에서는 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 예를 들어, 상기 계면활성제는 황과 그래핀 양자점의 결합을 용이하게 해주는 요소로서 작용할 수 있고, 최종적인 전극 물질에도 잔류하는 물질일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 소수성 및 친수성 경향을 동시에 가지는 양쪽 친매성을 보유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제는 폴리에틸렌글리콜-t-옥틸페닐에테르 (Triton X-100), t-옥틸페닐옥시폴리에톡시에탄올, 또는 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐-폴리에틸렌글리콜일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코어-셀 형태의 전극 물질에서, 상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코어-셀 형태의 전극 물질은, 본원의 도 1h에 도시된 바와 같이 코어-셀 형태를 나타내는 것으로서, 거시적인 관점에서는 상기 황 입자를 코어로서 포함하고 상기 그래핀 양자점 및 상기 카본 블랙 입자를 셀로서 포함하는 것일 수 있되, 미시적인 관점에서는 상기 그래핀 양자점이 상기 황 입자 표면에 셀을 형성할 뿐만 아니라 상기 카본 블랙 입자의 표면에도 접촉되어 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 코어-셀 형태의 전극물질을 제작함에 있어 계면활성제를 이용함으로써 소수성의 황과 친수성의 그래핀양자점 및 카본블랙이 상기 코어-셀 형태를 구성하도록 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 탄소 섬유를 산성 용액을 이용하여 산화 박리함으로써 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 그래핀 양자점은 탄소 섬유를 산성 용액을 이용하여 산화 박리함으로써 제조되는 것 외에도, 종래에 공지된 방법들에 의하여 다양한 방법으로 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질은 코어-셀 형태로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고, 상기 셀은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 카본 블랙 입자의 크기는 약 40 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 상기 코어가 상기 셀에 의해 조밀하게 커버될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에

셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코어-셀 형태의 전극 물질은, 코어-셀 형태를 나타내는 것으로서, 거시적인 관점에서는 상기 황 입자를 코어로서 포함하고 상기 그래핀 양자점 및 상기 카본 블랙 입자를 셀로서 포함하는 것일 수 있되, 미시적인 관점에서는 상기 그래핀 양자점이 상기 황 입자 표면에 셀을 형성할 뿐만 아니라 상기 카본 블랙 입자의 표면에도 접촉되어 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 코어-셀 형태의 전극물질은 "그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체"로서 표현되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙은 도전체로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도전체는 전기전도도를 향상시키는 물질을 의미하는 것으로서, 상기 카본 블랙은 배터리의 전기전도도를 향상시키기 위하여 캐소드에 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 리튬-황 배터리에서 상기 도전체로서는 상기 카본 블랙만 사용될 수 있는 것은 아니며, 흑연, 기상탄화탄소 섬유 (vapor grown carbon fibers), 케첸 블랙 (Ketjen black), 덴카 블랙 (Denka black), 아세틸렌 블랙, 탄소나노튜브 (carbon nanotube), 다중벽탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 메조기공탄소 (ordered mesoporous carbon)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 도전체를 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질은 리튬-황 배터리 또는 나트륨-황 배터리의 캐소드 (cathode) 활물질로서 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 형태의 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리비닐알콜, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드 코폴리머, 폴리스티렌, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 카르복실메틸셀룰로오스 (CMC), 스타이렌부타디엔러버 (SBR), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 고분자 분리막을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 분리막은 종래의 리튬-황 배터리에서 사용되는 것을 변형 없이 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 종래의 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 황이 상기 고분자 분리막을 비가역적으로 통과하여 손실된다는 문제점이 있었던 반면, 본원의 제 2 측면에 따른 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에서의 그래핀 양자점의 역할로 인하여 황의 비가역적 손실이 방지되는 것일 수 있으나, 본원의 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate), EMC (ethyl-methyl carbonate), DME (dimethoxyethane), GBL (γ -butyrolactone), THF (tetrahydrofuran), DOL (dioxolane), DEE (diethylether), MF (methylformamide), MP (methylpropionate), DMSO (dimethyl sulfoxide), TEGDME (triethylene glycol dimethylether), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해액을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 리튬 염 용액을 추가적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 제 4 측면은, 캐소드, 애노드, 분리막, 및 전해액을 포함하는 배터리의 제조 방법으로서, 상기 캐소드는, 용매 내에 황, 그래핀 양자점, 카본 블랙, 및 바인더를 분산시켜 슬러리를 제조하는 것; 및 상기 슬러리를 기재 상에 도포하는 것을 포함하는 방법에 의하여 제조되는 것인, 배터리의 제조 방법을 제공한다.

[0067] 본원의 제 4 측면은, 본원의 제 2 측면에 따른 배터리의 제조 방법을 제공하는 것일 수 있다. 이에 따라, 본원의 제 4 측면에서는 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

- [0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 황을 포함하는 코어, 및 그래핀 양자점 및 카본 블랙을 포함하는 셀을 포함하는 코어-셀 형태의 전극 물질을 캐소드 활물질로서 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 상기 애노드 (anode)가 리튬 (Li)을 함유하는 리튬-황 배터리 또는 나트륨 (Na)을 함유하는 나트륨-황 배터리인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐에테르, 폴리비닐알콜, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오르프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드 코폴리머, 폴리스티렌, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 카르복실메틸셀룰로오스 (CMC), 스타이렌부타디엔러버 (SBR), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 바인더를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는 고분자 분리막을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 분리막은 종래의 리튬-황 배터리에서 사용되는 것을 변형 없이 이용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 종래의 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 황이 상기 고분자 분리막을 비가역적으로 통과하여 손실된다는 문제점이 있었던 반면, 본원의 제 2 측면에 따른 리튬-황 배터리에서는 캐소드 활물질인 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에서의 그래핀 양자점의 역할로 인하여 황의 비가역적 손실이 방지되는 것일 수 있으나, 본원의 이점은 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 배터리는, EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate), EMC (ethyl-methyl carbonate), DME (dimethoxyethane), GBL (γ -butyrolactone), THF (tetrahydrofuran), DOL (dioxolane), DEE (diethylether), MF (methylformamide), MP (methylpropionate), DMSO (dimethyl sulfoxide), TEGDME (triethylene glycol dimethylether), 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전해액을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0073] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 리튬 염 용액을 추가적으로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0074] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전극 물질은 코어-셀 형태로서, 상기 코어는 황 입자를 포함하는 것이고, 상기 셀은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 입자를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 카본 블랙 입자의 크기는 약 40 nm 내지 약 50 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0075] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기 및 상기 황 입자 표면의 황이 탄소-황 결합을 형성함으로써 상기 코어가 상기 셀에 의해 조밀하게 커버될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 그래핀 양자점은 상기 황 입자의 표면과 상기 카본 블랙 입자의 표면 각각에 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 코어-셀 형태의 전극 물질은, 코어-셀 형태를 나타내는 것으로서, 거시적인 관점에서는 상기 황 입자를 코어로서 포함하고 상기 그래핀 양자점 및 상기 카본 블랙 입자를 셀로서 포함하는 것일 수 있되, 미시적인 관점에서는 상기 그래핀 양자점이 상기 황 입자 표면에 셀을 형성할 뿐만 아니라 상기 카본 블랙 입자의 표면에도 접착되어 셀을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 코어-셀 형태의 전극물질은 "그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체"로서 표현되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙은 도전체로서 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 도전체는 전기전도도를 향상시키는 물질을 의미하는 것으로서, 상기 카본 블랙은 배터리의 전기전도도를 향상시키기 위하여 캐소드에 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 리튬-황 배터리에서 상기 도전체로서는 상기 카본 블랙만 사용될 수 있는 것은 아니며, 흑연, 기상탄화탄소 섬유 (vapor grown carbon fibers), 케첸 블랙 (Ketjen black), 덴카 블랙 (Denka black), 아세틸렌 블랙, 탄소나노튜브 (carbon nanotube), 다중벽탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 메조기공탄소 (ordered mesoporous carbon)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 도전체를 사용할 수도 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0079] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] [실시예]

[0082] 1. 합성 및 분석 방법

[0083] (1) 그래핀 양자점의 합성

[0084] 본 실시예에서, 그래핀 양자점은 수정된 휴머 (Hummer) 방법을 이용하여 합성되었다. 탄소 섬유들이 H_2SO_4 및 HNO_3 의 혼합 용액 내에 놓여졌다. 상기 용액은 약 2 시간 동안 초음파 처리 되었고, 이후 약 24 시간 동안 교반되었다. 이후, 상기 용액은 약 $90^\circ C$ 에서 약 24 시간 동안 강한 교반 하에서 리플렉스 (reflux) 되었다. 결과적으로 수득된 혼합물은 실온에서 냉각되었으며, 탈염수를 이용하여 희석되었고, Na_2CO_3 를 이용하여 약 pH 8로 조정되었다. 최종 생성물은 5 일 동안 투석되었으며, 이후 필터링 되었다. 결과적으로, 그래핀 양자점 수용액이 농축되었다.

[0086] (2) 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 합성

[0087] 본 실시예에서 황을 수득하기 위한 전구체로서 사용된 약 1.5 g의 티오황산나트륨 ($Na_2S_2O_3$) 분말 (Sigma Aldrich Corp.; 미국)이 약 250 ml의 탈염수에 용해되었고, 이후 염산 첨가 하에 지속적으로 교반되어 화학적 환원으로 인한 황 분말을 수득하였다. 상기 황의 석출 후, 약 1.0 부피%의 Triton X-100 수용액 (약 15 ml) 및 합성된 그래핀 양자점 약 80 mg (약 4 mg/ml)이 연속적으로 상기 용액에 첨가되었으며, 이어서 약 $70^\circ C$ 에서 가열되었다. 상기 용액은 다시 약 20 분 동안 강하게 교반되었으며, 이로써 그래핀 양자점-황 복합체가 제조되었다. 이후, 카본 블랙 현탁액이 상기 그래핀 양자점-황 현탁액에 첨가되었으며, 추가적으로 약 20 분 동안 교반되었다. 이후, 상기 용액은 실온으로 냉각되었으며, 수득된 생성물은 탈염수를 이용하여 수 차례 세척되었다. 결과적으로, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체가 진공 하에서의 건조를 통해 수득되었다.

[0089] (3) 셀 (cell) 제조 및 전기화학적 측정

[0090] 본 실시예에서 전극들은, N-메틸-2-피롤리돈 (약 2 ml) 내에 분산되어 있는, 약 60 중량%의 황, 전도성 물질로서의 약 20 중량%의 카본 블랙, 및 약 20 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 (pvdf) 바인더를 포함하는 슬러리로부터 제조되었다. 상기 제조된 슬러리는 닥터 블레이드를 이용하여 알루미늄 호일 상에 캐스팅 되었다. 상기 제조된 전극들은 아르곤-충진된 글로브 박스로 이동되었고 2032 타입 코인 셀 내에 모아졌다. 모든 샘플들의 질량 로딩은 활성 물질의 약 1.0 및 약 2.2 mg/cm^2 였다. 모든 케이스들에서 약 40 μL 부피의 전해액이 제조 및 사용되었으며, 상기 전해액의 성분은 1:1 부피비의 DOL (다이옥솔란; dioxolane) 및 DME (디메틸 에테르; dimethyl ether) (Panax Etec; 한국)에 존재하는 약 1.0 M LiTFSI (리튬 비스-트리플루오로메탄설폰이미드; lithium bis-trifluoromethanesulfonimide) 및 약 0.1 M $LiNO_3$ (리튬 질산염; lithium nitrate)였다. 또한, 고분자 분리막 (separator)은 SK 이노베이션 (한국)으로부터 제공되었으며, 리튬 금속은 상대 전극으로서 사용되었다. 본 실시예에서 제조된 셀의 전기화학적 물성은 WBCS300 cycler (Won-A Tech; 한국)를 이용하여 측정되었다. 전기화학적 측정을 위한 전위창 (voltage window)은 약 1.5 내지 약 3.0 V 대비 Li^+/Li (이하 모든 전압들은 Li, Li^+/Li 의 산화환원 전위를 참조로 함) 사이에서 설정되었다. 또한, 카본 블랙 함유 전극, 및 그래핀 양자점/카본 블랙 (카본 블랙과 그래핀 양자점이 1:1의 중량 비율로 혼합된 것) 함유 전극들은, 앞서 설명된 절차들과 유사한 방식으로, N-메틸-2-피롤리돈 (약 2 ml) 내에 분산되어 있는 약 80 중량%의 카본 블랙 및 그래핀 양자점/카본블랙 및 약 20 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 (pvdf) 바인더를 포함하는 슬러리로부터 제조되었다. 한편, Li_2S_8 캐소드 전해액 (catholyte)은 Li_2S 및 S_8 분말 (Sigma Aldrich Corp.; 미국)로부터 제조되었으며, 상기 Li_2S 및 S_8 분말은 1:1 부피비의 DOL 및 DME (Panax Etec; 한국)에 존재하는 약 1.0 M LiTFSI 및 약 0.1 M $LiNO_3$ 에 첨가되었다. 사이클 진행 후, 코인 셀들은 아르곤-충진된 글로브 박스 내에서 분해되었으며, 분석 전에 방대한 양의 DOL/DME를 이용하여 완전히 세정되었다.

전기화학적 임피던스 분광법 (EIS; electrochemical impedance spectroscopy)이 약 10 mV 이하의 변동을 가지는 약 100 MHz 내지 약 100 mHz 사이의 개방 회로 전위에서 수행되었으며, 나이퀴스트 선도 (Nyquist plots)가 등가 회로들로부터 피팅되었다.

[0092] (4) 특성 분석 방법들

[0093] X-선 회절법 (XRD)은, 회전되는 애노드 및 약 45 kV 및 약 200 mA에서의 Cu Ka 방사 소스 ($\lambda_{avg} = \text{약 } 1.5418 \text{ \AA}$)를 포함하는 Smartlab diffractometer (Rigaku) 장치를 통해 수행되었다. 투과전자현미경 (TEM)은 JEOL JEM-2100F (JEOL, 일본)을 통해 수행되었다. 스캐닝 투과전자현미경 (STEM) 및 에너지 분산형 X-선 분광법 (EDS), 및 전자 에너지 손실 분광법 (EELS) 맵핑은 EDAX Tecnai 1365 검출기를 포함하는 Tecnai F20 (FEI) 장치를 통해 수행되었다. 주사전자현미경 (SEM)은 SUPRA 55VP FE-SEM (Carl Zeiss)를 통해 수행되었다. X-선 광전자 분광법 (XPS)은, 한국기초과학지원연구원 (KBSI)에서 150 W 모노크로마틱 Al Ka (1486.6 eV) X-선 소스를 이용하여 AXIS Ultra DLD (Kratos, Inc) 상에서 수행되었다. 고해상도 XPS 데이터가 약 0.05 eV 스텝을 가지는 약 40 eV 패스 에너지를 이용하여 수집되었다. XPS 데이터는 XPS Peak41 소프트웨어를 이용하여 피팅되었다. 라만 스펙트럼은 약 514.5 nm의 여기 파장에서 마이크로-라만 분광기(Renishaw)를 이용하여 획득되었다. 빔 스팟의 지름은 약 2 μm 였다. 푸리에 변환 적외선 (FTIR) 스펙트럼은 Nicolet™ 6700 (Thermo Scientific)을 이용하여 획득되었다.

[0095] (5) 컴퓨터를 사용한 방법들

[0096] 밀도 함수 이론 (DFT) 계산은 구조를 최적화하고 주파수를 분석하기 위하여 이용되었으며, 상기 DFT 계산을 위하여 일반적인 B3LYP 기능적 교환 상관성 (exchange-correlation functional)이 이용되었다. B3LYP는 하이브리드-GGA 기능적 교환 상관성으로서, 이는 크기 일관성 문제점이 고려되지 않았음을 의미한다. 음이온 시스템을 보다 상세하게 설명하기 위하여, 본 실시예에서는 모든 원자들에 확산 기능이 추가된 6-31++G(d) 기초 세트를 사용하였다. 본 실시예에서 모든 구조들은 주파수 분석을 통해 최적화 되었다. GAUSSIAN 09 패키지가 모든 계산 과정에서 이용되었다.

[0098] 2. 물질 특성 분석

[0099] (1) 그래핀 양자점의 특성 분석 (도 1a 내지 도 1c)

[0100] 본 실시예에서는 그래핀 양자점의 물리적/화학적 물성들을 연구하기 위하여 다양한 현미경 분석 도구들 및 분광 분석 도구들이 적용되었다. 고해상도 투과전자현미경 (HRTEM) 이미지는 그래핀 양자점의 형태 연구를 위하여 수집되었다. 이와 관련하여, 도 1a 및 도 1b는 그래핀 양자점 (GQDs)의 고해상도 TEM 이미지들로서, 도 1b의 삽입도는 그래핀 양자점 크기 분포의 막대 그래프이다. 그래핀 양자점은 매우 결정화되어 있었으며, 도 1b의 삽입도에 도시된 바와 같이, 평균 크기가 약 4.11 (+/- 0.55) nm 였다. 비결합 탄소들이 존재하는 그래핀 양자점 모서리의 산소-풍부 기능기는 FT-IR 분광법을 통해 확인되었다. 이와 관련하여, 도 1c는 그래핀 양자점 (GQDs) 및 카본 블랙 (CB)의 FT-IR 스펙트럼으로서, 피크들은 그래핀 양자점 및 카본 블랙 내의 다양한 기능기들에 상응하는 것이었다. 상기 산소-풍부 기능기들의 특징적인 진동 모드 때문에 나타난 강한 피크들은 (약 3434 cm^{-1} 에서 -OH, 약 1725 cm^{-1} 에서 C=O, 약 1024 cm^{-1} 내지 약 1180 cm^{-1} 에서 C-O, 약 1200 cm^{-1} 에서 C-O-C), 그래핀 양자점 내에서 명확하게 관찰할 수 있었던 반면, 약 1629 cm^{-1} 에서의 피크는 sp^2 -하이브리드된 C=C (평면 내 스트레칭) 때문에 나타난 것이다.

[0102] (2) 그래핀 양자점-황 복합체의 특성 분석 (도 1d 내지 도 1f)

[0103] 도 1d 및 도 1e의 SEM 및 TEM 이미지들은 그래핀 양자점-황의 형태를 보여주었다. 구체적으로, 도 1d는 그래핀 양자점-황 (GQDs-S)의 SEM 이미지이고, 도 1e는 그래핀 양자점-황 (GQDs-S)의 HRTEM 이미지로서, 그래핀 양자점 (GQDs) 패턴 (황색 원), 및 그래핀 양자점 및 황 결정 격자들의 중첩으로 인해 발생된 무아레 (Moire) 패턴 (적색 원)을 나타낸 것이다. 마이크로-크기 황 입자들은 그래핀 양자점으로 동종 코팅되었다. 그래핀 양자점의

황 표면 상의 균일한 분포는 탄소 (C), 산소 (O), 및 황 (S)의 EDS 맵핑을 통해 확인되었다. 그래핀 양자점의 이와 같은 균일한 분포는, 그래핀 양자점의 작은 크기, 및 황과의 정전 (electrostatic) 상호작용을 가능하게 하는 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기로 인하여 달성되는 것일 수 있다. 그래핀 양자점-황의 흑연 특성은, 탄소 피크 (약 1350 cm^{-1} 및 약 1590 cm^{-1} 에서의 D 및 G) 및 황 피크 (약 600 cm^{-1} 이하에서의 3 개의 특징적인 피크들)를 분명하게 나타낸 라만 분광분석을 통해 분석되었다. 이와 관련하여, 도 1f는 그래핀 양자점-황 (GQDs-S) 복합체, 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 라만 스펙트럼으로서, 그래핀 양자점-황 입자들 상에 형성된 것을 나타내었다. 황에 의해 약 218.16 cm^{-1} 및 약 472.75 cm^{-1} 에서 강한 피크들이 발생되었으며, 그래핀 양자점에 의해 D (무질서, disordered) 및 G (흑연성) 피크들이 발생되었다.

[0105] (3) 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 특성 분석 (도 1g 내지 도 1m)

[0106] 본 실시예에서, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (CB, 평균 입자 크기 약 50 nm) 복합체 구조들은, 그래핀 양자점-황 및 카본 블랙의 반데르발스 상호작용을 통해 제조되었다. 이와 관련하여, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 SEM 이미지인 도 1g는, 카본 블랙이 그래핀 양자점-황 복합체에 강력하게 연결되어 있음을 나타낸다. STEM-EDS는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 내에서의 탄소 (C), 산소 (O), 및 황 (S)의 구성적 분포를 결정하기 위하여 수행되었으며, 이를 통해 탄소 (C), 산소 (O), 및 황 (S)이 복합체 구조 전체에서 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 구조들의 XRD 분석은 황의 높은 결정성 및 상의 순수성 (phase purity)을 나타내었다. 이와 관련하여, 도 1h는 약 $10\text{ }^{\circ}\text{C/분의}$ 가열 속도 및 N_2 분위기에서 수집된, 황 (S), 그래핀 양자점-황 (GQDs-S) 복합체, 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 XRD 스펙트럼이다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 구성은 열중량 분석 (TGA)을 통해 수행되었으며, 황 : 카본 블랙 : 그래핀 양자점이 각각 약 70 : 20 : 10 중량%임을 확인할 수 있었다. 이와 관련하여, 도 1m은 약 $10\text{ }^{\circ}\text{C/분의}$ 가열 속도 및 N_2 분위기에서 수집된, 황 (S), 그래핀 양자점-황 (GQDs-S) 복합체, 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 TGA 데이터이다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 표면을 분석하기 위한 XPS도 수행하였으며, XPS 결과에서는 황/카본 블랙 복합체에 비해 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 경우에 C=O (C1s에서 약 286.7 eV , O1s에서 약 530.9 eV), 및 C-OH (O1s에서 약 533.0 eV)의 강도가 더 높게 나타났고, 이는 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기로 인해 도출된 결과였다. 한편, 무시 가능할 정도로 미미한 S 2p 신호가 검출되었는데, 이는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 구조 내에서 그래핀 양자점-황이 카본 블랙으로 우수하게 도포되어 있기 때문이다 (그래핀 양자점-황/카본 블랙 및 황/카본 블랙의 경우 각각에서의 S 2p 차이를 참조).

[0107] 한편, 도 1h는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 구조를 나타낸 모식도로서, 좌측은 전체적인 코어-셸 구조를 나타낸 것이고, 우측은 좌측의 모식도의 일부를 확대한 것이다. 도 1h의 모식도는 황 입자 상에 분포되어 있으면서 카본 블랙과 강한 결합을 형성할 수 있는 그래핀 양자점을 나타내며, 이로 인해 밀도 있게 팩킹된 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 구조가 도출되었다. 계층적 구조의 구조적 무결성 및 기계적 안정성을 조사하기 위하여, CS_2 용액을 이용하여 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체로부터 황을 용해시켰다. 코어-셸 구조의 코어에 해당하는 황이 없는 상태에서도, 그래핀 양자점 및 카본 블랙이 형성하는 셸 구조는 양호하게 유지된다는 것이 TEM 및 SEM 이미지들을 통해 확인되었다. 이와 관련하여, 도 1i 및 도 1j는 CS_2 용액 세정 후의 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 셸 구조들의 HRTEM 이미지들이고, 도 1k는 CS_2 용액 세정 후의 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 셸 구조들의 SEM 이미지이다.

[0109] (4) 리튬-황 배터리 내에서의 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 모식도 (도 2a 내지 도 2d)

[0110] 도 2a의 모식도는 애노드 및 캐소드가 각각 금속 리튬 호일 및 황/카본 블랙 복합체로 구성된 경우를 나타낸 것이다. 캐소드의 구조는 반복되는 배터리 작동 동안 발생하는 고위 폴리설파이드의 비가역적 손실에 대하여 큰 연관성을 가진다. 본 실시예에서는, 도 2b의 모식도에 도시한 바와 같이, 그래핀 양자점을 황/카본 블랙 캐소드에 도입하여 리튬-황 배터리에 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체가 캐소드 활물질로서 적용되도록 하였다. 그래핀 양자점은, 카본 블랙과 상호 작용하는 소수성 방향족 영역들, 및 황과 상호 작용하는 친수성 결합 영역들을 모두 포함하며, 이에 따라 도 2b에서, 황 (황색)은 카본 블랙에 의해 둘러 쌓였으며 (황/카본 블랙), 그래핀 양자점 및 카본 블랙에 의해 완벽하게 커버되었다 (그래핀 양자점-황/카본 블랙). 이때, 폴리설파이드는 용

매에 용해되었고 오렌지 색으로 변색되었다.

[0111] 한편, 도 2c 및 도 2d는 황/카본 블랙 (S/CB) 복합체 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 복합체의 SEM 이미지들을 나타낸 것이다. 도 2c 및 도 2d의 SEM 이미지들로부터, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 전극들이 카본 블랙으로 조밀하게 (densely) 팩킹되어 있음을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 그래핀 양자점-황/카본 블랙의 기하학적 구조 내에서의 고위 폴리설파이드 보존력이 높아짐으로써 전기화학적 성능이 향상되었고, 이는 황/카본 블랙 전극에서 황 입자 표면이 일부 노출되는 것과 대비되는 것이었다.

[0113] 3. 리튬-황 배터리에 대한 전기화학적 실험들

[0114] (1) 용량 대비 전압 프로파일 (Capacity vs. Voltage Profile) (도 3a)

[0115] 도 3a는 종래의 리튬-황 배터리의 방전 프로파일을 도식화한 것으로서, 종래의 리튬-황 배터리에서 발생될 수 있는 반응 경로의 도식적 모델을 나타낸 것이다. 도 3a에서 고위 폴리설파이드 (Sn^{2-} , $n = 8$ 내지 4), 및 저위 폴리설파이드 (Sn^{2-} , $n = 2$ 및 1)는 각각 H0-LiPSs 및 L0-LiPSs라고 약칭되었고, 용해 및 석출 영역에서의 시작 포텐셜 (U) 및 용량 (Q)이 표시되었으며, 이로부터 각 샘플들의 전기화학적 물성들의 분석이 가능하다. 약 2.4 V에서의 가장 높은 정전기 전압 영역에서, 황 원소 (S_8)는 점차적으로 용해 가능한 설파이드 음이온 (S_8^{2-})으로 환원된다. 이후, S_8^{2-} 가 S_n^{2-} ($n = 6$ 및 4)로 되는 지속적인 환원이 진행된다. 이처럼 전해액에 용해 가능한 고위 폴리설파이드 (Sn^{2-} , $n = 8$ 내지 4)가 발생되므로, 약 2.3 V 내지 약 2.1 V 사이의 가장 높은 정전기 (plateau) 전압 영역 및 경사 영역 (slope)의 총합은 용해 (dissolution) 영역으로서 정의될 수 있다. 일단 S_4^{2-} 의 복합체에 도달하면, 고위 폴리설파이드는 더 낮은 정전기 전압 영역 (약 2.1 V)에서 저위 폴리설파이드 (LOPSs; Sn^{2-} , $n = 2$ 및 1)로 추가적으로 환원된다. 고위 폴리설파이드가 전해액에 용해될 수 있는 반면, 저위 폴리설파이드는 고체 상으로서 석출된다. 따라서, 낮은 정전기 전압 영역은 석출 영역으로서 정의될 수 있다. 결과적으로, Li_2S 는 S_8 의 완전한 환원의 결과이며, 약 1675 mAh/g^{-1} 의 이론적 용량이 도출될 수 있다. U_1 , U_2 , Q_1 , 및 Q_2 의 대표 점들은 도 3a의 프로파일에 표시되었으며, 여기에서 U_1 및 U_2 는 각각 용해 중 및 석출 중의 시작 반응 포텐셜을 나타내고, Q_1 및 Q_2 는 각각 용해 영역 및 석출 영역에 상응하는 용량을 나타낸다. $[\text{S}_8(\text{s}) + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4(\text{l})]$ 반응으로부터, Q_1 은 약 419 mAh/g^{-1} 으로 계산되었다. 한편, Q_2 는 고위 폴리설파이드가 저위 폴리설파이드로 환원되는 것 $[2\text{Li}_2\text{S}_4(\text{l}) + 12\text{Li}^+ \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}(\text{s})]$ 으로부터 약 1256 mAh/g^{-1} 값이 계산되었다. 이와 같은 작업에서, 4 가지 대표 파라미터들 (U_1 , U_2 , Q_1 , 및 Q_2) 및 Q_2/Q_1 비율(=3)은 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체 전극들의 배터리 성능을 이해하기 위하여 평가되었다.

[0117] (2) 사이클링 성능 (도 3b 내지 도 3d)

[0118] 도 3b는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 100 사이클 진행 동안의 0.5 C에서의 사이클링 성능 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다 ($[\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}]$ 반응을 전제로 $1 \text{ C} = 1675 \text{ mAh g}^{-1}$). 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체들은 황/카본 블랙 복합체에 비해 우수한 성능 안정성 및 쿨롱 효율을 나타내었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 경우 약 1000 mAh g^{-1} 의 방전 용량이 100 사이클이 넘은 후에도 달성되었는데, 이는 황/카본 블랙 복합체가 오직 459.6 mAh g^{-1} 를 나타낸 것과 대비되는 결과였다. 또한, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 쿨롱 효율은 100 사이클 동안 약 100.0%로 안정하게 유지된 반면, 황/카본 블랙 복합체의 쿨롱 효율은 100 사이클 동안 지속적으로 증가되어 약 110%에 도달되었다. 쿨롱 효율의 지속적인 증가는 폴리설파이드 서플 현상 때문인 것이고 보고되어 있다. 그러므로, 전기화학적 효율 구조는, 활성 물질들의 높은 이용, 즉, 이하에서 Q_2/Q_1 비율에 의해 확인되는 것인 방전 공정 동안의 황의 가역적인 반응을 가능케 하는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에 의해 제공될 수 있을 것으로 이해할 수 있었

다.

[0119] 한편, 사이클에 따른 시작 포텐셜 (U_1 및 U_2) 및 용량 (Q_1 및 Q_2)은 용량 대비 전압 프로파일들로부터 도출되었으며, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체의 개선된 사이클 성능의 원인을 연구하기 위하여 도 3c 및 도 3d에 도시되었다. 이와 관련하여, 도 3c는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 사이클링 성능과 관련하여 사이클 수에 따른 시작 포텐셜 (U)을 나타낸 것이다. 또한, 도 3d는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 사이클링 성능과 관련하여 사이클 수에 따른 용량 (Q)을 나타낸 것이다. 최초의 사이클에서, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 U_1 은 황/카본 블랙 함유 전극의 약 2.31 V에 비해 약간 높은 수치인 약 2.33 V였으며, 이는 낮은 계면 저항 때문이었다. 낮은 계면 저항은, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 복합체에서 탄소 커버력 개선으로 인하여 전자 이동 동역학 속도가 빨라졌기 때문이다 (도 3c). 계면 저항에 관한 상세한 분석은, 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS)을 이용하여 추가 연구되었다.

[0120] $Re(Z)$ (ohm) 축 상의 반원 (1 Hz 내지 100 kHz)의 반지름은 계면 저항 및 전하 이동 저항의 총합 ($R_{int} + R_{ct}$)에 의하여 합리적으로 해석되었으며, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극이 황/카본 블랙 함유 전극에 비해 낮은 복합 (계면 및 전하 이동) 저항을 가진다는 것을 알 수 있었다. 또한, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 U_2 수치는 황/카본 블랙 함유 전극의 U_2 수치에 비해 약간 높았는데 (30 mV), 이는 고위 폴리설파이드가 저위 폴리설파이드에 비해 용이하게 환원된다는 것을 나타내는 결과였다. 최초의 사이클 후, U_1 및 U_2 가 약간 증가된 것이 두 전극들 모두에서 관찰되었는데, 이는 마이크론-크기의 황의 재정렬 결과 과전압이 감소되었기 때문이었다. 100 사이클 동안 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 U_1 및 U_2 는 황/카본 블랙 함유 전극에 비해 높은 시작 포텐셜을 보유하고 있었으며, 이로부터 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극이 각 사이클에서 방전 공정을 수행하기 위해 상대적으로 낮은 저항을 보유함을 확인할 수 있었다. 대조적으로, 도 3d에 나타낸 바와 같이, Q_1 및 Q_2 는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극 및 황/카본 블랙 함유 전극 사이에서 약간 다른 양상을 나타내었다. 최초의 사이클에서, 황/카본 블랙 함유 전극에 비해 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 경우 더 높은 Q_1 및 Q_2 가 관찰되었는데 (황/카본 블랙 함유 전극의 경우, $Q_1 =$ 약 $354.86 \text{ mAh g}^{-1}$, 및 $Q_2 =$ 약 $793.35 \text{ mAh g}^{-1}$; 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 경우, $Q_1 =$ 약 $370.90 \text{ mAh g}^{-1}$, 및 $Q_2 =$ 약 $853.24 \text{ mAh g}^{-1}$), 이는 그래핀 양자점을 도입함으로써 활성 물질들을 더욱 효율적으로 이용하게 되었기 때문이었다. 그러나, Q_2/Q_1 비율은 여전히 그래핀 양자점-황/카본 블랙 ($Q_2/Q_1 =$ 약 2.30) 함유 전극 및 황/카본 블랙 ($Q_2/Q_1 =$ 약 2.24) 함유 전극 모두에서 낮았다. 최초 사이클에서의 이처럼 낮은 Q_2/Q_1 비율은 고위 폴리설파이드의 비가역적인 초기 손실 및 저위 폴리설파이드의 비효율적인 석출을 설명할 수 있다. 이후, 황/카본 블랙에서 Q_1 및 Q_2 수치는 확장된 사이클에서 점차적으로 감소되었다. Q_1 값이 상대적으로 느린 감소를 나타내는데 비하여 Q_2 는 급속한 감소를 나타내었다는 점에 주목해야 하는데, 이는 석출 반응이 활성 부위들의 손실로 인하여 지연됨을 나타내는 것이다. 반면, 그래핀 양자점-황/카본 블랙의 경우, 활성 종의 손실을 최소화하고 용이한 반응을 위한 활성 부위를 보존하는 것을 통해 Q_1 및 Q_2 수치가 100 사이클이 넘도록 유지되었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서의 Q_2/Q_1 비율은 10 번째 사이클에서 약 2.94, 100 번째 사이클에서 약 2.81로 나타났으며, 이는 이론적인 수치 (= 3)에 근접한 것인 반면, 황/카본 블랙 함유 전극에서의 Q_2/Q_1 비율은 10 번째 사이클에서 약 1.96, 100 번째 사이클에서 약 1.55로 나타났다. 이처럼 높은 Q_2/Q_1 비율은 S_8 및 Li_2S 사이의 환원 반응이 그래핀 양자점에 의한 매우 효율적인 전자 구조 때문에 상당히 가역적으로 발생할 수 있음을 강력하게 뒷받침하는 것이다. 그래핀 양자점은 전기화학적 반응 동안 고위 폴리설파이드를 붙잡아두는 것을 도울 수 있다. 많은 양의 황이 로딩된 전극이 제조되었음에도 불구하고 (약 2.2 mg cm^{-2}), 황/카본 블랙 함유 전극의 사이클 성능 (약 280 mAh g^{-1})에 비하여 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 사이클 성능 (약 950 mAh g^{-1})이 우수하게 나타났으며, 이는 종래 보고된 탄소/황 복합체 함유 전극에 비해 본원에 따른 전극이 우수한 사이클 성능을 보유함을 뒷받침할 수 있는 것이다.

[0122] **(3) 방전 속도에 따른 성능 특성 (rate capability; 이하, '속도 성능') (도 3e 내지 도 3i)**

[0123] 도 3e는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 약 0.1 C 내지 약 10 C에서 테스트 된 속도 성능을 나타낸 것이다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극은 황/카본 블랙 함유 전극에 비해 우수한 속도 성능을 나타내었다. 또한, 도 3h는 용해/석출 영역의 상대적인 용량 (Q_2/Q_1) 비율을 나타낸 것으로서, 100 사이클 진행에 따른 사이클링 성능을 나타낸 것이며, 도 3i는 용해/석출 영역의 상대적인 용량 (Q_2/Q_1) 비율을 나타낸 것으로서, 0.1 C 내지 10 C에서의 속도 성능을 나타낸 것이다. 도 3h 및 도 3i에서, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 경우 10 C에서의 높은 방전 용량 (약 $540.17 \text{ mAh g}^{-1}$)이 달성되었다 (C/10에서의 방전 용량 대비 약 42%). 대조적으로, 황/카본 블랙 함유 전극의 경우 10 C에서 단지 약 $120.35 \text{ mAh g}^{-1}$ 만 달성될 수 있었다 (C/10에서의 방전 용량 대비 약 10%). 이와 같은 속도 성능은, 10 C에서의 속도 조차도, 종래의 연구 결과 대비 우수한 물성을 나타내었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 전극들의 이처럼 높은 속도 성능의 원인을 연구하기 위하여, 속도에 따른 4 가지 파라미터들의 변화가 조사되었다. U_1 및 U_2 수치들은 도 3f에 도시된 속도 성능 테스트 결과로부터 도출되었다. 이와 관련하여, 도 3f는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 속도 성능과 관련하여 사이클 수에 따른 시작 포텐셜 (U)을 나타낸 것이다. 상대적으로 낮은 속도에서 (< 약 0.2 C) 그래핀 양자점-황/카본 블랙 전극은 황/카본 블랙에 비해 약간 높은 U_1 및 U_2 수치들을 나타내었다. 그러나, 속도가 약 0.5 V 이상인 경우 황/카본 블랙 전극들의 U_1 및 U_2 수치들은 급격히 감소된 반면, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 전극들의 U_1 및 U_2 수치들은 좀 더 안정적으로 유지되었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서의 높은 U_1 및 U_2 수치들은, 그래핀 양자점이 배터리의 전기전도도를 증가시킬 뿐만 아니라, 용해 반응을 시작하기 위해 요구되는 과전압 (U_1) 및 석출 반응을 시작하기 위해 요구되는 과전압 (U_2)이 감소될 수 있도록 하는 전기화학적으로 효율적인 구조를 제공한다는 것을 확인시켜 주는 것이었다. U_1 및 U_2 의 경향성이 유사하다는 점에 주목할 필요가 있는데, 이는 상기 수치들이 각각 S_8 의 환원 및 고위 폴리설파이드의 환원에서의 과전압과 관련되어 있기 때문이다. 대조적으로, 도 3g에 도시된 바와 같이, 특히 높은 전류 밀도 하에서의 동향은 Q_1 및 Q_2 에서 서로 상이한 것으로 관찰되었다. 이와 관련하여, 도 3g는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 속도 성능과 관련하여 사이클 수에 따른 용량 (Q)을 나타낸 것이다. 고위 폴리설파이드를 형성하기 위한 반응 동역학이 신속하게 일어나기 때문에, Q_1 이 높은 전류 밀도의 영향을 덜 받았다. 그러나, 높은 전류 밀도에서 Q_2 는 상당한 감소를 나타내었는데, 이는 저위 폴리설파이드의 낮은 전기전도도 또는 제한된 반응 부위들에 의한 느린 환원 때문이다. 황/카본 블랙 함유 전극에서의 Q_2/Q_1 비율은 약 0.1 C 속도에서 약 2.36, 및 약 2 C 속도에서 약 1.27로 나타난 반면, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서는 약 0.1 C 속도에서 약 2.55, 및 약 2 C 속도에서 약 1.75로 보다 높은 Q_2/Q_1 비율이 나타났는데, 이는 용이한 전하 이동 및 반응 부위들의 높은 밀도를 통해 황의 효율적인 이용이 가능해졌음을 나타내는 결과였다.

[0125] **4. 사후-분석 (post-mortem Analysis)**

[0126] **(1) 형태학적 평가들**

[0127] 20 사이클 진행 후의 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극 및 황/카본 블랙 함유 전극에서 촬영한 애노드 및 캐소드의 SEM 이미지들에서, 두터운 SEI 층 형성으로 인하여 캐소드들의 SEM 이미지들은 납작해진 형태를 나타내었다. 흥미로운 것은, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서 균질한 표면들이 관찰된 반면, 카본블랙/황 함유 전극에서는 황의 분리가 관찰되었다는 점이다. 이와 같은 형태적인 차이는 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 구조적 무결성으로부터 유래된 것이다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극들이 반복되는 사이클 동안 안정적인 활성 부위들을 제공할 수 있고 전극 부근에서 고위 폴리설파이드를 보존할 수 있기 때문에, 형태 변화가 최소화 된다. 반면, 황의 지속적인 용해 및 석출은 황/카본 블랙 함유 전극에서의 상당한 형태 변화를 야기하며, 궁극적으로는 전극 표면에서 황의 분리를 야기한다. 또한, 이와 같은 캐소드로부터의 황의 손실은 애노드에도 반영되었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극의 애노드에서 깨끗한 표면이 관찰된 반면, 황/카본 블랙 함유 전극의 애노드에서는 황 및 Li_2S 입자들이 표면 상에서 관찰된다는 것이 EDS 및 라만

분광법을 통해 확인되었다. 앞서 언급한 바와 같이, 이와 같은 황 및 Li₂S 석출물들은 반복되는 사이클 동안 캐소드 부위로부터 활성 물질들이 소실되기 때문이다.

[0129] (2) 표면 개질 (도 4a 내지 도 4c)

[0130] 그래핀 양자점의 상세한 메커니즘을 연구하기 위하여, 황/카본 블랙 함유 전극 및 그래핀-황/카본 블랙 함유 전극들의 화학적 결합 상태들이 XPS로부터 특징지어지는 다양한 상태들로부터 확인되었다. 이와 관련하여, 도 4a 내지 도 4c는 황/카본 블랙 (S/CB) 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 (GQDs-S/CB) 함유 전극의 C 1s 고해상도 XPS (X-선 광전자 분광법)의 사후 분석 결과들로서, 도 4a는 사이클 진행 전이고, 도 4b는 20 사이클 진행 후의 충전 상태의 경우이고, 도 4c는 20 사이클 진행 후의 방전 상태의 경우이다. 도 4a 내지 도 4c에서 각각의 스펙트럼은 탄소와 황의 서로 다른 원자가에 상응하는 기능에 피팅되는 것이었으며 (청색 곡선), 상기 피팅된 곡선들의 도합 (녹색 점)은 가공 전 데이터 (raw data; 흑색 곡선)와 일치하였다. 구체적으로, 제조된 상태 그대로의 전극들의 C 1s 스펙트럼들 (도 4a)은 sp² 하이브리드 된 탄소의 영향으로 약 283.8 eV에서 피크를 나타내었고, sp³ 하이브리드 된 탄소의 영향으로 약 284.5 eV에서 피크를 나타낸 반면, 탄소-황 결합에 상응하는 피크는 약 285.3 eV에서 나타났다. 약 286.2 eV에서의 피크는 C-OH 결합에 해당하는 것으로서, 그래핀 양자점이 -OH 표면 기능기의 높은 밀도를 가지기 때문에 황/카본 블랙의 경우에 비해 그래핀 양자점-황/카본 블랙의 경우에 더 높은 강도를 나타내었다. 약 287.0 eV에 위치하는 피크는 카르보닐기에 상응하는 것이고, 약 289.0 eV에 위치하는 피크는 카르복실기에 상응하는 것이다. 20 사이클 진행 후의 충전 상태 및 방전 상태 모두에서 수득된 황/카본 블랙 전극의 C 1s 스펙트럼은 (도 4b 및 도 4c), 각각 C-OH (약 286.3 eV)에서의 약한 강도 감소 및 탄소-황 (약 285.3 eV)에서의 약한 강도 증가를 나타내었다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극이 하이드록실 피크 (약 286.2 eV)에서 주목할만한 감소를 나타내는 반면, 20 사이클 진행 후의 충전 상태 및 방전 상태 모두에서 탄소-황 피크 (약 285.4 eV)가 현저하게 나타났다. 결합성의 변화는 그래핀 양자점 내의 하이드록실기(-OH)가 사이클 진행 중에 탄소-황 결합의 형성을 가능하게 하였음을 나타낸다. 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극 내에서 발생하는 탄소-황 결합들은, 그래핀 양자점이 황-친매적 물성을 나타내며, 이로 인해 그래핀 양자점 부근에서 황이 보존될 수 있음을 나타내었다. 따라서, Q₂/Q₁ 비율이 100 사이클 이상 진행된 후에도 약 2.9에서 안정적으로 나타났다. 약 291.0 eV에서의 C-F₂ 피크 및 약 293.0 eV에서의 C-F₃ 피크는 각각 바인더 (폴리비닐리덴 플루오라이드, PVDF) 및 전해질 염 [리튬 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드]로부터 유래되었다. 또한, 20 사이클 진행 후 수득된 전극들의 S 2p 스펙트럼들도 탄소-황 결합의 형성을 뒷받침하였다. 약 162.6 eV에서의 탄소-황 결합 피크들은 황/카본 블랙 함유 전극 및 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극 모두에서 관찰되었다. 그러나, 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서의 탄소-황 결합의 강도는 황/카본 블랙 함유 전극의 경우에 비해 높았다. 약 164.0 eV에서의 황-황 결합은 전극 내에서의 결정성 황을 설명하는 것이었다. 황/카본 블랙 함유 전극에 비해 그래핀 양자점-황/카본 블랙 함유 전극에서 나타나는 높은 황-황 피크 강도는 전극 상에서 환원된 원소 황이 더 많기 때문이다. 흡착 공정들은, 후술하는 바와 같이 그래핀 양자점에 결합되는 것이 화학적으로 선호되는 나노미터 크기의 황의 형성으로 인하여 활성 물질이 전해액으로 비가역적으로 손실되는 것을 방지하였다. 약 167.0 eV에서의 피크들은 LiTFSI로부터 나온 설파이트 (SO₂)에서 기인한 것이고, 약 170.0 eV 부근에서의 피크들은 산화된 폴리설파이드 중 (SO₃)에서 기인한 것이었다.

[0132] (3) 이론적 모델링

[0133] 그래핀 양자점 및 황 종 (sulfur species) 사이의 탄소-황 결합의 형성을 분명히 하기 위하여 DFT 계산법이 수행되었다. 상기 계산법은 하기 반응식에 기반한 것이다: [코로넨-OH + Sn²⁺ → (코로넨-Sn)⁻ + OH⁻ (n = 1, 2, 4, 6, 8)].

[0134] 상기 모델은 그래핀 양자점의 말단 모서리들을 대표하기 위하여 사용되었으며, 탄소 원자들의 모서리들 중 하나에 하이드록실기 (-OH)를 붙여 "코로넨-OH"가 되도록 하였다. 코로넨은, 화학식이 C₂₄H₁₂인 다중고리형 방향족 탄화수소 화합물로서 6 개의 주위 용해 (peri-fused) 벤젠 고리를 포함한다. 나아가, 코로넨 모델은 적은 sp² 클러스터들로 구성되어 있고 이는 sp³ 탄소에 의해 고립되는데, 이는 산소-풍부 기능기를 포함하지 않는 날개 그

래핀 양자점에 가까운 것이며, 종래에 리튬-황 배터리 연구를 함에 있어서 양자 계산을 위한 그래핀의 환원 모델로서 채용된 것이었다. 반응 물질들과 생성 물질들에 대한 DFT에 의해 계산된 상대적인 에너지는 2 가 음이온성 황 (sulfur dianion)에 의하여 말단의 하이드록실기가 대체되는 것을 나타낸다. 상대적인 에너지는 도 5에 도시되었으며, 이로부터 2 가 음이온성 황이 말단의 하이드록실기로 대체되었을 경우 생성 물질의 에너지가 감소된다는 것을 분명히 확인할 수 있다. 이와 관련하여, 도 5는 폴리설파이드를 그래핀 양자점에 결합시키는 과정에서 반응물 및 생성물의 상대적인 에너지를 나타낸 것이다. 도 5에서, 플롯(plot)은 폴리설파이드를 그래핀 양자점에 결합시키는 과정에서의 반응물 및 생성물의 상대적인 에너지 대비 황 사슬 길이로 나타내었다. 그래핀 양자점 상의 기능기들은 폴리설파이드의 탄소에 대한 결합을 개선시켰으며, 이는 $-OH(C-OH)$ 가 Sn^{2-} 로 치환되었기 때문이었다. 도 5에서, 황색, 적색, 백색, 및 회색은 각각 황 (S), 산소 (O), 수소 (H), 및 탄소 (C) 원자를 나타내었다. 생성 물질들 (Sn^{2-} , $n = 1, 2, 4$, 및 6)의 낮은 에너지는 반응을 위한 원동력을 제공하는 것일 수 있으며, 이로 인해 탄소-황 결합의 형성이 선호된다. 그러나, 리튬 양이온과 결합된 고체 결정의 형태 내에서는, 탄소-황 결합에 용이하게 참여할 수 없는 Li_2S 와 같이, 약간의 2 가 음이온성 황이 일반적으로 존재한다. 덧붙여, 쿨롱 반발력 때문에 황 사슬이 짧아짐에 따라 2 가 음이온성 황은 점차 불안정해진다. 한편, 2 가 음이온성 황의 긴 사슬들은 ($n > 6$) 작은 사슬들로 분해되는 경향이 있다. 따라서, 반응에서 주로 참여하는 것은 S_2^{2-} , S_4^{2-} , 및 S_6^{2-} 이온들인 것으로 추정되었다. 나아가, 동일한 EFT 계산법이 카르복실기 말단의 코로넨 (코로넨-COOH)에 대해서도 수행되었으며, 유사한 코로넨-OH기의 결과가 나타났다. 본 실시예의 결과들은, 그래핀 양자점의 모서리 상에 존재하는 말단 산소-풍부 기능기를 통한 탄소-황 결합들의 형성의 중요한 역할을 강조하는 것이었다.

[0136] **(4) 캐소드 전해액 (catholyte)을 이용한 전기화학 전지 (cell)들에 기반한 탄소-황 결합 연구 (도 6a 내지 도 6c, 및 도 7a 내지 도 7h)**

[0137] 그래핀 양자점 및 카본 블랙의 계면에서의 고유 표면 상호작용은 Li_2S_8 캐소드 전해액을 이용하여 전기화학적 사이클을 통해 연구되었다. 이와 관련하여, 황이 포함되지 않은 그래핀 양자점/카본 블랙 함유 전극 및 카본 블랙 함유 전극이 Li_2S_8 캐소드 전해액 내에서 제조되었고, 전기화학적 사이클이 진행되었다. 그래핀 양자점/카본 블랙 함유 전극의 경우 100 사이클이 진행되는 동안 약 90% 이상의 사이클 유지가 되었으나, 카본 블랙 함유 전극의 경우 약 80% 이하의 용량 보존을 나타내었다.

[0138] 한편, 도 6a 내지 도 6c는 20 사이클 진행 후 충전 상태에서, Li_2S_8 캐소드 전해액에서의 카본 블랙 (CB) 및 그래핀 양자점 (GQDs)의 사후 분석을 수행한 결과로서, 도 6a는 C 1s 고해상도 XPS 스펙트럼이고, 도 6b는 라만 스펙트럼이며, 도 6c는 XRD 스펙트럼이다. 그래핀 양자점/카본 블랙 함유 전극의 사이클 진행 후 C 1s 및 S 2p XPS 스펙트럼 (도 6a)은 카본 블랙 함유 전극에 비해 높은 황-황 피크 및 탄소-황 피크를 나타내었다. 뿐만 아니라, 약 1086 cm^{-1} 에서 나타나는 탄소-황 방향족 결합의 라만 피크들, 및 약 997 cm^{-1} 에서 나타나는 탄소-황 에스테르 결합들은 그래핀 양자점/카본 블랙 함유 전극들에서 좀 더 강하게 나타났다. 도 6b에서, 1590 cm^{-1} 및 1350 cm^{-1} 에서의 탄소 피크들은 각각 탄소의 G 밴드들 및 D 밴드들을 나타내는 것으로서, 도 6b의 라만 스펙트럼은 샘플들에서 탄소-황 (방향족 및 에스테르) 결합이 형성되었음을 나타내었다. 또한, 그래핀 양자점/카본 블랙 함유 전극들의 XRD로부터 나노미터 크기의 결정성 황이 확인되었으며 (도 6c), 이는 폴리설파이드들이 그래핀 양자점의 산소-풍부 기능기들 상에 흡착된다는 것을 강력하게 뒷받침하는 것이다.

[0139] 또한, 나노미터 크기의 결정성 황의 형성은 TEM 분석을 통해서도 관찰되었다. 이와 관련하여, 도 7a 내지 도 7h는 20 사이클 진행 후 충전 상태에서 수득한, Li_2S_8 캐소드 전해액에서의 그래핀 양자점 전극 상의 나노미터 크기 황의 TEM 이미지 및 EELS 데이터들을 나타낸 것이다. 도 7a는 그래핀 양자점 물질들에서의 나노미터 크기 황 (S)의 저배율 및 고배율 이미지이다. 도 7a에서, 나노미터 크기 황이 함께 있는 그래핀 양자점 전극에서 덩어리가 발견되었으며, 작고 어두운 입자들이 나노미터 크기 황을 나타내었다. 도 7b는 나노미터 크기 황 (S) 입자들 상에 덮여진 그래핀 양자점 (GQDs)이다. 도 7c는 나노미터 크기 황 (S) 및 그래핀 양자점의 격자 (Lattice) 모서리들을 나타낸 HRTEM 이미지이다. 도 7d는 도 7c의 HRTEM 원본 이미지의 FFT로서, 필터링 된 이미지의 중앙부에서 수득된 것이다. 도 7d에서, 2 개의 밝은 점들은 황 입자들을 나타내었으며, 다른 점은 그래핀 양자점 격자 평면을 나타내었다. 도 7e는 사이클 진행 후 캐소드 전해액 내에서 그래핀 양자점 전극의 STEM

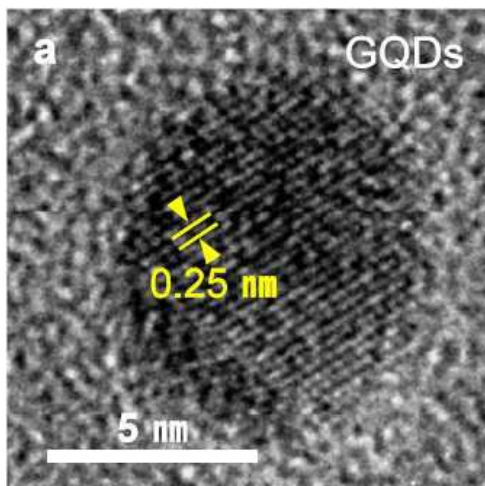
이미지를 나타낸 것이다. 도 7f는 그래핀 양자점/카본 블랙 전극에서의 황 (S)과 관련된 전자 에너지 손실 분광법 (EELS) 맵핑 결과이다. 도 7g는 그래핀 양자점/카본 블랙 전극에서의 탄소(C)와 관련된 전자 에너지 손실 분광법 (EELS) 맵핑 결과이다. 도 7h는 그래핀 양자점/카본 블랙 전극에서의 산소 (O)와 관련된 전자 에너지 손실 분광법 (EELS) 맵핑 결과이다. Li_2S_8 캐소드 전해액 존재 하에서 20 회의 전기화학적 사이클 진행 후, 황 입자들의 극히 일부만 카본 블랙 전극에서 관찰된 반면, 다수의 나노미터 크기의 황 입자들이 그래핀 양자점 전극 상에서 관찰되었다 (도 7a 내지 도 7d). 나노미터 크기의 황 입자들은 그래핀 양자점으로 둘러 쌓였으며, 이는 (111) 평면에 상응하는 이들의 격자 주변부 (fringe)로부터 확인되었다. 나아가, 고속 푸리에 변형 (FFT) 이미지 상에서의 밝은 점들의 지표들은, 황이 단일 결정이고 알파 상의 사방정계 구조 내에서 결정화된다는 것을 나타낸다 (JCPDS, No.08-0247). FFT 이미지에서의 넓은 링 패턴들은 다른 방향들에서 다수의 그래핀 양자점이 존재한다는 것을 나타내었다. 또한, 그래핀 양자점의 TEM-EELS 및 SEM-EDS 분석은 나노미터 크기의 황 입자들이 그래핀 양자점 상에 흡착된다는 것을 나타내었다. 반면, 카본 블랙 함유 전극은 낮은 황 밀도를 함유하였다. 이와 같은 관찰 결과는, 그래핀 양자점이 황-친매성 물성을 가진다는 점, 및 이로 인해 그래핀 양자점 상에 황의 핵 형성이 선호된다는 점을 암시하는 것이었다. 본 실시예에서는, 앞서 검토된 DFT 계산법에 의해 예측되는 바와 같이, 황은 그래핀 양자점 상에 용이하게 흡착 및 탈착될 수 있음을 확인하였다.

[0141] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

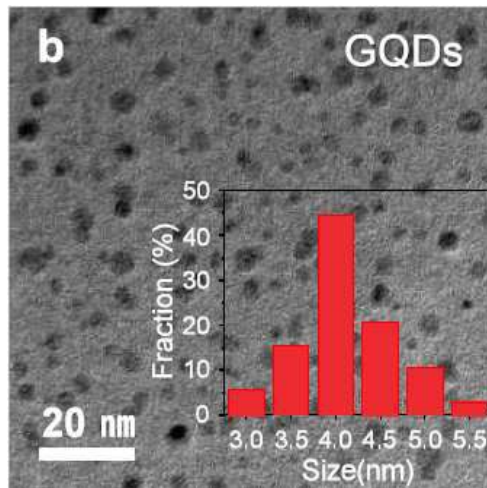
[0142] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

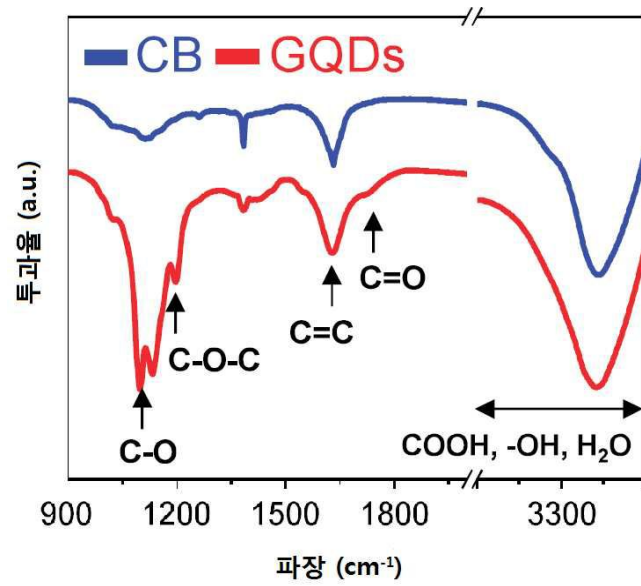
도면1a



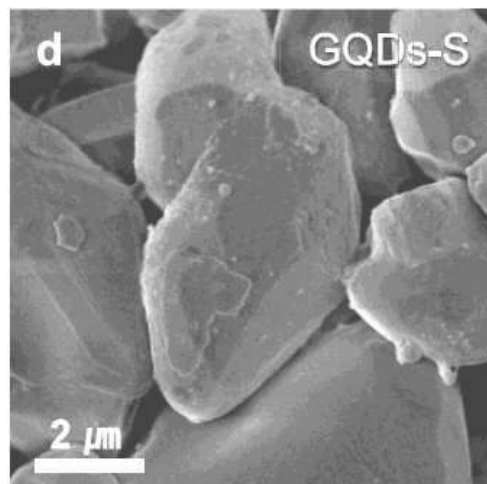
도면1b



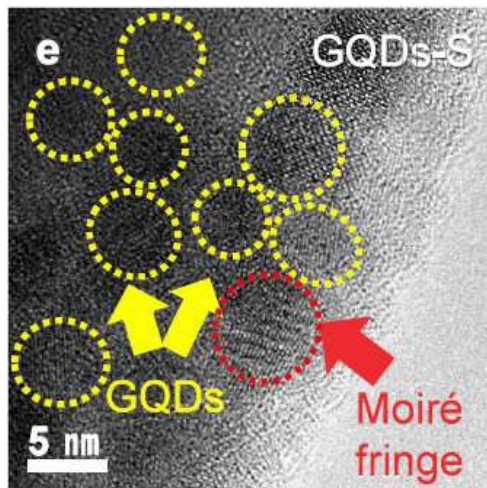
도면1c



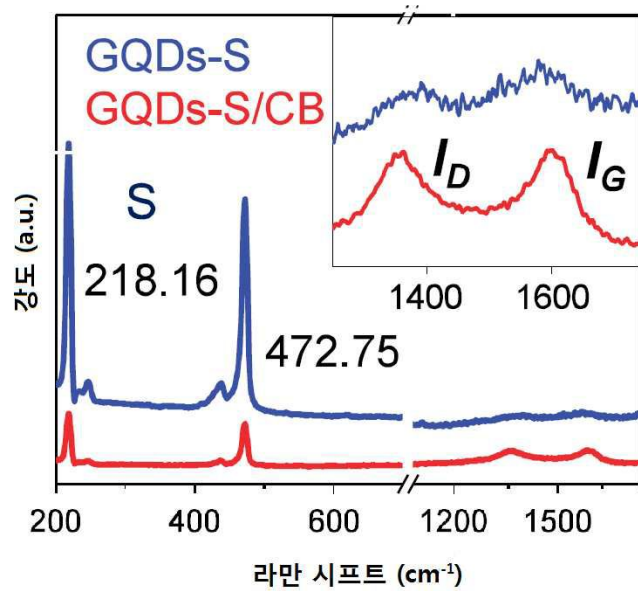
도면1d



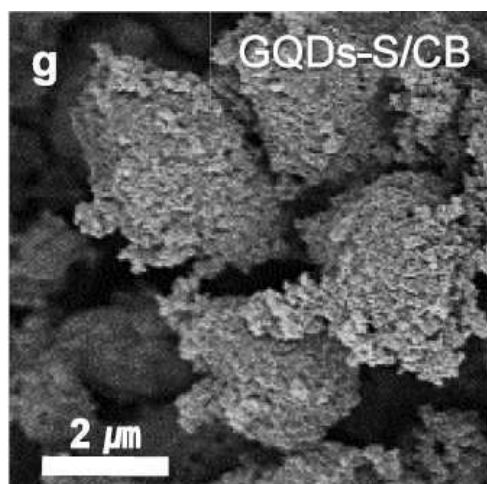
도면1e



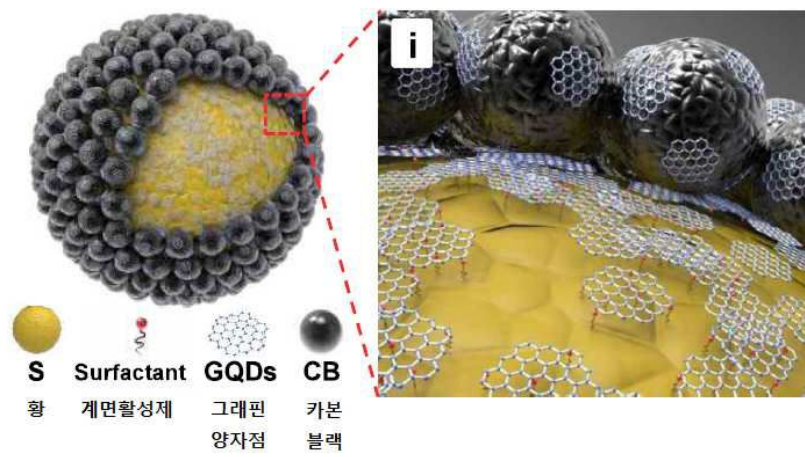
도면1f



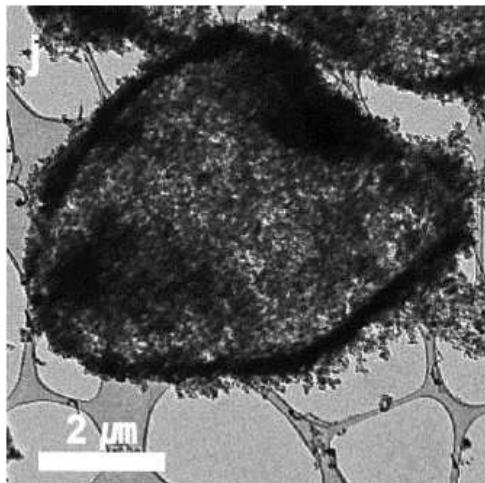
도면1g



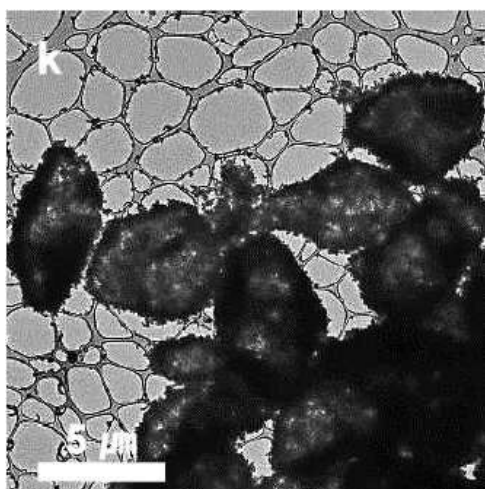
도면1h



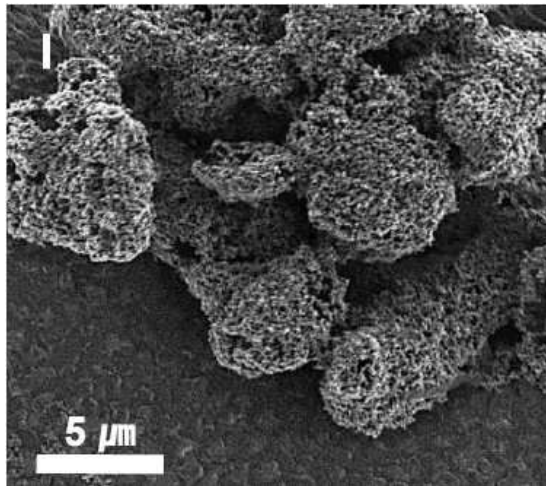
도면1i



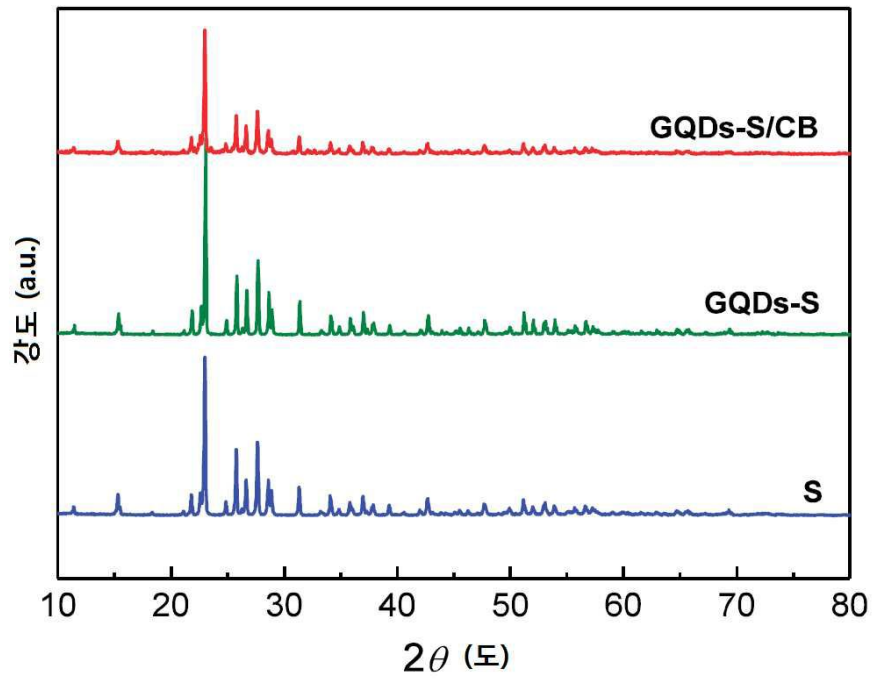
도면1j



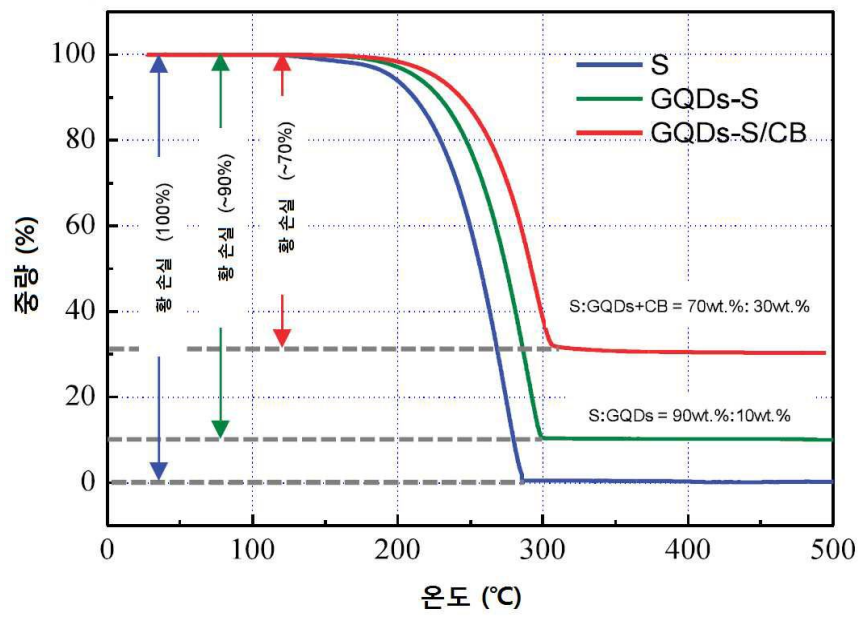
도면1k



도면1l



도면1m



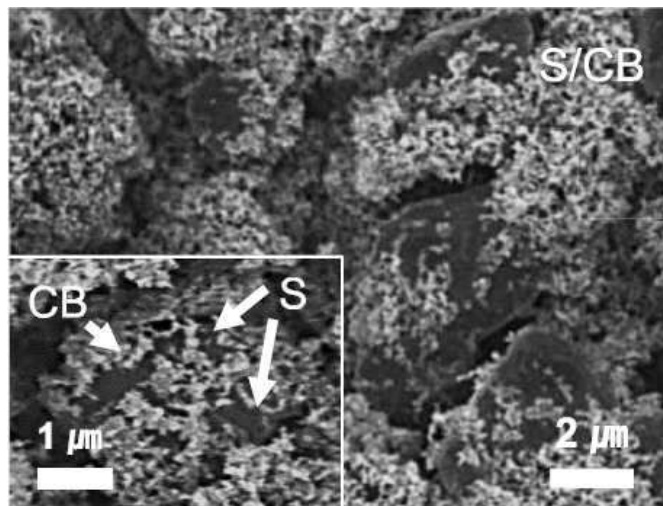
도면2a



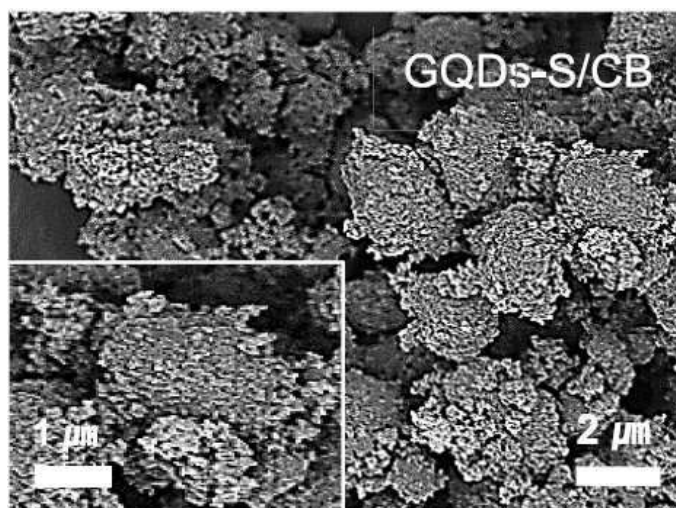
도면2b



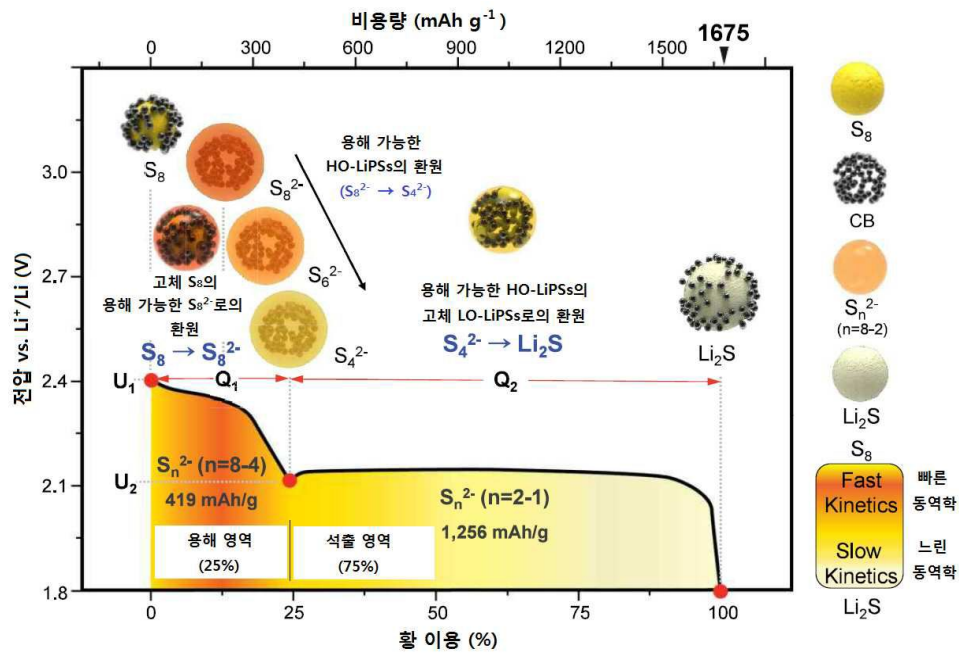
도면2c



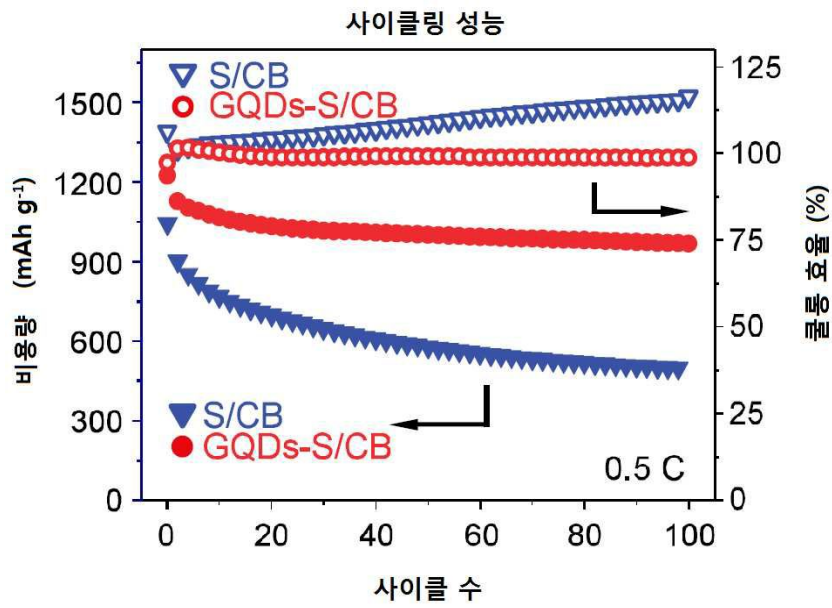
도면2d



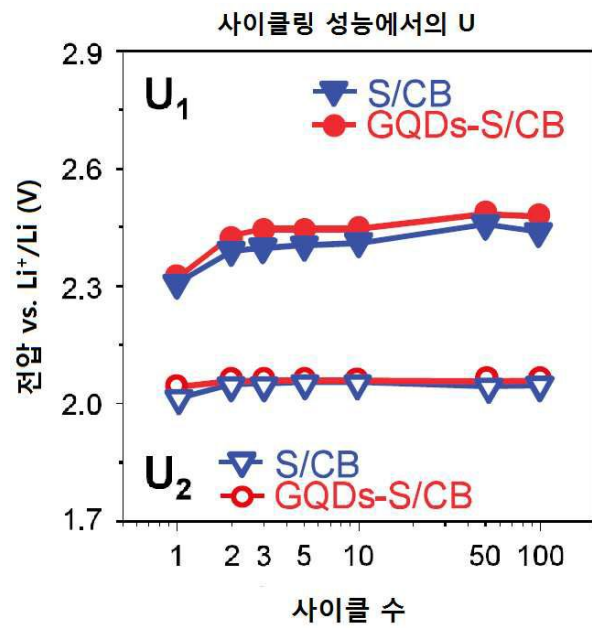
도면3a



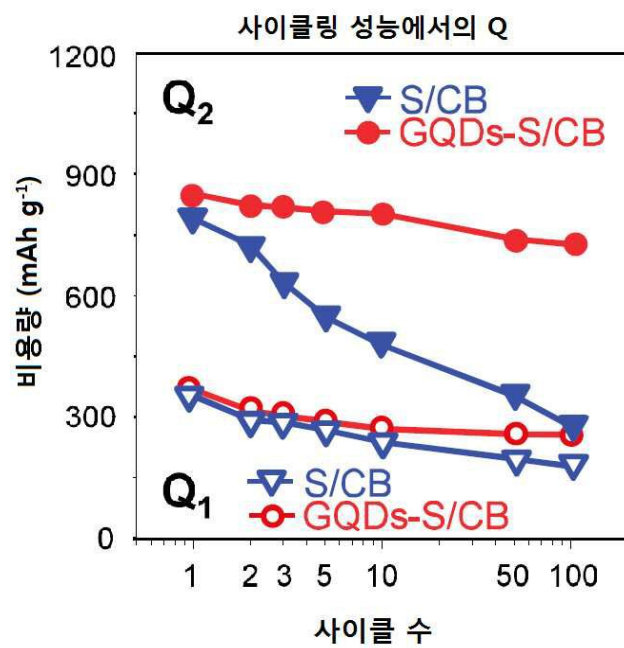
도면3b



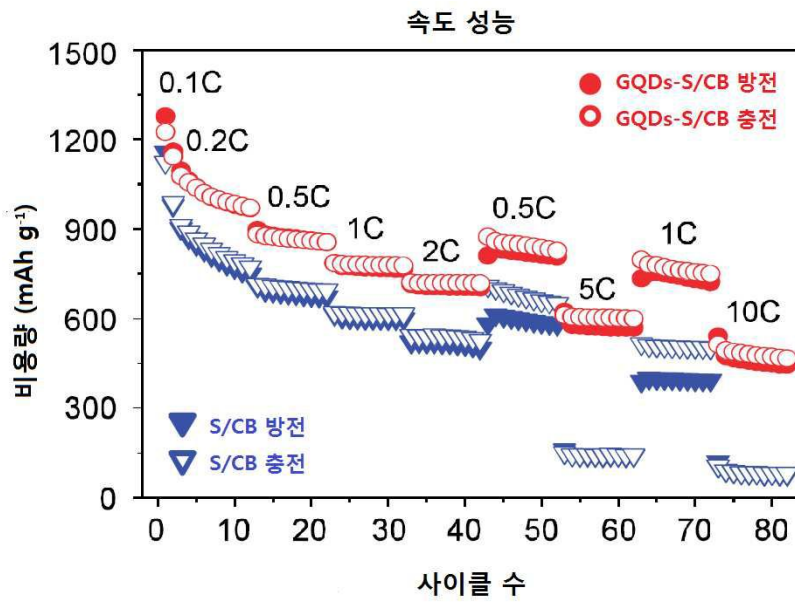
도면3c



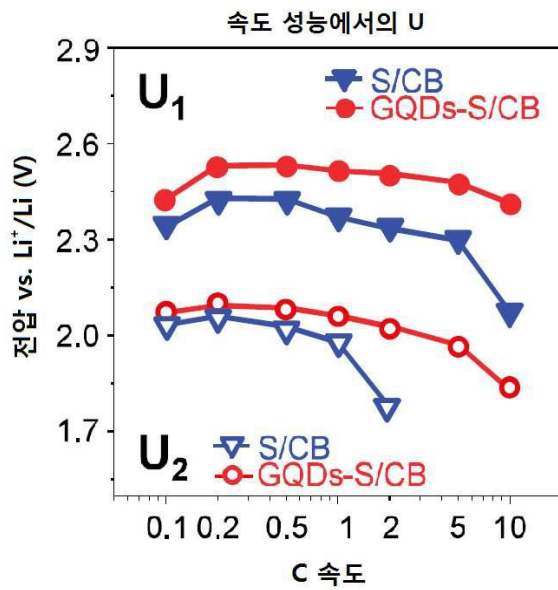
도면3d



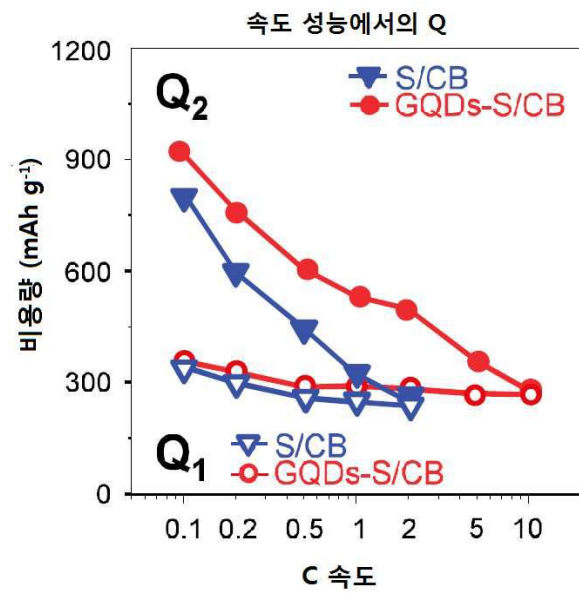
도면3e



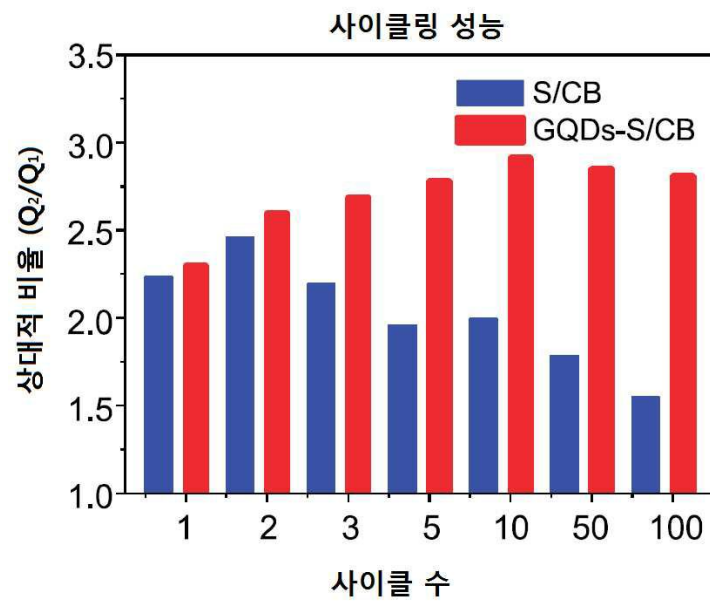
도면3f



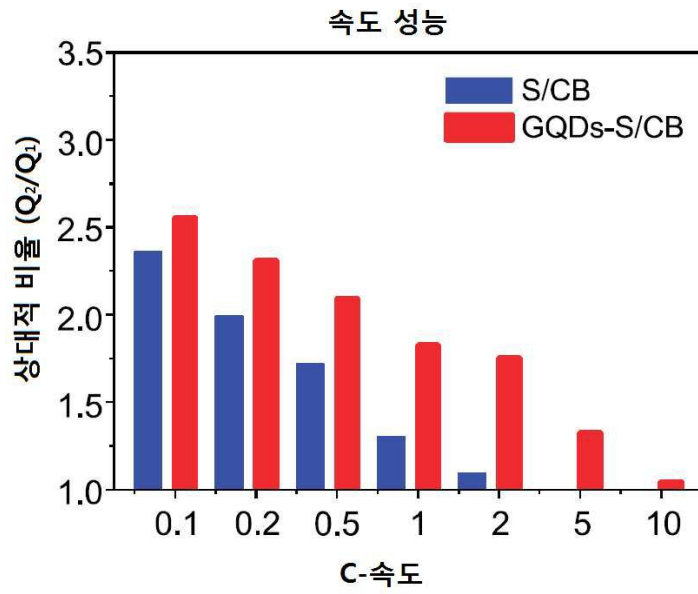
도면3g



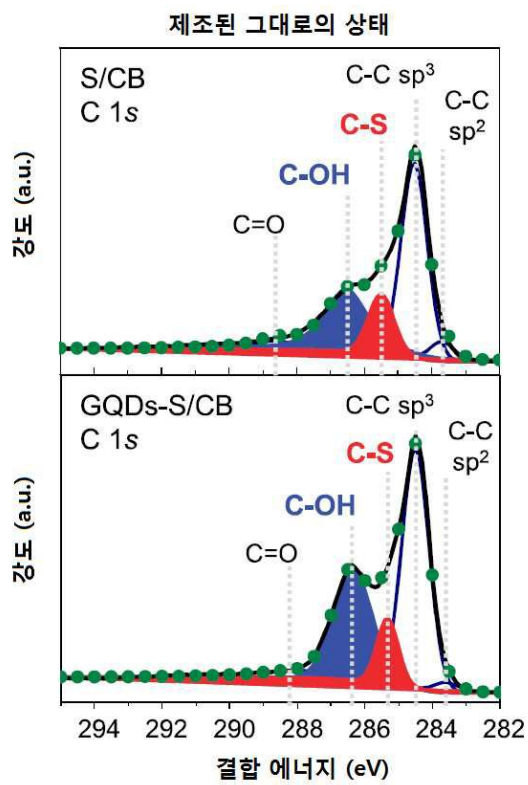
도면3h



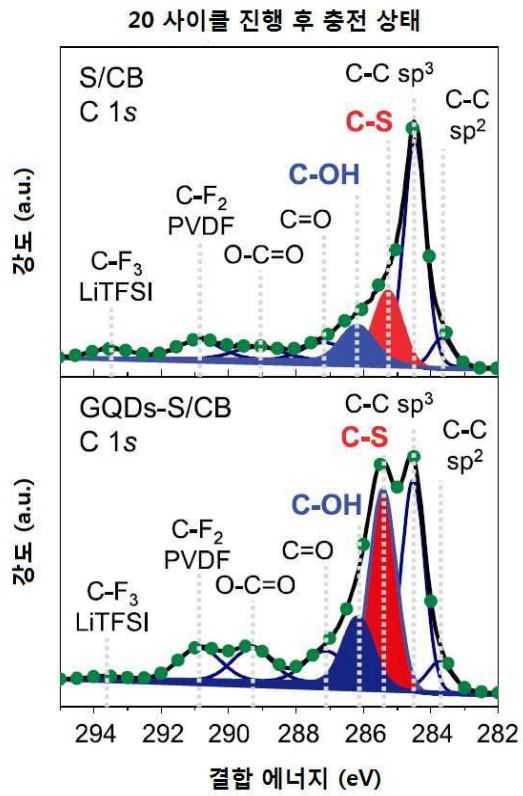
도면3i



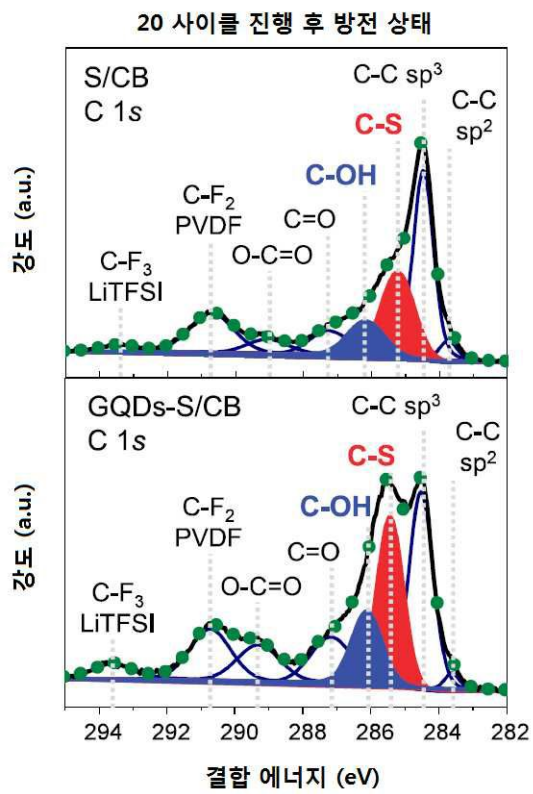
도면4a



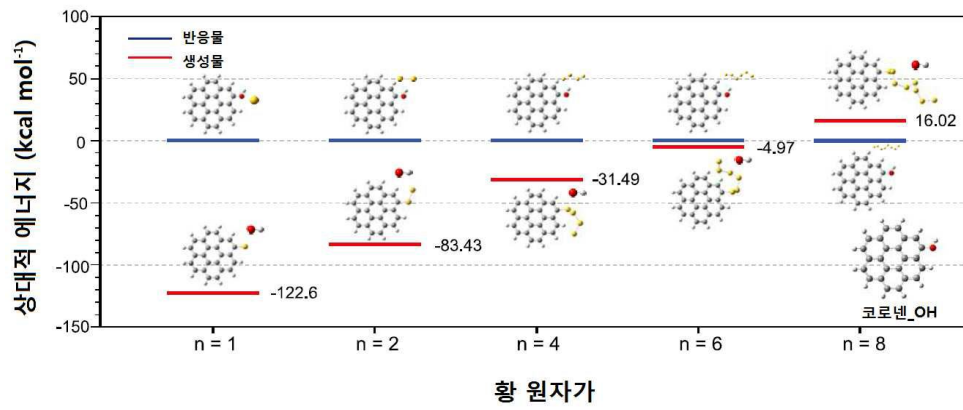
도면4b



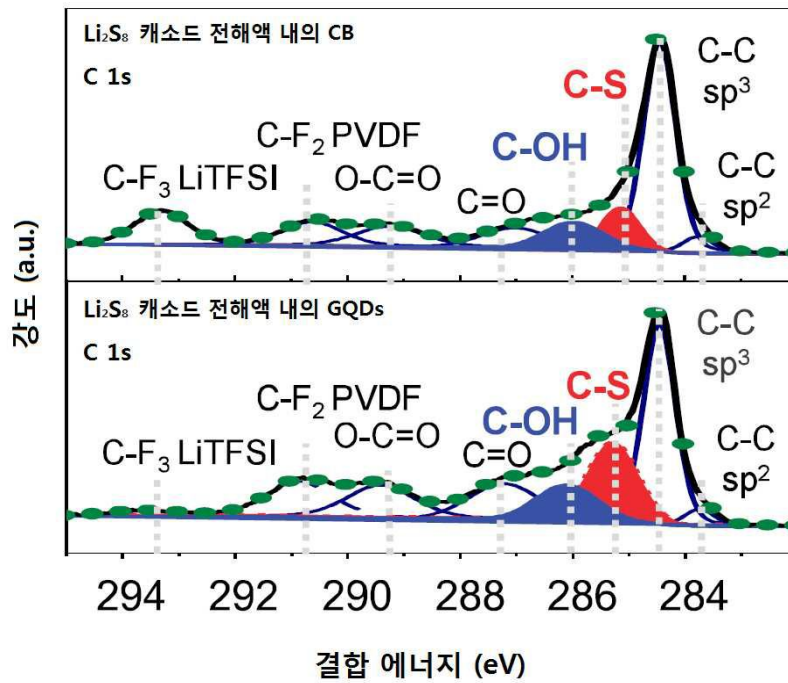
도면4c



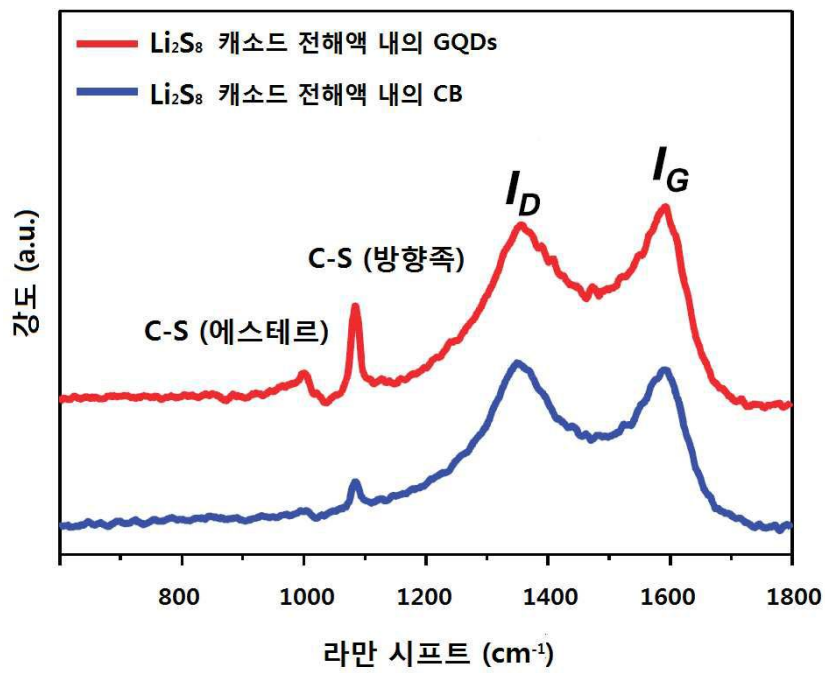
도면5



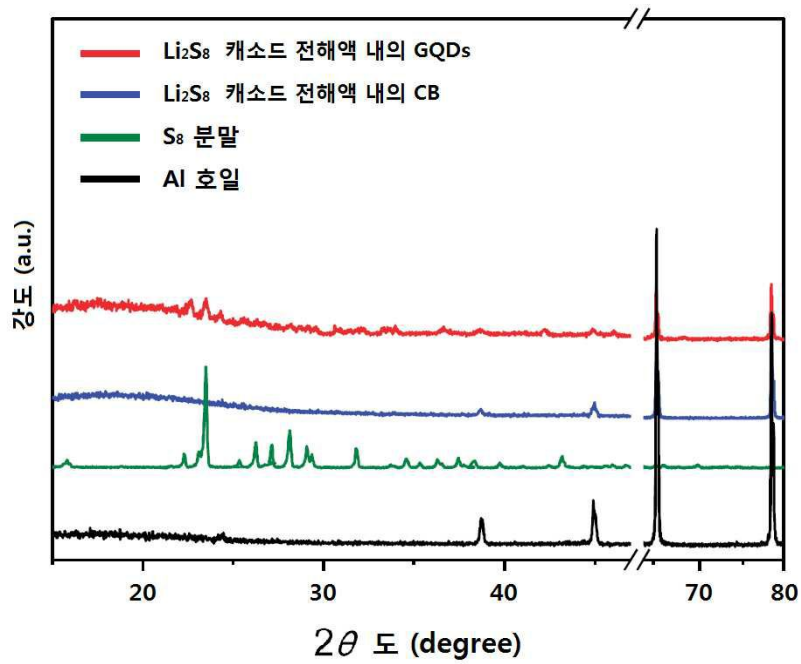
도면6a



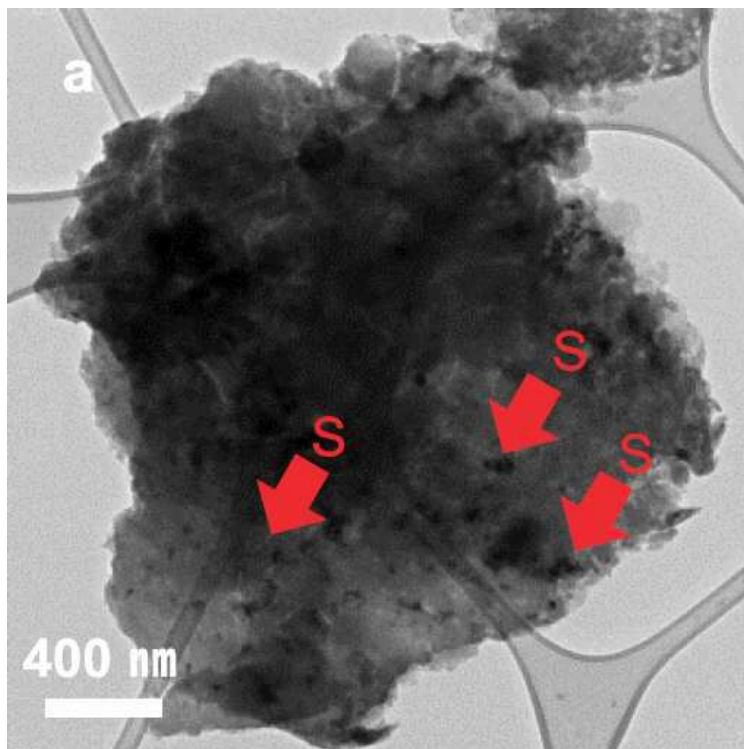
도면6b



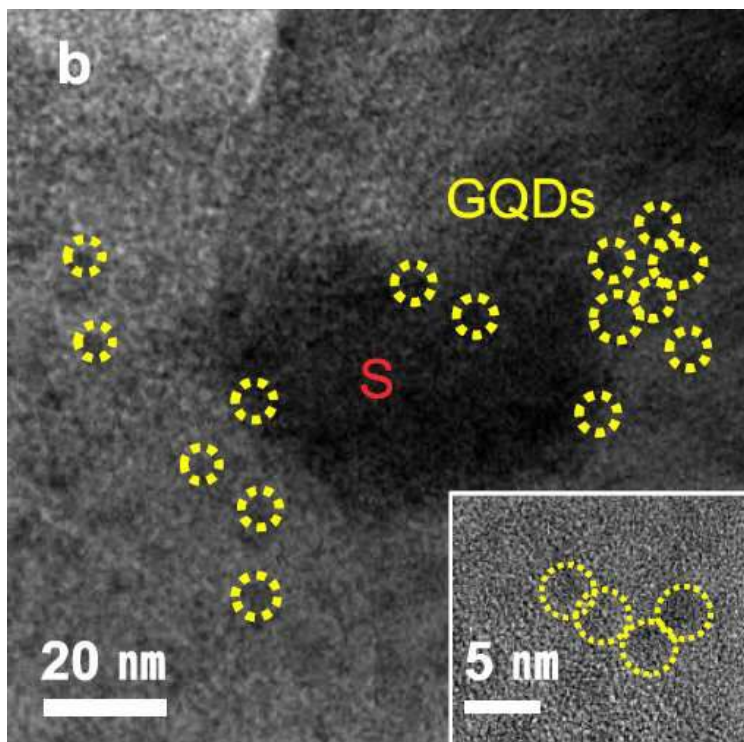
도면6c



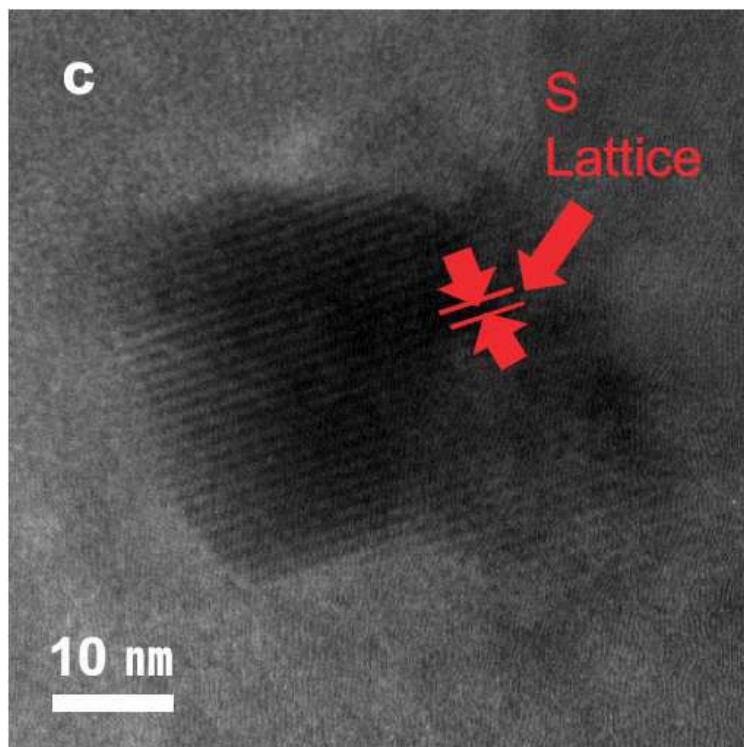
도면7a



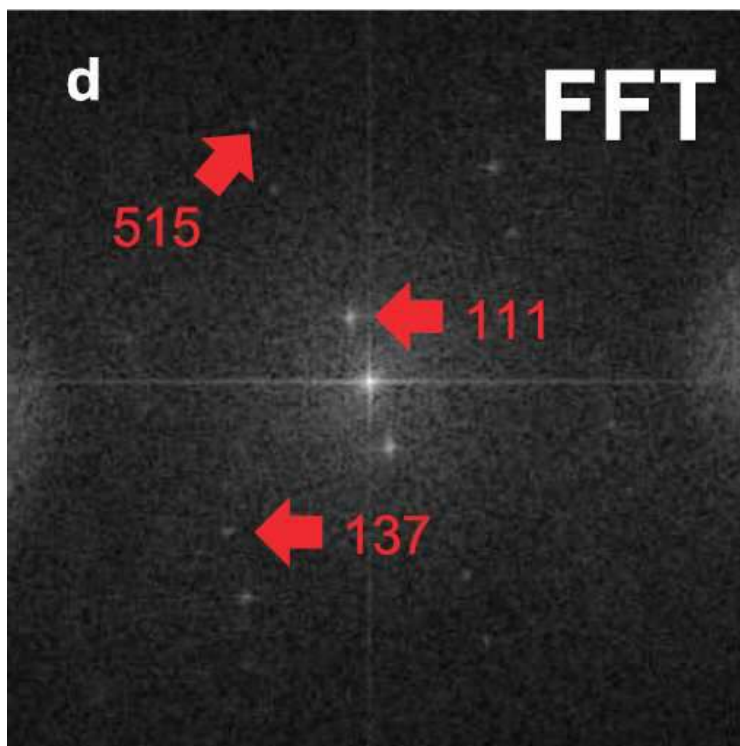
도면7b



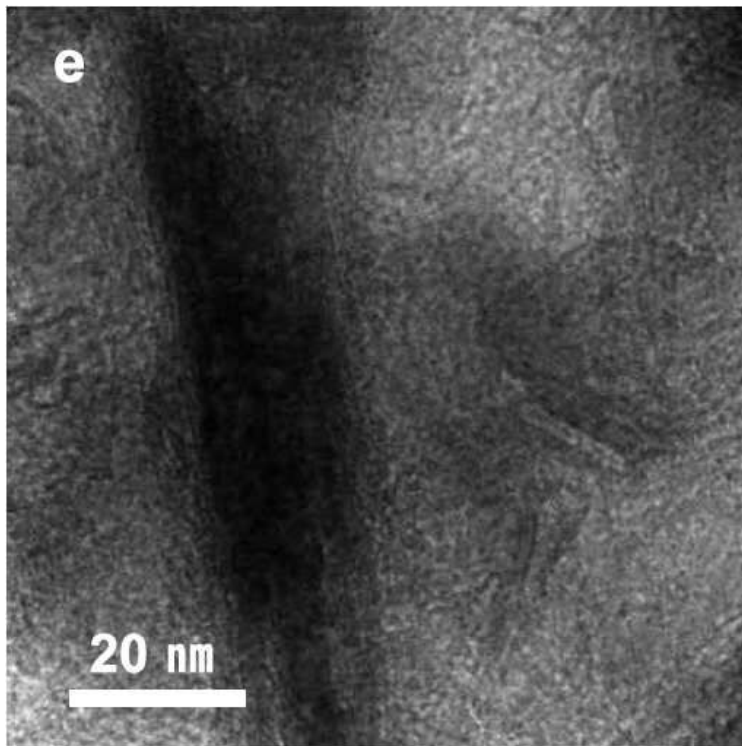
도면7c



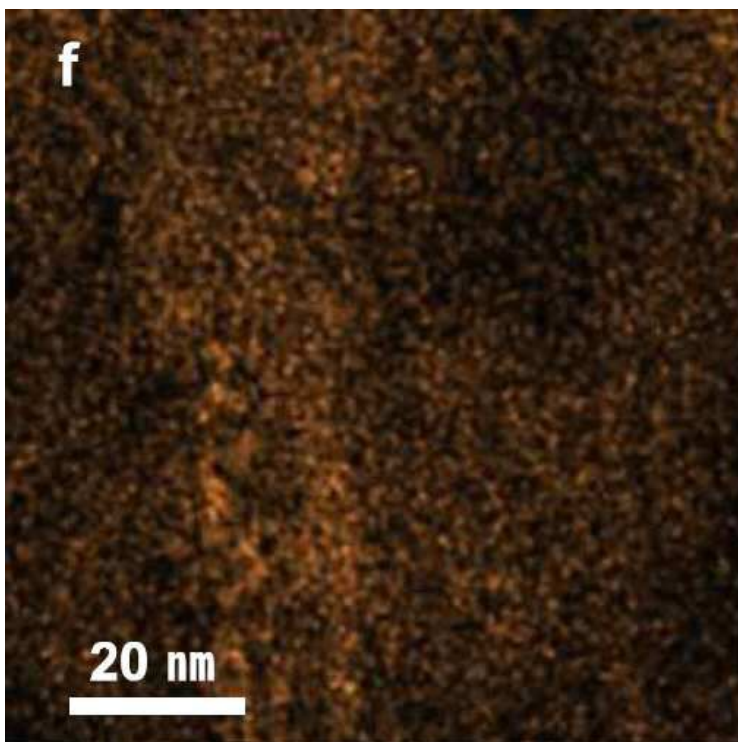
도면7d



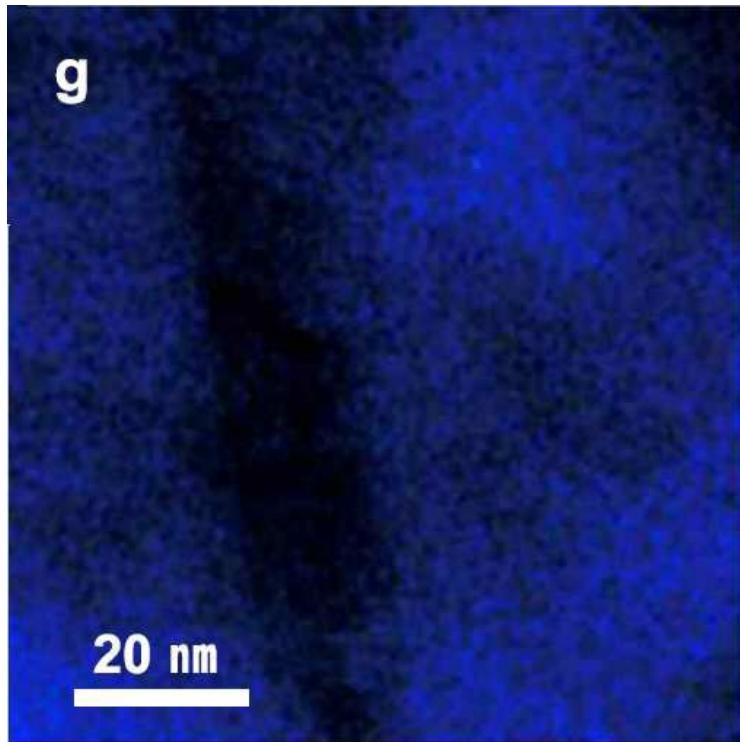
도면7e



도면7f



도면7g



도면7h

