

# 특허증

CERTIFICATE OF PATENT



특허

Patent Number

제 10-1897206 호

출원번호

Application Number

제 10-2017-0023474 호

출원일

Filing Date

2017년 02월 22일

등록일

Registration Date

2018년 09월 04일

발명의 명칭 Title of the Invention

기능화된 금속산화물 나노입자 및 그를 포함하는 리튬-황 전지용 음극

특허권자 Pattee

한국과학기술연구원(114422-\*\*\*\*\*)

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

발명자 Inventor

등록사항란에 기재

위의 발명은 「특허법」에 따라 특허등록원부에 등록되었음을 증명합니다.

This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention has been registered at the Korean Intellectual Property Office.



특허청

Korean Intellectual  
Property Office

2018년 09월 04일



QR코드로 현재기준  
등록사항을 확인하세요

특허청장  
COMMISSIONER,  
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

성 은 모

# 등록사항

## 특허

등록 제 10-1897206 호

Patent Number

발명자 Inventors

조원일(590127-\*\*\*\*\*)  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김문석(920509-\*\*\*\*\*)  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

나인욱(710321-\*\*\*\*\*)  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

오인환(570914-\*\*\*\*\*)  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

도반중(851120-\*\*\*\*\*)  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

# 특허등록원부

특허번호	제 1897206 호
------	-------------

## [ 권리란 ]

표시번호	등록사항			
1번	출원연월일	2017년 02월 22일	출원번호	2017-0023474
	공고연월일	2018년 09월 11일	공고번호	-
	특허결정(심결)연월일	2018년 08월 31일	청구범위의 항수	16
	분류기호	H01M 4/134, H01M 4/1395, H01M 10/052, H01M 4/62, H01M 10/054, H01M 12/08		
	발명의 명칭	기능화된 금속산화물 나노입자 및 그를 포함하는 리튬-황 전지용 음극		
	존속기간(예정)만료일	2037년 02월 22일		
				2018년 09월 04일 등록

## [ 특허료란 ]

제 01 - 03년분 (2018.09.04 ~ 2021.09.04) 금 액 334,500 원(정부출연연구기관) 2018년 09월 05일 납입
--

## [ 특허권자란 ]

(최종권리자) 한국과학기술연구원 (114422-*****) 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)	
순위번호	등록사항
1번	(등록권리자) 한국과학기술연구원 (114422-*****) 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

2018년 09월 04일 등록

이하여백



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월11일  
(11) 등록번호 10-1897206  
(24) 등록일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/054* (2010.01) *H01M 12/08* (2015.01)  
*H01M 4/1395* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/134* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0023474
- (22) 출원일자 2017년02월22일  
심사청구일자 2017년02월22일
- (65) 공개번호 10-2018-0096983
- (43) 공개일자 2018년08월30일
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020160051574 A\*  
Macromolecules. 2014, 47, 4479-4492.  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
- (72) 발명자  
조원일  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5  
김문석  
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인충현

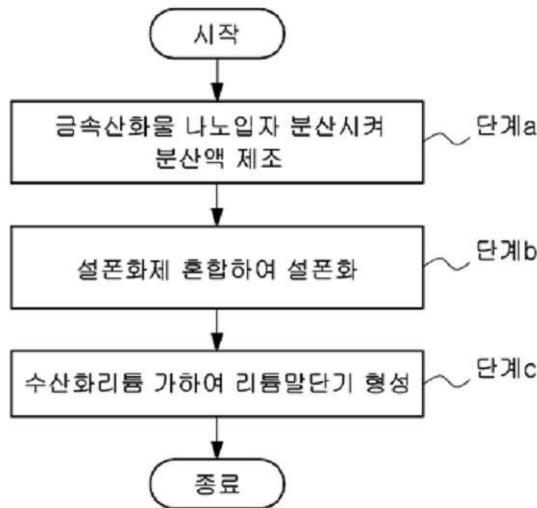
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 기능화된 금속산화물 나노입자 및 그를 포함하는 리튬-황 전지용 음극

**(57) 요 약**

본 발명은 리튬 말단기를 갖고, 설포화된 금속산화물 나노입자인, 기능화된 금속산화물 나노입자에 관한 것이다. 이에 의하여, 리튬 말단기를 갖고 설포화된 금속산화물 나노입자를 보호층으로 도입한 음극은 표면에 음(-)으로 하전된 설포화 그룹에 의해 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfides)가 정전기적으로 반발되어 리튬금속 음극으로의 접근이 제한되는 동시에 설포화 그룹에 고정된 리튬에 의해 계면저항이 낮아지도록 하고, 리튬금속의 음극에서 텐드라이트가 성장하여 분리막에 천공을 일으키는 것을 억제시키며, 보호층이 리튬금속의 표면에 위치하여 전하전달반응에 대한 임피던스를 감소시키는 안정한 인공 SEI(Solid electrolyte interface)층의 역할을 수행하여 결과적으로 리튬-황 전지의 쿨롱효율을 증가시키고, 충방전 용량, 수명, 및 유통과 같은 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.

**대 표 도** - 도1

(52) CPC특허분류

*H01M 10/054* (2013.01)*H01M 12/08* (2013.01)*H01M 4/1395* (2013.01)*H01M 4/62* (2013.01)*Y02E 60/12* (2018.05)*Y02E 60/122* (2013.01)*Y02E 60/128* (2018.05)

(72) 발명자

나인옥

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

오인환

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이) 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016937324

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 무인이동체미래선도핵심기술개발

연구과제명 리튬음극기반 260 Wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩 개발

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31

## 도반증

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

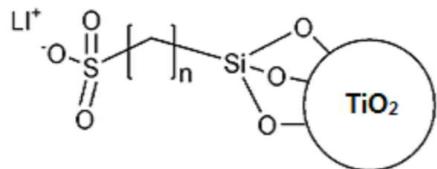
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 말단기를 갖고, 셀프화된 금속산화물 나노입자이고,  
리튬-황 전지의 음극 보호용이며, 하기 구조식 1로 표시되는, 기능화된 금속산화물 나노입자.

[구조식 1]



구조식 1에서,

n은 반복수이고, 1 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

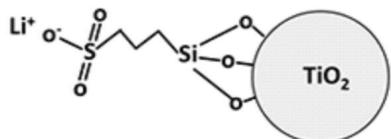
삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구조식 1로 표시되는 기능화된 금속산화물은 하기 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 기능화된 금속산화물 나노입자.

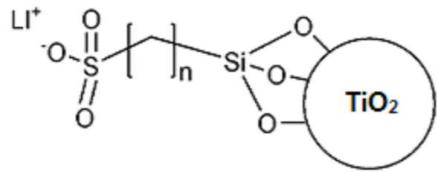
[구조식 2]



#### 청구항 5

- (a) 금속산화물 나노입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 분산액에 셀프화제를 혼합하여 반응시킴으로써 셀프화 금속산화물 나노입자를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 혼합물에 수산화리튬을 가하여 리튬 말단기를 형성함으로써 하기 구조식 1로 표시되는 기능화된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬-황 전지의 음극 보호용인 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법.

## [구조식 1]



구조식 1에서,

n은 반복수이고, 1 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

## 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 세포화제는 세포화제는 3-트리하이드록시실릴-1-프로판세포산인 것을 특징으로 하는 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법.

## 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 금속산화물 나노입자는 입경이 30 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법.

## 청구항 8

제5항에 있어서,

단계 (c) 이후,

(d) 잔여하는 세포화제를 원심분리에 의해 제거하는 단계;를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법.

## 청구항 9

음극소재 박막; 및

상기 음극소재 박막 상에 형성된 제1항에 따른 기능화된 금속산화물 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함하는 음극.

## 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 음극소재 박막은 리튬 금속인 것을 특징으로 하는 음극.

## 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 보호층은 두께가 300 내지 5000nm인 것을 특징으로 하는 음극.

## 청구항 12

- (1) 제1항에 따른 기능화된 금속산화물 나노입자를 분산매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- (2) 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 기능화된 금속산화물 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 하는 단계;
- (3) 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 제조하는 단계; 및

(4) 음극재료 박막 상에 상기 기능화된 금속산화물 필름을 전사시켜 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 분산액은 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 1 내지 5wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

### 청구항 14

제12항에 있어서,

단계 (2)에서 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

### 청구항 15

제12항에 있어서,

단계 (2) 및 (3)을 반복 수행하여 상기 자기조립분자막의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

### 청구항 16

제12항에 있어서,

단계 (4)의 상기 전사는 상기 음극재료 박막과 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

### 청구항 17

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 리튬-황 전지.

### 청구항 18

삭제

### 청구항 19

제17항의 리튬-황 전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 기능화된 금속산화물 나노입자 및 그를 포함하는 리튬-황 전지 등의 이차전지용 음극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 리튬 말단기를 갖고 설폰화된 금속산화물 나노입자, 그를 보호층으로 포함하는 음극, 및 이와 같은 음극을 포함하는 리튬-황 전지 등의 이차전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 리튬이온전지(LiB)에 관한 최초의 개념은 1962년도에 설정되었으며, 바로 LiB(Lithium Ion Battery) 이차전지가 엑슨사의 M.S. Whittingham에 의해 제안되어 Li-TiS<sub>2</sub> 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS<sub>2</sub>를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 Li 금속 음극(LiM, Lithium Metal)의 취약한 안전성과 공기/물에 예민한 TiS<sub>2</sub>의 높은 제조비용 때문이었다.

[0003] 그 후에 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 일어나는 흑연과 양극 산화물(J.O Besenhard 개발)을 각각 음극과 양극으로 사용하여 이러한 문제들을 해결함으로서 현재와 같은 LiB의 상용화가 성공할 수 있었다. 1991년 처음으

로 LiB의 상용 제품이 소니와 아사히 화성에 의해 출시되었으며, 휴대용 전자기기의 성공적인 시장 확산을 리드한 혁신적인 계기를 가져왔다. 이후 LiB는 폭발적으로 많이 사용되었으며, 특히 휴대폰, 뮤직플레이어, 스피커, 드론, 자동차 및 미세 센서 등과 같은 일상의 전기 디바이스의 지속적인 혁신과 직결된 전기 에너지 요구를 충족시켜 왔다. 많은 연구자와 과학자들이 증대하는 에너지 요구를 만족시키는 고정/이동형 에너지저장 시스템에 대한 새롭고 진보된 에너지 재료, 화학과 물리학을 조사·연구하게 되었다.

[0004] 최근 들어 상용 LiB 기술의 전개가 LiB의 전기화학적인 성능의 점진적 개선만이 보고되는 포화 상태에 이르렀기 때문에, 다른 형태와 조성을 갖는 새로운 에너지 재료에 대한 연구 및 개발이 에너지 요구에 부응하기 위해 반드시 필요하다. 따라서 LiM 음극과 전환형 양극을 갖는 리튬-설퍼와 리튬-공기전지와 같은 이차전지가 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 차세대전지로 주목받고 있다.

[0005] 황과 탄소기반 공기 양극은 이론적으로 각각  $\sim 2,600 \text{ Wh/kg}$  및  $\sim 11,400 \text{ Wh/kg}$ 의 에너지밀도를 가지며, LiB의 에너지밀도( $\sim 360 \text{ Wh/kg}$ ,  $\text{C}/\text{Co}_2\text{O}_4$ )의 거의 10배에 달하는 높은 값을 나타낸다. 음극 소재의 하나인 LiM은  $\sim 3,560 \text{ Wh/kg}$ 의 높은 이론 에너지밀도와 함께 매우 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. S.H.E) 및  $0.59 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는 반면에, 흑연 음극재료는  $\sim 372 \text{ mAh/g}$ 의 이론 에너지밀도와 약간 높은 산화환원전위와 밀도를 갖는다. 그러므로 흑연음극을 리튬음극으로 바꿀 경우, 기존 LiB의 무게당 에너지밀도가 크게 증가할 수 있다. 장차 리튬-황 및 리튬-공기전지가 상용화된다면, LiM 음극과 전환형 양극은 미래에 높은 에너지밀도 요구를 극복하는 분야에 희망적인 길을 보여줄 수 있을 것으로 기대된다.

[0006] 여러 좋은 장점에도 불구하고, 황을 양극으로, 또 LiM을 음극으로 하는 리튬-황 전지의 상용화를 위해서는 몇 가지 힘든 도전을 해결해야 한다. 우선 황은 낮은 전기전도도( $5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$ , 상온)를 가지며, 반응생성물인  $\text{Li}_2\text{S}$  역시 부도체이다. 또한 황의 부피가 완전히 충전되면 80% 가까이 증가하는 문제가 있다. 그리고 피할 수 없는 반응생성물인,  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 폴리설파이드(LPS,  $\text{Li}_2\text{S}_n$   $2 < n < 8$ )라 불리는 중간 종을 형성하는 것인데, LPS는 유기 전해질에 용해되어 활물질의 손실과 재이용성 문제를 일으킨다. LPS가 전해액에 일단 존재하면, 분리막의 기공을 통해 이동하여 리튬 음극에 닿게 되고, 리튬음극과 황 양극 사이에서 내부 셔틀링 경로를 형성한다. 이 현상은 LPS 셔틀링으로 잘 알려져 있으며, 셔틀링 중에 용해된 LPS가 특히  $n$ 값이 높은 LPS가 리튬 표면에서 환원되어 음극 표면을 부동태화 시키고 그 결과로 Li-S전지의 용량이 빠르게 감소하거나, 사이클 수명이 줄어들고, 쿨롱효율이 낮아지며, 화학적 단락이 목격된다. 이러한 LPS에 의한 문제들을 해결하기 위하여,  $\text{LiNO}_3$  첨가제가 LiM보호에 매우 효과적인 것으로 알려졌지만, 근본적으로 전해액 첨가제로는 리튬 부동태의 형성을 막을 수 없다.

[0007] 다른 도전은 충방전시 일어나는 리튬이온의 전착과 용해의 가역성 확보가 있다. 리튬의 높은 반응성과 불균일한 전착은 열폭주, 전해액 분해, 리튬 손실과 같은 문제를 야기한다. 충전과정에서 일어나는 리튬이온의 불균일한 전착은 분리막을 훼손해 되는 텐드라이트 성장을 일으키며, 이 단락은 많은 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기 물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전문제를 가져온다. LiM 전지의 또 다른 문제는 전지로 하여금 낮은 용량과 나쁜 수명 특성을 갖게 하는 전해액 부반응과 쿨롱효율의 불안정이다. 이 불안정성은 LiM과 전해액 사이의 지속적인 반응에 의해 일어나는데, 계속되는 충전과 방전 사이클에서 SEI가 파괴되고 새로운 SEI가 형성되는, 원하지 않는 과정이 전해액의 지속적인 열화를 가져와서, 전지 내에 전기화학적 활성이 없는 종들을 형성하여 전지의 성능을 나쁘게 한다. 그러므로 우선 안정한 SEI를 형성하고 활발한 리튬 표면을 보호하여 리튬이온의 안정한 전착과 용해가 일어날 수 있는 안정한 정착 위치를 제공해야 한다. 이러한 시나리오에서 리튬 텐드라이트의 생성과 성장이 효과적으로 억제될 수 있다.

[0008] 초기 연구자들은 황과 카본의 기계적인 볼밀링이나 카본을 이용한 표면코팅과 같은 방법으로 성능을 개선해보고자 하였으나 큰 실효가 없었다. 전기전도도에 의해 전기화학반응이 제한되는 문제를 효과적으로 해결하기 위해서 다른 양극활물질 중의 하나인  $\text{LiFePO}_4$  (전기전도도:  $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$ )처럼 입자의 크기를 수십 나노미터이하의 크기로 줄이고 전도성 물질로 표면처리를 할 필요가 있는데, 이를 위하여 여러 가지 화학적(나노 크기의 다공성 탄소 나노구조체 혹은 금속산화물 구조체로의 melt impregnation), 물리적 방법(hight energy ball milling) 등이 보고되고 있다.

[0009] 폴리설파이드의 용해를 막을 수 있도록 양극입자 표면에 코팅층을 형성하거나 용해된 폴리설파이드를 잡을 수 있는 다공성 물질을 첨가하는 방법 등이 있는데 대표적으로 전도성 고분자로 황입자가 들어있는 양극구조체의 표면을 코팅하는 방법, 리튬이온이 전도되는 금속산화물로 양극구조체의 표면을 코팅하는 방법, 리튬폴리설파이드를 다량 흡수할 수 있는 비표면적이 넓고 기공이 큰 다공성 금속산화물을 양극에 첨가하는 방법, 탄소구조체

의 표면에 리튬폴리설파이드를 흡착할 수 있는 기능기를 부착하는 방법, 그레핀 또는 그레핀옥사이드 등을 이용하여 황입자를 감싸는 방법 등이 제시되었다.

[0010] 음극표면에 형성되는 SEI의 특성을 개선하여 셔틀반응(shuttle reaction)을 제어하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 우선 스텐포드대학의 Cui와 공동연구자들이 상호연결 할로우 카본구체 필름(두께 200 nm 내지 300 nm)을 리튬금속 표면에 인위적으로 만들어 LiM을 전해질로부터 고립시키는 제안을 하였다. “Hard-Film”이라 불리는 전기화학적으로 또 기계적으로 안정한 인공 SEI층은 리튬 덴드라이트를 억제할 수 있다. 또한 코넬대학의 Archer와 공동 연구자들이 LiF을 코팅한 Li이 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시키고 안정한 SEI를 형성하여 덴드라이트가 없는 리튬음극을 제시하였다. 다른 효과적인 화학 첨가제와 부드러운 SEI 막들이 많이 제안되었으나, 경제적이며 손쉽고 효과적인 보호막 제조공정의 개발이 LiM을 상용 음극으로 사용하기 위해 필요하다.

[0011] LiM 음극의 보호는 전환형 양극재료를 사용할 경우 더욱 중요하다. Archer와 Nazar는 할로우 카본 나노구체와 규칙 나노구조카본(예, CMK 시리즈)을 사용하여 가역성을 크게 향상시킨 Li-S전지를 2011년과 2009년에 각각 선보였다. 그 이후 LiM 음극과 황 양극에 대한 관심이 다시 활기를 띠웠다. Li-S 전지에서 리튬과 황 사이의 산화환원 반응( $16\text{Li} + \text{S}_8 \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$ )이 자발적으로 또 가역적으로 일어난다. 매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 황의 사용은 Li-S전지 제조에 대한 근거를 더욱 강화시키고 있지만, Li-S 전지의 상용화는 다중 이동과 열역학적인 기본적 문제들 때문에 지연되고 있는 실정이다.

[0012] 그러므로, 높은 에너지밀도의 이차전지를 제조하기 위해서 삽입형 양극뿐 아니라 전환형 양극(특히 황)을 사용하는 전기화학적으로 안정한 리튬금속 음극의 개발이 매우 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2016-0092241호

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2014-0022735호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기능화된 나노입자층을 도입함으로써 표면에 음(-)으로 하전된 설폰화 그룹에 의해 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfides)가 정전기적으로 반발되어 리튬금속 음극으로의 접근이 제한되는 동시에 설폰화 그룹에 고정된 리튬에 의해 계면저항이 낮아지도록 하고, 리튬금속의 음극에서 덴드라이트가 성장하여 분리막에 천공을 일으키는 것을 억제시켜 결과적으로 전지의 쿠лон효율을 증가시키고, 충방전 용량, 수명, 및 윤속과 같은 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 말단기를 갖고 설폰화된 금속산화물 나노입자 및 그를 포함하는 음극을 제공하는 데 있다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 음극을 포함하는 이차전지, 특히 리튬-황 전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용함으로써 전기화학 커패시터 산업의 세계 경쟁력을 확보하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

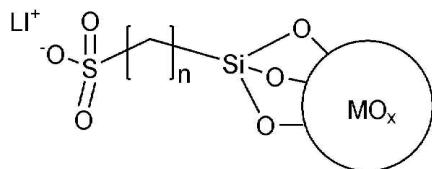
[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0017] 리튬 말단기를 갖고, 설폰화된 금속산화물 나노입자인, 기능화된 금속산화물 나노입자가 제공된다.

[0018] 상기 기능화된 금속산화물을 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

[0019]

[구조식 1]



[0020]

[0021]

구조식 1에서,

[0022]

MO\_x는 금속산화물이고,

[0023]

n은 반복수이고, 1 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0024]

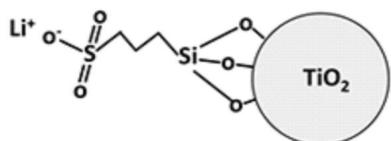
상기 금속산화물은 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 이트리아 및 망간옥사이드 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0025]

상기 기능화된 금속산화물은 하기 구조식 2로 표시될 수 있다.

[0026]

[구조식 2]



[0027]

[0028]

본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0029]

(a) 금속산화물 나노입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

[0030]

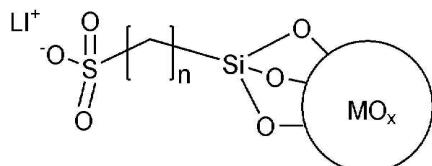
(b) 상기 분산액에 살포화제를 혼합하여 반응시킴으로써 살포화 금속산화물 나노입자를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및

[0031]

(c) 상기 혼합물에 수산화리튬을 가하여 리튬 말단기를 형성함으로써 하기 구조식 1로 표시되는 기능화된 금속산화물 나노입자를 제조하는 단계;를 포함하는 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법이 제공된다.

[0032]

[구조식 1]



[0033]

구조식 1에서,

[0034]

MO\_x는 금속산화물이고,

[0036]

n은 반복수이고, 1 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0037]

상기 살포화제는 3-트리하이드록시실릴-1-프로판살포산일 수 있다.

[0038]

상기 금속산화물 나노입자는 입경이 30 내지 50nm일 수 있다.

[0039]

단계 (a)의 분산은 초음파 분산에 의한 것일 수 있다.

[0040]

단계 (b)는 상기 살포화제의 혼합에 의해 pH 1.5 내지 2.5가 되도록 할 수 있다.

[0041]

단계 (b)의 반응은 10 내지 70°C에서 수행될 수 있다.

[0042]

단계 (b)의 반응은 5 내지 30시간 동안 수행될 수 있다.

- [0043] 단계 (c)에서 상기 수산화리튬은 pH 7이 될 때까지 가할 수 있다.
- [0044] 단계 (c) 이후, (d) 참여하는 셀룰화제를 원심분리에 의해 제거하는 단계;를 추가로 수행할 수 있다.
- [0045] 단계 (d) 이후, (e) 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 세척하고, 건조하는 단계;를 추가로 수행할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0047] 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함하는 음극이 제공된다.
- [0048] 상기 음극소재 박막은 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨 및 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속일 수 있다.
- [0049] 상기 보호층은 두께가 300 내지 5000nm일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0051] (1) 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- [0052] (2) 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 기능화된 금속산화물 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 하는 단계;
- [0053] (3) 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 제조하는 단계; 및
- [0054] (4) 음극재료 박막 상에 상기 기능화된 금속산화물 필름을 전사시켜 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법이 제공된다.
- [0055] 단계 (1)에서 상기 분산은 초음파 분산에 따라 수행될 수 있다.
- [0056] 상기 분산액은 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 1 내지 5wt% 포함할 수 있다.
- [0057] 단계 (2)에서 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성할 수 있다.
- [0058] 단계 (3) 이후 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 건조시키는 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0059] 단계 (2) 및 (3)을 반복 수행하여 상기 자기조립분자막의 두께를 조절할 수 있다.
- [0060] 단계 (4)의 상기 전사는 상기 음극재료 박막과 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0062] 상기 음극을 포함하는 이차전지가 제공된다.
- [0063] 상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0065] 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스가 제공된다.

### 발명의 효과

- [0066] 리튬 말단기를 갖고 셀룰화된 금속산화물 나노입자를 보호층으로 도입한 음극은 표면에 음(-)으로 하전된 셀룰화 그룹에 의해 리튬 폴리셀파이드(lithium polysulfides)가 정전기적으로 반발되어 리튬금속 음극으로의 접근이 제한되는 동시에 셀룰화 그룹에 고정된 리튬에 의해 계면저항이 낮아지도록 하고, 리튬금속의 음극에서 텐드라이트가 성장하여 분리막에 천공을 일으키는 것을 억제시키며, 보호층이 리튬금속의 표면에 위치하여 전하전달 반응에 대한 임피던스를 감소시키는 안정한 인공 SEI(Solid electrolyte interface)층의 역할을 수행하여 결과적으로 리튬-황 전지의 쿨롱효율을 증가시키고, 충방전 용량, 수명, 및 유통과 같은 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 음극을 포함하는 이차전지, 특히 리튬-황 전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용함으로써 전기화학 커파시터 산업의 세계 경쟁력을 확보하-

는 데 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0068]

도 1은 본 발명의 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 기능화된 금속산화물 나노입자의 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 음극의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 음극의 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 5는 시험예 1에 따른 전극 보호막의 젖음성 및 분산성 시험결과를 나타낸 사진이다.

도 6은 시험예 2에 따른 XPS 분석결과를 나타낸 것이다.

도 7은 시험예 3에 따른 임피던스 분석 결과이다.

도 8은 시험예 4에 따른 리튬-황 전지의 전기화학적 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 시험예 5에 따른 셀 전압 안정성 시험결과를 나타낸 것이다.

도 10은 시험예 6에 따른 사이클 수명특성 및 쿠롱효율 분석결과를 나타낸 것이다.

도 11은 시험예 7에 따른 충방전 특성 분석결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069]

이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0070]

이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0071]

그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0072]

본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0073]

이하, 본 발명의 기능화된 금속산화물 나노입자에 대해 설명하도록 한다.

[0074]

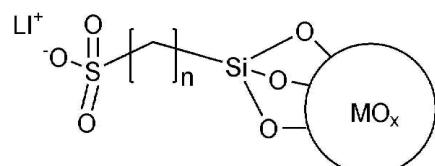
본 발명의 기능화된 금속산화물 나노입자는 리튬 말단기를 갖고, 설폰화된 금속산화물 나노입자이다.

[0075]

구체적으로 본 발명의 기능화된 금속산화물 나노입자는 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

[0076]

[구조식 1]



[0077]

구조식 1에서,

[0078]

MO<sub>x</sub>는 금속산화물이고,

[0079]

n은 반복수이고, 1 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수이다.

[0080]

여기서, 상기 금속산화물은 금속과 준금속을 포함하는 개념으로 정의한다.

- [0082] 상기 금속산화물은 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 이트리아, 망간옥사이드 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 티타니아 일 수 있다.
- [0083] 상기 금속산화물은 티타니아이고, 3-트리하이드록시실릴-1-프로판설폰산 설폰화제에 의해 설폰화된 것을 특징으로 한다.
- [0084] 도 1은 본 발명의 기능화된 금속산화물의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 기능화된 금속산화물의 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다. 이하, 도 1 및 2를 참조하여 본 발명의 기능화된 금속산화물의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0085] 먼저, 금속산화물 나노입자를 용매에 분산시켜 분산액을 제조한다(단계 a).
- [0086] 상기 금속산화물 나노입자는 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아, 이트리아, 망간옥사이드 등의 나노입자일 수 있고, 바람직하게는 티타니아 나노입자일 수 있다.
- [0087] 상기 금속산화물 나노입자는 입경이 30 내지 50nm인 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 분산은 초음파 분산에 의하는 것이 바람직하나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [0089] 다음으로, 상기 분산액에 설폰화제를 혼합하여 반응시킴으로써 설폰화 금속산화물 나노입자를 포함하는 혼합물을 제조한다(단계 b).
- [0090] 상기 설폰화제는 3-트리하이드록시실릴-1-프로판설폰산을 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 설폰화제를 pH 1.0 내지 2.5가 되도록 혼합하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 pH 2.0이 되도록 혼합할 수 있다.
- [0092] 상기 반응은 10 내지 70°C에서 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상온에서 수행할 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 반응은 5 내지 30시간 동안 수행되는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 25시간 동안 수행될 수 있다.
- [0094] 이후, 상기 혼합물을 수산화리튬을 가하여 리튬 말단기를 형성함으로써 리튬 말단기를 갖는 설폰화 금속산화물 나노입자를 제조한다(단계 c).
- [0095] 상기 수산화리튬은 pH 7이 될 때까지 가하는 것이 바람직하다.
- [0096] 다음으로, 잔여하는 과잉의 설폰화제를 원심분리에 의해 제거한다(단계 d).
- [0097] 마지막으로, 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 세척하고, 건조하여 기능화된 금속산화물 나노입자를 제조한다(단계 e).
- [0098] 이하, 본 발명의 음극에 대해 설명하도록 한다.
- [0099] 본 발명의 음극은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 상기 리튬 말단기를 갖고, 설폰화된 금속산화물 나노입자인, 기능화된 금속산화물 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함한다.
- [0100] 상기 음극소재 박막은 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 알루미늄 등 이차전지의 음극소재로 사용되는 다양한 금속이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬 박막일 수 있다.
- [0101] 상기 보호층은 두께가 300 내지 5000nm인 것이 바람직하다.
- [0102] 도 3은 본 발명의 음극의 제조방법을 순차적으로 나타낸 흐름도이고, 도 4는 본 발명의 음극의 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다. 이하, 도 3 및 도 4를 참조하여 본 발명의 음극의 제조방법을 설명하도록 한다.
- [0103] 본 발명의 음극의 제조는 음극재료 박막상에 보호막을 형성함에 있어, 랭뮤어-블로지트 박막층을 1층 이상 형성하는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하나, 이는 코팅층을 형성하는 방법의 예시일 뿐 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [0104] 먼저, 상술한 방법에 따라 제조된 기능화된 금속산화물 나노입자를 알코올에 분산시켜 분산액을 제조한다(단계 1).
- [0105] 상기 분산은 초음파 분산에 따라 수행되는 것이 바람직하나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [0106] 상기 분산액은 상기 기능화된 금속산화물 나노입자를 1 내지 5wt% 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게

는 2 내지 4wt%를 포함할 수 있다.

[0107] 이후, 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 기능화된 금속산화물 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 한다(단계 2).

[0108] 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성하는 것이 바람직하다.

[0109] 다음으로, 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 제조한다(단계 3).

[0110] 이와 같이 제조된 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판은 건조시키고, 원하는 두께의 기능화된 금속산화물 필름이 형성될 때까지 단계 2와 단계 3을 반복하여 수행할 수 있다.

[0111] 마지막으로, 음극재료 박막 상에 상기 기능화된 금속산화물 필름을 전사시켜 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 음극을 제조한다(단계 4).

[0112] 상기 음극재료 박막과 기능화된 금속산화물 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행될 수 있다.

[0113] 본 발명은 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0114] 상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지, 알루미늄이온전지 등일 수 있다.

[0115] 본 발명은 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기, 에너지 저장장치 등의 디바이스를 제공한다.

[0116] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 들어 구체적으로 설명하도록 한다.

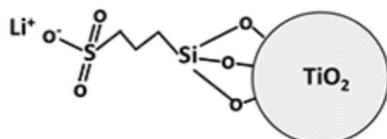
[0117] [실시예]

[0118] 제조예 1: 기능화된 티타니아 나노입자(LTST) 합성

[0119] 티타니아 나노입자(입경 30-50nm, 99% purity, Rutile, Advanced Materials<sup>TM</sup>)를 물에 넣고, 30분간 초음파 분산을 한 후, pH 2.0이 되도록 3-트리하이드록시실릴-1-프로판설폰산(Gelest)를 가하였으며, 이 혼합물을 상온에서 하룻밤 동안 반응시켰다. 리튬을 고정시키기 위하여 고농도의 LiOH를 pH 7.0이 될 때까지 가하였으며, 과량의 3-(trihydroxysilyl)-1-popanesulfonic acid를 제거하기 위해 기능화 처리된 나노입자를 탈이온수로 10회 원심분리 하였다. 마지막 세척 과정에서, 순수한 에탄올을 사용하였으며, 건조 오븐에서 60°C로 하룻밤 건조하였다.

[0120] 제조예 1에 따라 제조된 기능화된 금속산화물 나노입자의 구조는 아래의 구조식 2에 표시된 바와 같다.

[0121] [구조식 2]



[0122]

[0123] 실시예 1: 음극 제조

[0124] (1) 보호막 제조

[0125] 제조예 1에 따라 제조된 기능화된 티타니아 나노입자를 3wt% 함량이 되도록 에탄올에 혼합하여 30분간 초음파 분산시켜 혼탁액을 준비하였다. 상용 알루미늄 호일을 기판으로 하여 제조예 1의 나노입자의 초박막을 형성하였다. 구체적으로, 호일 기판을 물에 침적하고 상기 혼탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, 30% 정도의 물 표면이 자기조립분자막으로 덮이면, 호일기판을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립분자막이 코팅되게 함과 동시에, 혼탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면의 자기조립막이 유지되도록 하였다. 이후, 자기조립분자막이 코팅된 호일기판을 120°C로 유지된 핫플레이트에 1분 정도 위치시켜 수분을 제거하였고, 코팅된 나노입자 보호막의 두께가 1mm가 될 때까지 상술한 코팅 과정을 반복하여 실시하였다.

[0126] (2) 보호막 전사

[0127] 호일 기판상에 코팅된 나노입자 보호층은 를 압연기를 사용하여 리튬금속 박막(음극제조에 사용된 리튬금속 박막의 dimension- Al foil (7 cm x 12 cm 15  $\mu$ m) & LTST coating on Al foil (7 cm x 12 cm 1~2  $\mu$ m) 표면에 전사시켰다. 구체적으로, 건조한 조건에서, 리튬금속 박막, 준비된 나노입자 보호막이 코팅된 호일 기판, 및 폴리카보네이트 필름을 적층하여 샌드위치 구조를 형성 한 후, 를 압연기에서 균일하게 압력을 가하였다. 이때, 압연 실린더 간격은 삽입되는 층의 총 두께의 50%로 조절하고, 를 회전속도를 0.5 cm/초로 유지하였다. 압착 후 폴리카보네이트 필름을 제거하고 리튬금속 박막에 붙어 있는 호일 기판을 제거하여 기능화 티타니아 나노입자 보호막이 코팅된 리튬금속 전극을 제조하였다.

[0128] 비교예 1:

[0129] 제조예 1에 따라 제조된 기능화된 티타니아 나노입자 대신에 기능화되지 않은 티타니아 나노입자(입경 30-50 nm, 99% purity, Rutile, Advanced Materials<sup>TM</sup>)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호막이 코팅된 리튬금속 전극을 제조하였다.

[0130] 비교예 2

[0131] 보호막을 코팅하지 않은 리튬금속 박막을 사용하여 전극을 제조하였다.

[0132] [시험예]

[0133] 시험방법

[0134] 리튬-황전지의 전기화학적 특성을 조사하기에 앞서 음극만의 정전류 박리/도금(strip/plating) 측정을 하였고, 황전극을 양극으로 하여 0.5C 조건에서 충방전 시험을 하였다.

[0135] 또한, 쿨롱효율을 측정하기 위하여, 개질된 리튬금속을 음극으로, 개질된 구리를 양극으로 하였으며, 다음과 같은 2개의 서로 다른 전해질을 사용하였다. ① 1 M LiTFSI 0.1 M LiNO<sub>3</sub> 0.05 M CsNO<sub>3</sub> DME(dimethoxy ethane) : DOL(dioxolane)(1:1 v:v), ② 1 M LiTFSI 0.1 M LiNO<sub>3</sub> DME : DOL(1:1 v:v)을 사용하였다. 셀가드 2500 분리막과 0.3m<sup>2</sup>의 전해액을 사용하였으며, 코인셀로 조립한 다음 측정하였는데, 방전 중에(Cu 판에 Li 도금) 1 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 1 시간 동안 사용하여 도금 용량이 1 mAh/cm<sup>2</sup>가 되게 하였다. 충전 시에는 1 mAh/cm<sup>2</sup>의 정전류를 2 V가 도달할 때까지 인가하였다. 이 방전과 충전 과정을 되풀이하면서 리튬 박리/도금에 대한 쿨롱효율을 측정하였고, 충전시간을 방전시간으로 나누어서 효율을 계산하였다.

[0136] AC 임피던스 측정을 위하여, 1 MHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위를 채택하였으며, 개질 리튬금속, 셀가드 2500 분리막, 0.3m<sup>2</sup> 1 M LiTFSI 0.1 M LiNO<sub>3</sub> 0.05 M CsNO<sub>3</sub> DME : DOL (1:1 v:v) 전해액을 사용하여 대칭 셀을 조립하였으며, 전기화학 사이클 전에 측정하였다.

[0137] 시험예 1: 전극 보호막의 젖음성 및 분산성

[0138] 실시예 1에 따라 제조된 전극 보호막과 비교예 1에 따라 제조된 전극 보호막에 대하여 젖음성 및 분산성을 분석하기 위하여 이들을 각각 에탄올에 침지시키고 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0139] 도 5의 (a)에 따르면, 실시예 1의 보호막이 비교예 1의 보호막에 비하여 분산성과 젖음성이 우수한 것으로 나타났다. 분산성과 젖음성이 우수한 점들은 전기화학적으로 활물질 사용효율(active material utilization rate)을 높여 준다.

[0140] 또한, 도 5의 (b)는 실시예 1에 따라 제조된 리튬금속 전극 보호막을 리튬금속 박막 표면으로 전사하여 리튬-황전극용 음극으로 만든 것이다.

[0141] 시험예 2: XPS(X-ray photoelectron microscopy) 분석

[0142] 도 6은 순수 티타니아 나노입자와 제조예 1에 따라 제조된 리튬말단기 설폰화된 티타니아 나노입자에 대한 XPS 분석결과를 나타낸 것이다. 도 6에 따르면, 제조예 1의 기능화된 나노입자의 경우 169eV의 결합력에서 나타나는 피크로 인하여 황을 함유하는 화합물이 존재함을 확인할 수 있었다.

[0143] 시험예 3: 임피던스 분석

[0144] 도 7은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 음극을 포함한 대칭 셀의 임피던스 분석 결과이다. 도 7에 따르면, 비교예 1 또는 비교예 2의 음극을 포함하는 대칭 셀에 비해 실시예 1의 음극을 포함하는 셀의 임피던스가 1/5 이하로 감소하였으며, 이와 같은 결과는 리튬 이동에 대한 전하전달 반응이 매우 빠르게 일어났음을 알 수 있었다.

시험예 4: 리튬-황 전지의 전기화학적 특성 분석

[0146] 도 8은 실시예 1의 음극 또는 비교예 2의 음극과 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 함침시킨 황 양극을 이용하여 만든 각각의 리튬-황 전지의 임피던스 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 8에 따르면, 비교예 2의 음극을 포함하는 리튬-황 전지에 비해 실시예 1의 음극을 포함하는 셀의 임피던스가 1/3 이하로 감소하였으며, 이와 같은 결과로써 리튬 말단기를 갖는 설포화 티타니아 코팅 층을 갖는 리튬금속 음극을 포함하는 리튬-황 전지의 특성이 종래의 리튬-황 전지에 비해 매우 향상되었음을 확인할 수 있었다.

시험예 5: 셀 전압 안정성 시험

[0148] 도 9는 실시예 1의 음극을 포함하는 대칭 셀, 및 비교예 2의 음극을 포함하는 대칭 셀의 리튬 박리/도금 시험 결과를 나타낸 것이다. 도 9에 따르면, 비교예 2의 음극을 포함하는 대칭 셀에 비해 실시예 1의 음극을 포함하는 대칭 셀의 전압 안정성이 크게 증가하였으며, 비교예 2의 음극의 경우 전압 증가가 약 40 사이클 이후 발현하여 이때부터 불안정해지는 반면에, 실시예 1의 음극은 150 사이클이 지난 이후에도 매우 안정한 전압파크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

시험예 6: 사이클 수명특성 및 쿠лон효율 분석

[0150] 도 10은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 음극과 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 함침시킨 황 양극을 이용하여 만든 리튬-황 전지의 0.5C 충방전 조건에서 얻어진 사이클 수명특성과 쿠лон효율을 보여주는 그래프이다. 도 10에 따르면, 200 사이클에서의 잔존 용량이 비교예 2의 음극을 포함하는 리튬-황전지의 경우 ~ 450 mAh/g, 비교예 1의 음극과 실시예 1의 음극을 포함하는 리튬-황 전지는 각각 ~ 520 mAh/g과 ~ 720 mAh/g으로 나타났다. 따라서 실시예 1에 따라 제조된 음극으로 구성한 셀의 사이클 수명특성이 가장 우수하게 나타났으며, 쿠лон효율 역시 93%를 상회하였다.

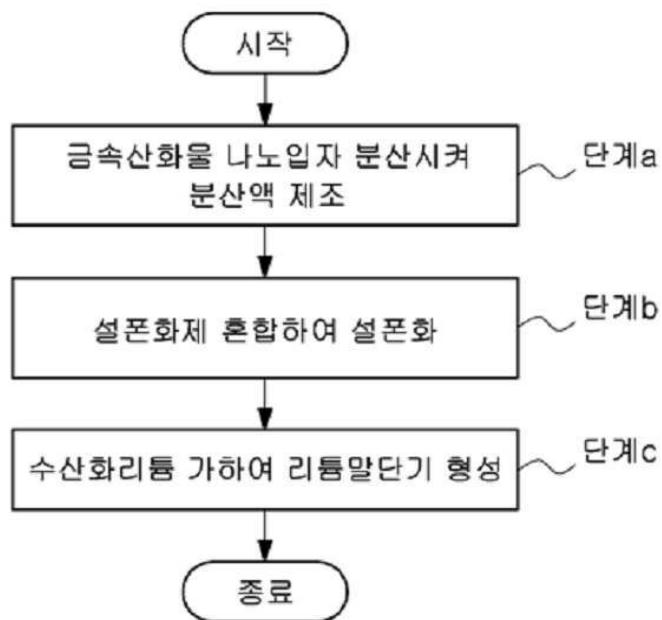
시험예 7: 충방전 특성 분석

[0152] 도 11은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 음극과 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 함침시킨 황 양극을 이용하여 만든 각각의 리튬-황 전지의 0.5C 충방전 조건에서 50번째 사이클에서 얻어진 충방전 곡선을 보여주는 그래프이다. 도 11에 따르면, 실시예 1의 음극을 포함하는 리튬-황 전지에서 충전 용량이 방전용량 보다 더 크게 나타나는 과충전 현상이 가장 적게 나타났다.

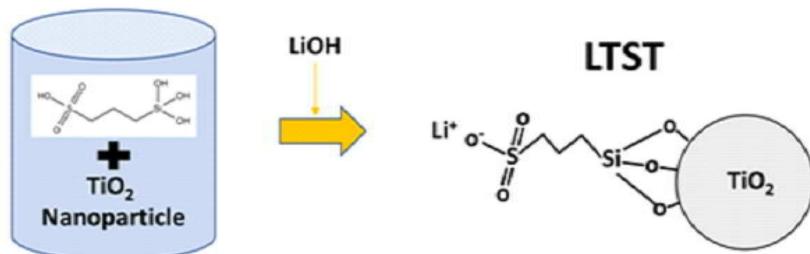
[0153] 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

## 도면

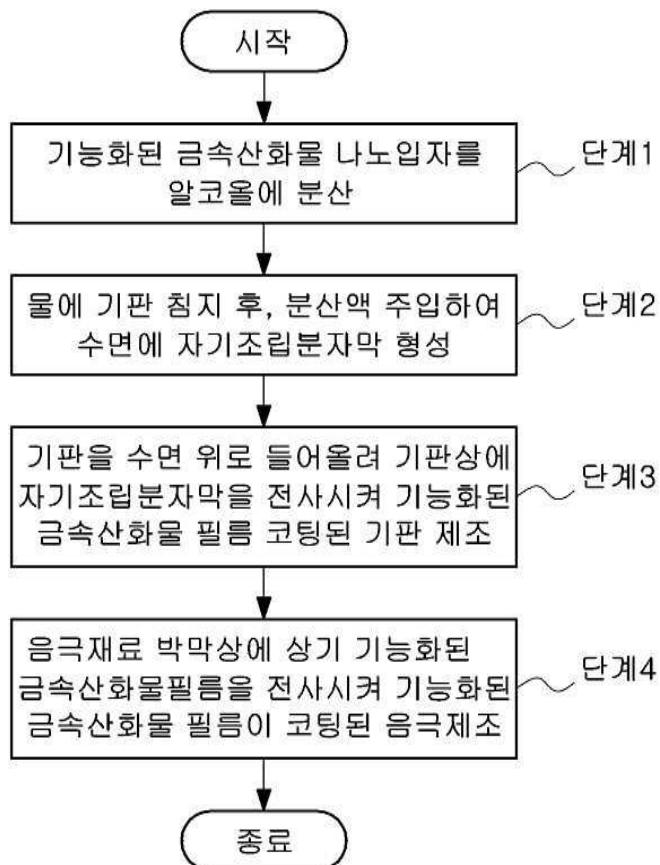
## 도면1



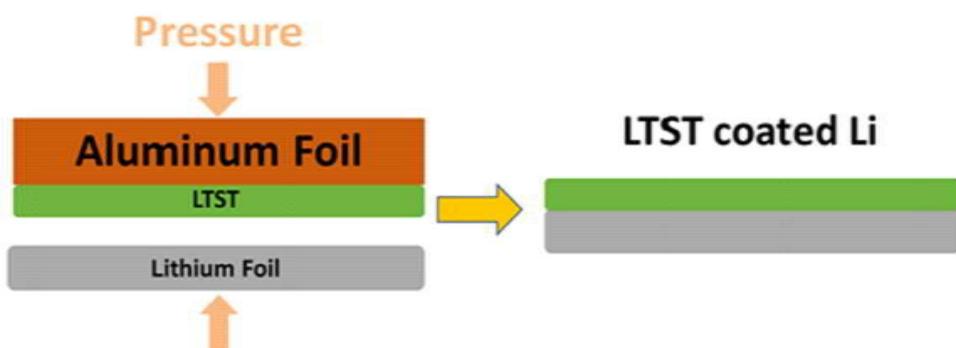
## 도면2



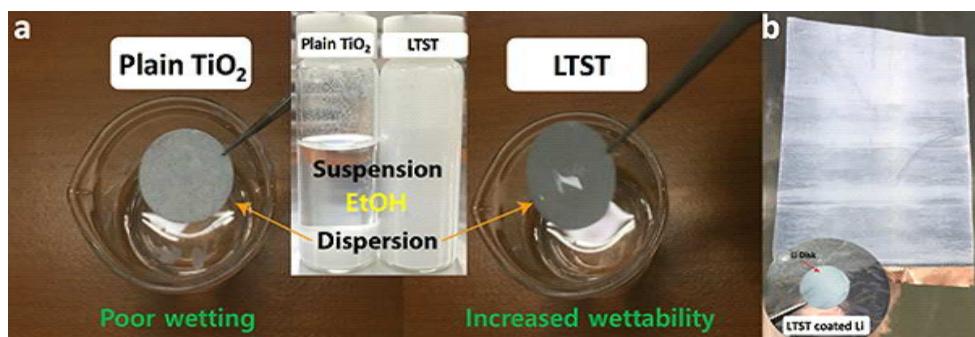
## 도면3



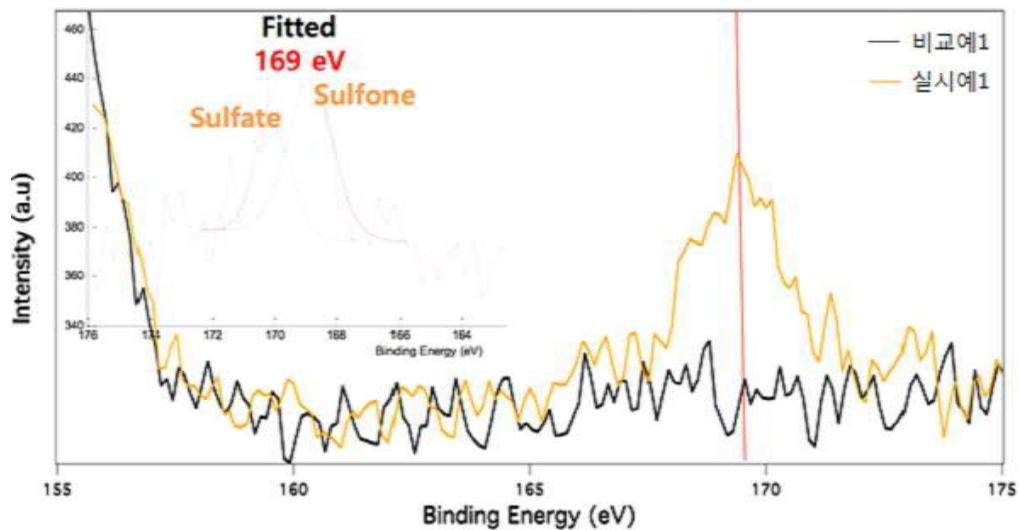
## 도면4



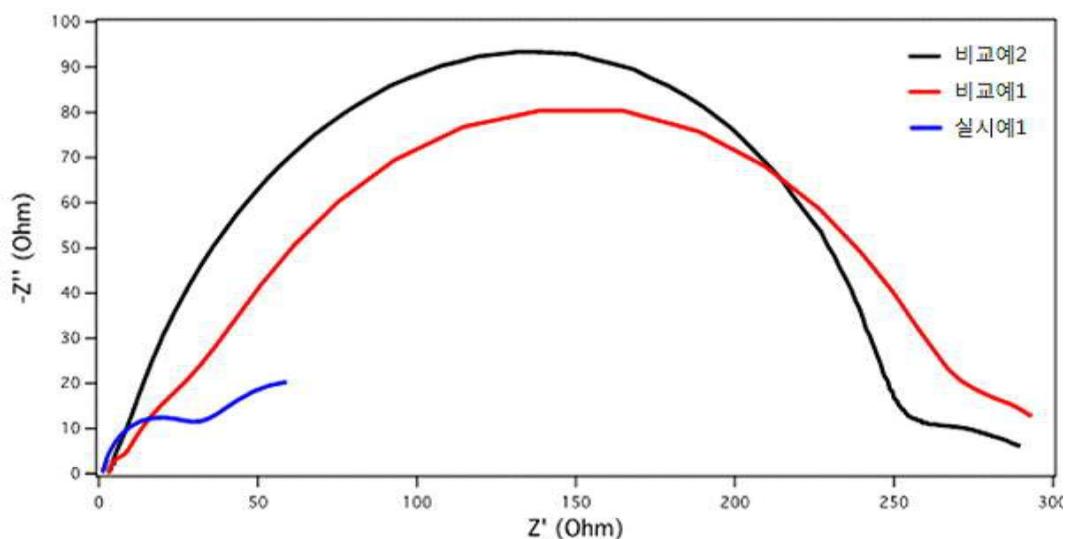
## 도면5



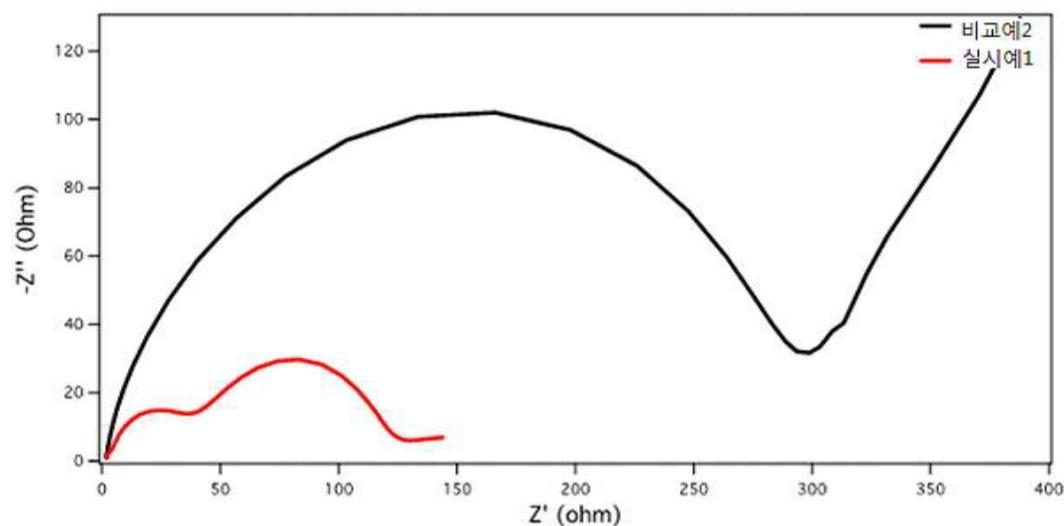
도면6



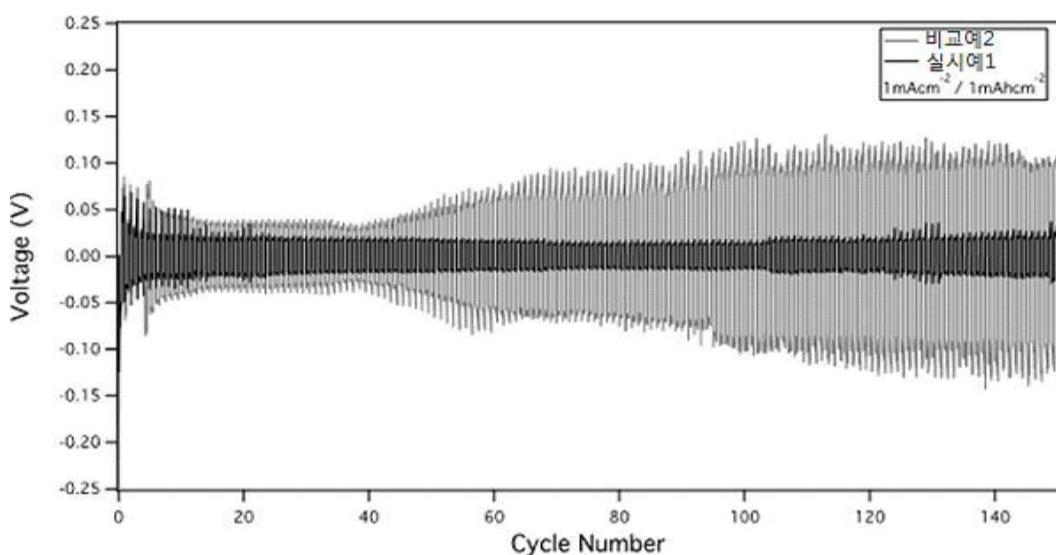
도면7



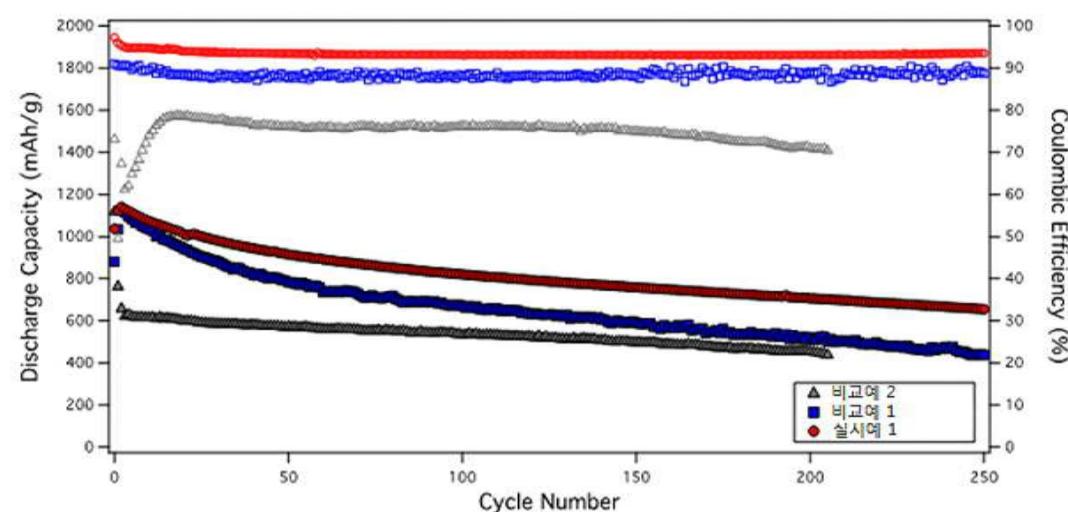
도면8



도면9



도면10



도면11

