



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111902975 A

(43) 申请公布日 2020.11.06

(21) 申请号 201880079131.X

(22) 申请日 2018.12.06

(30) 优先权数据

10-2017-0166638 2017.12.06 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/015386 2018.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/112330 EN 2019.06.13

(71) 申请人 汉阳大学校产学协力团

地址 韩国首尔市

(72) 发明人 韩成焕 韩重熙

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 延美花 臧建明

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

C01G 39/06 (2006.01)

C01B 32/182 (2006.01)

C01B 32/198 (2006.01)

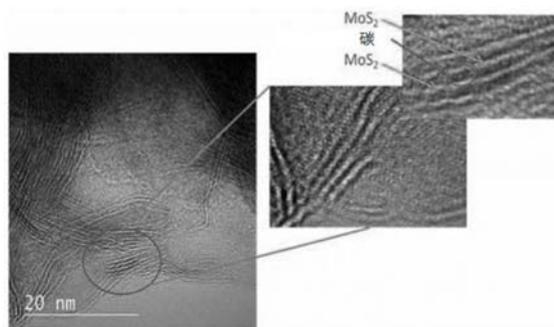
权利要求书2页 说明书9页 附图10页

(54) 发明名称

锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供锂硫二次电池用阳极活性物质。上述锂硫二次电池用阳极活性物质包括：碳层，交替并重复层叠而成；以及金属化合物层，上述金属化合物层包含钼及硫。锂硫二次电池用阳极活性物质中的硫通过储备充放电过程来从金属化合物层提供。



1. 一种锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,包括:  
多个碳层,交替并重复层叠而成;以及  
多个金属化合物层,  
上述多个金属化合物层的每一层包含钼及硫。
2. 根据权利要求1所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,上述碳层包括石墨烯层或石墨烯氧化物层。
3. 根据权利要求1所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,上述金属化合物层之间的距离为 $5\sim 15\text{\AA}$ 。
4. 根据权利要求1所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,上述碳层固有地提供在上述金属化合物层之间。
5. 根据权利要求1所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,还包括:  
碳层,交替并重复层叠而成;以及  
碳壳层,用于包围金属化合物层。
6. 一种锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,  
包括金属化合物层,上述金属化合物层包含钼及硫,提供在多个碳层之间,  
上述金属化合物层固有地束缚在上述多个碳层之间。
7. 根据权利要求6所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,上述金属化合物层的至少一部分以单层提供。
8. 一种锂硫二次电池,其特征在于,  
包括:  
阳极,包含阳极活性物质;  
阴极,与上述阳极隔开;以及  
电解质,配置在上述阳极与上述阴极之间,  
上述阳极活性物质交替重复层叠金属化合物层及碳层而成,  
上述金属化合物层包含钼及硫,  
通过储备充放电来化学性分离上述金属化合物层的钼及硫。
9. 根据权利要求8所述的锂硫二次电池,其特征在于,  
在上述金属化合物层中分离的硫在充放电过程中与锂相结合来生成锂硫化物,  
上述锂硫化物被上述碳层束缚来减少上述锂硫化物向上述电解质溶出。
10. 一种锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,包括:  
准备钼源、硫源及主碳源的步骤;  
通过混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源来获得它们的混合物的步骤;  
通过对上述混合物执行第一次热处理来制备中间产物的步骤;以及  
通过对上述中间产物执行第二次热处理来制备包括交替并重复层叠而成的碳层及包含钼及硫的金属化合物层的阳极活性物质的步骤。
11. 根据权利要求10所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,上述中间产物通过交替并重复层叠包含钼及硫的上述金属化合物层及上述主碳源而成。
12. 根据权利要求11所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,上述中间产物中的上述金属化合物层之间的间隔比上述锂硫二次电池用阳极活性物质中的

上述金属化合物层之间的间隔宽。

13. 根据权利要求12所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,上述碳层包括石墨烯层或石墨烯氧化物层。

14. 根据权利要求10所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,在对上述中间产物执行上述第二次热处理之前,还包括:

向上述中间产物添加辅助碳源的步骤;以及

对上述中间产物及上述辅助碳源执行辅助热处理的步骤。

15. 根据权利要求14所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,上述辅助碳源的分子大于上述中间产物中的上述金属化合物层之间的间隔。

16. 根据权利要求10所述的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法,其特征在于,

在混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源的步骤中,

还与上述钼源、上述硫源及上述主碳源一起混合辅助碳源,

上述辅助碳源的分子具有大于上述主碳源的分子尺寸。

17. 根据权利要求14或16所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,上述中间产物还包括上述金属化合物层及包围上述主碳源的碳壳层。

18. 根据权利要求10所述的锂硫二次电池用阳极活性物质,其特征在于,

上述第一次热处理在第一温度中执行,

上述第二次热处理在氮气或非活性气体气氛中的高于上述第一温度的第二温度中执行。

## 锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法,更详细地,涉及包含钼及硫的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 到目前为止,二次电池产业在重复经历技术发展、参与企业间的竞争激化、新需求的发生及现有技术发展局限的暴露的过程中进化。锂离子二次电池作为便携式电子设备及电动汽车的核心部件,上市后也经历了二十余年,并呈现出变化的迹象。以中国为中心的电子企业间的竞争正在激化,提高锂离子二次电池的性能方面的技术性局限也被预料。尤其,使用液体或凝胶类型电解质的锂离子二次电池具有起火及爆炸的危险性、低耐冲击性等安全性方面的固有的局限性。

[0003] 由于这种技术局限性,正在开发可代替锂离子二次电池的多种二次电池。其中,锂硫二次电池可分别将硫及锂用作阳极材料及阴极材料来实现锂离子二次电池的8倍以上的高能量密度,由于利用廉价的硫,因而具有可降低电池的制备成本的优点。

### 发明内容

[0004] 技术问题

[0005] 本发明的一目的在于,提供高可靠性锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

[0006] 本发明的再一目的在于,提供高容量的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于,提供硫的溶出被最小化的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

[0008] 本发明的还有一目的在于,提高寿命特性的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

[0009] 本发明的又一目的在于,提供交替层叠碳层及金属化合物层的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法。

[0010] 本发明所要解决的技术问题并不局限于上述问题。

[0011] 技术方案

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明提供锂硫二次电池用阳极活性物质。

[0013] 根据一实施例,上述锂硫二次电池用阳极活性物质可包括:碳层(carbon layer),交替并重复层叠而成;以及金属化合物层,上述金属化合物层包含钼及硫。

[0014] 根据一实施例,上述碳层可包括石墨烯层或石墨烯氧化物层。

[0015] 根据一实施例,上述金属化合物层之间的距离可以为 $5\sim 15\text{\AA}$ 。

[0016] 根据一实施例,上述碳层可固有地(inherently)提供在上述金属化合物层之间。

[0017] 根据一实施例,上述锂硫二次电池用阳极活性物质可还包括:碳层,交替并重复层

叠而成;以及碳壳层(carbon shell layer),用于包围金属化合物层。

[0018] 根据一实施例,上述锂硫二次电池用阳极活性物质可包括碳层,提供在包含钼及硫的多个金属化合物层之间,上述金属化合物层可固有地束缚在上述多个碳层之间。

[0019] 根据一实施例,上述金属化合物层的至少一部分能够以单层(monolayer)提供。

[0020] 为了解决上述技术问题,本发明提供锂硫二次电池。

[0021] 根据一实施例,上述锂硫二次电池包括:阳极,包含阳极活性物质;阴极,与上述阳极隔开;以及电解质,配置在上述阳极与上述阴极之间,上述阳极活性物质交替重复层叠金属化合物层及碳层而成,上述金属化合物层包含钼及硫,通过储备充放电来化学性分离上述金属化合物层的钼及硫。

[0022] 根据一实施例,在上述金属化合物层中分离的硫在充放电过程中与锂相结合来生成锂硫化合物,上述锂硫化合物可通过被上述碳层束缚来减少向上述电解质溶出。

[0023] 为了解决上述技术问题,本发明提供锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法。

[0024] 根据一实施例,上述锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法可包括:准备钼源、硫源及主碳源的步骤;通过混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源并执行第一次热处理来制备中间产物的步骤;以及对上述中间产物执行第二次热处理来制备包括交替并重复层叠而成的碳层及包含钼及硫的金属化合物层的阳极活性物质的步骤。

[0025] 根据一实施例,上述中间产物可通过交替并重复层叠包含钼及硫的上述金属化合物层及上述主碳源而成。

[0026] 根据一实施例,上述中间产物中的上述金属化合物层之间的间隔可以比上述锂硫二次电池用阳极活性物质中的上述金属化合物层之间的间隔宽。

[0027] 根据一实施例,上述碳层可包括石墨烯层或石墨烯氧化物层。

[0028] 根据一实施例,上述锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法在对上述中间产物执行上述第二次热处理之前还可包括向上述中间产物添加辅助碳源并执行辅助热处理的步骤。

[0029] 根据一实施例,上述辅助碳源的分子可大于上述中间产物中的上述金属化合物层之间的间隔。

[0030] 根据一实施例,制备上述中间产物的步骤包括还与上述钼源、上述硫源及上述主碳源一起混合辅助碳源的步骤,上述辅助碳源的分子可具有大于上述主碳源的分子的尺寸。

[0031] 根据一实施例,上述中间产物还可包括上述金属化合物层及包围上述主碳源的碳壳层。

[0032] 根据一实施例,上述第一次热处理在第一温度中执行,上述第二次热处理可在氮气或非活性气体气氛中的高于上述第一温度的第二温度中执行。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质可包括:碳层,交替并重复层叠而成;以及金属化合物层,包含钼及硫。上述碳层可固有地提供在上述金属化合物层之间,上述金属化合物层可固有地束缚在多个上述碳层之间。

[0035] 随之,在利用上述锂硫二次电池用阳极活性物质制备锂硫二次电池的情况下,可使得在锂硫二次电池的充放电过程中生成的锂硫化合物向电解质溶出的现象最小化。因

此,可提供提高寿命特性及容量特性的高可靠性锂硫二次电池。

### 附图说明

[0036] 图1为用于说明本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法的流程图;

[0037] 图2为用于说明本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的图;

[0038] 图3为放大图2的一部分的图;

[0039] 图4为用于说明本发明实施例的变形例的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法的图;

[0040] 图5为用于说明包含本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的二次电池的图;

[0041] 图6及图7为本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的多个透射电子显微镜(TEM)照片;

[0042] 图8为本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的电子能量损失谱(Electron energy loss spectroscopy)数据;

[0043] 图9为本发明的实验例1的锂硫二次电池的循环伏安法(cyclic voltamm etry)曲线图;

[0044] 图10为用于说明在本发明实施例的包含锂硫二次电池用阳极活性物质的二次电池的充放电过程中的硫的化学反应的图;

[0045] 图11为测定本发明的实验例1至实验例3的锂硫二次电池的基于充放电次数的容量特性的曲线图;

[0046] 图12为测定本发明的实验例1至实验例3的锂硫二次电池的基于电流密度(current density)的容量特性的曲线图;

[0047] 图13为测定将本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质用作阴极活性物质的锂离子电池的基于充放电次数的容量特性的曲线图;

[0048] 图14为本发明的实验例1的锂硫二次电池的基于截止电压(cutoff volt age)变化的循环伏安法曲线图;

[0049] 图15为用于说明本发明的实验例1的锂硫二次电池的充放电特性的曲线图;

[0050] 图16为用于说明本发明的实验例1的锂硫二次电池的单位重量的容量与电压之间的关系的关系的曲线图。

### 具体实施方式

[0051] 以下,参照附图,对本发明的优选实施例进行详细说明。但是,本发明的技术思想并不局限于在此说明的实施例,而是可以具体化为其他实施方式。相反,在此介绍的实施例用于使所公开的内容变得完整,并向本发明所属技术领域的普通技术人员充分地传递本发明的思想。

[0052] 在本说明书中,一种结构要素形成于另一种结构要素上,这意味着可直接形成于另一种结构要素或者可在它们之间形成第三种结构要素。并且,在附图中,为了有效地说明技术内容,膜及区域的厚度被放大。

[0053] 并且,在本说明书的多种实施例中,第一、第二及第三等术语用于记述多种结构要素,但是,这些结构要素并不局限于这些术语。这些术语仅用于区分两种结构要素。因此,在一实施例中的第一结构要素可以在另一实施例中被提及为第二结构要素。在此说明且例示的各个实施例还包括其互补性实施例。并且,在本说明书中,“和/或”意味着包括前后罗列的结构要素中的至少一个。

[0054] 在说明书中,只要在文脉上并未明确指出,则单数表现包括复数的表现。并且,“包括”或“具有”等术语用于指定在说明书中记载的特征、数字、步骤、结构要素或这些组合的存在,而并非意味着排除一个或一个以上的其他特征或数字、步骤、结构要素或这些组合的存在或附加可能性。

[0055] 并且,以下,在说明本发明的过程中,在判断为对于相关的公知功能或结构的详细说明会使本发明的主旨不清楚的情况下,将省略对其的详细说明。

[0056] 图1为用于说明本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备方法的流程图,图2为用于说明本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的图,图3为放大图2的一部分的图。

[0057] 参照图1及图2,准备钼源、硫源及主碳源(步骤S110)。

[0058] 例如,上述钼源为 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MoO}_3$ ,上述硫源为硫脲(thiourea)或硫代乙酰胺(thioacetamide),上述主碳源可包含乙二醇(ethylen glycol)、二甘醇(diethylen glycol)、三乙二醇(triethylen glycol)、聚乙二醇(polyethylen glycol)、蒽(antracene)、萘(naphtyalene)、苯(benzene)、乙炔(acetylyene)、多巴胺(dopamine)、醌(quinone)、烷基胺(alkyl amine)(C2~C12)或蔗糖(sucrose)中的至少一种。

[0059] 可通过混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源并执行第一次热处理来制备中间产物(步骤S120)。例如,上述第一次热处理可在大气气氛中的200℃的温度下执行24小时,在获取上述中间产物之后,可利用水及乙醇进行清洗。

[0060] 根据一实施例,可通过混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源与溶剂(例如,水)并执行上述第一次热处理来制备上述中间产物。

[0061] 或者,根据另一实施例,上述主碳源可以为包含碳的溶液状态,在此情况下,在没有单独的溶剂的情况下,可通过混合上述钼源、上述硫源及上述主碳源并执行上述第一次热处理来制备上述中间产物。

[0062] 上述中间产物可交替并重复层叠包含钼及硫的金属化合物层及上述主碳源而成。也就是说,可通过对经混合的上述钼源、上述硫源及上述主碳源执行上述第一次热处理来形成使得包含钼及硫的上述金属化合物层及上述主碳源交替并重复层叠而成的上述中间产物。

[0063] 在上述中间产物中,上述金属化合物层的至少一部分能够以钼及硫的化合物(例如, $\text{MoS}_2$ )的单层提供。

[0064] 可通过对上述中间产物执行第二次热处理来制备包括交替并重复层叠而成的碳层110及上述金属化合物层120的锂硫二次电池用阳极活性物质100(步骤S130)。例如,上述第二次热处理可在氮或氩气氛中的200~1300℃的温度条件下执行2~5小时热处理。

[0065] 可通过执行上述第二次热处理来碳化上述金属化合物层120之间的上述主碳源。随之,可通过碳化在上述中间产物中提供在上述金属化合物层120之间的上述主碳源,来形

成上述碳层110。例如,上述碳层110可以为石墨烯层或石墨烯氧化物层。

[0066] 随着碳化上述金属化合物层120之间的上述主碳源而生成上述碳层110,可减少上述金属化合物层120之间的间隔。也就是说,上述锂硫二次电池用阳极活性物质100中的上述金属化合物层120之间的间隔可比上述中间产物中的上述金属化合物层120之间的间隔更窄。例如,上述锂硫二次电池用阳极活性物质100中的上述金属化合物层120之间的间隔可以为5~15Å。

[0067] 根据一实施例,与上述第一次热处理温度相比较,上述第二次热处理温度可以更高。并且,如上所述,上述第二次热处理可在非氧气气氛或非活性气体气氛(例如,氮或氩气氛)执行。随之,上述主碳源可容易碳化成上述碳层110。

[0068] 并且,根据一实施例,与执行上述第二次热处理的时间相比,执行上述第一次热处理的时间可以更长。

[0069] 如上所述,根据本发明的实施例,包含钼及硫的上述金属化合物层120可固有地提供在上述碳层110之间。也就是说,不是在层叠的碳层之间插入金属化合物层,而是通过混合上述主碳源、上述钼源及上述硫源并执行上述第一次热处理来制备上述中间产物,之后对上述中间产物执行上述第二次热处理,可通过这种一系列工序来制备具有相互交替并重复层叠上述碳层110及上述金属化合物层120而成的结构的上述锂硫二次电池用阳极活性物质100。即,在交替并重复层叠而成的上述碳层110及上述金属化合物层120中,上述金属化合物层120可比上述碳层110先形成。

[0070] 与上述的本发明的实施例相反,通过在经层叠的碳层之间插入硫的工序,可后天性地在制备交替并重复层叠碳层及含硫层的结构的材料的情况下向外部轻松放出含硫层的硫。并且,在此情况下,提高材料内的硫含量存在局限性。尤其,在将上述材料用作锂硫二次电池的阳极活性物质的情况下,在充放电过程中生成的锂硫化合物轻松溶出到电解质中,从而可降低充放电特性及寿命特性。

[0071] 但是,根据本发明的实施例,如上所述,上述金属化合物层120固有地提供在上述碳层110之间,上述金属化合物层120可固有地被上述碳层110束缚。随之,在利用本发明实施例的上述锂硫二次电池用阳极活性物质100来制备锂硫二次电池的情况下,在充放电过程中生成的锂硫化合物被经层叠的上述碳层110束缚,从而可减少向电解质溶出现象。并且,可通过上述金属化合物层120之间的上述碳层110来提高上述锂硫二次电池用阳极活性物质100的导电性。并且,固有地,可通过在上述碳层110之间提供上述金属化合物层120来提高上述锂硫二次电池用阳极活性物质100内的硫含量。具体地,在纯硫化物质的理论容量为1672mAh/g的情况下,本发明实施例的上述锂硫二次电池用阳极活性物质100的金属硫化物中的纯硫化物质的理论重量比达到40.1%,最终,可具有670mAh/g的理论值,其为阳极活性物质容量的40.1%。因此,可提供高容量及长寿命的锂硫二次电池。

[0072] 根据本发明实施例的一变形例,可还提供交替层叠的碳层及包围金属化合物层的碳壳层。以下,参照图4对本发明实施例的变形例的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法进行说明。

[0073] 图4为用于说明本发明实施例的变形例的锂硫二次电池用阳极活性物质及其制备方法的图。

[0074] 参照图4,如参照图1至图3来进行的说明,准备上述钼源、上述硫源及上述主碳源。

[0075] 除了上述主碳源之外,还可准备辅助碳源。根据一实施例,上述辅助碳源的分子可具有大于上述主碳源的分子尺寸。具体地,上述辅助碳源的分子的大小可大于上述中间产物中的上述金属化合物层之间的间隔。随之,上述辅助碳源不提供在上述金属化合物层之间,上述金属化合物层及上述主碳源可包围交替并重复层叠而成的上述中间产物。

[0076] 根据一实施例,上述辅助碳源与上述主碳源、上述钼源及上述硫源一起混合,并可执行参照图1至图3所述的上述第一次热处理。随之,上述辅助碳源可包围上述中间产物。

[0077] 或者,根据另一实施例,如参照图1至图3所述,在混合上述主碳源、上述钼源及上述硫源并执行上述第一次热处理来生成上述中间产物之后,上述辅助碳源可与上述中间产物混合。在此情况下,在混合上述中间产物及上述辅助碳源之后,可执行辅助热处理。随之,上述辅助碳源可包围上述中间产物。

[0078] 可对上述中间产物及包围上述中间产物的上述辅助碳源执行第二次热处理。上述第二次热处理能够以参照图1至图3所述的方法来执行。

[0079] 可通过碳化上述中间产物内的上述主碳源及上述辅助碳源来分别形成上述碳层110及上述碳壳层130。

[0080] 上述碳壳层130可包围交替并重复层叠上述碳层110及上述金属化合物层120而成的参照图1至图3说明的上述锂硫二次电池用阳极活性物质100的表面中的至少一部分。

[0081] 根据本发明实施例的变形例,还可提供对交替并重复层叠上述金属化合物层120及上述碳层110而成的上述锂硫二次电池用阳极活性物质100进行包围的上述碳壳层130。随之,在利用具有上述碳壳层130的锂硫二次电池用阳极活性物质制备锂硫二次电池的情况下,在通过层叠而成的上述碳层110来束缚充放电过程中生成的锂硫化合物的同时被上述碳壳层130包围,从而可减少溶出到电解质。因此,可提供高容量及长寿命的锂硫二次电池。

[0082] 以下,参照图5来对包含本发明实施例及多个变形例的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池进行说明。

[0083] 图5为用于说明包含本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池的图。

[0084] 参照图5,锂硫二次电池可包括阳极210、阴极220及配置在上述阳极210与上述阴极220之间的电解质230。虽未在图5中图示,还可在上述阳极210与上述阴极220之间提供分离膜。

[0085] 上述阳极210可包含参照图1至图4说明的锂硫二次电池用阳极活性物质。具体地,上述阳极210可包含集电体及涂敷在上述集电体上的上述锂硫二次电池用阳极活性物质。具体地,上述锂硫二次电池用阳极活性物质的金属化合物层中所包含的硫可用作阳极活性物质。

[0086] 上述阴极220可包含锂。

[0087] 上述电解质230可以为水性电解质或非水性电解质。上述电解质230的种类不受限制。

[0088] 可在对上述二次电池进行充放电之前执行储备充放电。上述储备充放电可执行一次以上。通过执行上述储备充放电来电化学性分离上述锂硫二次电池用阳极活性物质的上述金属化合物层的钼与硫。在上述金属化合物层中化学性分离的硫可用作阳极活性物质。

也就是说,在上述锂硫二次电池用阳极活性物质的上述金属化合物层中,金属及硫能够以相互化学性分离的状态提供在上述碳层之间。

[0089] 以下,对本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的实验例进行说明。

[0090] 制备实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质

[0091] 准备了作为钼源的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、作为硫源的硫脲及作为主碳源的乙二醇。在反应器(Autoclave)中加入6.05g的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 及7.6g的硫脲,之后在上述反应器中添加200mL的乙二醇及300mL的水,并在200℃的温度条件下执行24小时的第一次热处理,从而形成了中间产物。

[0092] 获取上述中间产物之后利用水及乙醇进行了清洗。

[0093] 在氩气氛中,以800℃的温度对经清洗的上述中间产物执行第二次热处理,从而制备了交替并重复层叠硫化钼层及碳层而成的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质。

[0094] 制备实验例2的锂硫二次电池用阳极活性物质

[0095] 执行与实验例1相同的工序,但在500℃的温度条件下执行第二次热处理,从而制备了交替并重复层叠硫化钼层及碳层而成的实验例2的锂硫二次电池用阳极活性物质。

[0096] 制备实验例1的锂硫二次电池

[0097] 以6:2:2的比例混合实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质、炭黑导电体及聚偏氟乙烯(PVDF)接合体来制备阳极,将锂金属箔用作阴极,将1M的 $\text{LiPF}_6$ 用作锂盐,以1:1混合碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)及碳酸二甲酯(dimethylcarbonate, DMC),从而制备了实验例1的锂硫二次电池。

[0098] 制备实验例2的锂硫二次电池

[0099] 执行与上述实验例1的锂硫二次电池相同的工序,但利用实验例2的锂硫二次电池用阳极活性物质来制备了实验例2的锂硫二次电池。

[0100] 制备实验例3的锂硫二次电池

[0101] 执行与上述实验例1的锂硫二次电池相同的工序,但利用在上述实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的制备过程中生成的中间产物来制备了实验例3的锂硫二次电池。

[0102] 图6及图7为本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的多个透射电子显微镜照片。

[0103] 参照图6及图7,拍摄了实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的透射电子显微镜照片。

[0104] 在图6及图7中可知,可确认实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质具有交替并重复层叠硫化钼层及碳层而成的结构。并且,在图7中可知,可确认硫化钼层之间的距离约为0.65nm。

[0105] 图8为本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的电子能量损失谱数据。

[0106] 参照图8,对于实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质测定了基于扫描深度(Scan depth)的元素比率。在图8中可知,可确认:在增加碳浓度的情况下,硫及钼的浓度将下降,在减少碳浓度的情况下,硫及钼的浓度将增加。并且,可确认:在碳浓度具有峰(peak)值的情况下,硫及钼的浓度具有谷(valley)值,在碳浓度具有谷值的情况下,硫及钼的浓度具有峰值。即,可确认相互交替并重复层叠碳层及硫化钼层。

[0107] 图9为本发明的实验例1的锂硫二次电池的循环伏安法曲线图。

[0108] 参照图9,在扫描速度(Sweep rate)为0.05mV/sec且0.01V~3V的电压条件下,测定了包含实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池的循环伏安法。

[0109] 在第一个充放电循环过程中,通过包含在实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的硫化钼层检测出了峰值。从第二个充放电循环过程开始,可确认在活性物质所包含的硫化钼层中化学性分离钼及硫,从而执行了充放电过程。

[0110] 图10为用于说明在本发明实施例的包含钼及硫的锂硫二次电池的充放电过程中的硫的化学反应的图。通过(1)号锂插入反应及(2)号锂转化反应来形成钼(Mo)及硫化锂(Li<sub>2</sub>S)。接着,通过(3)号锂脱离反应生成硫元素(S<sub>8</sub>)。当执行连续的充放电反应时,(1)号-(3)号的电化学反应减少,(4)号的锂插入/脱离反应增加。(4)号的反应与现有的锂硫电池的电化学反应相同。

[0111] 具体地,如图10所示,可使得通过上述储备充放电来从上述金属化合物层化学性分离的上述硫与锂发生反应来生成锂硫化合物(Li<sub>2</sub>S↔S)。具体地,当进行锂化反应(lithiation)时,经过锂层间反应(lithium intercalation, MoS<sub>2</sub>+xLi<sup>+</sup>+xe<sup>-</sup>→Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>)及转化反应(conversion reaction, Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>→Li<sub>2</sub>S+Mo)来生成Li<sub>2</sub>S及钼(Mo),当进行脱锂(Delithiation)反应时, Li<sub>2</sub>S氧化成硫元素(S),随着增加充放电次数, MoS<sub>2</sub>可电学性分离成钼(Mo)及硫(S)。在此过程中,上述锂硫化合物可通过上述碳层被束缚,来抑制因溶出到电解质而在锂阴极上的多硫化反应(polysulfidation)。

[0112] 也就是说,当充电时,在第一个循环过程中, MoS<sub>2</sub>通过锂插入反应(MoS<sub>2</sub>+Li<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>)及锂转化反应(Li<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub>→Mo+Li<sub>2</sub>S)分离成钼金属元素及锂硫(Li<sub>2</sub>S)。当放电时,通过锂脱离反应生成MoS<sub>x</sub>及硫元素(S<sub>8</sub>)。图10示出了MoS<sub>2</sub>通过第一个循环过程来激发硫的锂插入/脱离反应。

[0113] 图11为测定本发明的实验例1至实验例3的锂硫二次电池的基于充放电次数的容量特性的曲线图。

[0114] 参照图11,在0.01V~3V的电压且电流密度为0.1C的条件下,通过恒流恒压(constant current constant voltage, CCCV)测定方式测定了实验例1的锂硫二次电池800、实验例2的锂硫二次电池500及实验例3的锂硫二次电池(RT)的基于充放电次数的容量特性。

[0115] 包含未执行第二次热处理的中间产物的实验例3的锂硫二次电池具有非常高的初始容量损失,显示出100mAh/g以下的电池容量。相反,包含执行第二次热处理的本发明实施例的锂离子二次电池用阳极活性物质的实验例1及实验例2的锂硫二次电池显示出600mAh/g~850mAh/g的电池容量。并且,包含在500°C的温度条件下执行第二次热处理的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂离子二次电池具有比在800°C的温度条件下执行第二次热处理的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂离子二次电池大的容量特性。

[0116] 图12为测定本发明的实验例1至实验例3的锂硫二次电池的基于电流密度的电池容量特性的曲线图。

[0117] 参照图12,将充电率(C-rate)控制在0.05C~2C,接着控制在2C~0.05C,在每个充电率中维持10个循环过程的条件下,测定了实验例1的锂硫二次电池800、实验例2的锂硫二次电池500及实验例3的锂硫二次电池RT的充放电次数的电池容量特性。

[0118] 可确认包含未执行第二次热处理的中间产物的实验例3的锂硫二次电池未进行实

质性动作。并且,与包含在500°C的温度条件下执行第二次热处理的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池相比,包含在800°C的温度条件下执行第二次热处理的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池显示出优秀的倍率性能(rate capability)特性,尤其,测定出在2C条件下也具有550mAh/g的电池容量。

[0119] 图13为测定本发明的实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质用作阴极活性物质的锂离子二次电池的基于充放电次数的电池容量特性的曲线图。

[0120] 参照图13,将实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质用作阴极,将商用锂钴氧化物 $\text{LiCoO}_2$ 用作阳极,将1M的 $\text{LiPF}_6$ 用作锂盐,以1:1的比例混合碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC),从而制备了锂离子二次电池完整电池(full cell)。之后,在100mA/g(恒定电流(constant current))条件下,以恒流恒压测试方式测定了基于充放电次数的放电容量。如图13所示,在55次的充放电次数期间,测定出具有700mAh/g的容量。也就是说,可确认本发明实施例的钼及硫的化合物可以与用作锂硫二次电池用阳极物质的物质一起用作锂离子二次电池用阴极物质。

[0121] 图14为本发明的实验例1的锂硫二次电池的基于截止电压变化的循环伏安法曲线图。

[0122] 参照图14,当执行实验例1的锂硫二次电池的充放电时,测定了基于低截止电压(lower cutoff voltage)变化的循环伏安法。低截止电压为1.7V、1.1V、0.6V及0.01V。本实验结果示出:在0.6V以下条件下插入锂的物质,即 $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ 发生锂转化反应,影响硫元素生成及其的锂硫电池的电化学反应。

[0123] 图15为用于说明本发明的实验例1的锂硫二次电池的充放电特性的曲线图。

[0124] 参照图15,评价了基于本发明的实验例1的 $\text{MoS}_2$ 阳极材料的锂硫二次电池的充放电特性。本结果在10mV-3V循环过程的电压区间执行5次充放电,在1V-3V之间评价了充放电特性。初始充电容量为1100mAh/g,在第50次充放电过程中示出了780mAh/g的充放电容量,库伦效率几乎为100%。可确认:与现有的 $\text{LiCoO}_2$ 阳极材料相比,单位重量的电池容量为增加3-4倍左右的数值。

[0125] 图16为用于说明本发明的实验例1的锂硫二次电池的单位重量的容量与电压之间的关系的关系的曲线图。

[0126] 参照图16,测定了实验例1的锂硫二次电池用阳极活性物质的单位重量的电池容量与电压之间的关系。在10mV-3V之间,以100mA/g执行5次电池化成(cell formation),在1V-3V之间以相同的电流密度观察了充放电特性。可确认在1.9V/2.1V左右发生锂硫电池的充放电。

[0127] 包含上述的多个本发明实施例的锂硫二次电池用阳极活性物质的锂硫二次电池可适用于多种应用。例如,本发明实施例的锂硫二次电池可适用于电动汽车。本发明实施例的锂硫二次电池的应用并不局限于此,可应用于储能系统(ESS)及移动电子设备等多种领域。

[0128] 以上,通过优选实施例详细说明了本发明,但是本发明的范围并不局限于特定实施例,而是通过附加的发明要求保护范围来解释。并且,只要是本发明所属技术领域的普通技术人员,则可在不超出本发明的范围的情况下进行多种修改及变形。

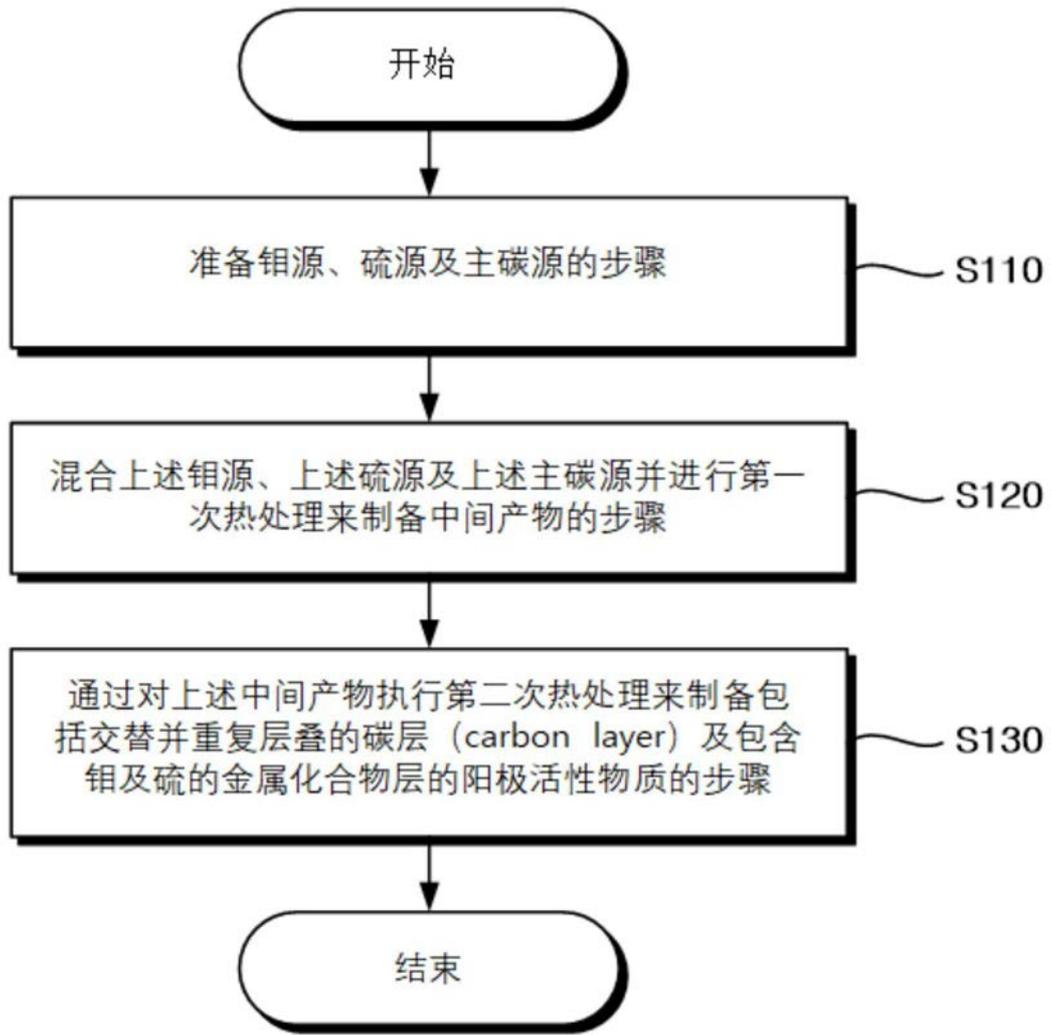


图1

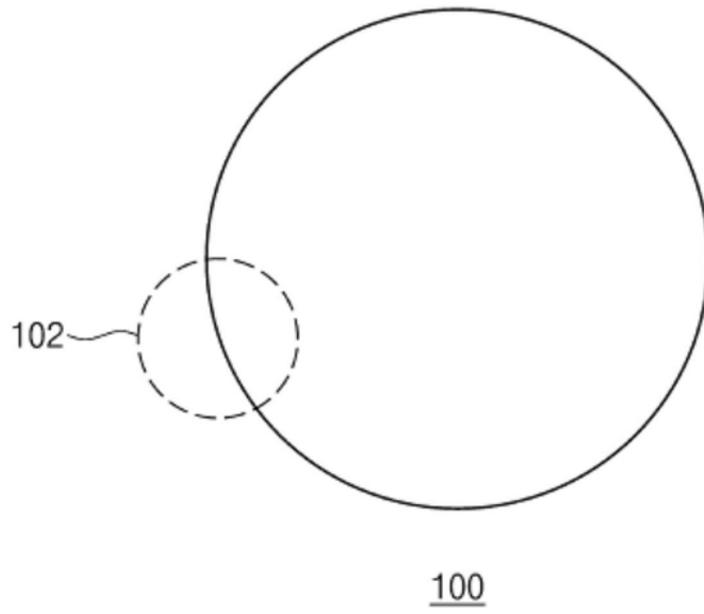


图2

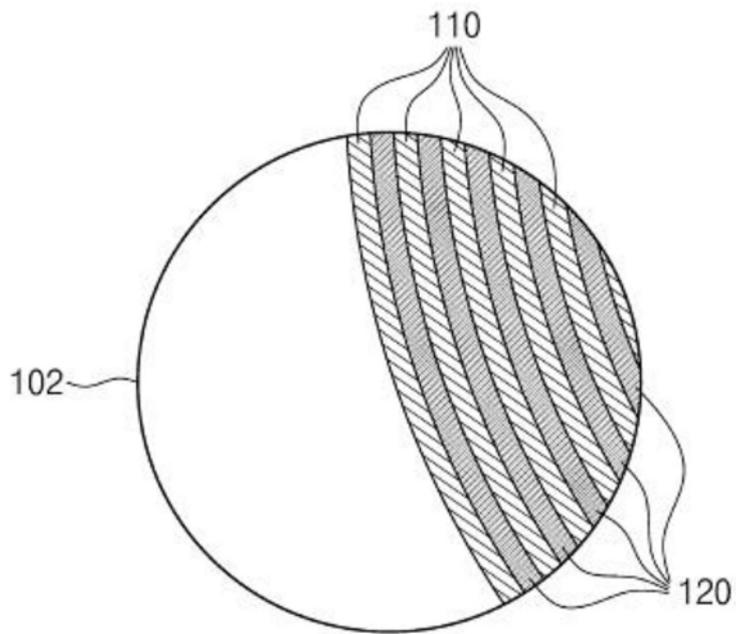


图3

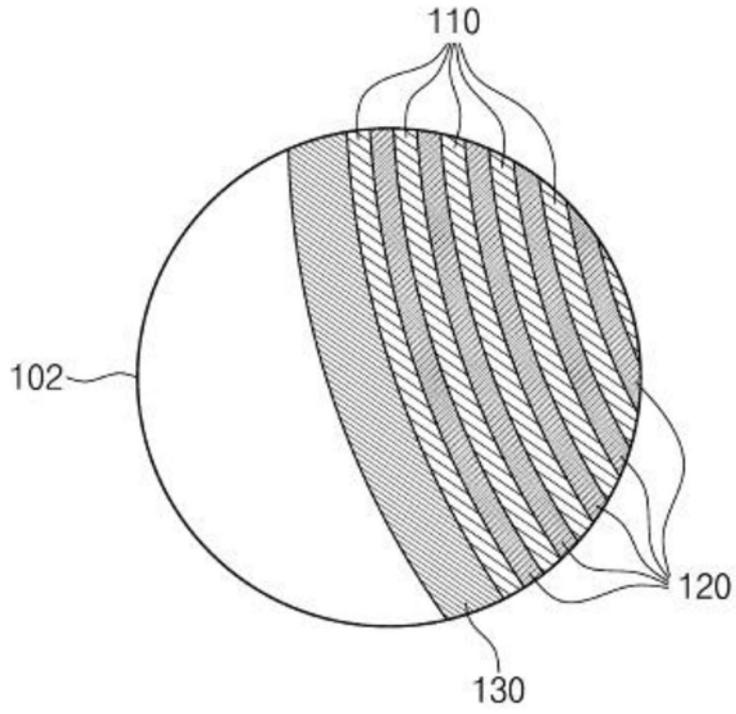


图4

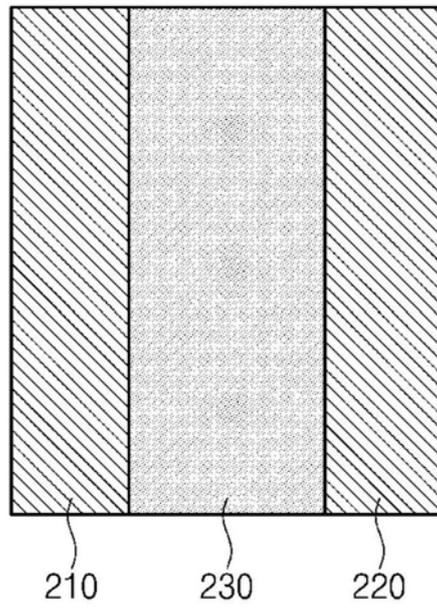


图5

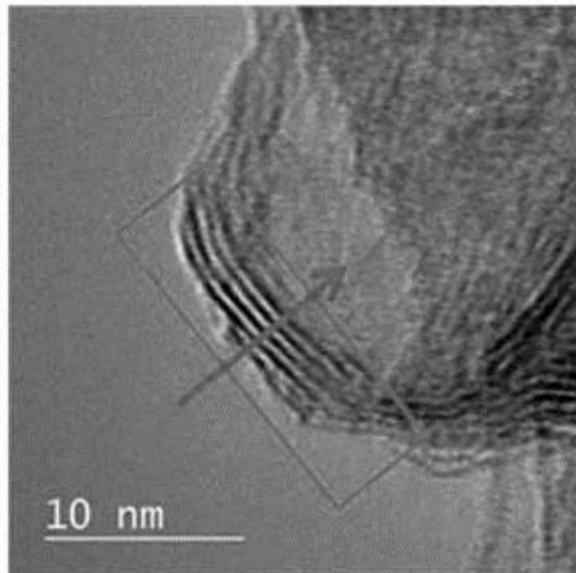


图6

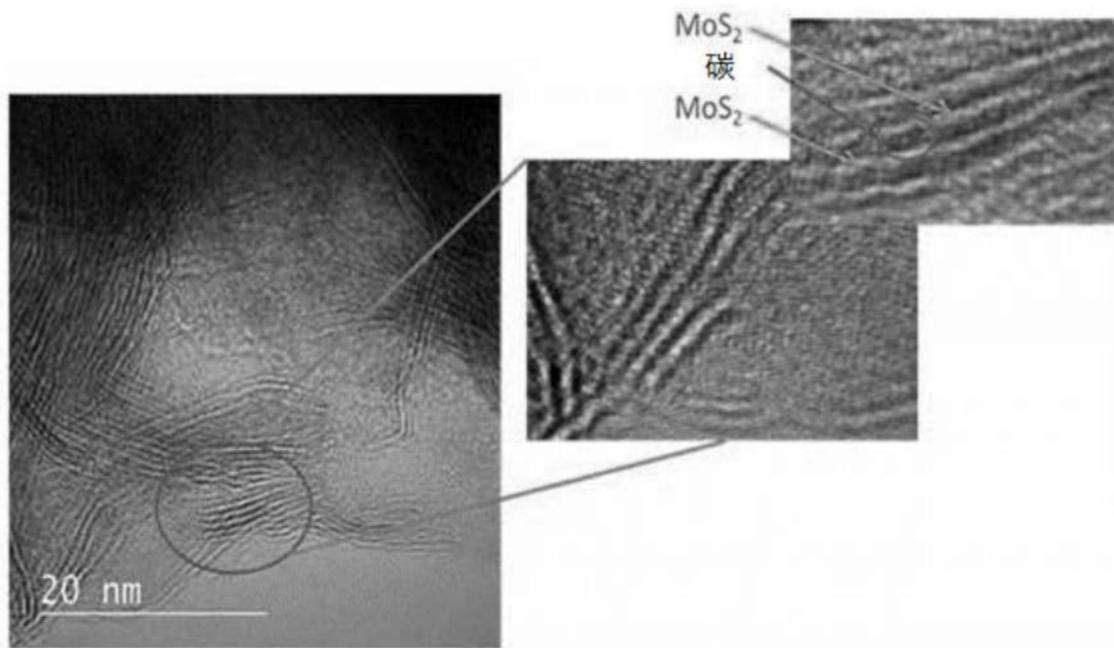


图7

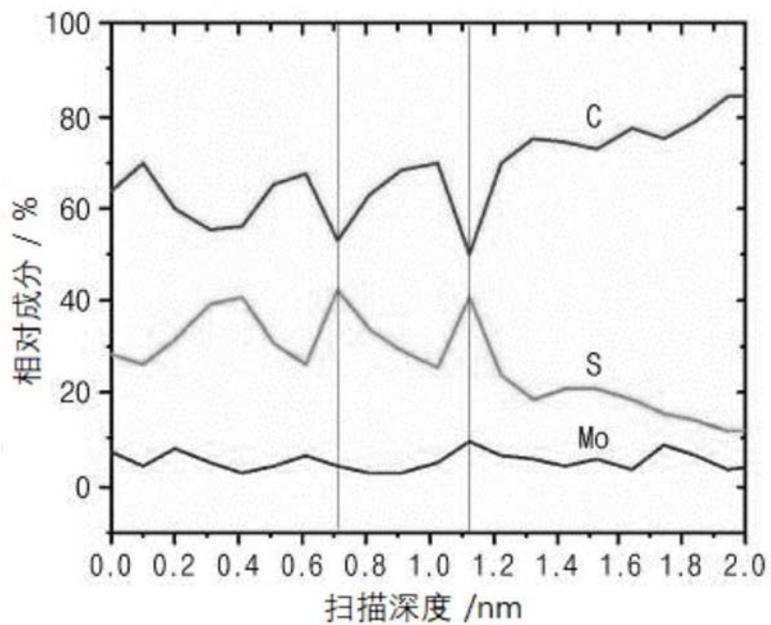


图8

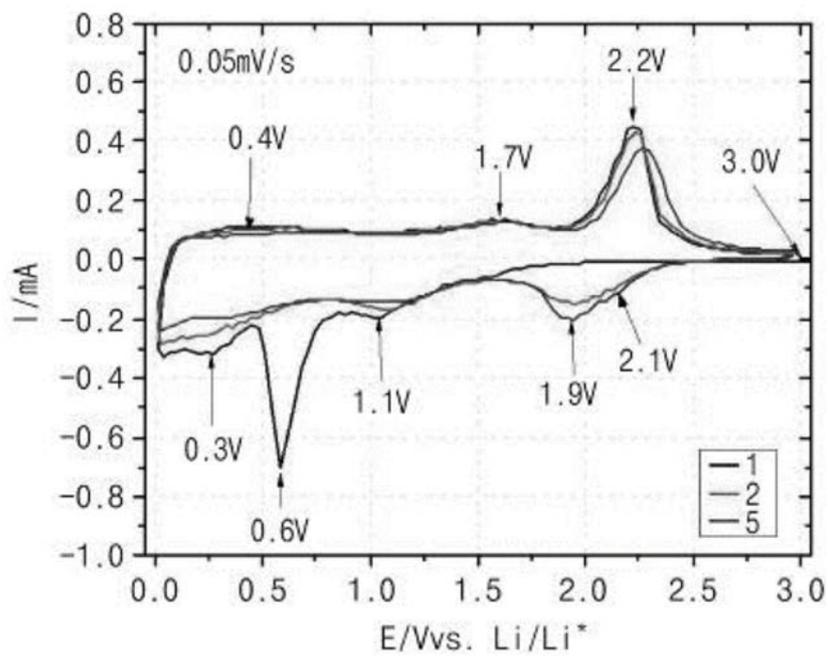


图9

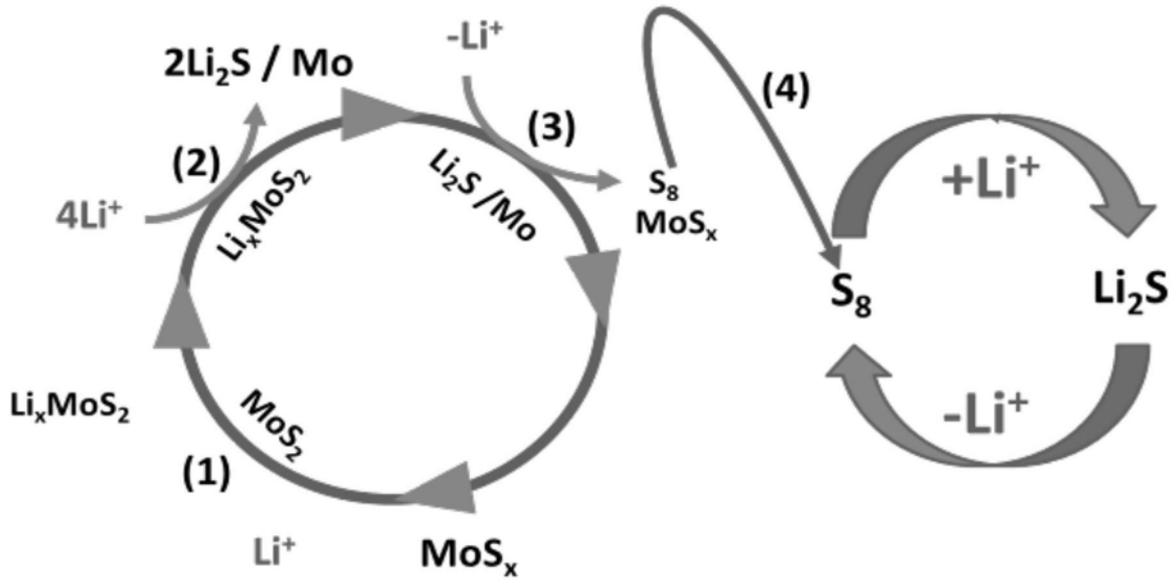


图10

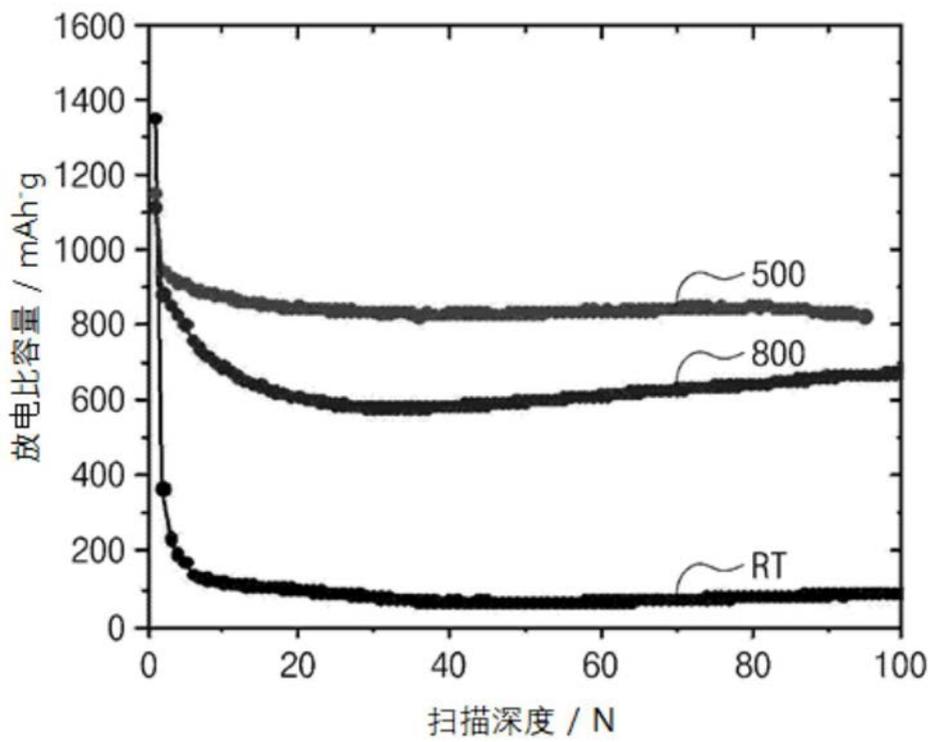


图11

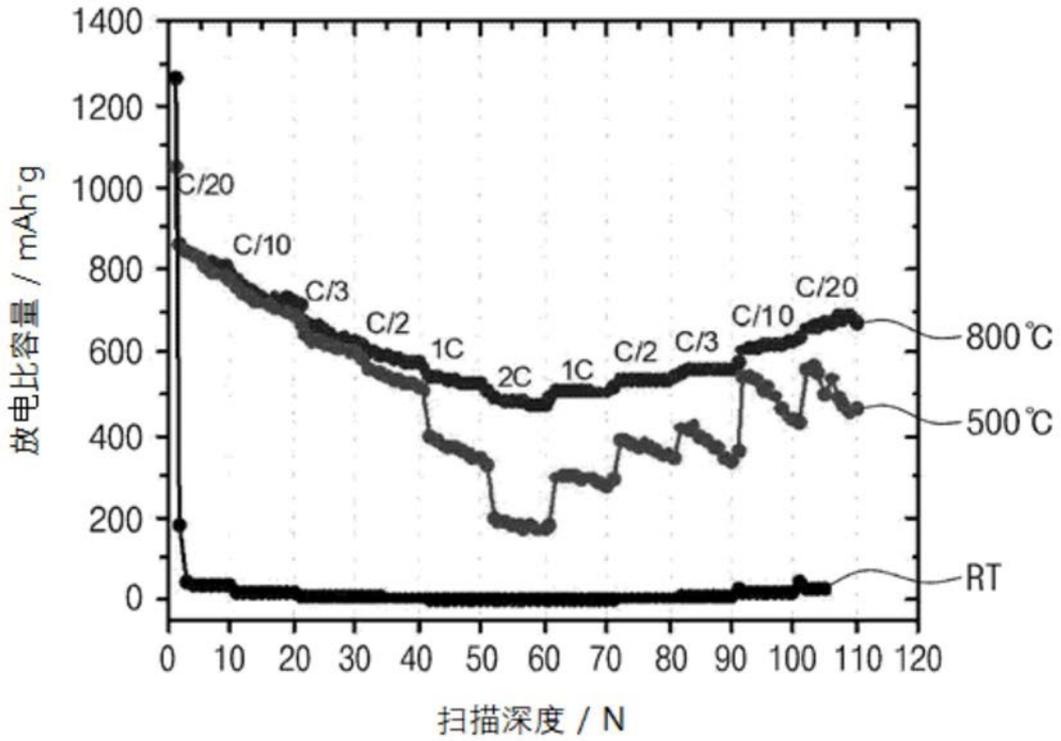


图12

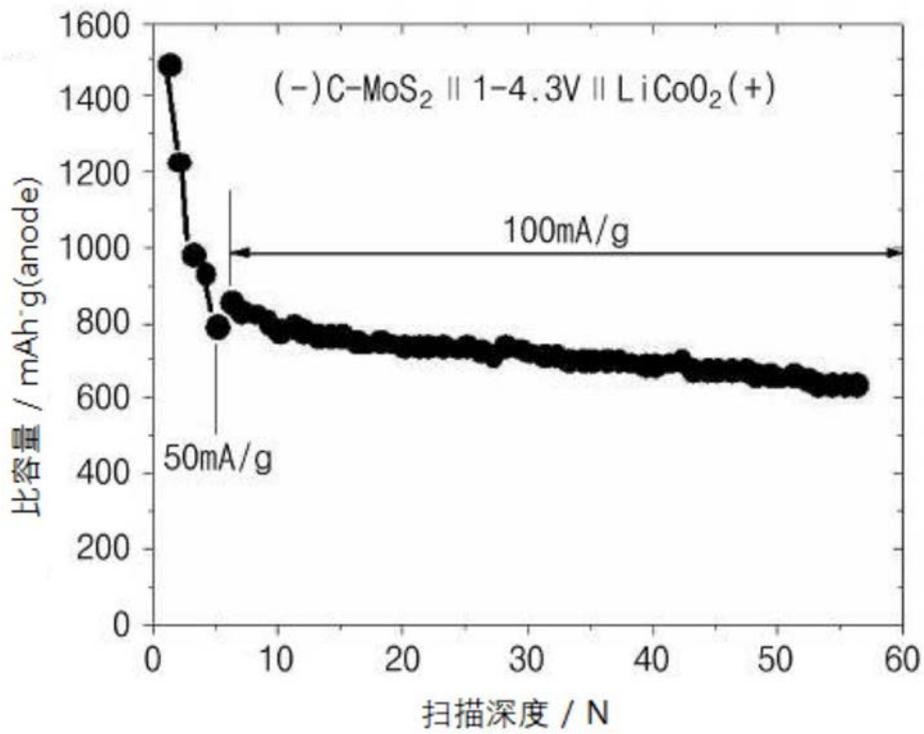


图13

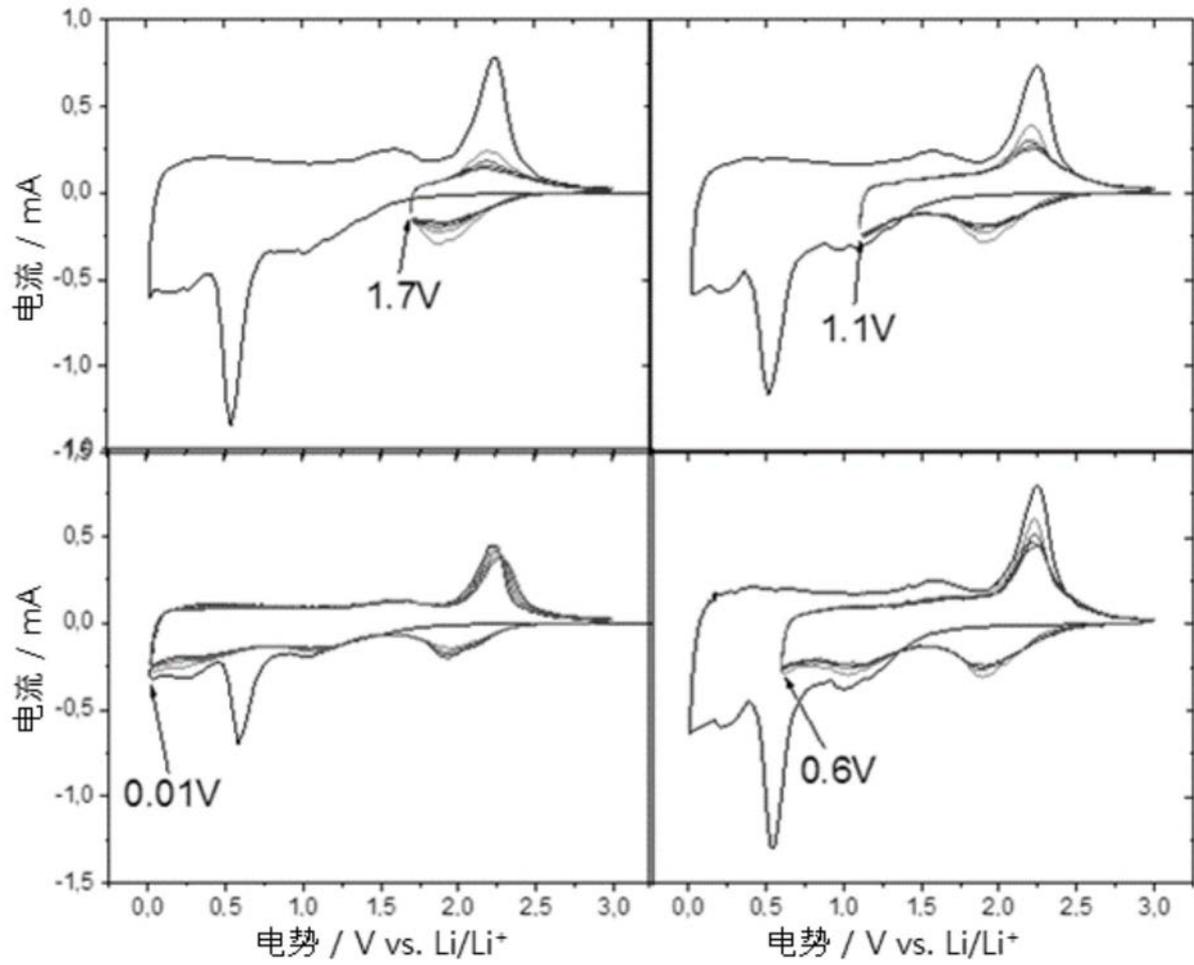


图14

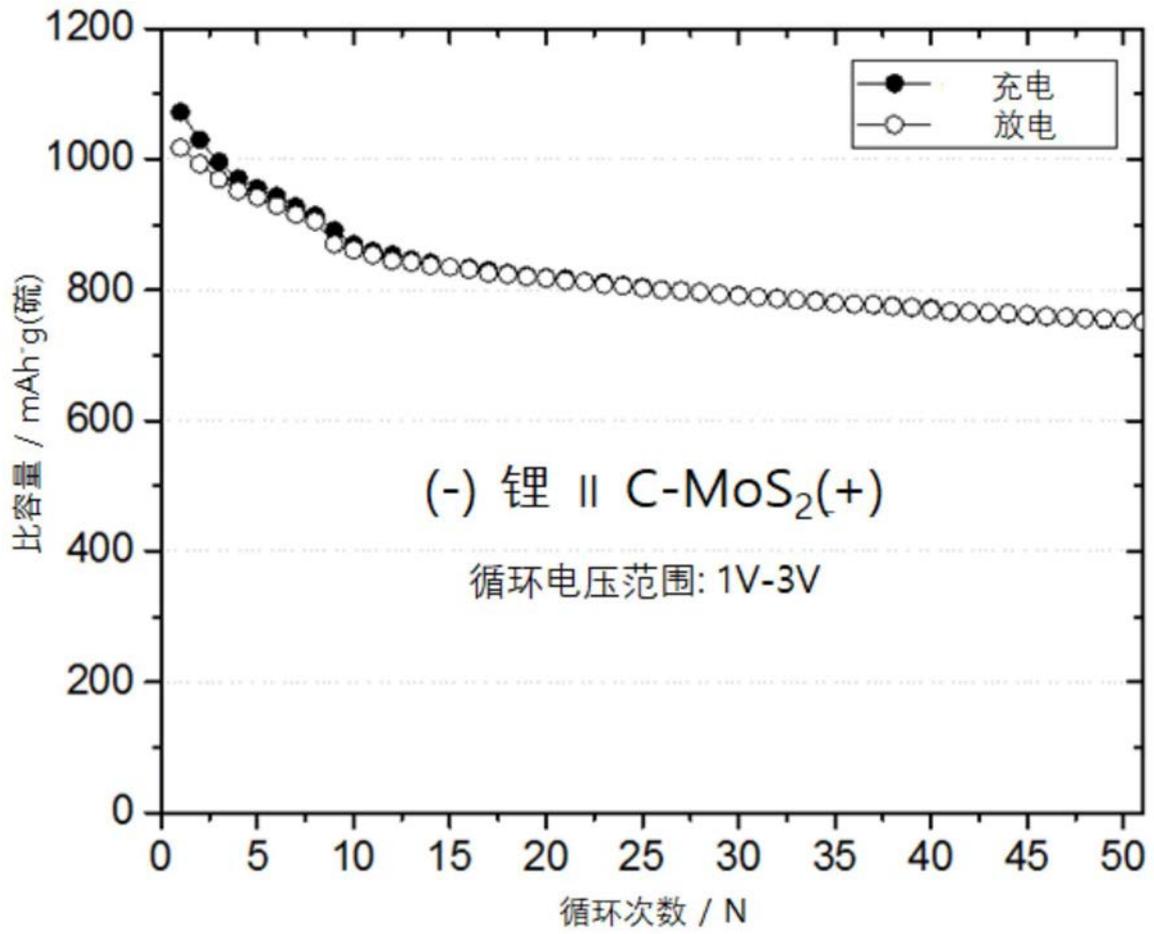


图15

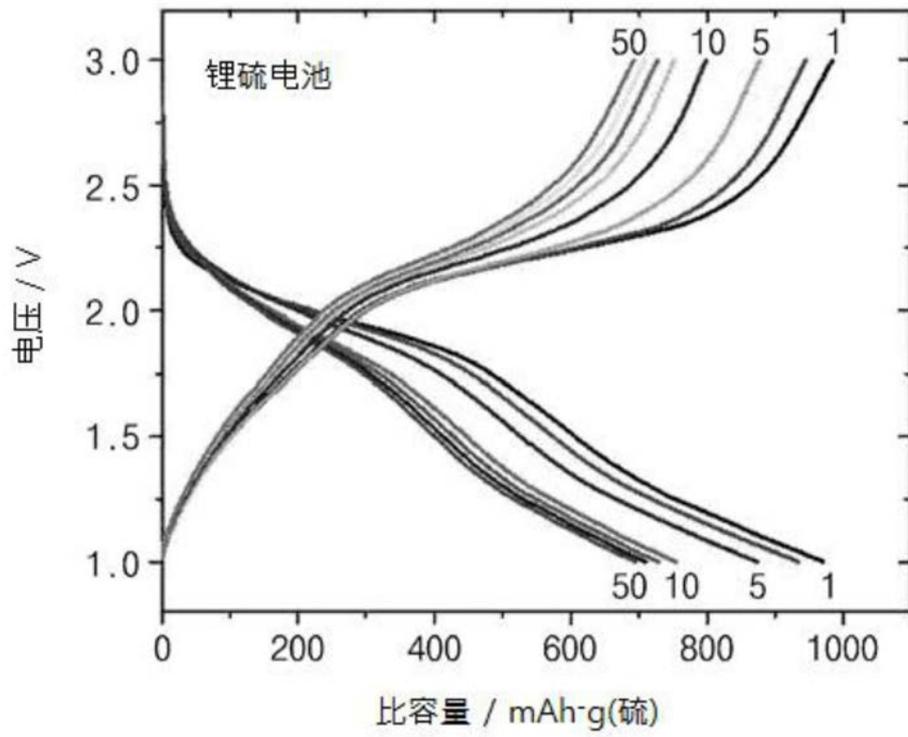


图16