

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0026290

(43) 공개일자 2021년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0106844

(22) 출원일자 2019년08월29일

심사청구일자 2019년08월29일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문준혁

서울특별시 마포구 백범로 35(신수동)

권동휘

서울특별시 동작구 현충로 52, 118동 201호(흑석동, 아크로리버하임)

(74) 대리인

유미특허법인

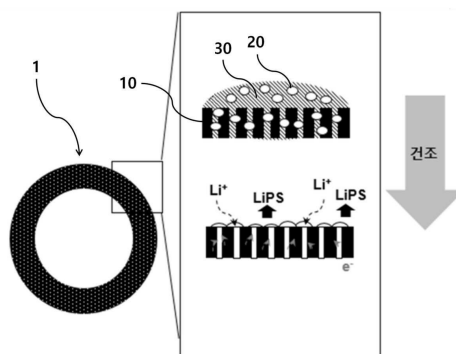
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 균일한 다공성 탄소-황 복합체, 이를 포함하는 리튬-황 전지, 그리고 그 제조 방법

## (57) 요약

다공성 탄소-황 복합체는, 속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함한다. 이러한 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법은, 속이 비어 있는 구형의 다공성 셀을 갖는 다공성 탄소를 제조하는 단계, 그리고 다공성 탄소와 황을 이성분계 용액에 추가하는 단계를 포함한다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/38** (2013.01)

**H01M 4/625** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                            |
|-------------|--------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 2019R1A2C2009123                           |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                  |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                     |
| 연구사업명       | 이공분야기초연구사업                                 |
| 연구과제명       | 템플릿을 사용하지 않는 다공성 구조의 입자 제작 및 에너지 저장 소자의 활용 |
| 기 여 율       | 1/3                                        |
| 과제수행기관명     | 서강대학교                                      |
| 연구기간        | 2019.03.01 ~ 2020.02.29                    |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| 과제고유번호      | 2016M3D3A1A01913254      |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                   |
| 연구사업명       | C1가스리파이너리사업              |
| 연구과제명       | 메탄 전환용 광/전기화학반응 촉매 기술 개발 |
| 기 여 율       | 1/3                      |
| 과제수행기관명     | 서강대학교                    |
| 연구기간        | 2017.03.01 ~ 2017.12.31  |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| 과제고유번호      | 2017M1A3A3A02016667               |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                         |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                            |
| 연구사업명       | 거대과학연구개발사업                        |
| 연구과제명       | 고안정성, 고에너지밀도, 초소형의 우주용 에너지저장장치 개발 |
| 기 여 율       | 1/3                               |
| 과제수행기관명     | 서강대학교                             |
| 연구기간        | 2019.01.01 ~ 2019.12.31           |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 상기 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 상기 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함하는 다공성 탄소-황 복합체.

#### 청구항 2

제1항에서,

상기 다공성 탄소 및 상기 황에 대한 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑에 의해, 상기 셀의 내부에 위치하는 상기 황이 균일하게 분포되어 있는 것인 다공성 탄소-황 복합체.

#### 청구항 3

제2항에서,

상기 셀의 외부에 남아 있는 상기 황이 상기 셀의 표면적을 기준으로 0% 초과 20% 이하인 것인 다공성 탄소-황 복합체.

#### 청구항 4

기재(substrate), 그리고

상기 기재 위에 위치하는 다공성 탄소-황 복합체

를 포함하고,

상기 다공성 탄소-황 복합체는,

속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 상기 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 상기 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함하는 전극.

#### 청구항 5

다공성 탄소-황 복합체를 포함하고, 황의 환원 반응이 발생하는 양극,

상기 양극과 마주보고, 리튬의 산화 반응이 발생하는 음극, 그리고

상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어 있는 전해질

을 포함하고,

상기 다공성 탄소-황 복합체는,

속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 상기 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 상기 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함하는 리튬-황 전지.

#### 청구항 6

속이 비어 있는 구형의 다공성 셀을 갖는 다공성 탄소를 제조하는 단계, 그리고

상기 다공성 탄소와 황을 이성분계 용액에 추가하는 단계를 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에서,

상기 이성분계 용액은 이황화탄소와 극성 용매를 혼합하여 제조되는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에서,

상기 극성 용매는 알코올계 용매인 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제6항에서,

상기 다공성 탄소를 제조하는 단계는,

유기 용매와 금속 산화물 전구체를 혼합하는 단계,

탄소 전구체를 추가하여 교반하는 단계,

불활성 기체 분위기 하에서 소결하는 단계, 그리고

에칭 용액으로 에칭하는 단계

를 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에서,

상기 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체인 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제10항에서,

상기 탄소 전구체는 페놀계 화합물을 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 12

제11항에서,

상기 탄소 전구체는 알데히드계 화합물을 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 13

속이 비어 있는 구형의 다공성 셀을 갖는 다공성 탄소를 제조하는 단계, 그리고

상기 다공성 탄소와 황을 이황화탄소와 이소프로필알코올이 혼합된 용액에 추가하는 단계를 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에서,

상기 다공성 탄소를 제조하는 단계는,

유기 용매와 테트라프로필오르소실리케이트를 혼합하는 단계,

레조르시놀 및 포르말데히드를 추가하여 교반하는 단계,

불활성 기체 분위기 하에서 소결하는 단계, 그리고  
에칭 용액으로 에칭하는 단계  
를 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 15

제14항에서,  
상기 유기 용매는 에탄올, 증류수, 그리고 암모니아를 포함하는 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에서,  
상기 에칭 용액은 수산화나트륨 용액인 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 균일한 다공성 탄소-황 복합체, 이를 포함하는 리튬-황 전지, 그리고 그 제조 방법이 제공된다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이차전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있다. 또한 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 약 1675 mAh/g이며, 이론 에너지밀도가 약 2,600 Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 약 450 Wh/kg, Li-FeS 전지: 약 480 Wh/kg, Li-MnO<sub>2</sub> 전지: 약 1,000 Wh/kg, Na-S 전지: 약 800 Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에, 리튬-황 전지는 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0004] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지가 저장 및 생성된다. 이런 반응 중 황은 환형의 S<sub>8</sub>에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(lithium sulfide, Li<sub>2</sub>S)가 생성된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타낸다.

[0005] 그러나 이러한 리튬-황 전지의 경우, 황의 낮은 전기 전도도, 충방전시 리튬 폴리설파이드의 용출 및 부피 팽창 문제, 이로 인한 낮은 쿨롱 효율 및 충방전에 따른 급격한 용량 감소 문제를 해결해야 한다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해, 리튬-황 전지의 양극 활물질을 탄소나노튜브, 그래핀 등 다양한 다공성 탄소 소재에 적용하는 연구되고 있다. 이러한 다공성 탄소 소재는 높은 전기 전도도를 제공할 수 있고 물리적으로 리튬 폴리설파이드의 전해질로의 용출을 방지할 수 있고, 이에 따라 리튬-황 전지의 용량 및 수명이 향상될 수 있다.

[0007] 예를 들어, 다공성 탄소 소재 내로 황을 복합화 하는 방법으로 용융 확산법(melt diffusion)이 연구되고 있고, 이황화탄소(carbon disulfide)의 건조를 통한 용액법 등이 연구되고 있다. 그러나, 이러한 방법에 의한 다공성 탄소-황 복합체는 다공성 탄소 내에 균일하게 황을 복합화하는 데 한계가 있다. 나아가, 최근에는 균일한 황 복합화를 위해 기상 복합화 방법, 초임계 유체를 활용한 황 복합화 방법 등이 연구되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 일 실시예는 다공성 탄소의 기공 내에 균일하게 황을 복합화한 다공성 탄소-황 복합체를 제공하여, 이를 포함하는 리튬-황 전지의 전기화학적 성능을 개선하고, 리튬-황 전지의 용량 및 수명을 확대하기 위한 것이다.
- [0009] 상기 과제 이외에도 구체적으로 언급되지 않은 다른 과제를 달성하는 데 본 발명에 따른 실시예가 사용될 수 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 일 실시예에 따른 다공성 탄소-황 복합체는, 속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함한다.
- [0011] 다공성 탄소 및 황에 대한 EDS 맵핑에 의해, 셀의 내부에 위치하는 황이 균일하게 분포되어 있을 수 있다.
- [0012] 셀의 외부에 남아 있는 황이 셀의 표면적을 기준으로 0% 초과 20% 이하일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 따른 전극은, 기재, 그리고 기재 위에 위치하는 다공성 탄소-황 복합체를 포함하고, 여기서 다공성 탄소-황 복합체는, 속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함한다.
- [0014] 일 실시예에 따른 리튬-황 전지는, 다공성 탄소-황 복합체를 포함하고, 황의 환원 반응이 발생하는 양극, 양극과 마주보고, 리튬의 산화 반응이 발생하는 음극, 그리고 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 전해질을 포함하고, 여기서 다공성 탄소-황 복합체는, 속이 비어 있는 구형의 셀을 가지며, 셀의 표면 및 내부에 복수의 기공들을 포함하는 다공성 탄소, 그리고 복수의 기공들 내부에 위치하는 황을 포함한다.
- [0015] 일 실시예에 따른 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법은, 속이 비어 있는 구형의 다공성 셀을 갖는 다공성 탄소를 제조하는 단계, 그리고 다공성 탄소와 황을 이성분계 용액에 추가하는 단계를 포함한다.
- [0016] 이성분계 용액은 이황화탄소와 극성 용매를 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0017] 극성 용매는 알코올계 용매일 수 있다.
- [0018] 다공성 탄소를 제조하는 단계는, 유기 용매와 금속 산화물 전구체를 혼합하는 단계, 탄소 전구체를 추가하여 교반하는 단계, 불활성 기체 분위기 하에서 소결하는 단계, 그리고 에칭 용액으로 에칭하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 여기서, 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체일 수 있다.
- [0020] 여기서, 탄소 전구체는 페놀계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 탄소 전구체는 알데히드계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따른 다공성 탄소-황 복합체의 제조 방법은, 속이 비어 있는 구형의 다공성 셀을 갖는 다공성 탄소를 제조하는 단계, 그리고 다공성 탄소와 황을 이황화탄소와 이소프로필알코올이 혼합된 용액에 추가하는 단계를 포함한다.
- [0023] 여기서, 유기 용매는 에탄올, 증류수, 그리고 암모니아를 포함할 수 있다.
- [0024] 여기서, 에칭 용액은 수산화나트륨 용액일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0025] 낮은 표면 장력 또는 낮은 계면(탄소표면/용매) 에너지를 갖는 용매를 포함하는 이성분계 용액을 사용하여, 다공성 탄소 안으로 황의 침투를 용이하게 만들어, 균일한 다공성 탄소-황 복합체가 제조될 수 있다. 이에 따라, 리튬-황 전지의 전기화학적 특성이 개선될 수 있으며, 리튬-황 전지의 용량 및 수명이 확대될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 이성분계 용액을 이용한 황복합화(이하 실시예)에 따라 제조된 균일한 다공성 탄소-황 복합체의 개략도

이다.

도 2는 단일 용액을 이용한 황복합화(이하 비교예)에 따라 제조된 종래의 다공성 탄소-황 복합체의 개략도이다.

도 3은 비교예 및 실시예의 고배율 투과전자현미경(TEM) 이미지 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑 분석 수행 결과이다.

도 4는 비교예 및 실시예의 저배율 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 비교예 및 실시예의 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 비교예 및 실시예의 전류 밀도별 정전류 조건 충방전(Galvanostatic Charge/Discharge) 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 비교예 및 실시예의 1 C-rate 조건에서의 정전류 조건 충방전 결과를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 도면부호가 사용되었다. 또한 널리 알려져 있는 공지기술의 경우 그 구체적인 설명은 생략한다.
- [0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 그러면 일 실시예에 따른 균일한 다공성 탄소-황 복합체, 이를 포함하는 리튬-황 전지, 그리고 그 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.
- [0030] 도 1은 이성분계 용매를 이용한 황복합화에 따라 제조된 균일한 다공성 탄소-황 복합체의 개략도이며, 도 2는 단일 용매를 이용한 황복합화에 따라 제조된 종래의 다공성 탄소-황 복합체의 개략도이다.
- [0031] 다공성 탄소(10)는 속이 비어 있는 구형의 셀 구조를 가지며, 구형의 셀은 복수의 기공들을 포함하는 다공성을 갖는다. 예를 들어, 금속 산화물 전구체와 탄소 전구체를 이용하여 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 다공성 탄소(10)가 형성될 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 전구체는 실리카 전구체, 알루미나 전구체 등이 있다. 예를 들어, 탄소 전구체는 당류, 알코올계 화합물, 페놀계 화합물, 올레핀계 화합물, 알데히드계 화합물 등이 있다. 금속 산화물 전구체로부터 형성된 금속 산화물 코어 위에 탄소 전구체를 성장시킨다. 예를 들어, 유기 용매와 금속 산화물 전구체를 혼합하여 교반하고, 탄소 전구체를 추가하여 다시 교반한다. 이어서 세척 및 건조 공정을 통해 분말을 수득한다. 이어서, 수득한 분말을 불활성 기체 분위기 하에 소결시켜, 다공성 구조를 갖는 탄소가 제조된다. 이어서, 다공성 구조를 갖는 탄소를 예칭 용액으로 예칭하며, 이에 따라 금속 산화물 코어가 제거되어 속이 비어 있는 구형의 다공성 셀 구조의 탄소가 제조된다.
- [0032] 실리카 전구체를 사용하고, 페놀계 화합물 및 알데히드계 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 탄소의 전기 전도도가 우수하며, 이에 따라 리튬-황 전지의 전기화학적 성능이 개선될 수 있다.
- [0033] 나아가, 테트라프로필오르소실리케이트(tetrapropylorthosilicate), 레조르시놀(resorcinol), 포르말데히드를 사용하는 경우, 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 탄소의 전기 전도도가 더욱 우수하며, 이에 따라 리튬-황 전지의 전기화학적 성능이 더욱 개선될 수 있다.
- [0034] 도 1을 참고하면, 황(20)은 이성분계 용액(30)에 분산되어 있다. 예를 들어, 이성분계 용액은 이황화탄소(carbon disulfide)와 극성 용매를 혼합한 용액이다. 이황화탄소 용액에 극성 용매를 추가하는 경우, 낮은 표면 장력 또는 낮은 계면(탄소표면/용매) 에너지를 갖는 극성 용매로 인하여, 탄소 표면의 젖음성이 좋아진다. 따라서 다공성 탄소(10)의 내부로 용액을 주입하기가 용이하다. 이후 건조 공정을 통해 용매가 증발한 후에 대부분의 황이 다공성 탄소(10)의 셀의 표면 및 내부에 위치한 복수의 기공들에 균일하게 위치한다. 이에 따라 셀의 표면에 남아 있는 황의 단면적이 셀 전체 표면적을 기준으로 0% 초과 20 %이하이다. 이러한 수치 범위의 균일한 다공성 탄소-황 복합체의 구조적인 특성으로 인하여, 다공성 탄소-황 복합체가 리튬-황 전지의 전극으로 사용되는 경우, 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )의 전달도와 전자( $\text{e}^-$ ) 전달도가 모두 높으며, 이에 따라 리튬 폴리설파이드(LiPS)의 용출이 적다. 따라서, 리튬-황 전지의 전기화학적 성능이 개선될 수 있고, 리튬-황 전지의 용량 및 수명

이 확대될 수 있다.

[0035] 극성 용매 중 알코올계 용매를 사용하는 경우, 더 낮은 표면 장력 또는 더 낮은 계면(탄소표면/용매) 에너지를 갖는 극성 용매로 인하여, 탄소 표면의 젖음성이 더욱 좋아지며, 황이 다공성 탄소(10)의 셀의 셀의 표면 및 내부에 위치한 복수의 기공들에 더욱 균일하게 위치할 수 있으며, 리튬-황 전지의 전기화학적 성능이 더욱 개선될 수 있고, 리튬-황 전지의 용량 및 수명이 더욱 확대될 수 있다.

[0036] 나아가, 알코올계 용매 중 이소프로필알코올을 사용하는 경우, 더욱 더 낮은 표면 장력 또는 더욱 더 낮은 계면(탄소표면/용매) 에너지를 갖는 극성 용매로 인하여, 탄소 표면의 젖음성이 더욱 더 좋아지며, 황이 다공성 탄소(10)의 셀의 표면 및 내부에 위치한 복수의 기공들에 더욱 더 균일하게 위치할 수 있으며, 리튬-황 전지의 전기화학적 성능이 더욱 더 개선될 수 있고, 리튬-황 전지의 용량 및 수명이 더욱 더 확대될 수 있다.

[0037] 한편, 도 2를 참고하면, 황(20)은 단일 용액(40)에 분산되어 있다. 예를 들어, 단일 용액(40)은 이황화탄소만 포함하는 용액이다. 기존의 단일 용액(40)에 황을 용해하여 다공성 탄소(10)에 주입하는 경우, 용액이 탄소 표면에 잘 젖지 않아 다공성 탄소(10)의 내부로 용액을 주입하기가 어렵다. 이에 따라, 건조 공정을 통해 용매가 증발한 후에 황이 다공성 탄소(10)의 셀 바깥에 불균일하게 위치한다. 이러한 불균일한 다공성 탄소-황 복합체의 구조로 인하여, 다공성 탄소-황 복합체가 리튬-황 전지의 전극으로 사용되는 경우, 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )의 전달도와 전자( $e^-$ ) 전달도가 모두 낮으며, 이에 따라 리튬 폴리설파이드(LiPS)의 용출이 많다. 따라서, 리튬-황 전지의 용량 및 수명이 감소될 수 있다.

[0038] 다공성 탄소-황 복합체는 기재(substrate) 위에 위치하여, 전극을 구성할 수 있다. 예를 들어, 리튬-황 전지의 양극으로 사용될 수 있다.

[0039] 리튬-황 전지는 다공성 탄소-황 복합체를 포함하고 황의 환원 반응이 발생하는 양극, 양극과 마주보고 리튬의 산화 반응이 발생하는 음극, 그리고 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 전해질을 포함한다. 이러한 리튬-황 전지는 전기화학적 성능이 우수하여, 전지의 용량과 수명이 확대될 수 있다.

[0040] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

## [0042] 실시예

### [0043] 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 탄소의 제조

[0044] 실리카 전구체로 테트라프로필오르소실리케이트를 사용한다. 에탄올 70 mL, 증류수 10 mL, 암모니아 3 mL(25-28%)가 혼합된 용액에 12 mM의 테트라프로필오르소실리케이트 3.5 mL를 넣고 교반한다. 교반한지 15 분 후에 레조르시놀 0.4 g와 포름알데히드(37 wt%) 0.56 mL를 넣고, 24 시간동안 교반한다. 증류수로 여러 번 세척 후, 섭씨 60 도에서 12시간 이상 건조하여 분말을 수득한다. 수득한 분말을 섭씨 700 도로 승온시간 2시간 및 유지시간 5시간의 조건으로 아르곤 분위기하에서 소결한다. 소결 후, 수산화나트륨 용액에 5시간 동안 에칭한다. 증류수로 여러 번 세척 후, 섭씨 60도에서 12시간 이상 건조하여, 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 탄소 분말을 수득한다.

### [0045] 다공성 탄소-황 복합체의 제조

[0046] 이황화탄소와 이소프로필알코올이 7:3 mol%로 혼합된 용액을 준비한다. 구형의 다공성 셀 구조를 갖는 탄소 분말과 황을 1:3 wt%가 되도록 혼합 용액에 추가한다. 이어서, 섭씨 45도에서 12시간 이상 건조하여 다공성 탄소-황 복합체를 수득한다.

## [0048] 비교예

[0049] 상기 실시예에서 이황화탄소와 이소프로필알코올의 혼합 용액 대신 이황화탄소 100% 용액을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예와 동일하게 수행하여 다공성 탄소-황 복합체를 수득한다.

### [0051] 다공성 탄소-황 복합체의 물성 분석

- [0052] TEM 및 EDS 분석
- [0053] 실시예 및 비교예에서 제조한 다공성 탄소-황 복합체의 구조를 확인하기 위해 TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석을 실시한다. TEM 분석 중 TEM 이미지를 촬영하고 해당 위치에서 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 기능을 통해 탄소 및 황 원소에 대한 EDS 맵핑 분석을 실시한다. TEM 및 EDS 분석 결과로도 3에 나타낸다.
- [0054] 구형의 셀 구조를 갖는 다공성 탄소-황 복합체 구조가 형성된 것을 알 수 있다. 실시예가 비교예보다 탄소의 셀 내부에 더 균일하게 황이 위치하는 것을 알 수 있다.
- [0055] SEM 분석
- [0056] 실시예 및 비교예에서 제조한 다공성 탄소-황 복합체의 구조를 확인하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석을 실시하여, 그 결과를 도 4에 나타낸다.
- [0057] 실시예의 경우, 기공 내 용액 침투 특성이 높기 때문에, 황이 다공성 탄소 셀 내부의 기공에 균일하게 복합화되어 셀 외부에 남은 황이 거의 없는 것을 알 수 있다.
- [0058] 반면, 비교예의 경우, 황과 탄소의 친화도가 낮아 침투 특성도 낮기 때문에, 황이 다공성 탄소 셀 내부의 기공으로 복합화되지 못하고, 건조시 다공성 탄소 셀 외부에 남은 것을 알 수 있다.
- [0059] 열중량 분석 (Thermogravimetric analysis)
- [0060] 실시예 및 비교예에서 제조한 다공성 탄소-황 복합체에 대해 열중량 분석(ThermoGravimetric Analysis)을 실시하며, 그 결과를 도 5에 나타낸다. 실시예와 비교예 모두 75 중량%의 높은 질량비로 황을 복합화한 것을 알 수 있다. 그러나, 실시예에서 75 중량%의 중량 감소가 일어나는 온도가 비교예보다 높으며, 이에 따라, 실시예의 복합체의 기공 내에 황이 더 균일하게 복합화되어 있다는 것을 알 수 있다.
- [0062] 리튬-황 전지의 양극의 율속 및 수명 특성 평가
- [0063] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 다공성 탄소-황 복합체를 리튬-황 전지의 양극에 적용한다. 1M LiTFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide), 0.2M LiNO<sub>3</sub>, Dioxolane:dimethyl ether(5:5v/v%)로 혼합된 전해질 조전에서 배터리 테스트를 사용한다. 여기서 전극의 면적당 황의 무게는 1 mg/cm<sup>2</sup>이다.
- [0064] 도 6은 실시예와 비교예에서 제조된 다공성 탄소-황 복합체로 제조된 양극을 사용하여 0.2C-2C 비율 사이의 다양한 C-rate 전류 밀도 조건의 정전류 충방전 평가를 실시한 그래프이다. 도 6을 참고하면, 실시예는 비교예 대비 모든 전류 밀도 조건에서 향상된 비용량을 나타낸다. 이는 다공성 탄소-황 복합체 내부로 황이 균일하게 복합화되었기 때문이며, 실시예의 율속 특성, 즉 전자 전달도 및 이온 전달도가 비교예보다 높은 것을 알 수 있다.
- [0065] 도7은 실시예와 비교예에서 제조된 다공성 탄소-황 복합체로 제조된 양극을 사용하여 1 C-rate 전류밀도 조건에서의 100회 충방전 내에서의 수명 특성을 분석한 그래프이다. 도 7을 참고하면, 실시예는 비교예 대비 수명 특성이 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 실시예의 경우 다공성 탄소-황 복합체 내부로 황이 균일하게 복합화되어, 다공성 탄소 셀의 외부에 LiPS의 용출이 감소하여 수명이 증가하였기 때문이다.
- [0066] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

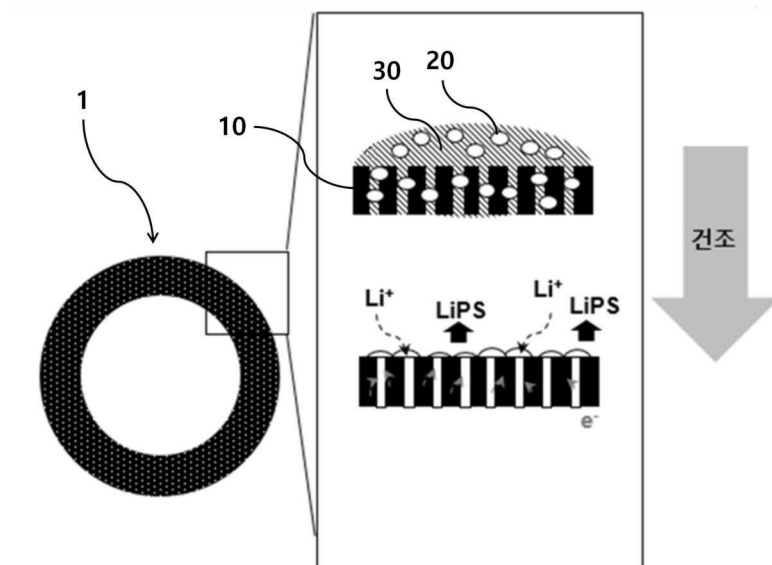
### 부호의 설명

- [0067] 1: 다공성 탄소-황 복합체
- 10: 다공성 탄소
- 20: 황
- 30: 이성분계 용액

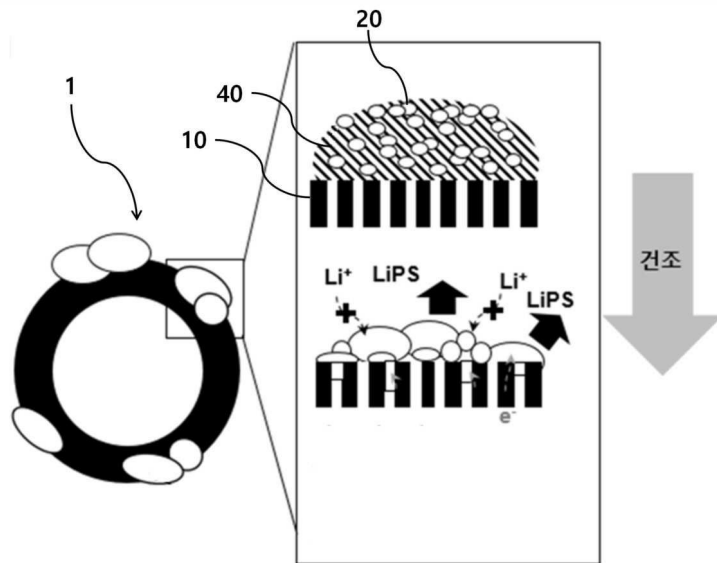
40: 단일 용액

도면

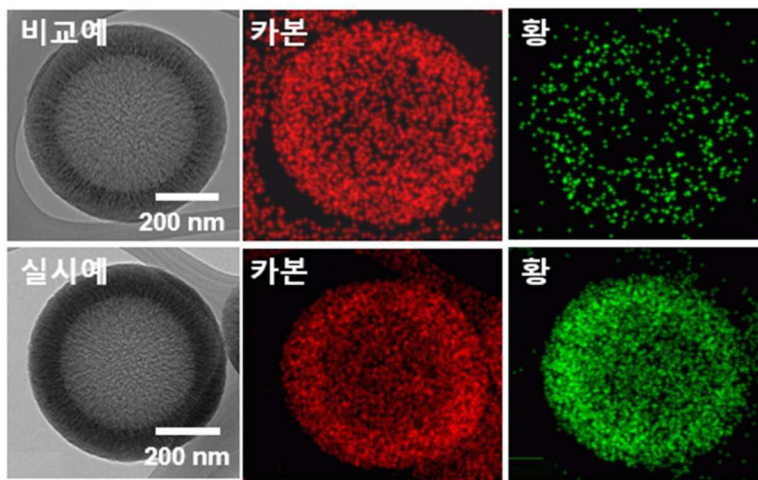
도면1



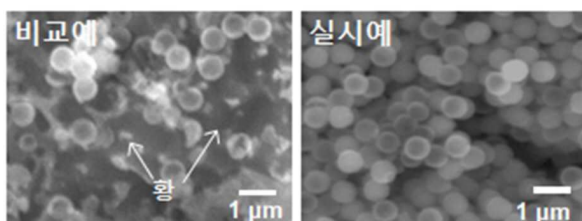
도면2



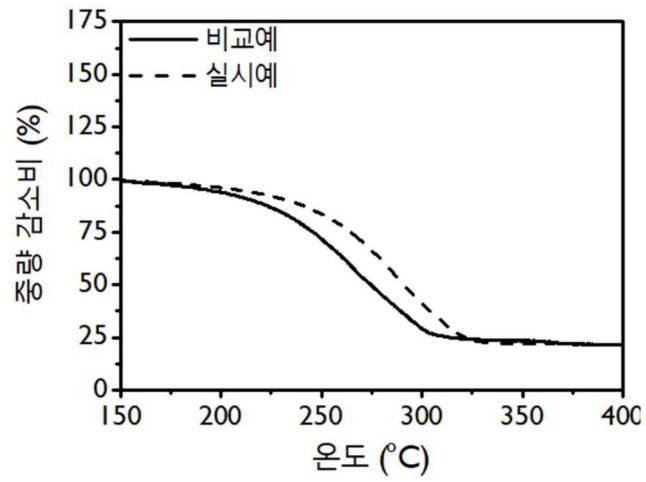
도면3



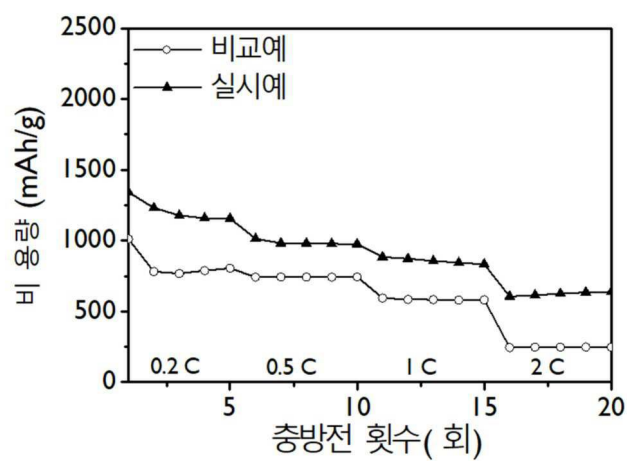
도면4



도면5



도면6



도면7

