(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0124068
(43) 공개일자 2024년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0016851
(22) 출원일자 2023년02월08일
심사청구일자 2023년02월08일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
주식회사 제이이노텍
충청남도 천안시 서북구 백석공단1로 10, 비동 804호(백석동, 천안미래에이스하이테크)
(72) 발명자
정용주
충청남도 아산시 배방읍 북수로 116(배방자이2 북수마을) 105동 204호
김혜란
충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 91, 다온B동 204호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

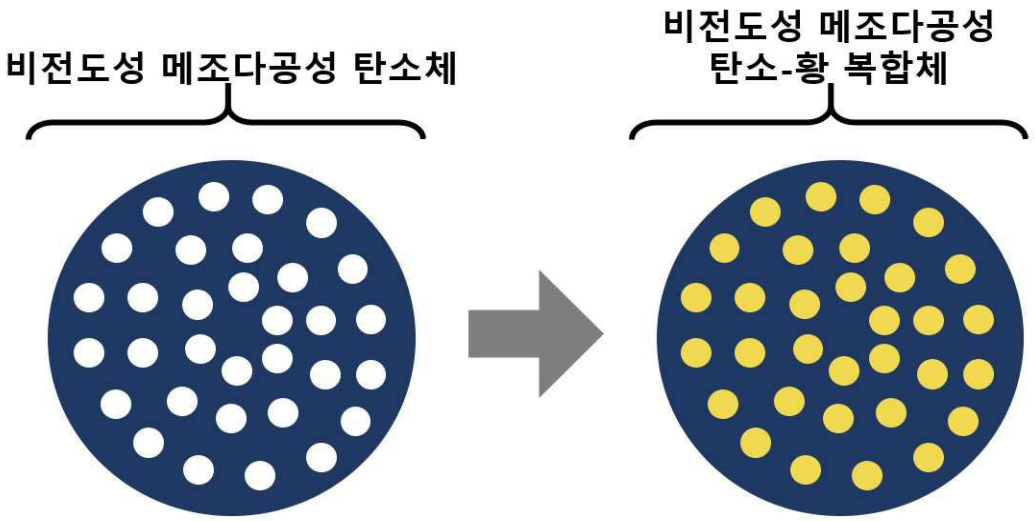
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 및 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극**

(57) 요 약

본 발명은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 및 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체; 및 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지된 황; 을 포함하는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
(72) 발명자
류산들
경기도 수원시 장안구 경수대로994번길 46(송죽동, 희훈루체팰리스아파트)
김현우
충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 93, 다온A동 303호

류정식
충청남도 천안시 서북구 불당24로 38(불당동, 지웰푸르지오) 105동 1002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356233
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학 협력기반 지역혁신사업
연구과제명	대전 세종 충남 지역혁신 플랫폼
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체; 및

상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지된 황; 을 포함하는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 전기전도도가 10^{-6} S/㎝ 이하인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 총 기공 부피가 1.25 ㎤/g 이상인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 비표면적이 500 ㎡/g 이상인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 평균 기공 직경이 5 ㎚ 내지 50 ㎚인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 황은 상기 비전도성 메조다공성 탄소체 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부로 함유되는 것인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 황은 무기 황(S_8), 유기 황 화합물 및 폴리설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 극성기는 히드록시기, 케톤기, 카르복실산기 및 알데히드기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체.

청구항 9

극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 준비하는 제1단계; 및

상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 황을 담지하는 제2단계; 를 포함하는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1단계는,

(a) 극성기를 함유하는 비전도성 탄소 원료, 산 및 실리카 주형을 포함하는 조성물을 가열하여 탄소 전구체 및 실리카 주형을 포함하는 제1혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 제1혼합물을 800 ℃ 미만의 온도에서 탄화시켜 극성기를 함유하는 비전도성 탄소체 및 실리카 주형을 포함하는 제2혼합물을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 제2혼합물에 포함된 실리카 주형을 제거하여 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하는 단계; 를 포함하는 것인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소 원료는 수크로스, 락토스, 말토스, 포도당, 과당 및 갈락토스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 탄소 원료와 실리카 주형의 중량비는 1:0.4 내지 1:2인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 (b) 단계는 400 ℃ 내지 700 ℃에서 수행되는 것인, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 양극은 도전재를 더 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

청구항 16

제14항에 따른 리튬-황 전지용 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속을 포함하는, 리튬-황 전지.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 전해질은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 함유하는 리튬염을 포함하는 것인, 리튬-황 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 및 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지의 응용 영역이 전기 자동차나 에너지 저장 장치 등으로 확대됨에 따라, 리튬이온 이차전지는 무게 대비 에너지 저장 밀도(~250 Wh/kg)가 상대적으로 낮아 이러한 제품에 적용하기에 한계가 있다. 이와 달리, 리튬-황 이차전지는 S-S 결합(Sulfur-Sulfur Bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용한 전지로서, 이론상으로 높은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~2,600 Wh/kg)를 구현할 수 있기 때문에, 차세대 이차전지 기술로 각광을 받고 있다. 상세하게 상기 양극 활물질의 주재료인 황은 전 세계적으로 매장량이 풍부하고, 독성이 없으며, 원자당 무게가 낮은 장점이 있다.

[0003] 그러나 황은 전기전도도가 5×10^{-30} S/cm로 전기전도성이 없는 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어려운 문제가 있다. 이에 전기화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 다공성 탄소체와 같은 전도성 소재와 함께 복합화한 황-탄소 복합체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이와 같은 전도성 소재는 비극성을 가져 환원 반응시 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드가 양극 반응 영역을 벗어나 전해액으로 용출되어 황이 손실되므로 더 이상 전지의 충방전 반응에 참여하지 못하게 된다. 이에 따라 리튬-황 전지의 구동시 사이클이 진행됨에 따라 초기 용량 및 사이클 수명이 급격히 감소하여 충분한 성능이 확보되지 않기 때문에 상용화되고 있지 못한 실정이다.

[0004] 이를 해결하기 위하여 다공성 탄소체에 황을 담지한 황-탄소 복합체에 대한 연구가 진행되고 있으며, 예를

들면, 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0032637호는 다공성 탄소-황화 고분자 복합체에 관한 것으로, 이러한 복합체를 리튬 이차전지의 양극에 적용시 리튬 폴리설파이드의 용출을 방지할 수 있음을 개시하고 있다. 그러나 이러한 황-탄소 복합체 역시 양극 활물질로 사용되는 황 이외에 비극성의 전도성 소재가 포함되기 때문에 리튬 폴리설파이드의 용출을 충분히 억제할 수 없는 한계가 있다. 또한, 사이클이 진행됨에 따라 형성되는 방전 생성물인 리튬 설파이드(Li_2S)가 복합체의 기공 구조를 막게 되어 전지의 용량 및 수명이 감소하는 문제가 발생한다.

[0005] 따라서, 용량 및 수명이 현저히 향상된 리튬-황 전지를 제공하기 위하여 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있는 새로운 형태의 황의 담지체의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 일 목적은 상술한 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 일 목적은 용량 및 수명이 현저히 향상된 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상술한 바와 같은 과제를 해결하기 위하여, 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체; 및 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지된 황; 을 포함하는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 제공한다.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 전기전도도가 10^{-6} S/㎝ 이하일 수 있다.

[0011] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 총 기공 부피가 1.25 ㎤/g 이상일 수 있다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 비표면적이 500 ㎡/g 이상일 수 있다.

[0013] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 평균 기공 직경이 5 ㎚ 내지 50 ㎚일 수 있다.

[0014] 일 구현예에 있어서, 상기 황은 상기 비전도성 메조다공성 탄소체 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부로 함유될 수 있다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 황은 무기 황(S_8), 유기 황 화합물 및 폴리설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 일 구현예에 있어서, 상기 극성기는 히드록시기, 케톤기, 카르복실산기 및 알데히드기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 준비하는 제1단계; 및 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 황을 담지하는 제2단계; 를 포함하는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 일 구현예에 있어서, 상기 제1단계는, (a) 극성기를 함유하는 비전도성 탄소 원료, 산 및 실리카 주형을 포함하는 조성물을 가열하여 탄소 전구체 및 실리카 주형을 포함하는 제1혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 제1혼합물을 800 ℃ 미만의 온도에서 탄화시켜 극성기를 함유하는 비전도성 탄소체 및 실리카 주형을 포함하는 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 제2혼합물에 포함된 실리카 주형을 제거하여 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 제1단계에 있어서, 상기 탄소 원료는 수크로스, 락토스, 말토스, 포도당, 과당 및 갈락토스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 제1단계에 있어서, 상기 탄소 원료와 실리카 주형의 중량비는 1:0.4 내지 1:2일 수 있다.

[0021] 상기 제1단계에 있어서, 상기 (b) 단계는 400 ℃ 내지 700 ℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 상술한 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

[0023] 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 상술한 리튬-황 전지용 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

[0025] 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함할 수 있다.

[0026] 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 함유하는 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체는 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있다.

[0028] 상기 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 포함함에 따라, 본 발명에 따른 리튬-황 전지는 용량 및 수명이 모두 우수한 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 모식도이다.

도 2 및 도 3는 제조예 1의 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 특성을 나타낸 도면이다.

도 4은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지의 충방전 곡선이다.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지의 150회 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0031] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0032] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0033] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소가 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0036] 본 발명자는 리튬-황 전지용 양극을 제조하기 위한 황의 담지체로 사용되는 종래의 다공성 탄소체가 전도성을 부여하기 위하여 800 ℃ 이상의 온도에서 합성되는 과정에서 극성기가 대부분 사라지기 때문에 다른 극성의 재

료와 복합화하더라도 리튬 폴리설파이드의 용출 방지에 한계가 있으며, 전기화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 전도성이라는 특성상 방전 생성물인 리튬 설파이드(Li_2S)에 의해 기공 구조가 막히는 현상이 발생함을 인식하였다. 상세하게, 리튬 폴리설파이드의 용출이나 기공 구조가 막히는 현상이 일어나면, 전지의 충방전 반응에 참여할 수 있는 황의 양이 감소하여 전지의 성능이 저하된다. 이를 해결하고자 거듭하여 연구를 수행한 결과, 황의 담지체로 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 사용할 경우 종래의 전도성 다공성 탄소체가 필연적으로 가지는 문제를 근본적으로 해결할 수 있음을 처음으로 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0037] 즉, 본 발명은 비전도성인 황의 단점을 보완하기 위한 수단으로서 도전성 재료에의 담지가 필수적이라고 보았던 기존의 통념과 달리 새로운 형태의 황의 담지체인 비전도성 다공성 탄소 재료를 제공한다. 구체적으로, 비전도성 다공성 재료를 황의 담지체로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 비전도성 다공성 재료로서 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 사용할 경우 전도성 다공성 탄소체를 황의 담지체로 사용하는 기존의 리튬-황 전지에 비해 우수한 성능을 가지는 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체는 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체; 및 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지된 황; 을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체는 황의 담지체로서 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 포함함에 따라 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있고, 이를 포함하는 리튬-황 전지는 전기화학적 특성이 현저히 향상된 장점을 가진다. 상세하게, 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소체가 평균 기공 직경이 2 ㎚ 내지 50 ㎚인 메조 기공 및 다량의 극성기를 함유함에 따라 고함량의 황이 효과적으로 담지될 수 있을 뿐만 아니라 극성기에 의해 리튬 폴리설파이드가 기공 내에 및/또는 기공 주변에 위치하게 되어 이의 용출을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 종래의 전도성 황의 담지체는 황을 담지하는 것뿐만 아니라 전기화학적 반응 사이트를 제공하여 기공 내에서 황의 환원반응이 활발히 일어날 수 있고, 이에 따라 완전히 환원된 형태인 리튬 설파이드에 의해 기공 구조가 막히는 현상이 일어날 수 있다. 기공 구조가 막히는 현상이 일어나면, 전지의 충방전 반응에 참여할 수 있는 황의 양이 감소하여 전지의 성능이 저하된다. 이와 달리 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소체 자체는 황의 담지체일 뿐 전기화학적 반응 사이트는 아니어서 상술한 기공 구조가 막히는 문제를 근본적으로 해결할 수 있다. 또한, 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소체는 가벼운 특성을 가져 에너지 밀도가 높은 리튬-황 전지를 구현할 수 있다는 장점이 있다. 아울러, 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소체는 종래의 전도성 다공성 탄소체에 비해 합성 온도가 낮고 합성을 위한 원료의 비용이 저렴하여 경제적인 장점도 가진다.

[0041] 구체적으로, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 전기전도도가 10^{-6} S/㎝ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 10^{-7} S/㎝ 이하, 보다 바람직하게는 10^{-8} S/㎝ 이하일 수 있고, 이의 비한정적인 하한은 10^{-12} S/㎝일 수 있다. 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체는 상술한 범위의 전기전도도를 가지는 비전도성 메조다공성 탄소체를 포함함에 따라 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 산소/탄소의 원자비가 0.001 내지 0.15, 구체적으로 0.01 내지 0.1의 비율을 가질 수 있다. 상기 산소는 극성기에 주로 포함되는 원자로서, 산소를 함유하는 다양한 극성기는 높은 분율로 비전도성 메조다공성 탄소로 이뤄지는 탄소체의 표면에 위치함에 따라 높은 표면에너지를 가지게 된다. 이에 따라 상기 탄소체의 극성 표면과 극성 리튬 폴리설파이드 사이의 상호작용에 의해 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제할 수 있어 보다 우수한 전기화학적 성능을 가지는 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

[0043] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 비표면적이 500 ㎡/g 이상일 수 있으며, 구체적으로는 750 ㎡/g 이상, 1,000 ㎡/g 이상, 1,200 ㎡/g 이상, 1,300 ㎡/g 이상, 또는 1,400 ㎡/g 이상일 수 있고, 이의 상한은 2500 ㎡/g일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 이때의 비표면적은 황의 담지 전의 비전도성 메조다공성 탄소체의 비표면적을 가리키며, 상술한 범위의 비표면적을 가짐에 따라 고함량의 황이 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지될 수 있고, 이로써 용량 및 수명이 현저히 향상된 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 총 기공 부피가 1.25 ㎤/g 이상일 수 있으며, 2.0 ㎤/g 이상 또는 2.3 ㎤/g 이상일 수 있고, 이의 상한은 3.0 ㎤/g일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은

아니다. 이때의 총 기공 부피는 황의 담지 전의 비전도성 메조다공성 탄소체의 총 기공 부피를 가리키며, 상술한 범위의 총 기공 부피를 가짐에 따라 고함량의 황이 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 담지될 수 있어 좋다.

[0045] 일 구현예에 있어서, 상기 비전도성 메조다공성 탄소체는 평균 기공 직경이 2 ㎚ 내지 50 ㎚인 메조 기공 구조를 가지는 한 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 평균 기공 직경이 5 ㎚ 내지 50 ㎚ 또는 5 ㎚ 내지 30 ㎚일 수 있으며, 보다 구체적으로는 7 ㎚ 내지 25 ㎚, 보다 더 구체적으로는 10 ㎚ 내지 20 ㎚일 수 있다.

[0046] 일 구현예에 있어서, 상기 황은 상기 비전도성 메조다공성 탄소체 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부로 함유될 수 있으며, 구체적으로는 200 내지 500 중량부, 보다 구체적으로는 300 내지 450 중량부, 보다 더 구체적으로는 380 내지 420 중량부로 함유될 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 일 구현예에 있어서, 상기 황은 무기 황(S_8), 유기 황 화합물 및 폴리설파이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기 황 화합물은 유기 디설파이드 화합물 또는 카본 설파이드 화합물일 수 있다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 극성기는 히드록시기, 케톤기, 카르복실산기 및 알데히드기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 히드록시기일 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법은 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 준비하는 제1단계; 및 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 황을 담지하는 제2단계; 를 포함한다.

[0050] 일 구현예에 따른 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조방법에 있어서, 비전도성 메조다공성 탄소체 및 황에 관한 사항은 상술한 바를 적용할 수 있어 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0051] 일 구현예에 있어서, 상기 제1단계는, (a) 극성기를 함유하는 비전도성 탄소 원료, 산 및 실리카 주형을 포함하는 조성물을 가열하여 탄소 전구체 및 실리카 주형을 포함하는 제1혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 제1혼합물을 800 ℃ 미만의 온도에서 탄화시켜 극성기를 함유하는 비전도성 탄소체 및 실리카 주형을 포함하는 제2혼합물을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 제2혼합물에 포함된 실리카 주형을 제거하여 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 (a) 단계는 극성기를 함유하는 비전도성 탄소 원료, 산 및 실리카 주형을 포함하는 조성물을 가열하여 탄소 전구체 및 실리카 주형을 포함하는 제1혼합물을 제조하는 단계이며, 구체적으로 상기 탄소 전구체는 상기 탄소 원료의 카라멜화 반응을 통해 생성된 화합물을 가리킨다.

[0053] 일 구현예에 있어서, 상기 제1혼합물은 탄소 전구체 내에 실리카 주형이 균일하게 담지된 복합 물질일 수 있으며, 상기 특성을 가지는 제1혼합물을 후술하는 (b) 단계와 같이 탄화시킴에 따라 본 발명이 목적으로 하는 특성을 가지는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조할 수 있다.

[0054] 상기 (a) 단계는 카라멜화 반응이 일어날 수 있는 온도라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 200 ℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 80 ℃ 내지 200 ℃ 또는 100 ℃ 내지 180 ℃에서 수행될 수 있다. 이때 첨가되는 산은 황산, 질산, 염산, 인산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산 및 다가 카르복실산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 황산을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 탄소 원료는 많은 양의 극성기를 함유하는 특성을 가지는 것이며, 구체적으로는 친수성 지환족 구조를 포함할 수 있고, 보다 구체적으로는 상기 친수성 지환족 구조는 헤테로고리형으로서 산소 원자를 포함할 수 있으며 질소 원자는 포함하지 않을 수 있다. 극성기를 고농도로 함유한다는 점에서, 상기 탄소 원료는 단당류, 이당류 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 수크로스, 락토스, 말토스, 포도당, 과당 및 갈락토스로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 수크로스, 포도당, 과당 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0056] 상기 실리카 주형은 메조다공성 구조를 형성하기 위한 수단으로서, 콜로이달 실리카(colloidal silica) 또는 건식 실리카 (fumed silica)와 같은 실리카 자체, 또는 규산나트륨(sodium silicate), TEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), TPOS(tetraproxysilane) 또는 TBOS(tetrabutoxysilane)와 같은 실리카 전구체로부터 유래되는 실리카가 사용될 수 있다.

[0057] 상기 실리카 주형은 평균 직경이 2 ㎚ 내지 50 ㎚, 구체적으로는 2 ㎚ 내지 30 ㎚, 보다 구체적으로는 5 ㎚ 내

지 25 ㎚, 보다 더 구체적으로는 5 ㎚ 내지 15 ㎚일 수 있다.

[0058] 상기 탄소 원료 및 실리카 주형의 중량비는 1:0.4 내지 1:2일 수 있으며, 구체적으로는 1:0.4 내지 1:1.8, 보다 구체적으로는 1:0.6 내지 1:1.5, 보다 더 구체적으로는 1:0.8 내지 1:2일 수 있다. 상술한 범위 만족할 경우, 본 발명이 목적으로 하는 메조다공성 구조를 가지는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조할 수 있다.

[0059] 상기 (b) 단계는 상기 제1혼합물을 800 ℃ 미만의 온도에서 탄화시켜 극성기를 함유하는 비전도성 탄소체 및 실리카 주형을 포함하는 제2혼합물을 제조하는 단계로서, 바람직하게는 400 ℃ 내지 700 ℃에서 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 350 ℃ 내지 450 ℃, 보다 더 바람직하게는 380 ℃ 내지 420 ℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위의 온도에서 탄화를 수행함에 따라, 탄소 원료에 함유된 극성기의 대부분이 상기 제2혼합물에 포함될 수 있다. 즉, 많은 양의 극성기가 포함됨에 따라 리튬 폴리설파이드의 용출을 더욱 효과적으로 방지할 수 있는 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 제조할 수 있다.

[0060] 상기 (b) 단계는 구체적으로 질소, 아르곤 등과 같은 비활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 (b) 단계의 가열 시간은 일례로서 2시간 내지 10시간 또는 3시간 내지 8시간일 수 있다. 보다 구체적으로는 5시간 내지 7시간일 수 있다.

[0061] 상기 (c) 단계는 제2혼합물에 포함된 실리카 주형을 제거하여 극성기를 함유하는 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하는 단계로서, 당업자에게 알려진 방식에 의해 수행될 수 있으며, 예를 들면, 불산 수용액을 이용하여 실리카 주형을 제거하여 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조할 수 있다.

[0062] 상기 제2단계는 상기 비전도성 메조다공성 탄소체의 기공 내에 황을 담지하는 단계로서, 황의 담지는 당업자에게 알려진 방식에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 용융법으로 황을 주입하여 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 제조할 수 있다. 보다 구체적인 예를 들면, 상기 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체는, 황과 비전도성 메조다공성 탄소체를 1:1 내지 4:1의 질량비로 혼합하여 테프론 챔버에 넣은 후 오토클레이브에서 120 ℃ 내지 160 ℃의 온도에서 반응시킴에 따라 제조될 수 있다.

[0064] 본 발명은 상술한 바와 같은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공하며, 종래의 전도성 재료에 담지된 복합체를 포함하는 양극과 달리, 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있고, 전기화학적 특성이 현저히 향상된 리튬-황 전지에 적용이 가능하다.

[0065] 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극은 전도성을 부여하여 전기화학적 반응이 효과적으로 발생하게 하기 위하여 도전재를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 도전재는 탄소계 도전재일 수 있다. 탄소계 도전재의 일례로는 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등을 들 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 탄소계 도전재로 사용되는 것이라면 모두 가능하다.

[0066] 일 구현예에 있어서, 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 100 중량부에 대하여 상기 도전재는 10 내지 50 중량부로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 15 내지 40 중량부 또는 25 내지 40 중량부로 포함될 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체와 탄소계 도전재간의 접착력을 향상시키는 수단으로서 바인더를 더 포함할 수 있다. 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 100 중량부에 대하여 상기 바인더는 10 내지 50 중량부로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 15 내지 40 중량부 또는 25 내지 40 중량부로 포함될 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 상기 바인더는 당업계에 알려진 바인더를 의미하는 것으로, 에스테르계 중합체, 아미드계 중합체, 이미드계 중합체, 스티렌계 중합체, 비닐알코올계 중합체, 비닐피롤리돈계 중합체, 셀룰로오스계 중합체, 불소계 중합체, 아크릴계 중합체 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0069] 구체적으로, 상기 에스테르계 중합체는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트[polyethylene naphthalate (PEN)] 등에서 선택될 수 있으며, 상기 아미드계 중합체는 폴리아미드-6, 폴리아미드-66 등에서 선택될 수 있고, 상기 이미드계 중합체는 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르 이미드 등에서 선택될 수 있으며, 상기 아크릴계 중합체는 폴리아크릴아미드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리아크릴산 나트륨 및 아크릴산-메타크릴산 공중합체 등에서 선택될 수 있다.

또한, 상기 스티렌계 중합체는 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체 등에서 선택될 수 있으며, 상기 비닐알코올계 중합체는 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트 및 폴리비닐아세테이트-폴리비닐알코올 공중합체 등에서 선택될 수 있으며, 상기 비닐피롤리돈계 중합체는 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈을 포함하는 공중합체 등에서 선택될 수 있다. 상기 불소계 중합체는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로프로필렌, 폴리플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 및 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 등에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극은 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체가 위치할 수 있는 집전체를 더 포함할 수 있으며, 폴리설파이드가 집전체를 부식시키는 것을 방지하는 측면에서 상기 집전체는 탄소가 박막으로 코팅된 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 집전체는 우수한 도전성을 가지는 금속이라면 제한 없이 이용될 수 있으며, 알루미늄, 니켈, 구리, 스테인레스 스틸 등에서 선택될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0072] 본 발명은 상술한 바와 같은 리튬-황 전지용 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하며, 상기 리튬-황 전지는 상기 리튬-황 전지용 양극을 포함함으로써, 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하면서 리튬 설파이드에 의한 기공 막힘 현상을 억제할 수 있어, 용량 및 수명이 현저히 우수하다는 장점을 가진다.

[0073] 본 발명의 음극으로는 리튬 금속을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속으로 이루어진 호일 형태이거나 집전체 상에 위치한 리튬 금속을 압연하여 제조된 형태일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.

[0074] 본 발명의 전해질로는 당업자에게 공지된 것으로 제한없이 사용될 수 있으며, 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 함유하는 리튬염을 포함할 수 있다. 이때, 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0075] 본 발명의 분리막으로는 당업자에게 공지된 것으로 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 지지체를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리올레핀계 다공성 지지체는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] **<제조예 1>**

[0080] 비커에 담긴 증류수 100 ㎖에 수크로스 6.25 g을 녹인 후 H_2SO_4(98%) 0.4 ㎖를 추가하고 30분간 교반한다. 다음으로 17.36 g의 콜로이달 실리카(Colloidal silica; Silicon(IV) oxide, 40% in H_2O, colloidal dispersion, thermo scientific)를 넣어준 후 5분간 교반한다. 카라멜화 반응을 위해 교반이 완료된 비커를 oil bath에서 교반하면서 110 ℃까지 올려주고, 110 ℃에 도달하면 6시간 동안 교반한다. 그 후 170 ℃까지 올려주고, 170 ℃에 도달하면 도달하면 6시간 동안 교반한다. 그 후 비커에 담긴 혼합물을 막자 사발에 넣고 부숴 제1혼합물을 준비하였다.

[0081] 상기에서 제조한 제1혼합물을 비활성 분위기 및 400 ℃의 온도에서 탄화시켰으며, 구체적인 실험 방법은 후술하는 바와 같다. 상기 제1혼합물을 퍼니스 장비에 넣어준 후, 장비 작동 전 퍼니스 내부에 아르곤 기체를 상기 조성물 샘플 1개 당 유속 1 L/min 로 10분 동안 흘려주어 내부 산소를 밀어내고 장비를 작동시킨다. 퍼니스 장비

는 아르곤 기체의 3 L/min의 유속 하에서 400 ℃에서 6시간 유지시킨 후 아르곤 기체의 4 L/min의 유속 하에서 상온에서 식힌다. 상온에서 식히는 중에 150 ℃에 도달하면 아르곤 기체 밸브를 닫고 대기 분위기에서 상온까지 식히고 퍼니스에서 꺼낸 후 막자 사발에 넣고 부숴 제2혼합물을 제조하였다.

[0082] 상기에서 제조한 제2혼합물을 HF 10 vol% 수용액 200 ㎖에 넣고 1시간 30분 동안 교반한 후, 교반이 완료된 용액을 감압 장치를 사용하여 1시간 동안 감압한다. 해당 과정을 2번 반복하여 주형으로 사용한 실리카를 제거하였다. 다음으로 증류수 100 ㎖를 넣고 1시간 30분 동안 교반하고, 감압 장치로 1시간 동안 감압하는 과정을 총 3번 반복하였다. 이후 100 ℃의 오븐에서 건조시켜 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하였다.

[0083] 질소 흡착법을 이용하여 기공 특성을 분석하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다. 이를 참조하면, BET 비표면적은 1,545 ㎡/g이고, 총 기공 부피(V_T)는 2.42 ㎤/g임을 알 수 있다.

[0084] 또한, 제조한 비전도성 메조다공성 탄소체의 전기전도도는 ASTM D257에 준하여 전기저항을 측정하여 10^{-9} S/cm로 평가되었다.

[0086] **<제조예 2>**

[0087] 수크로스 대신에 말토스를 사용한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 비전도성 메조다공성 탄소체를 제조하였다.

[0089] **<실시예 1>**

[0090] [비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체의 제조]

[0091] 제조예 1에서 건조 과정을 마친 비전도성 메조다공성 탄소체를 비커에 넣고 알루미늄 호일로 뚜껑을 만들어 칼집을 낸 후 110 ℃의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시키고 상온에서 식혀주었다. 다음으로, 새로운 용기에 식혀준 비전도성 메조다공성 탄소체와 순수한 황을 1:4의 중량비로 혼합한 후, 이를 테프론 챔버에 넣고 150 ℃의 오토클레이브에서 12시간 동안 반응시켜 제조예 1의 비전도성 메조다공성 탄소체에 황을 담지시킨 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체를 제조하였다.

[0092] [전극의 제조]

[0093] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로 하고, 양극 활물질로 상기에서 제조한 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체, 도전재 및 바인더를 6:2:2의 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 도전재로는 케첸블랙(KB600, Akzo Nobel, Japan EC 600 JD)을, 바인더로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 사용하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 탄소 코팅된 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 50 ℃에서 건조 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0094] 음극으로는 900 ㎛의 리튬 금속으로 이루어진 호일을 사용하였다.

[0095] [리튬-황 전지의 제조]

[0096] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 PE 분리막을 개재한 후 전해액을 주입하여 CR2016 코인셀을 제작하였다. 이때 전해액은 디메틸에테르(DME), 디글라임(Diglyme) 및 1,3-디옥소란(Dioxolane)가 3:1:1의 부피비로 혼합된 용매에 0.3 M의 $LiNO_3$와 1.0 M의 LiTFSI을 용해하여 제조된 것을 사용하였다.

[0098] **<실시예 2>**

[0099] 제조예 1의 메조다공성 탄소체 대신에 제조예 2의 메조다공성 탄소체를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0101] **<비교예 1>**

[0102] 비전도성 메조다공성 탄소-황 복합체 대신에 순수한 황을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로

실시하여 CR2016 코인셀을 제조하였다.

[0104] **<실험예 1>**

[0105] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 전지의 성능을 평가하기 위하여 첫번째와 두번째 사이클 동안 0.1 C rate로 충방전을 진행하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4의 (a) 및 도 4의 (b)는 각각 첫번째와 두번째 사이클 후의 충방전 곡선이며, 이를 참조하면, 실시예 1과 비교예 1의 전지는 첫번째 사이클 후에 각각 1200 mAh/g 및 1070 mAh/g의 방전 용량을 나타내고, 두번째 사이클 후에 각각 1080 mAh/g 및 960 mAh/g을 나타냄을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 비전도성 다공성 탄소체를 황의 담지체를 사용함에 따라, 높은 방전 용량을 나타냄을 알 수 있다.

[0106] 또한, 도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지의 150회 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 도면이며, 이를 참조하면, 본 발명의 비전도성 다공성 탄소체를 황의 담지체를 사용함에 따라, 전지의 수명 안정성 또한 향상됨을 알 수 있다.

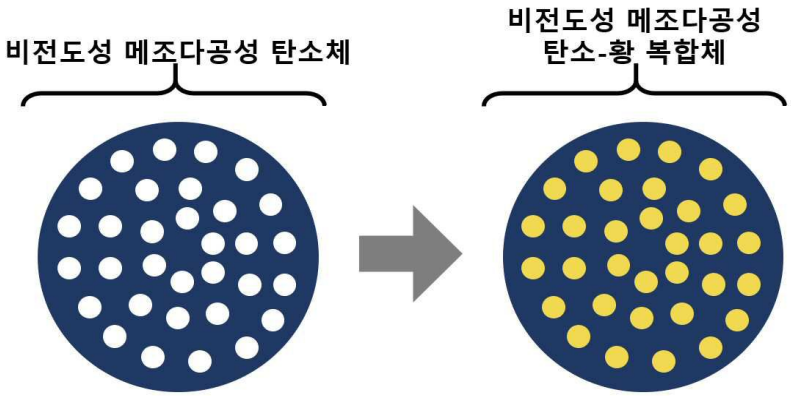
[0107] 이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 개시가 설명되었으나 이는 본 개시의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 개시는 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 개시가 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0108] 따라서, 본 명세서에 기재된 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 명세서에 기재된 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

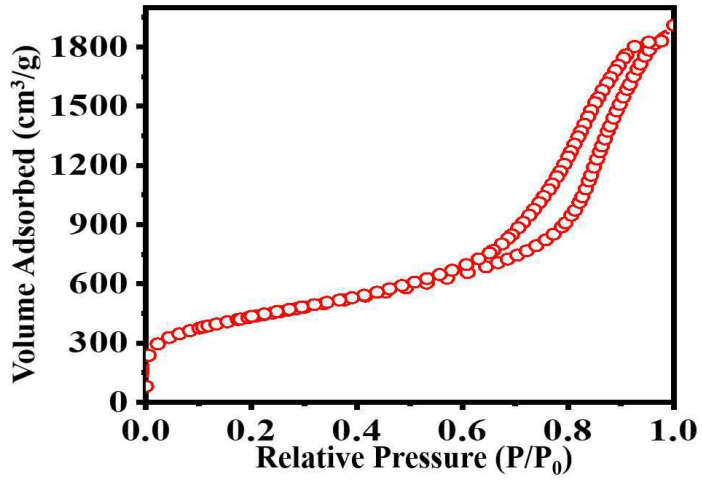
[0109] 한편, 본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과이다(2021RIS-004).

도면

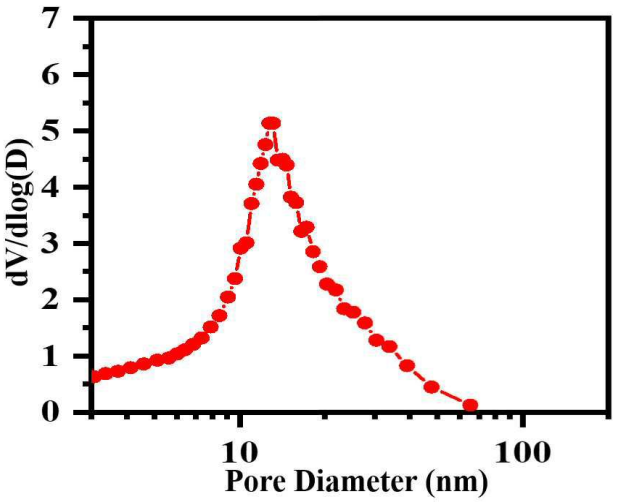
도면1



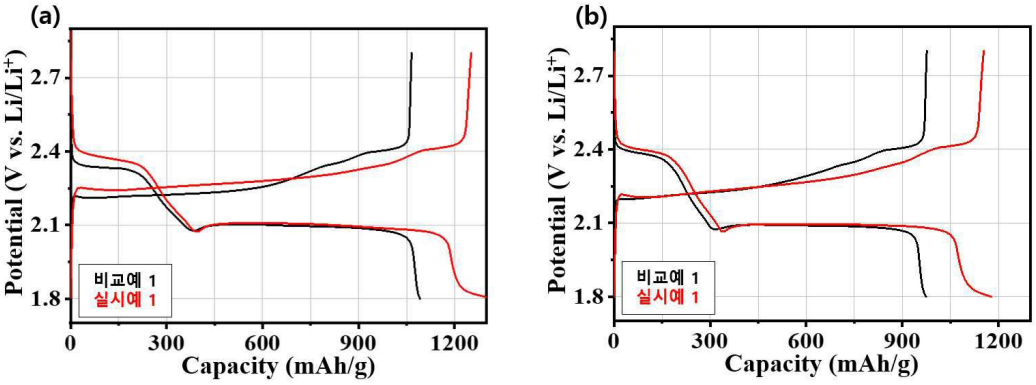
도면2


Volume Adsorbed (cm³/g)
1800
1500
1200
900
600
300
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure (P/P0)

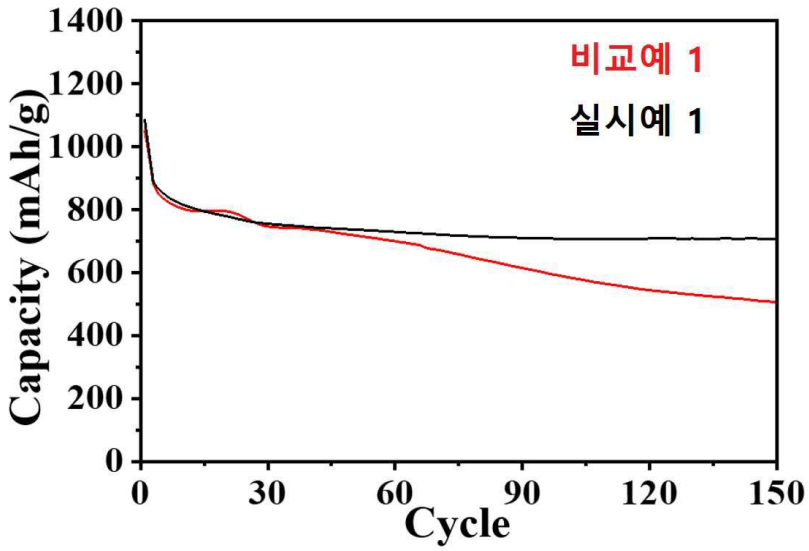
도면3


dV/dlog(D)
7
6
5
4
3
2
1
0
10
100
Pore Diameter (nm)

도면4


(a)
Potential (V vs. Li/Li+)
2.7
2.4
2.1
1.8
비교예 1
실시예 1
0
300
600
900
1200
Capacity (mAh/g)
(b)
Potential (V vs. Li/Li+)
2.7
2.4
2.1
1.8
비교예 1
실시예 1
0
300
600
900
1200
Capacity (mAh/g)

도면5


비교예 1
실시예 1
Capacity (mAh/g)
Cycle
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
0
30
60
90
120
150