

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 16일 (16.05.2019) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2019/093681 A2

- (51) 국제특허분류:
C01B 32/05 (2017.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/52* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012440
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 19일 (19.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0147765 2017년 11월 8일 (08.11.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 포항공과대학교 산학협력단 (**POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION**) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이동욱 (**LEE, Dongwook**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 조창신 (**JO, Changshin**); 48543 부산시 남구 우암로104번길 29, 103동 1902호, Busan (KR). 이진우 (**LEE, Jinwoo**); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 1803호, Gyeongsangbuk-do (KR). 손권남 (**SOHN, Kwonnam**);

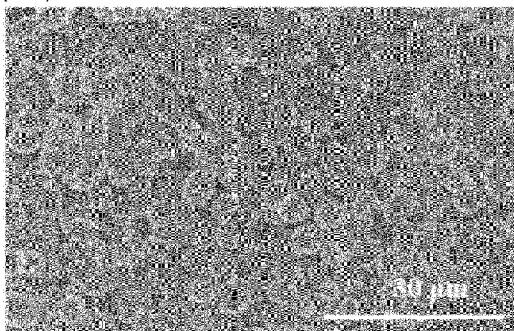
34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양두경 (**YANG, Doo Kyung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임원광 (**LIM, Won-Gwang**); 37662 경상북도 포항시 남구 행복주택길 43-6, A37, Gyeongsangbuk-do (KR).

- (74) 대리인: 김성호 등 (**KIM, Sung Ho et al.**); 06233 서울특별시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

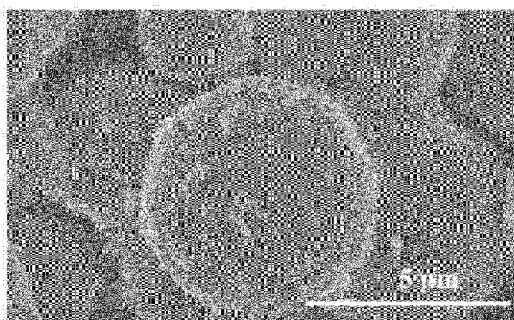
(54) Title: POROUS CARBON, AND POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 다공성 탄소, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지

[도2a]



[도2b]



(57) Abstract: The present invention relates to a porous carbon, and a positive electrode active material and a lithium secondary battery comprising the same. More specifically, the present invention employs, as a positive electrode material, a porous carbon which includes micro-pores and meso-pores and has a uniform size distribution and a uniform shape of pore, and thus can improve energy density of a lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 탄소, 이를 포함하는 양극 활물질 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 마이크로 기공과 메조 기공을 포함하고 균일한 크기 분포 및 형상을 가지는 다공성 탄소를 양극 소재로 적용함으로써, 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.



럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 다공성 탄소, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 11월 08일자 한국 특허 출원 제10-2017-0147765호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지, 예를 들어, 리튬-황 이차전지의 양극에서 황 담지체 역할을 하여 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 다공성 탄소, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 본 발명은 다공성 탄소, 이를 포함하는 양극 활물질 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 마이크로 기공과 메조 기공을 포함하고 균일한 크기 분포 및 형상을 가지는 다공성 탄소를 양극 소재로 적용함으로써, 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [4] 최근까지, 음극으로 리튬을 사용하는 고에너지 밀도 전지를 개발하는데 있어 상당한 관심이 있어 왔다. 예를 들어, 비-전기 활성 재료의 존재로 음극의 중량 및 부피를 증가시켜서 전지의 에너지 밀도를 감소시키는 리튬 삽입된 탄소 음극, 및 니켈 또는 카드뮴 전극을 갖는 다른 전기화학 시스템과 비교하여, 리튬 금속은 저중량 및 고용량 특성을 갖기 때문에, 전기화학 전지의 음극 활물질로서 매우 관심을 끌고 있다. 리튬 금속 음극, 또는 리튬 금속을 주로 포함하는 음극은, 리튬-이온, 니켈 금속 수소화물 또는 니켈-카드뮴 전지와 같은 전지보다는 경량화되고 고에너지 밀도를 갖는 전지를 구성할 기회를 제공한다. 이러한 특징들은 프리미엄이 낮은 가중치로 지불되는, 휴대폰 및 랩-탑 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 디바이스용 전지에 대해 매우 바람직하다.
- [5] 이러한 유형의 리튬 전지용 양극 활물질들은 공지되어 있고, 이들은 황-황 결합을 포함하는 황 함유 양극 활물질을 포함하며, 황-황 결합의 전기화학적 절단(환원) 및 재형성(산화)으로부터 고에너지 용량 및 재충전능이 달성된다.
- [6] 상기와 같이 음극 활물질로 리튬과 알칼리 금속을, 양극 활물질로 황을 사용하는 리튬-황 이차전지는 이론 에너지 밀도가 2,800 Wh/kg, 황의 이론 용량이 1,675 mAh/g으로, 다른 전지 시스템에 비하여 월등히 높고, 황은 자원이 풍부하여 값이 싸며, 환경친화적인 물질이라는 장점 때문에, 휴대 전자기기로 주목을 받고 있다.
- [7] 그러나, 리튬-황 이차전지의 양극 활물질로 사용되는 황은 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어렵고, 충방전 과정에서 발생하는 폴리 설파이드($\text{Li}_2\text{S}_8 \sim \text{Li}_2\text{S}_4$) 용출 문제 및 황과 리튬 설파이드($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$)의 낮은 전기 전도성으로 인한 전기화학 반응의 느린 kinetic으로 인하여 전지 수명

특성과 속도 특성이 저해되는 문제들이 있었다.

- [8] 이와 관련하여, 최근에는 리튬-황 이차전지의 충방전 과정에서 발생하는 폴리설파이드의 용출문제 및 황과 리튬 설파이드의 낮은 전기전도성을 해결하기 위해 전기 전도성이 높은 다공성 구조의 탄소 소재가 황 담지체로 사용되고 있다.
- [9] 일본공개특허 제2013-125697호는 전극 재료로서 활물질과 복합화할 수 있는 도전성 물질인 세공을 가지는 다공질 탄소에 대해서 개시하고 있다. 상기 다공질 탄소는 황 및/또는 황원자를 포함한 화합물과 복합화할 수 있으며, 전극 재료의 전자 전도성을 향상시킬 수 있는 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 도전성 물질의 세공 용량은 0.5 cc/g 이상, 4.0 g/cc 이고, 상기 세공의 직경은 100 nm 이하이며, 상기 도전성 물질의 입자 지름은 1 nm 이상 500 μm 이하임이 기재되어 있다.
- [10] 종래 리튬-황 이차전지에서 이와 같은 다공성 탄소가 적용된 예가 다수 보고되고 있으나, 여전히 단위 질량당, 단위 부피당 에너지 밀도 향상에 한계가 있다.
- [11] [선행기술문헌]
- [12] [특허문헌]
- [13] 일본공개특허 제2013-125697호, "리튬 입자를 포함하는 조성물, 전극 및 전지"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 리튬-황 이차전지의 양극에서 황 담지체 역할을 할 수 있는 다공성 탄소를 제조하되, 상기 다공성 탄소는 마이크로 기공(micro pore)과 메조 기공(meso pore)이 혼합된 기공 구조 및 균일한 입자 형태와 크기를 가지도록 제조함으로써, 상기 다공성 탄소의 비표면적은 종래 다공성 탄소 대비 동등 수준 이상으로 유지하면서도 전체 기공 부피를 증가하고 전지 성능은 우수해지는 것을 확인하였다.
- [15] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬-황 이차전지의 양극에서 황 담지체로 사용될 수 있는 다공성 탄소 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [16] 또한, 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 다공성 탄소를 포함하는 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [17] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 이와 같은 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 1 nm 내지 8 nm의 직경을 가지는 마이크로 기공(micro pore) 및 20 nm 내지 40 nm의 직경을 가지는 메조 기공(meso pore)을 포함하는 다공성 탄소로서, 상기 다공성 탄소의 입경은 2 μm 내지 10 μm 인

구형 입자인 것인 다공성 탄소를 제공한다.

- [19] 상기 다공성 탄소는 상기 마이크로 기공 및 상기 메조 기공을 1 : 40 내지 50의 기공 부피비로 포함할 수 있다.
- [20] 상기 메조 기공의 부피는 $3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [21] 상기 다공성 탄소의 비표면적은 $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 내지 $1300 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.
- [22] 본 발명은 또한, (S1) 다공성 실리카를 유기 용매에 용해시키고, Al 산점 도입용 수화물을 혼합하여, 상기 다공성 실리카 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 다공성 실리카 용액에서 유기 용매를 증발시켜 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계; (S3) 상기 다공성 실리카 입자를 제1 열처리하여 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계; (S4) 상기 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자의 기공에 탄소 전구체를 함침시킨 후 제2 열처리하여 탄소-실리카 복합체를 수득하는 단계; 및 (S5) 상기 탄소-실리카 복합체에서 실리카를 에칭하여 다공성 탄소를 수득하는 단계;를 포함하는 다공성 탄소의 제조방법을 제공한다.
- [23] 상기 Al 산점 도입용 수화물은 염화 알루미늄 6 수화물(Aluminium chloride hexahydrate)일 수 있다.
- [24] 상기 제1 열처리는 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 500°C 내지 600°C 까지 승온시켜 열처리하는 하는 것일 수 있다.
- [25] 상기 탄소 전구체는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 수크로스(Sucrose) 및 글루코스(Glucose)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [26] 상기 제2 열처리는 70°C 내지 100°C 에서 7 시간 내지 10 시간 동안 실시하는 것일 수 있다.
- [27] 상기 제2 열처리 이후에, 불활성 분위기 하에서 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온 시켜 700°C 내지 1000°C 에서 1 시간 내지 5 시간 동안 제3 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [28] 상기 에칭시 사용된 에칭 용액은 불산(HF), 과산화수소(H_2O_2), 질산(HNO_3) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용액인 것일 수 있다.
- [29] 본 발명은 또한, 상기 다공성 탄소; 및 상기 다공성 탄소의 기공 내부에 담지된 황 함유 물질;을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.
- [30] 상기 다공성 탄소에 담지된 황의 함량은 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 50 내지 80 중량%인 것일 수 있다.
- [31] 본 발명은 또한, (P1) 상기 다공성 탄소와 황 함유 물질의 혼합 분말을 형성하는 단계; (P2) 상기 혼합 분말에 황 용해용 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 (P3) 진공 하에서 상기 혼합물을 열처리하여 황을 상기 다공성 탄소의 기공에 함침 시키는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [32] 상기 황 용해용 용매는 CS_2 , 에틸렌디아민, 아세톤 및 에탄올로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [33] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을

제공한다.

- [34] 본 발명은 또한, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [35] 본 발명에 따른 다공성 탄소는 상이한 크기를 가지는 마이크로 기공과 메조 기공을 포함하고 있어, 리튬 이차전지, 예를 들어, 리튬-황 이차전지의 양극소재로 적용할 경우, 마이크로 기공에 의하여 비표면적이 향상되므로 전지의 성능이 향상될 수 있고, 메조 기공에 의하여 황의 담지량을 증가시켜 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 메조 기공이 충분한 기공 부피를 제공하므로 황을 담지하고 있으면서도 전해액의 출입을 용이하게 할 수 있는 공간을 제공하므로 황의 산화 및 환원 반응 참여를 극대화할 수 있다.
- [36] 또한, 본 발명에 따른 다공성 탄소는 균일한 구형의 형상 및 균일한 크기를 가지므로, 리튬-황 이차전지의 양극 활물질 소재로 적용할 경우, 집전체 상에 양극 활물질의 패킹 밀도를 향상시켜 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1a 및 1b는 제조에 1에서 합성된 다공성 실리카의 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.
- [38] 도 2a 내지 2c는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.
- [39] 도 3a 내지 도 3d는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 다공성 탄소의 질소 흡탈착 분석 결과로서 선형 등온선(Isotherm linear plot) 및 기공 크기 분포(Pore Diameter distribution) 그래프이다.
- [40] 도 3e는 실시예 5에 따른 다공성 탄소의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.
- [41] 도 4는 실시예 1의 다공성 탄소 및 비교예 1의 활성탄에 대한 질소 흡탈착 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [42] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지에서 용량(capacity)에 따른 voltage profile을 나타낸 그래프이다.
- [43] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 대한 Galvanostatic charge-discharge 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [44] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지의 고율 방전시 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [45] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [46] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로

해석되어야만 한다.

[47]

[48] 다공성 탄소

[49] 본 발명은 리튬 이차전지의 양극 재료로 사용될 수 있는 다공성 탄소에 관한 것이다.

[50] 본 발명에 따른 다공성 탄소는 상이한 크기를 가지는 마이크로 기공(micro pore)과 메조 기공(meso pore)을 포함하고, 균일한 입자 크기와 형태를 가지는 것을 특징으로 한다.

[51] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 탄소는 상이한 크기를 가지는 마이크로 기공과 메조 기공을 포함한다. 이하, 상기 다공성 탄소에 포함된 기공의 크기는 기공의 직경을 의미한다.

[52] 상기 마이크로 기공은 상기 다공성 탄소의 비표면적을 증가시키는 역할 뿐만 아니라 황 담지 및 이에 따른 폴리 설��파이드 용출 억제 효과를 나타내며, 상기 마이크로 기공의 직경은 0 nm 초과 2 nm 미만, 바람직하게는 0.1 nm 내지 1.8 nm, 보다 바람직하게는 0.3 nm 내지 1.5 nm 일 수 있다. 상기 마이크로 기공의 직경이 상기 범위 미만이면 기공이 과도하게 작아 황 담지 과정에서 기공이 쉽게 막힐 수 있으며, 상기 범위 초과일 경우에는 다공성 탄소의 비표면적 증가 효과가 미미할 수 있다.

[53] 상기 메조 기공은 상기 마이크로 기공에 비해 크기가 큰 기공으로서 더 많은 황을 담지할 수 있는 황 담지체 역할을 할 수 있으므로, 리튬 이차전지, 예를 들어, 리튬-황 이차전지의 양극 내의 황 함량을 높여 전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 메조 기공으로 인하여 상기 리튬-황 이차전지의 양극 내에서의 전해액 출입이 용이해지며 폴리 설��파이드의 용출 문제를 흡착에 의해 개선시킬 수 있다.

[54] 상기 메조 기공의 직경은 2 nm 내지 50 nm, 바람직하게는 10 nm 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 30 nm 내지 50 nm 일 수 있으며, 상기 메조 기공의 직경이 상기 범위 미만이면 상기 메조 기공 내의 황 담지량이 감소되고 전해액 출입이 용이하지 않으며 폴리 설��파이드를 흡착할 공간이 부족하여 폴리 설��파이드 용출 문제를 해결할 수 없고, 상기 범위 초과이면 기공의 크기가 과도하게 커져 양극에서의 폴리 설��파이드 용출 문제가 심각해지고, 전극 내구성을 감소시킬 수 있다.

[55] 또한, 상기 메조 기공의 기공 부피는 3.5 cm³/g 이상, 바람직하게는 3.5 cm³/g 내지 4.5 cm³/g, 보다 바람직하게는 3.8 cm³/g 내지 4.2 cm³/g 일 수 있으며, 상기 메조 기공의 부피가 상기 범위 미만이면 기공 내의 황 담지량이 감소되어 전지의 에너지 밀도 향상 효과가 미미하고, 상기 범위 초과이면 황 담지량이 향상되어 전극 내 황의 함량을 높여 에너지 밀도가 향상되기는 하나 상대적으로 탄소 구조체의 기계적 강도가 저하되어 슬러리 제조 과정에서 황-탄소 복합체 및 전극의 내구성이 저하될 수도 있다.

- [56] 본 발명에 따른 다공성 탄소에 있어서, 상기 마이크로 기공과 메조 기공은 1 : 20~70 의 기공 부피비로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 : 30~60, 보다 바람직하게는 1 : 40~50 의 기공 부피 비로 포함될 수 있다. 상기 마이크로 기공에 대한 메조 기공의 기공 부피비가 상기 범위 미만이면 비표면적은 향상될 수 있으며, 황 담지량이 감소되어 전지의 에너지 밀도 향상 효과가 미미하고, 상기 범위 초과이면 황 담지량이 증가하나 메조 기공의 비율이 상대적으로 많아져 비표면적이 감소할 수 있다.
- [57] 본 발명에 따른 다공성 탄소의 비표면적은 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, 보다 바람직하게는 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 상기 다공성 탄소의 비표면적이 상기 범위 미만이면 방전 용량이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 마이크로 기공이 상대적으로 많은 경우에 해당되므로 황 담지량이 감소되어 전지의 에너지 밀도가 저하될 수 있다.
- [58] 또한, 상기 다공성 탄소는 균일한 형태 및 크기를 가져, 양극 재료, 예컨대, 양극 활물질의 재료로 적용시 집전체 상에서 양극 활물질의 패킹 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [59] 구체적으로, 상기 다공성 탄소는 구형의 균일한 형태를 가지며, 입경 $2 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $3 \mu\text{m}$ 내지 $7 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $4 \mu\text{m}$ 내지 $6 \mu\text{m}$ 의 균일한 크기를 가진다. 상기 다공성 탄소의 입경이 상기 범위 미만이면 황 담지량이 감소될 수 있고, 상기 범위 초과이면 집전체 상에서 양극 활물질의 패킹 밀도가 저하될 수 있다.

[60]

[61] **다공성 탄소의 제조방법**

- [62] 본 발명은 또한 리튬 이차전지의 양극 재료로 사용될 수 있는 다공성 탄소의 제조방법에 관한 것으로, (S1) 다공성 실리카를 유기 용매에 용해시키고, 염화알루미늄 6 수화물(Aluminium chloride hexahydrate)을 혼합하여, 상기 다공성 실리카 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 다공성 실리카 용액에서 유기 용매를 증발시켜 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계; (S3) 상기 다공성 실리카 입자를 제1 열처리하여 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계; (S4) 상기 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자의 기공에 탄소 전구체를 함침시킨 후 제2 열처리하여 탄소-실리카 복합체를 수득하는 단계; 및 (S5) 상기 탄소-실리카 복합체에서 실리카를 에칭하여 다공성 탄소를 수득하는 단계;를 포함한다.

[63]

- [64] 이하, 각 단계별로 본 발명에 따른 다공성 탄소의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

[65]

[66] **(S1) 단계**

- [67] (S1) 단계에서는, 다공성 실리카를 유기 용매에 용해시키고, Al 산점 도입용 수화물을 혼합하여, 상기 다공성 실리카 용액을 제조할 수 있다.

- [68] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 실리카는 다공성 탄소를 합성하기 위한 주형(template) 역할을 하며, 직경이 $2\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$ 인 입자 형태의 다공성 실리카를 사용할 경우 형태와 크기가 균일한 다공성 탄소를 합성하는데 유리할 수 있다.
- [69] 상기 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸아세테이트, 클로로포름 및 헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 다공성 실리카를 용해시킬 수 있는 유기 용매라면 이에 제한되는 것은 아니다.
- [70] 상기 Al 산점 도입용 수화물은 염화 알루미늄 6 수화물일 수 있으며, 상기 다공성 실리카에 Al 산점(acid site)을 도입하기 위해 사용된다.
- [71] 상기 (S1) 단계의 다공성 실리카 용액은 상기 유기 용매 100 중량부에 대하여, 상기 다공성 실리카 1 내지 5 중량부 및 상기 Al 산점 도입용 수화물 0.21 내지 1.05 중량부를 사용하여 제조될 수 있다.
- [72] 상기 다공성 실리카가 1 중량부 미만이면 제조되는 다공성 탄소의 수율이 저하되고, 상대적인 산점의 비율이 높아져, 탄소화 반응에 제약이 생길 수 있으며, 5 중량부 초과이면, 상대적인 산점의 비율이 낮아져, 상기 다공성 탄소 합성 반응을 위한 탄소 전구체 중합(polymerization)에 진행이 어려울 수 있다.
- [73] 상기 Al 산점 도입용 수화물이 0.21 중량부 미만이면 상기 다공성 실리카에 도입되는 산점이 부족하여 다공성 탄소 합성 과정에서의 탄소 전구체 중합(polymerization) 반응이 어려울 수 있고, 1.05 중량부 초과일 경우에도 산점이 오히려 과도하여 다공성 탄소 합성 반응의 진행이 어려울 수 있다.
- [74]
- [75] (S2) 단계
- [76] (S2) 단계에서는, 상기 다공성 실리카 용액에서 유기 용매를 증발시켜 다공성 실리카 입자를 수득할 수 있다.
- [77] 상기 다공성 실리카 용액을 상온에서 교반시키면서 유기 용매를 증발시켜, 잔여한 다공성 실리카 입자를 수득할 수 있다.
- [78]
- [79] (S3) 단계
- [80] (S3) 단계에서는, 상기 다공성 실리카 입자를 제1 열처리하여 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자를 수득할 수 있다.
- [81] 상기 Al 산점은 실리카의 표면에 위치하여, 푸르푸릴 알코올과 같은 탄소 전구체의 중합(polymerization) 반응을 유도하며, 다공성 탄소의 합성을 촉진시키는 역할을 한다.
- [82] 상기 제1 열처리는 공기 분위기에서 $0.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $500\ ^\circ\text{C}$ 내지 $600\ ^\circ\text{C}$ 까지 승온 시켜 실시할 수 있다.
- [83] 상기 제1 열처리시 승온 속도가 $0.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 미만이면 열처리 시간이 오래 소요되므로 다공성 실리카 입자의 물성이 변성될 수 있고, $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 초과이면 상기 다공성 실리카 입자에 산점이 원하는 만큼 형성되지 않을 수 있다.

- [84] 상기 제1 열처리 온도가 500 °C 미만이면 상기 다공성 실리카 입자에 산점이 원하는 만큼 형성되지 않을 수 있고, 600 °C 초과이면 상기 다공성 실리카 입자의 물성이 변성될 수 있다.
- [85]
- [86] (S4) 단계
- [87] (S4) 단계에서는, 상기 A1 산점이 도입된 다공성 실리카 입자의 기공에 탄소 전구체를 함침시킨 후 제2 열처리하여 탄소-실리카 복합체를 획득할 수 있다.
- [88] 이때, 탄소 전구체는 용액 형태로 상기 다공성 실리카 입자의 기공에 함침될 수 있다.
- [89]
- [90] 본 발명에 있어서, 상기 탄소 전구체는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 수크로스(Sucrose), 및 글루코스(Glucose) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [91] 본 발명에 있어서, 상기 탄소 전구체로서 액상의 탄소 전구체를 사용하므로, 탄소 전구체를 용해시키기 위한 별도의 용매가 필요 없을 수도 있으나, 상기 액상의 탄소 전구체를 추가로 용매에 용해시킬 수도 있으며, 이때, 사용되는 용매는 상기 탄소 전구체의 용액에 사용되는 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(TEGME, tetraethylene glycol dimethyl ether)일 수 있다.
- [92] 상기 탄소 전구체 용액은 상기 탄소 전구체와 용매를 1 : 0.5 내지 1.5의 중량비로 혼합하여 제조될 수 있다. 상기 탄소 전구체에 대한 용매의 중량비가 1 : 0.5 미만이면 탄소 전구체의 양이 상대적으로 높기 때문에, 기공의 벽 두께가 증가하여, 생산물인 메조 다공성 탄소의 기공 부피가 줄어들 수 있다. 반면, 1 : 1.5 초과이면 용액 내에 포함된 탄소 전구체의 양이 적어 기공의 벽 두께가 감소하고, 메조 다공성 탄소의 형상 유지가 어려울 수 있다.
- [93] 따라서, 액상의 탄소 전구체를 추가로 용해시키기 위한 용매인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르에 의해서 마이크로 기공 및 메조 기공의 부피가 조절될 수도 있다.
- [94]
- [95] 본 발명에 있어서, 상기 제2 열처리는 탄소 전구체의 중합(polymerization)을 유도하기 위한 공정으로서, 상기 제2 열처리에 의해 탄소-실리카 복합체를 획득할 수 있다.
- [96] 상기 제2 열처리 온도는 70 °C 내지 100 °C, 바람직하게는 75 °C 내지 95 °C, 보다 바람직하게는 80 °C 내지 90 °C 일 수 있으며, 상기 제2 열처리 온도가 상기 범위 미만이면 탄소 전구체의 중합 반응 속도가 빠르지 않거나 제대로 개시 되지 않고, 상기 범위 초과이면 형성되는 탄소-실리카 복합체의 물성이 변성될 수 있다.
- [97] 상기 제2 열처리 시간은 7 시간 내지 10 시간, 바람직하게는 7.5 시간 내지 9.5 시간, 보다 바람직하게는 8 시간 내지 9 시간 일 수 있으며, 상기 제2 열처리

시간이 상기 범위 미만이면 탄소 전구체의 중합 반응을 완전하게 완료할 수 없고, 상기 범위 초과일 경우 반응 결과에 크게 영향을 미치지 않으므로 열처리 시간 초과에 따른 이익이 없다.

[98] 또한, 상기 제2 열처리시 조건으로 규정된 상기 열처리 온도 및 시간의 범위 내에서 열처리를 실시할 경우, 제조되는 다공성 탄소의 형태 및 크기의 균일도가 향상될 수 있다.

[99]

[100] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 제2 열처리 이후에 불활성 분위기 하에서 0.5 °C/min 내지 1 °C/min 의 속도로 승온 시켜 700 °C 내지 1000 °C 에서 1 시간 내지 5 시간 동안 제3 열처리 단계를 더 포함할 수 있다.

[101] 상기 불활성 분위기는 아르곤, 질소, 헬륨, 네온 및 크립톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 불활성 기체에 의해 형성된 것일 수 있다. 상기 불활성 기체 중에서 아르곤을 사용할 경우 탄소-실리카 복합체가 형성되는 반응이 더욱 원활하게 이루어질 수 있어, 불활성 기체 중에서도 아르곤에 의해 불활성 분위기가 형성되는 것이 바람직할 수 있다.

[102] 상기 제3 열처리시의 승온 속도가 0.5 °C/min 미만이면 탄소-실리카 복합체가 불완전하게 형성되고, 1 °C/min 초과일 경우에는 전체적인 다공성 구조에 영향을 미치는 문제가 있을 수 있다.

[103] 상기 제3 열처리 온도가 700 °C 미만이면 탄소-실리카 복합체가 불완전하게 형성되고, 1000 °C 초과이면 형성된 탄소-실리카의 물성이 변성될 수 있다.

[104] 또한, 상기 제3 열처리 조건으로 규정된 상기 승온 속도, 열처리 온도 및 시간의 범위 내에서 열처리를 실시할 경우, 제조되는 다공성 탄소의 형태 및 크기의 균일도가 더욱 향상될 수 있다.

[105]

[106] (S5) 단계

[107] (S5) 단계에서는, 상기 탄소-실리카 복합체에서 실리카를 에칭하여 다공성 탄소를 수득할 수 있다.

[108] 이때, 상기 탄소-실리카 복합체를 유기 용매와 물이 혼합된 용액에 분산시키고, 에칭 용액을 사용하여 실리카를 에칭시킬 수 있다.

[109] 상기 탄소-실리카 복합체의 분산성을 고려하여, 상기 유기 용매와 물은 1:0.8~1.2의 중량비로 혼합한 혼합 용액일 수 있으며, 상기 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸아세테이트, 클로로포름 및 헥산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[110] 상기 에칭 용액은 불산(HF), 과산화수소(H₂O₂), 질산(HNO₃) 및 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용액인 것일 수 있다.

[111]

[112] 양극 활물질

- [113] 본 발명은 또한, 다공성 탄소; 및 상기 다공성 탄소의 기공 내부에 담지된 황 함유 물질;을 포함하는 양극 활물질에 관한 것으로, 리튬 이차전지용 양극 활물질일 수 있다. 바람직하게는 상기 양극 활물질은 리튬-황 이차전지용 양극 활물질일 수 있다.
- [114] 상기 황 함유 활물질은 황 원소(elemental sulfur, S_8) 및 황 계열 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2Sn ($n \geq 1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머 $((C_2S_x)_n; 2.5 \leq x \leq 50, n \geq 2)$ 중에서 선택될 수 있다.
- [115] 황(30)의 함량은 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 50 내지 80 중량%, 바람직하게는 65 내지 77 중량%일 수 있으며, 50 중량% 미만이면 전지 에너지밀도가 저하될 수 있고, 80 중량% 초과이면 충방전 과정에서 황의 부피팽창 및 낮은 전기 전도도 등이 문제가 될 수 있다.
- [116]
- [117] **양극 활물질의 제조방법**
- [118] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 양극 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 상기 양극 활물질의 제조방법은 (P1) 상기 다공성 탄소와 황 또는 황 화합물의 혼합 분말을 형성하는 단계; (P2) 상기 혼합 분말에 황 용해용 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및 (P3) 진공 하에서 상기 혼합물을 열처리하여 황을 상기 다공성 탄소의 기공에 담지 시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [119]
- [120] 이하, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [121]
- [122] (P1) 단계
- [123] 양극 활물질을 제조하기 위한 다공성 탄소는 앞서 설명한 바와 같은 (S1) 내지 (S5) 단계를 포함하는 다공성 탄소의 제조방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 황은 황 원소(elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2Sn ($n \geq 1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머 $((C_2S_x)_n; 2.5 \leq x \leq 50, n \geq 2)$ 등일 수 있다.
- [124]
- [125] 상기 다공성 탄소와 황은 모두 분말 상태로 혼합하여 혼합 분말을 얻을 수 있다. 이때, 제조되는 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 황의 중량이 50 내지 80 중량%, 바람직하게는 65 내지 77 중량%가 될 수 있도록 상기 다공성 탄소와 황을 혼합할 수 있다.
- [126]
- [127] (P2) 단계
- [128] 상기 (P1) 단계에서 얻은 혼합 분말에 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하되, 상기 용매는 황의 용해도가 높은 황 용해용 용매를 사용함으로써 상기 혼합

분말에 포함된 황을 용해시켜, 용해된 액상의 황이 상기 다공성 탄소의 기공 내부에 담지 되도록 할 수 있다.

- [129] 이때, 상기 황 용해용 용매는 CS_2 용매, 에틸렌디아민, 아세톤 및 에탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 특히 CS_2 용매를 사용할 경우 상기 혼합 분말 중에 포함된 황에 대한 선택적인 용해도가 높아 황을 용해시켜 상기 다공성 탄소에 포함된 기공 내부에 담지 되도록 하기에 유리할 수 있다.

[130]

[131] (P3) 단계

- [132] 상기 (P2) 단계에서 형성된 혼합물을 진공 하에서 열처리함으로써, 상기 다공성 탄소에 포함된 기공 내부에 담지된 액상의 황이 상기 기공의 표면에 고착(fixation)되게 할 수 있다.

- [133] 상기 (P1) 내지 (P3) 단계에 의해 황이 다공성 탄소에 담지된 형태를 가지는 양극 활물질을 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬-황 이차전지의 양극에 적용할 수 있다.

[134]

[135] 양극 및 리튬 이차전지

- [136] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 양극 활물질을 포함하는 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

- [137] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 위치하며, 양극 활물질과 선택적으로 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

- [138] 상기 양극 집전체로는 구체적으로 우수한 도전성을 갖는 발포 알루미늄, 발포 니켈 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

- [139] 또한, 상기 양극 활물질층은 상기한 양극 활물질과 함께 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 도전제, 및 양극 활물질간 또는 양극 활물질과 집전체와의 결합력을 높이기 위한 바인더를 더 포함할 수 있다.

- [140] 상기 도전제는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙과 같은 탄소계 물질; 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자일 수 있으며, 양극 활물질층 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직할 수 있다. 도전제의 함량이 5중량% 미만이면 도전제 사용에 따른 도전성 향상효과가 미미하고, 반면 20중량%를 초과하면 양극 활물질의 함량이 상대적으로 적게 되어 용량 특성이 저하될 우려가 있다.

- [141] 또한, 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드,

코폴리머 등이 사용될 수 있다. 또 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직할 수 있다. 바인더의 함량이 5중량% 미만이면 바인더 사용에 따른 양극 활물질간 또는 양극 활물질과 집전체간 결합력 개선효과가 미미하고, 반면 20중량%를 초과하면 양극활물질의 함량이 상대적으로 적게 되어 용량 특성이 저하될 우려가 있다.

[142] 상기와 같은 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을, 집전체 위에 도포한 후 건조 및 선택적으로 압연하여 제조될 수 있다.

[143] 이때 상기 유기용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알코올 등을 들 수 있다.

[144]

[145] 본 발명에 따른 다공성 탄소를 포함하는 양극을 포함하는 리튬 이차전지는, 상기 다공성 탄소가 균일한 크기와 형태를 가짐으로 인하여 양극 밀도를 높일 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 이차전지는 리튬-황 이차전지일 수 있다.

[146] 또한, 상기 다공성 탄소는 마이크로 기공만을 포함하는 활성탄과 비교해 볼 때, 마이크로 기공을 포함하여 비표면적이 높으면서도 메조 포어도 함께 포함하고 있어 기공 부피가 크므로 황 담지 이후에도 기공이 막히지 않아 전해액 출입이 용이하고, 이에 따라 방전 용량 및 출력 특성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 형태

[147] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[148]

[149] 제조예 1: 다공성 실리카 합성

[150] 삼중블록 공중합체인 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (상표명: Pluronic P123, EO: 에틸렌글리콜, PO: 프로필렌글리콜) 8.0g, 염화 칼륨 (KCl) 10g, 37.2wt% 염산(HCl) 20 mL을 물 130 mL, 에탄올 10 mL 에 혼합하여 상온에서 8시간 이상 교반 시켰다. 다음으로 Pluronic P123이 완전히 녹으면 9.26 mL의 mesitylene을 넣고, 40°C 에서 2시간 동안 교반 시켰다.

[151] 실리카 원(source)인 테트라에틸오소실리카이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 18.4 mL을 첨가한 후 동일한 온도에서 2분동안 강하게 교반 시켰다. 혼합용액을 같은 온도에서 20시간 동안 두었다. 이후, ammonium fluoride 0.092 g을 혼합용액에 넣어주고 2분 동안 강하게 교반 시킨 뒤, 100°C 오븐에서 24시간 동안

수열합성 시켰다. 이후, 에탄올과 물의 혼합용액으로 필터링을 하고 상온에서 건조시킨 뒤, 550°C 에서 4시간 동안 공기 분위기하에 열처리를 진행해주어 다공성 실리카를 최종적으로 합성하였다.

[152] 도 1a 및 1b는 제조에 1에서 합성된 다공성 실리카의 SEM(scanning electron microscope) 사진이다.

[153] 도 1a를 참조하면, 구형 입자 형태를 가지고, 메조 기공이 형성된 다공성 실리카가 제조된 것을 알 수 있다.

[154] 또한, 도 1b는 도 1a의 확대된 사진으로서, 제조된 다공성 실리카의 직경의 5 μm 수준임을 알 수 있으며, 메조 기공이 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있다.

[155]

[156] 실시예 1: 다공성 탄소, 양극 활물질, 양극 및 리튬-황 이차전지 제조

[157]

[158] (1)다공성 탄소 제조

[159] 제조에 1에서 제조된 구형의 다공성 실리카 1g을 에탄올 50ml에 균일하게 분산시킨 뒤, 염화 알루미늄 6 수화물 (Aluminium chloride hexahydrate) 0.21 g을 함께 혼합하고 2 시간 동안 교반하여, 다공성 실리카 용액을 수득하였다.

[160] 상기 다공성 실리카 용액을 상온에서 교반하면서, 용매인 에탄올을 모두 증발시켰다.

[161] 이후, 남은 파우더(powder)인 다공성 실리카 입자를 모아서 Air 분위기에서 1 °C/min 로 550°C까지 승온시켜 제1 열처리하고 5시간 동안 유지하였다.

[162] 상기 제1 열처리 후, Al 산점이 도입된 다공성 실리카의 기공부피를 측정하고, 측정된 기공부피의 1/2만큼의 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol)과 1/2만큼의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(Tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME)를 혼합하여 진공을 이용하여 함침(impregnation) 시켰다. 즉, 탄소 전구체인 푸르푸릴 알코올과 용매인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르의 중량비는 1:1이다.

[163] 이후, 80°C 오븐에서 8 시간을 유지시켜 제2 열처리하여, 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol)의 중합(polymerization)을 유도하였다.

[164] 또한, Ar 분위기에서 1 °C/min 의 속도로 승온 시켜 850°C 까지 온도를 올려 3 시간 동안 유지시켜, 탄소-실리카 복합체를 제조하였다.

[165] 상기 탄소 실리카 복합체를 에탄올과 물이 1:1 의 중량비로 혼합된 용액에 분산시키고, HF로 실리카를 에칭하여, 다공성 탄소를 제조하였다.

[166]

[167] (2)양극 활물질 제조

[168] 상기 제조된 다공성 탄소와 황 분말을 혼합한 혼합 분말을 얻었다. 이때, 제조되는 양극 활물질 내에서 황의 중량이 70 중량%가 될 수 있도록 혼합 분말을 제조하였다.

[169] 상기 혼합 분말에 황 용해용 용매인 CS₂를 적하 하면서, 상기 혼합 분말 내에

포함된 황을 용해시켰다.

- [170] 상기 황이 용해된 혼합 분말을 진공 하에서 30분 동안 유지한 후, 155°C 에서 12 시간 동안 유지하여, 상기 용해된 황이 상기 다공성 탄소 내부 기공에 고착시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[171]

[172] (3)리튬-황 이차전지 제조

- [173] 상기 양극 활물질 80 중량%, 카본 블랙(도전재) 10 중량%, 및 PVDF(바인더) 10 중량% 조성의 양극 합제를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 호일 집전체상에 코팅하여 양극을 제조하였다. 이때, 양극에서 황의 함량은 2.3 mg/cm^2 이다.

- [174] 음극으로 $200 \mu\text{m}$ 두께를 갖는 리튬 호일을, 전해액은 1M LiTFSI (DME/DOL, 1:1 volume ratio)에 2 wt%의 LiNO_3 첨가제를 용해시킨 유기용액을, 분리막은 폴리프로필렌 필름을 사용하여 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

- [175] -LiTFSI: bis(trifluoromethane) sulfonamide lithium salt

- [176] -DME: dimethoxymethane

- [177] -DOL: 1,3-dioxolane

[178]

[179] 실시예 2

- [180] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제1 열처리 후, Al 산점이 도입된 다공성 실리카의 기공에 푸리푸릴 알코올과 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 함침시키되, 1:0.67의 중량비로 혼합하여 상기 다공성 실리카의 기공부피를 측정된 뒤, 측정된 기공부피만큼 함침시켰다.

[181]

[182] 실시예 3

- [183] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제1 열처리 후, Al 산점이 도입된 다공성 실리카의 기공에 푸리푸릴 알코올과 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 함침시키되, 1:0.43의 중량비로 혼합하여 상기 다공성 실리카의 기공부피를 측정된 뒤, 측정된 기공부피만큼 함침시켰다.

[184]

[185] 실시예 4

- [186] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제1 열처리 후, Al 산점이 도입된 다공성 실리카의 기공에 푸리푸릴 알코올과 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 함침시키되, 1:0.25의 중량비로 혼합하여 상기 다공성 실리카의 기공부피를 측정된 뒤, 측정된 기공부피만큼 함침시켰다.

[187]

[188] 실시예 5

- [189] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 제1 열처리 후, Al 산점이 도입된 다공성 실리카의 기공에 푸리푸릴 알코올과 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를

함침시키되, 1:2.33의 중량비로 혼합하여 상기 다공성 실리카의 기공부피를 측정된 뒤, 측정된 기공부피만큼 함침시켰다.

[190]

[191] **비교예 1: 활성탄**

[192] 마이크로 기공만을 포함하는 활성탄(MSP-20, Kanto chemical Co.)을 준비하였다.

[193] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 다공성 탄소 대신 상기 활성탄을 이용하여 양극 활물질, 양극 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[194]

[195] **실험예 1: 다공성 탄소 관찰**

[196] 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 형태, 크기 및 기공을 관찰하였다.

[197] 도 2a 내지 2c는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.

[198] 도 2a는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 SEM 사진으로 전체적으로 구형의 다공성 탄소가 합성되었음을 알 수 있다.

[199] 도 2b는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 확대된 SEM 사진으로서 구형의 다공성 탄소의 입경이 5 μm 임을 알 수 있다.

[200] 도 2c는 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소의 TEM 사진으로서, 매조 기공이 잘 발달된 다공성 탄소가 합성되었음을 알 수 있다.

[201]

[202] **실험예 2: 다공성 탄소와 활성탄의 물리적 특성 측정**

[203] 실시예 1의 다공성 탄소 및 비교예 1의 활성탄에 대한 표면적, 기공 부피 및 기공 크기를 비교하기 위하여, 질소 흡탈착 실험을 실시하였다.

[204] 질소 흡탈착 실험은 비표면적측정장비(Tristar II 3020, Micromeritics)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로는, 분석 대상 샘플(50 mg~100mg 정도)을 분석용 글래스 튜브(glass tube)에 넣은 다음, 100°C, 진공 상태에서 8 시간 동안 분석하고자 하는 샘플의 기공 안에 흡착되어 있는 수분을 제거하는 전처리 공정을 실시하였다. 전처리된 샘플에 대하여 액체질소를 이용하여, 질소가스를 흘려주면서 질소 흡탈착 분석을 실시하였다.

[205] 도 3a 내지 도 3d는 각각 실시예 1 내지 실시예 4에 따른 다공성 탄소의 질소 흡탈착 분석 결과로서 선형 등온선(Isotherm linear plot) 및 기공 크기 분포(Pore Diameter distribution) 그래프이고, 도 3e는 실시예 5에 따른 다공성 탄소의 SEM(scanning electron microscope) 및 TEM(transmission electron microscope) 사진이다.

[206] 도 3a 내지 도 3e를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3의 다공성 탄소의 비표면적 및 기공의 부피가 상대적으로 좋으며, 실시예 5의 경우는 탄소 전구체인 푸르푸릴 알코올과 용매인 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르의 중량비가 높아 다공성 탄소가 구형을 유지할 수 없는 것을 알 수 있다.

- [207] 도 4은 실시예 1의 다공성 탄소 및 비교예 1의 활성탄에 대한 질소 흡탈착 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [208] 도 4 및 하기 표 1을 참조하면, 실시예 1의 다공성 탄소는 마이크로 기공과 메조 기공을 모두 포함하고 있어 비표면적은 비교예 1의 활성탄 대비 다소 작지만 크게 차이 나지 않으면서 기공의 부피는 4배 정도 임을 알 수 있다.
- [209] [표1]

	탄소전구체:용매(푸르푸 릴알코올:TEGDME)	비표면적	기공부피	기공직경
실시예1	1:1	1,267 m ² /g	3.7 cm ³ /g	4 nm, 30 nm
실시예2	1:0.67	1,147 m ² /g	3.4 cm ³ /g	4 nm, 21 nm
실시예3	1:0.43	1,022 m ² /g	2.5 cm ³ /g	3.8 nm, 29 nm
실시예4	1:0.25	1,013 m ² /g	2.1 cm ³ /g	3.8 nm, 31 nm
실시예5	1:2.33	구형 형태 유지 불가		
비교예1	-	1,943 m ² /g	0.9 cm ³ /g	2 nm 이하

[210]

[211] 실험예 2: 방전용량 실험

- [212] 실시예 1의 다공성 탄소와 비교예 1의 활성탄을 각각 포함하는 리튬-황 이차전지의 충방전 첫 사이클에서의 voltage profile을 분석한 방전용량 실험을 실시하였다. 방전용량 실험은 정전류 테스트(galvanostatic test)에 의해, 1C rate를 1672 mA/g 으로 정의하고, 0.2C rate에서 정전류 테스트를 실시하였다.
- [213] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 대한 capacity에 따른 voltage profile을 나타낸 그래프이다.
- [214] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 다공성 탄소의 경우 비교예 1의 활성탄 대비 메조 기공이 형성된 다공성 탄소를 포함한다는 차이점이 있으며, 비표면적이 상대적으로 작으나 메조 기공이 존재함으로써 기공부피가 상대적으로 크고, 이에 따라 황을 효율적으로 기공 안에 담지할 수 있음에 따라 방전 용량이 크게 나타난다는 것을 알 수 있다.

[215]

[216] 실험예 3: 전지수명 실험

- [217] 마이크로 기공과 메조 기공을 포함하고, 균일한 형태와 크기를 가지는 다공성 탄소에 의해 황의 전기화학적 환원반응 과정에서 폴리 설퍼이드 용출 문제 완화를 통한 리튬-황 이차전지의 수명 특성 개선 여부 및 증가된 기공 부피로 인해 황의 담지의 효율성이 향상되어 가역적인 용량의 향상 여부를 확인하고자, Galvanostatic charge-discharge 분석을 실시하였다. Galvanostatic charge-discharge 분석은 0.2 C에서 1.7 V 내지 3.0 V 전압대 (vs Li/Li⁺)에서 실시하였다 (1C: 1672

mA/g).

[218] 도 6는 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 대한 Galvanostatic charge-discharge 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[219] 도 6을 참조하면, 마이크로 기공과 메조 기공을 포함하는 다공성 탄소가 도입된 양극소재를 포함하는 실시예 1의 리튬-황 이차전지의 경우, 비교예 1 대비 전지 수명이 우수하고, 200 mAh/g 정도의 용량이 추가적으로 발현된 것으로 나타났다.

[220]

[221] **실험예 4: 고율 특성 실험**

[222] 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 대해서 충방전 밀도를 각각 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C 및 5C로 순차적으로 변화시키되, 각 밀도당 5회씩 사이클을 진행하여 고율 특성을 실험하였다.

[223] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지의 고율 방전시 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

[224] 도 7을 참조하면, 실시예 1은 비교예 1 대비 고율 방전시의 유지 용량이 높은 것으로 나타났으며, 실시예 1의 다공성 탄소는 메조 기공을 포함하므로 인하여 빠른 전해액의 출입이 가능하고, 높은 기공부피를 기반으로 하여 기공 안에서 방전 생성물의 생성 및 분해가 이루어짐으로써 폴리 설퍼이드의 용출을 제어할 수 있었고, 고율에서의 용량 발현이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[225]

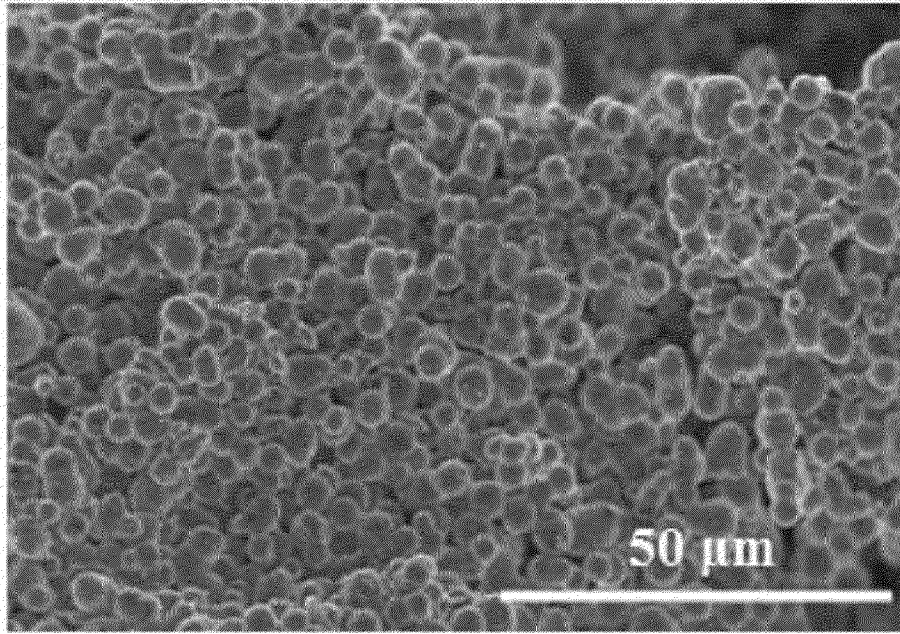
[226] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

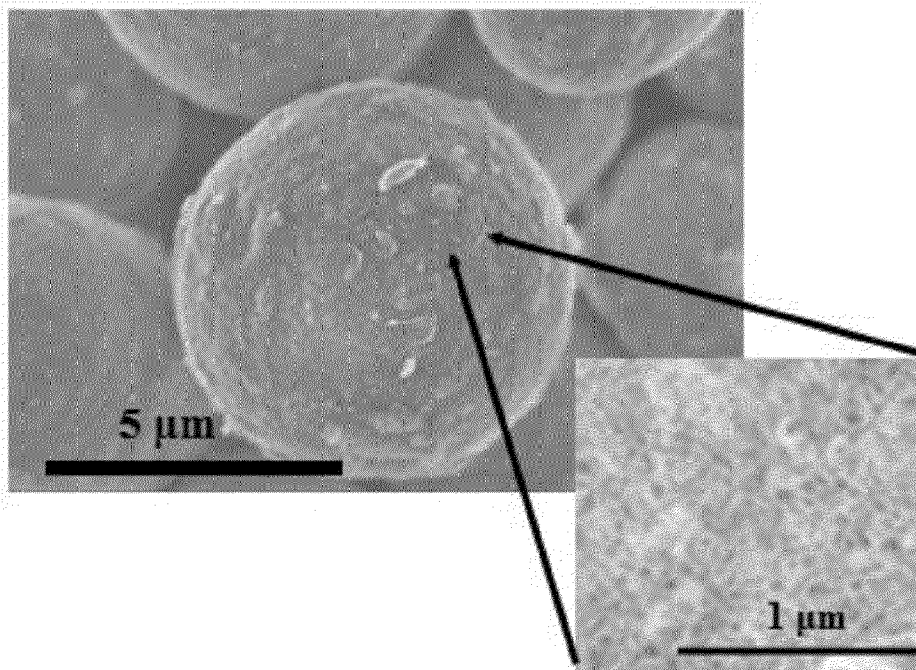
- [청구항 1] 1 nm 내지 8 nm의 직경을 가지는 마이크로 기공(micro pore) 및 20 nm 내지 40 nm의 직경을 가지는 메조 기공(meso pore)을 포함하는 다공성 탄소로서,
상기 다공성 탄소는 입경 2 μm 내지 10 μm 의 구형 입자인 다공성 탄소.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소는 상기 마이크로 기공 및 상기 메조 기공을 1 : 40 내지 50의 기공 부피비로 포함하는, 다공성 탄소.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 메조 기공의 기공 부피는 3.5 cm^3/g 이상인, 다공성 탄소.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소의 비표면적은 1000 m^2/g 내지 1300 m^2/g 인, 다공성 탄소.
- [청구항 5] (S1) 다공성 실리카를 유기 용매에 용해시키고, Al 산점 도입용 수화물을 혼합하여, 다공성 실리카 용액을 제조하는 단계;
(S2) 상기 다공성 실리카 용액에서 유기 용매를 증발시켜 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계;
(S3) 상기 다공성 실리카 입자를 제1 열처리하여 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자를 수득하는 단계;
(S4) 상기 Al 산점이 도입된 다공성 실리카 입자의 기공에 탄소 전구체를 함침시킨 후 제2 열처리하여 탄소-실리카 복합체를 수득하는 단계; 및
(S5) 상기 탄소-실리카 복합체에서 실리카를 에칭하여 다공성 탄소를 수득하는 단계;를 포함하는 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 Al 산점 도입용 수화물은 염화 알루미늄 6 수화물(Aluminium chloride hexahydrate)인, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 제1 열처리는 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜 열처리하는, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol), 수크로스(Sucrose) 및 글루코스(Glucose)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 제2 열처리는 70 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 7 시간 내지 10 시간 동안 실시하는, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 10] 제5항에 있어서,

- 상기 제2 열처리 이후에, 불활성 분위기 하에서 0.5 °C/min 내지 3 °C/min 의 속도로 승온 시켜 700 °C 내지 1000 °C 에서 1 시간 내지 5 시간 동안 제3 열처리하는 단계를 더 포함하는, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 11] 제5항에 있어서,
상기 에칭시 사용된 에칭 용액은 불산(HF), 과산화수소(H₂O₂), 질산(HNO₃) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 용액인, 다공성 탄소의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 다공성 탄소; 및 상기 다공성 탄소의 기공 내부에 담지된 황 함유 물질;을 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 다공성 탄소에 담지된 황의 함량은 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 50 내지 80 중량%인, 양극 활물질.
- [청구항 14] (P1) 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 다공성 탄소와 황 함유 물질의 혼합 분말을 형성하는 단계;
(P2) 상기 혼합 분말에 황 용해용 용매를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및
(P3) 진공 하에서 상기 혼합물을 열처리하여 황을 상기 다공성 탄소의 기공에 함침 시키는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 황 용해용 용매는 CS₂, 에틸렌디아민, 아세톤 및 에탄올로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인, 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 16] 제12항의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 17] 제16항의 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

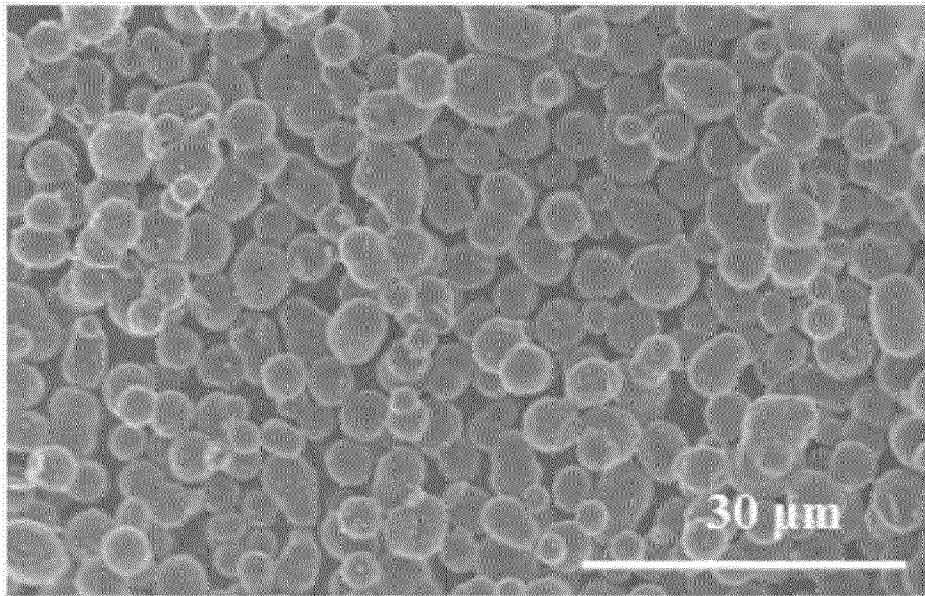
[도 1a]



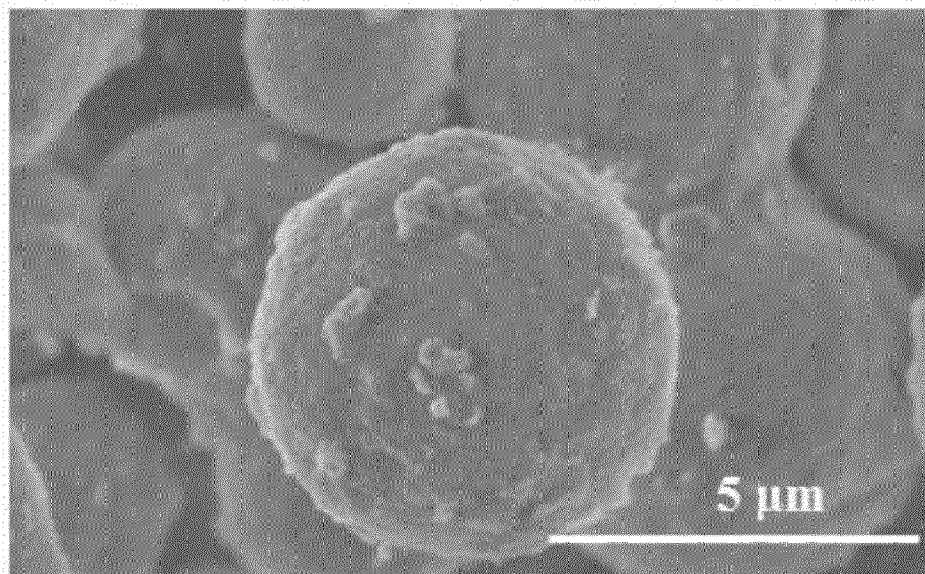
[도 1b]



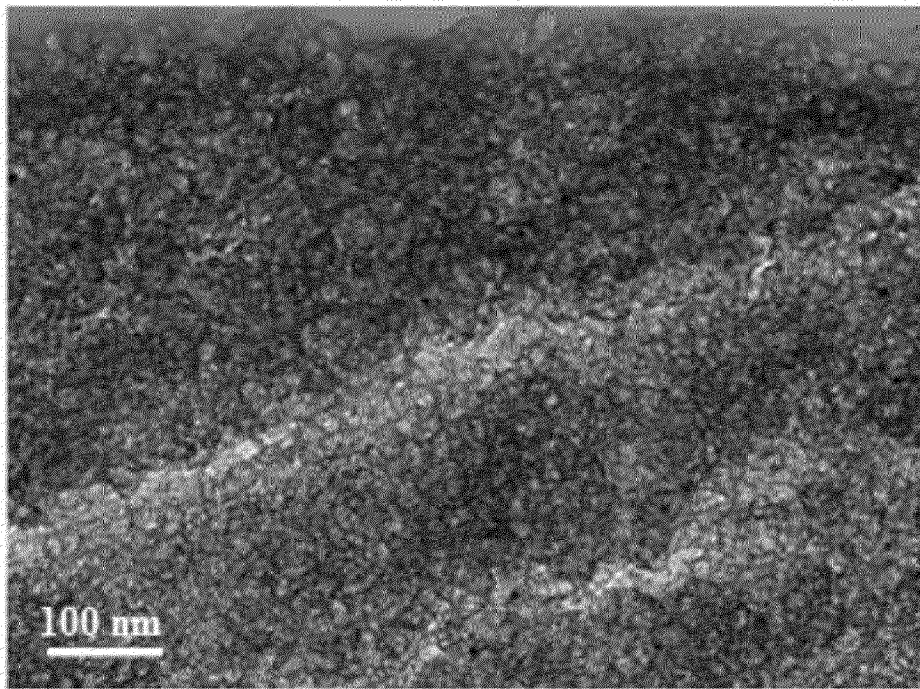
[도2a]



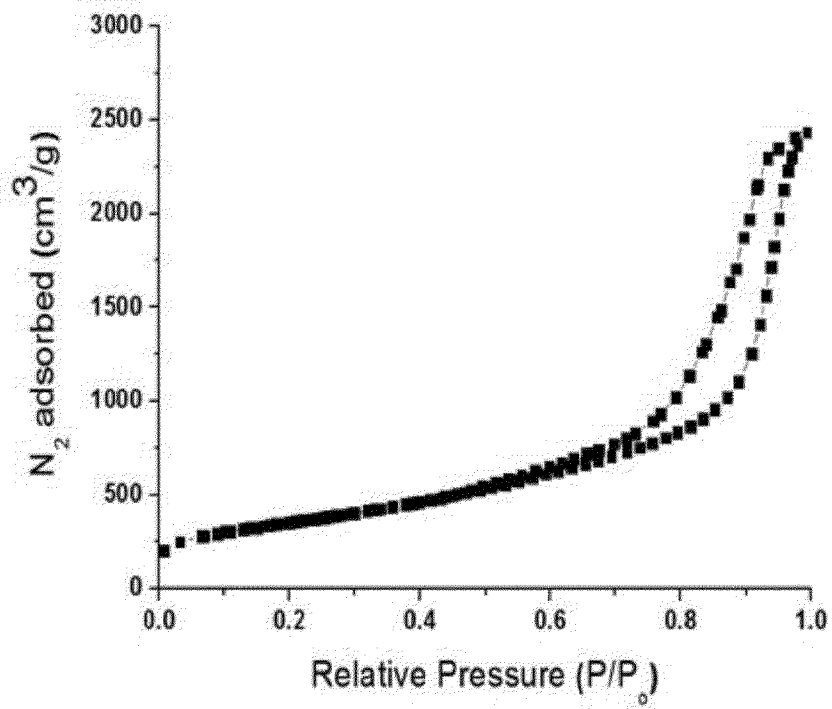
[도2b]



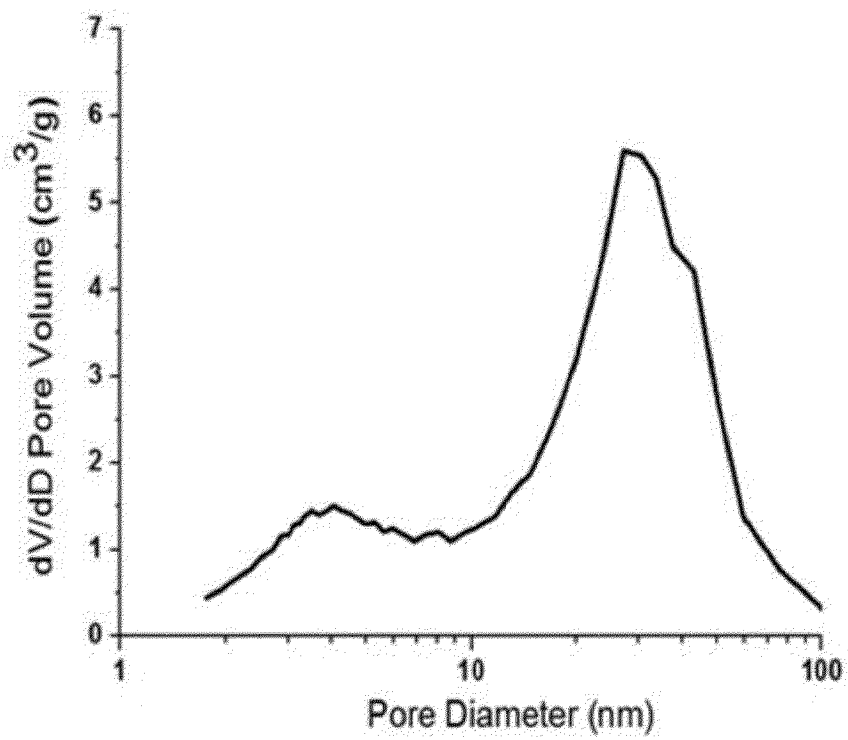
[도2c]



[도3a]

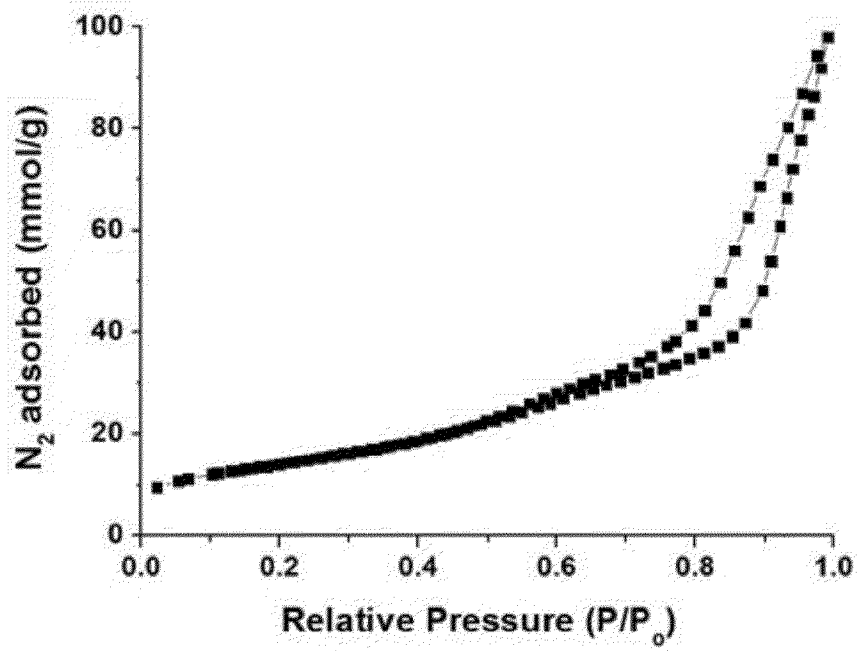


Isotherm linear plot

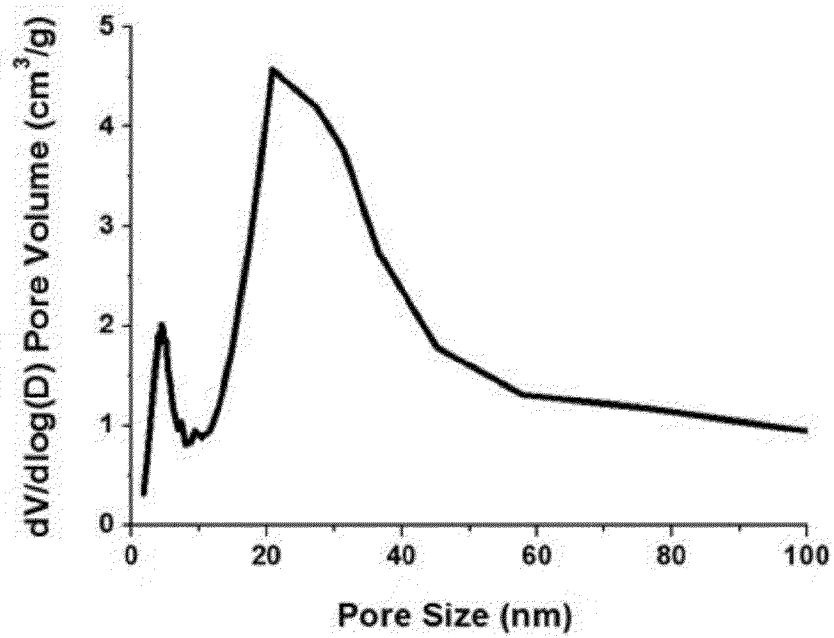


Pore size distribution

[도3b]

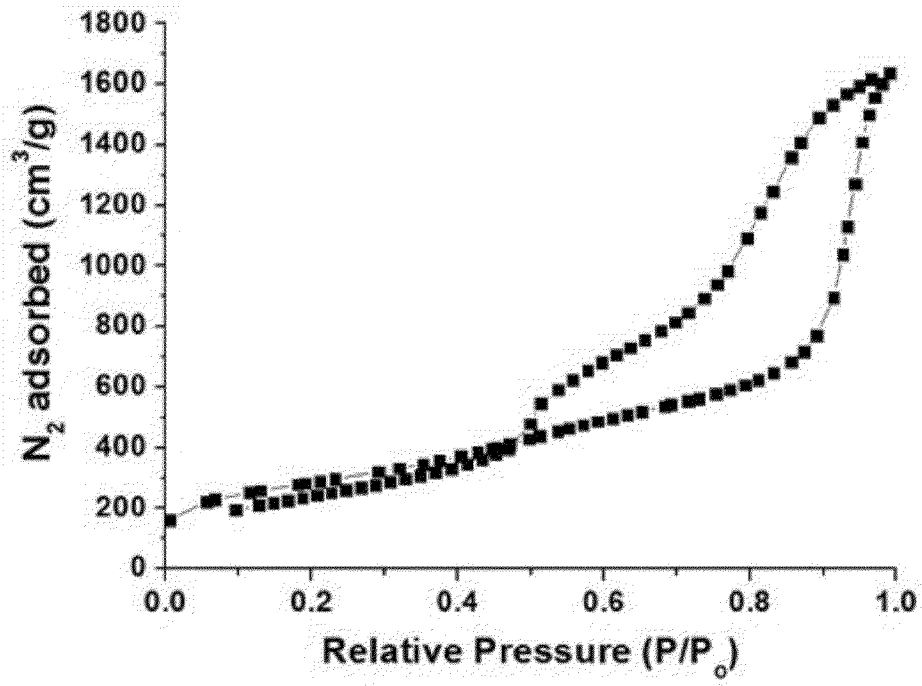


Isotherm linear plot

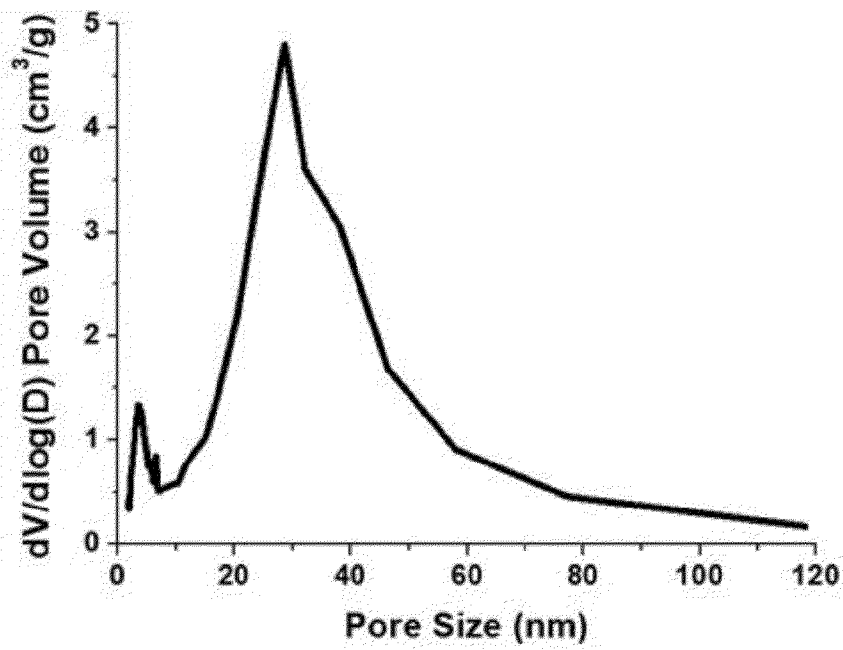


Pore size distribution

[도3c]

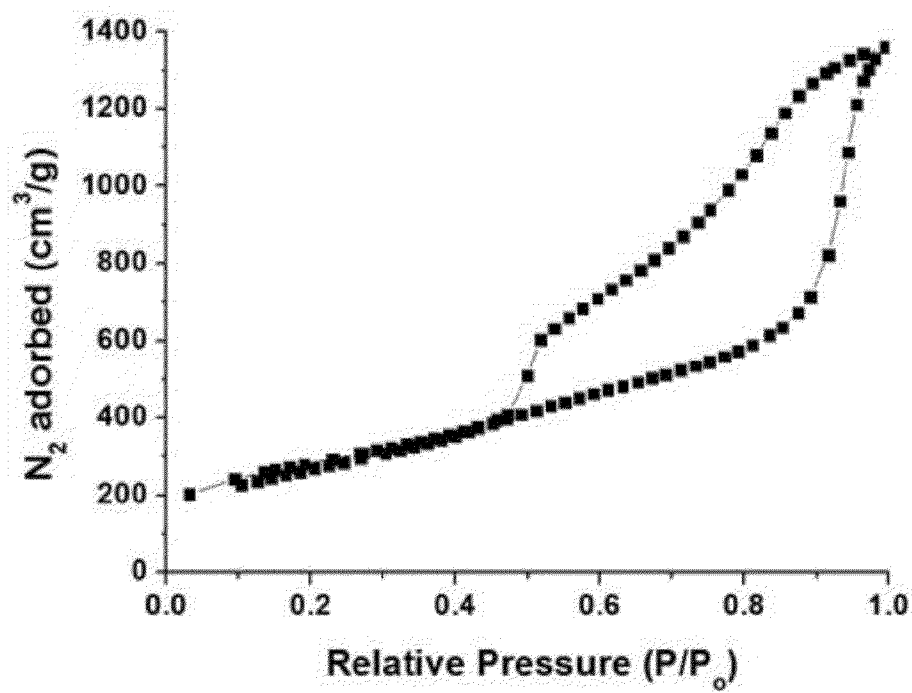


Isotherm linear plot

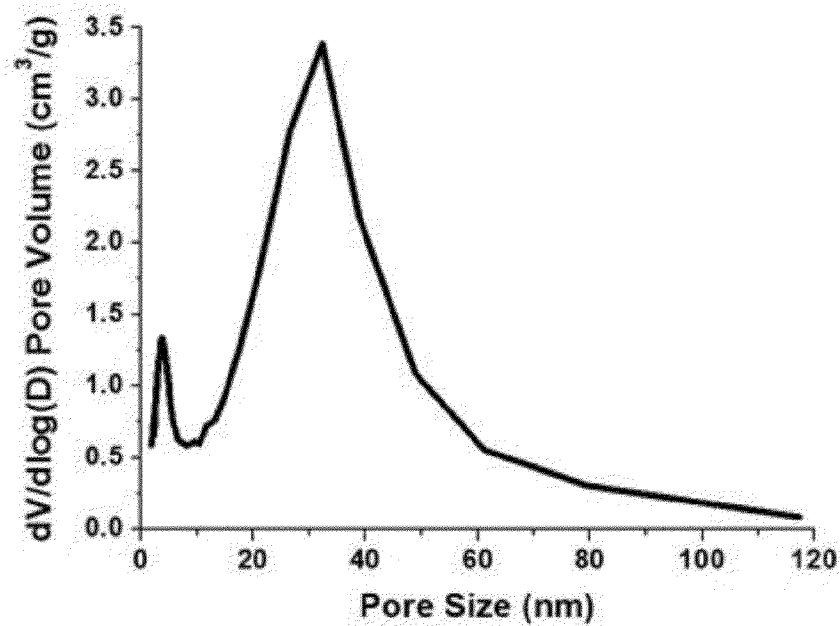


Pore size distribution

[도3d]

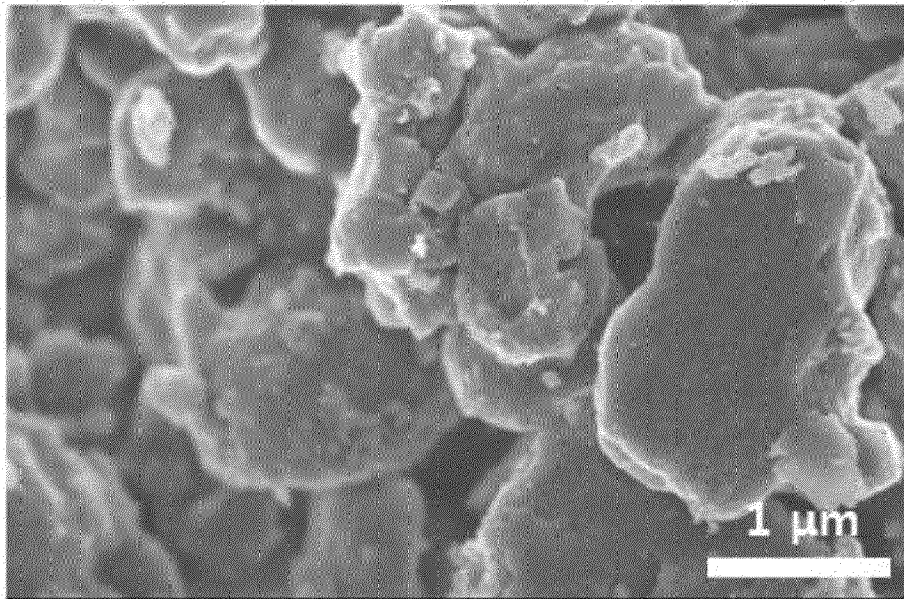
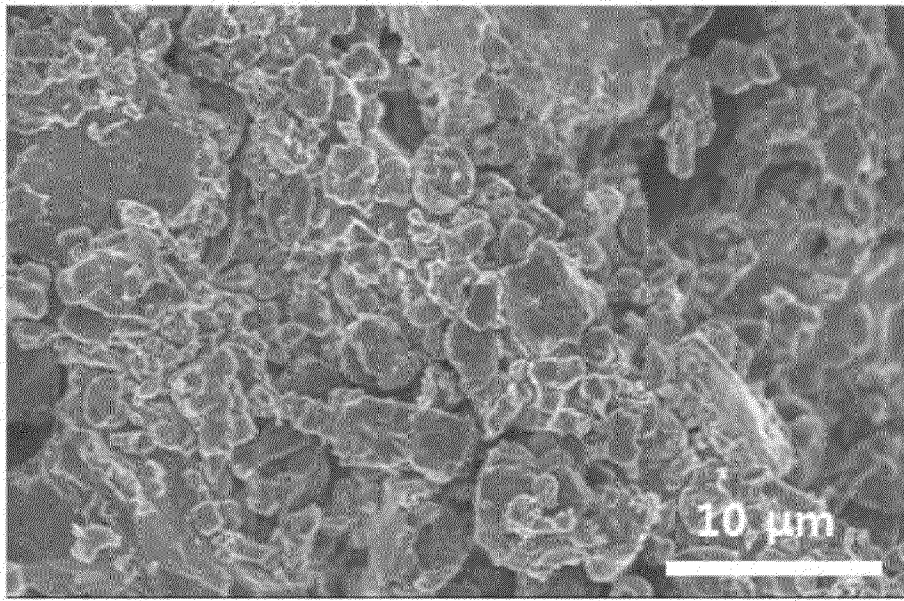


Isotherm linear plot

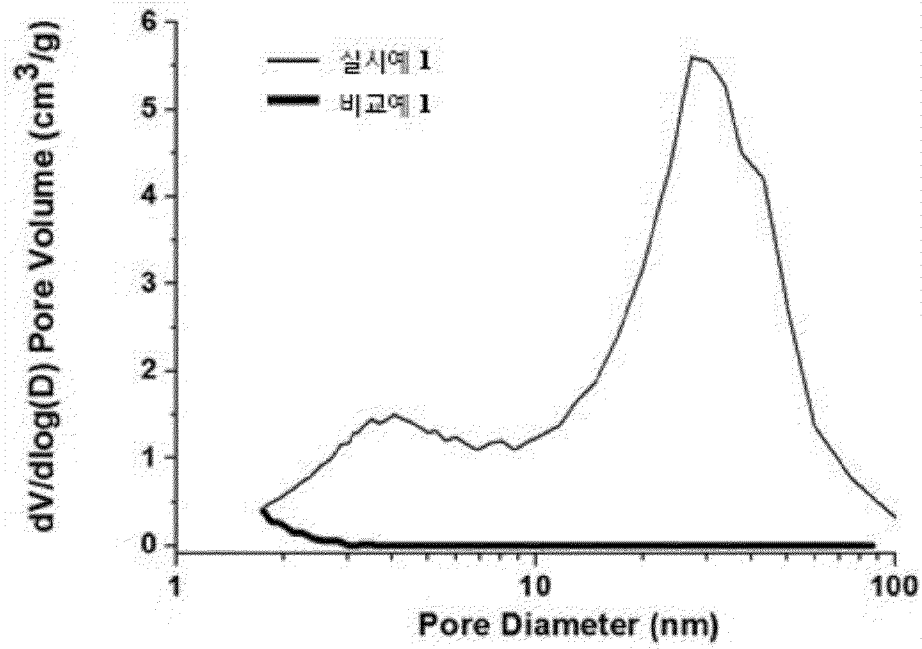


Pore size distribution

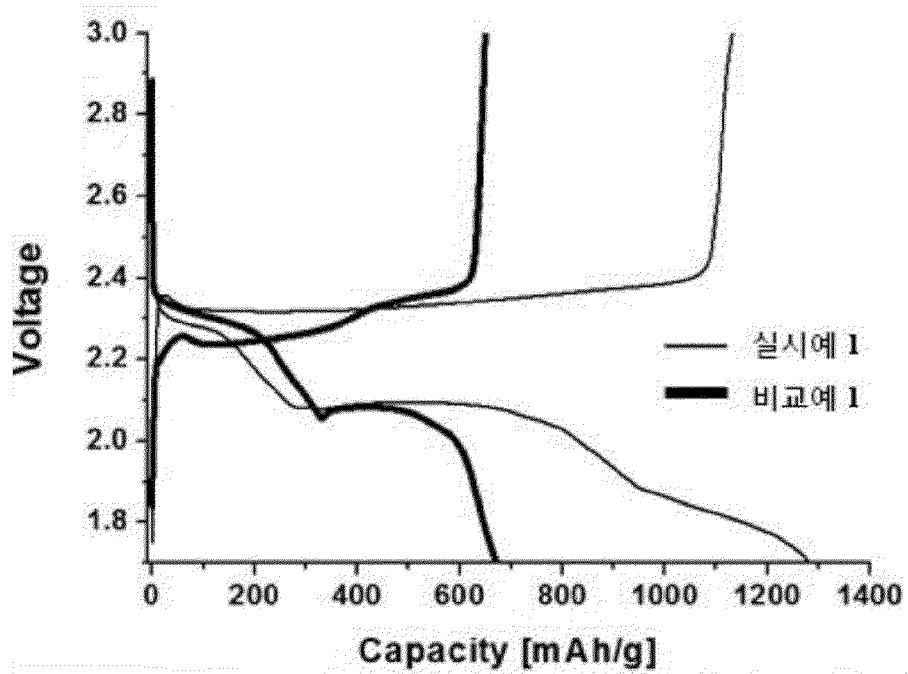
[도3e]



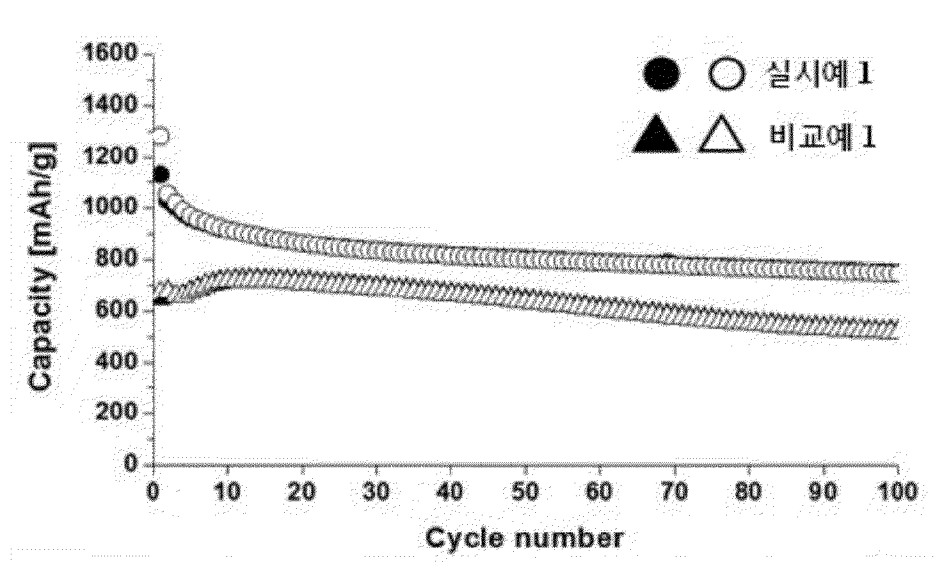
[도4]



[도5]



[도6]



[도7]

