



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0056308
(43) 공개일자 2020년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01) C01B 32/194 (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2017.08)
C01B 32/194 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2019-0141399
(22) 출원일자 2019년11월07일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
1020180139662 2018년11월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
양승보
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
손권남
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김성호, 이명구

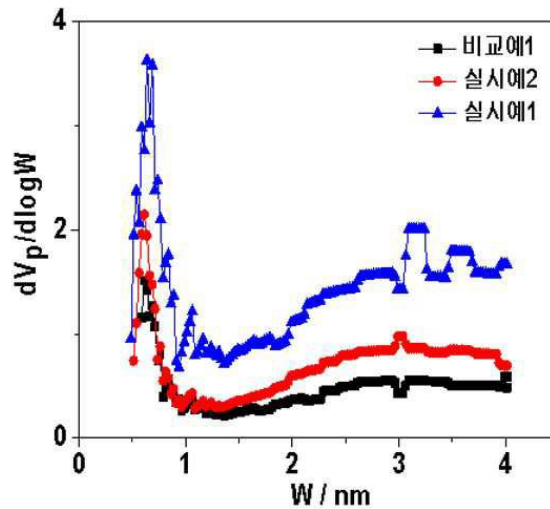
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 표면에 기공을 포함함에 따라 비표면적 및 기공 부피가 높은 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01B 2204/22 (2013.01)

C01B 2204/32 (2013.01)

(72) 발명자

한승훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이장수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드로,
상기 표면 기공의 평균 크기는 0.5 내지 4nm인 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 내부에도 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 비표면적은 500 내지 2500m²/g인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 기공 부피는 3 내지 12cm³/g인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 뒤틀린(crumpled) 페이퍼 구조를 갖는 것을 특징으로 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드.

청구항 6

(a)그래핀 옥사이드를 열처리하여 열팽창시키는 단계;
(b)상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 열처리하여 환원시키는 단계; 및
(c)상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화시켜 표면에 기공을 형성하는 단계;를 포함하는 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (a)단계의 그래핀 옥사이드는 파우더 형태인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 (a)단계의 열처리는 300 내지 500℃의 온도로 5 내지 30분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 (b)단계의 열처리는 700 내지 1200℃의 온도로 1 내지 5시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 (c)단계의 증기 활성화는 500 내지 1000℃의 온도로 30분 내지 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공의 평균 크기는 0.5 내지 4nm인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 비표면적은 500 내지 2500m²/g인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 기공 부피는 3 내지 12cm³/g인 것을 특징으로 하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드; 및 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황;을 포함하는 황-탄소 복합체.

청구항 15

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로, 상기 양극은 제14항의 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 양극의 황의 로딩량은 2 내지 15mg/cm²인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 리튬-황 전지인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2018년 11월 14일자 한국 특허출원 제10-2018-0139662호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[0002] 본 발명은 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 탄소 원자들로만 구성된 나노 물질로 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀을 포함한 흑연질 탄소 소재는 우수한 전기적 특성, 물리적 및 화학적 안정성을 가지고 있으므로 학계와 산업분야의 관심을 받고 있다.

[0004] 특히, 그래핀은 체적 대비 매우 높은 비표면적, 우수한 전기전도도 및 물리적 화학적 안정성으로 인해 획기적인 신소재로 각광받고 있는 물질이다. 탄소 소재 중 그래핀은 풍부하고 값이 싼 천연 혹은 합성 흑연(graphite)을 원료로 하여 화학적 산화, 박리(exfoliation) 과정 그리고 화학적 또는 열적 환원처리를 거쳐 대량생산이 가능하며 그 제조방법이 개시되어 있다.

[0005] 한편, 최근 몇 년 동안 이차 전지용 전극, 슈퍼커패시터 또는 환경 흡착제에 적용되는 탄소체의 부족한 특성 등을 보완하거나 성능 향상 효과를 유도하기 위해서 표면 활성화 및 도핑을 통한 표면 기능화가 이루어지고 있다.

[0006] 다만, 종래의 탄소소재를 이용하여 마이크로 입자 구조를 합성하며 조건 제어를 통한 균일한 밀도, 크기, 형태

및 조성을 제어가 어려우며 복잡한 합성 과정을 가지게 된다. 그래서, 이러한 문제점을 극복하고 간단한 합성 과정을 통한 기능화된 탄소 구조체의 개발이 필요한 시점이다.

[0007] 한편, 이차전지 중에서도, 리튬-황 전지는 이론 에너지 밀도가 약 2600Wh/kg으로서, 에너지 밀도가 약 570Wh/kg 인 리튬 이온 전지의 약 7배에 해당하는 높은 값을 갖는다. 또한, 리튬-황 전지의 양극 소재로 사용되고 있는 황은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하므로 전지의 제조단가를 낮출 수 있다는 장점을 갖고 있다. 이러한 장점들로 인해, 리튬-황 전지는 높은 관심을 받고 있다.

[0008] 상기와 같은 장점에도 불구하고, 리튬-황 전지의 전기화학 반응 중에 리튬 폴리설파이드가 중간 생성물로서 생성되어 리튬-황 전지의 수명에는 한계가 있다. 리튬-황 전지의 전기화학 반응 중에 생성되는 리튬 폴리설파이드는 유기 전해액에 대한 용해도가 높아, 방전 반응 중에 지속적으로 유기 전해액에 용해된다. 이에 따라, 황을 포함하는 양극 소재의 양이 감소하여 전지 자체의 수명이 저하되는 문제가 있다. 또한, 황 자체가 전기전도도가 매우 낮기 때문에, 양극 재료로 황만을 사용할 수가 없어 전도성 카본 및 고분자 등의 전도성 소재를 함께 이용하여 복합체를 만들거나, 이들에 황을 코팅하는 기술이 필수적으로 요구된다. 이와 같이 양극 활물질로서 황만을 사용할 수 없고 황 이외의 다른 전도성 소재가 함께 포함되기 때문에, 셀 전체의 에너지 밀도가 저하되는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해서, 양극 재료 내의 황의 함량을 최대화시키는 반면, 전도성 소재의 함량을 최소화시키며, 전도성 소재에 황을 고르게 담지시켜야 한다.

[0009] 상기의 문제를 해결하기 위하여 많은 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2018-0057360호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그래핀 옥사이드를 열처리하여 팽창 및 환원시킨 뒤, 증기 활성화시키면 비표면적 및 기공 부피가 증가하여 그래핀 옥사이드에 담지되는 황의 함량을 증가시킬 수 있으며, 표면 및 내부에 황을 고르게 담지할 수 있음을 확인하였다. 또한, 표면에 수 nm 크기의 기공이 형성됨에 따라 이를 포함하는 전지의 리튬 이온 및 전자의 수송을 용이하게 하여 고율구간에서 방전 용량을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0012] 따라서, 본 발명은 높은 비표면적 및 기공 부피를 가지며, 표면에 수 nm 크기의 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO) 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 및 황을 포함하는 황-탄소 복합체 및 이를 양극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0015] 본 발명은 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드로,

[0016] 상기 표면 기공의 평균 크기는 0.5 내지 4nm인 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 (a)그래핀 옥사이드를 열처리하여 열팽창시키는 단계;

[0018] (b)상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 열처리하여 환원시키는 단계; 및

[0019] (c)상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화시켜 표면에 기공을 형성하는 단계;를 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드; 및

[0021] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황;을 포함하는 황-탄소 복합체를 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로,

[0023] 상기 양극은 상기 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 표면에 기공이 형성된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 높은 비표면적 및 기공 부피를 가짐에 따라 많은 양의 황을 담지할 수 있을 뿐만 아니라, 황의 담지를 고르게 할 수 있다.

[0025] 따라서, 상기 표면에 기공이 형성된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황을 포함하는 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 황의 반응성을 향상시킬 수 있어 우수한 초기 방전용량을 나타낼 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 표면에 기공이 형성된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면에 수 nm 크기의 기공을 포함하고 있어, 상기 표면에 기공이 형성된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황을 포함하는 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지는 리튬 이온 및 전자의 수송 능력이 개선되어 고율 구간에서 전지의 방전 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 비교예 1의 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 1 및 실시예 2의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO) 및 비교예 1의 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)의 표면에 형성된 기공의 평균 크기에 따른 기공 부피를 측정한 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO) 및 비교예 1의 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)의 표면 및 내부 기공의 평균 크기에 따른 기공 부피를 측정한 그래프이다.

도 4는 실험예 3의 초기 방전용량을 측정한 그래프이다.

도 5는 실험예 3의 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0030] 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드

[0031] 본 발명은 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드로, 상기 표면 기공의 평균 크기는 0.5 내지 4nm인 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)에 관한 것이다.

[0032] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 열처리하여 열팽창된 그래핀 옥사이드를 제조하고, 상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 다시 열처리하여 환원시켜 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 제조(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)한 후, 증기 활성화 공정을 수행하여 제조된 것일 수 있다.

[0033] 본 발명에서는 상기와 같이 열팽창, 환원 및 증기 활성화 단계를 거쳐 제조된 그래핀 옥사이드를 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)로

정의한다.

- [0034] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면 뿐만 아니라 내부에도 기공을 포함하며, 표면에 형성된 기공의 평균 크기는 0.5 내지 4nm, 바람직하게는 0.5 내지 2nm일 수 있다.
- [0035] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 포함함에 따라 이를 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용시 리튬 이온 및 전자의 수송 특성을 향상시켜, 고율구간에서 향상된 방전 용량을 얻을 수 있다.
- [0036] 종래의 환원 그래핀 옥사이드는 2차원 구조이기 때문에, 이를 전지의 양극 활물질로 사용시 리튬 이온의 수송이 제한적이어서 전지의 초기 충전이 완전히 이루어지지 않는 문제가 있었다. 그러나 본 발명에서는 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 제공함으로써 상기 표면 기공에 의해 리튬 이온의 수송 특성을 향상 시킴에 따라 상기의 문제점을 해결할 수 있다.
- [0037] 또한, 표면에 상기 크기의 기공을 포함하지 않는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 보다 높은 비표면적 및 기공 부피를 나타낼 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 비표면적은 500 내지 2500m²/g, 바람직하게는 1000 내지 2500m²/g일 수 있으며, 기공 부피는 3 내지 12cm³/g, 바람직하게는 7 내지 12cm³/g일 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 황을 담지할 수 있는 담지체로 사용될 수 있으며, 상기의 비표면적 및 기공부피를 가짐으로써 보다 많은 양의 황을 담지할 수 있을 뿐만 아니라, 표면 기공, 내부 기공 및 표면에 황을 고르게 담지할 수 있다.
- [0040] 만약, 탄소재의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 황이 담지된 황-탄소 복합체에서 황의 담지량이 너무 적을 경우, 황-탄소 복합체의 탄소재 비율이 늘어나 전지의 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 또한, 황이 고르게 담지 되지 못하면 탄소재의 표면을 황이 덮고 있어 황-탄소 복합체의 전기 전도도가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0041] 그러나, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황이 담지된 황-탄소 복합체는 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 높은 비표면적 및 기공 부피로 인하여 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있으며, 그에 따라 이를 양극 활물질로 사용하는 리튬 이차전지의 반응성을 향상시켜 우수한 초기 방전 용량 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 비표면적이 500 내지 2500m²/g이면 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드에 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있다.
- [0043] 상기 기공부피가 3 내지 12cm³/g이면 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드에 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있다.
- [0044] 상기 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 열팽창 및 환원 단계를 거쳐 제조됨으로써 뒤틀린(crumpled) 페이퍼 구조를 가질 수 있으며, 증기 활성화 단계를 통하여 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 형성할 수 있다.
- [0045] 상기 뒤틀린 페이퍼 구조 및 상기 크기의 표면 기공을 가짐에 따라 상기와 같이 높은 비표면적 및 기공 부피를 가질 수 있으며, 그에 따라 황의 반응성을 향상시키고, 리튬 이온 및 전자의 수송 특성을 향상시켜, 고율구간에서 향상된 방전 용량을 얻을 수 있다.
- [0046] 일반적으로 그래핀 옥사이드의 탄소와 산소의 비율은 약 1:1이나, 환원 그래핀 옥사이드는 환원됨에 따라 탄소와 산소의 비율이 약 9:1로 변한다. 상기 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, rGO)는 열팽창되지 않아 뒤틀린 페이퍼 구조를 갖지 않으며, 환원으로 인하여 스택킹(stack) 구조를 가지며, 화학적 환원으로 인해 산소 작용기는 약 3 내지 5 중량%를 갖는다.
- [0047] 반면, 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 환원 그래핀 옥사이드 표면의 산소 작용기가 열팽창에 의해 제거되면서 뒤틀린 페이퍼 구조를 갖는다. 구체적으로, 상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 열팽창으로 인하여 그래핀 옥사이드의 산소 작용기가 열에 의해 제거되고, 산소 작용기가 약 10 중량% 이하로 포함됨에 따라 뒤틀린 페이

퍼 구조를 가지며, 그에 따라 환원 그래핀 옥사이드 보다 높은 비표면적 및 기공 부피를 가질 수 있다. 즉, 환원 그래핀 옥사이드를 열팽창하면 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지므로 표면적이 증가하며, BET로 표면적을 측정하였을 때 약 $100\text{m}^2/\text{g}$ 미만, 또는 $900\text{m}^2/\text{g}$ 정도까지 증가한 표면적을 얻을 수 있다. 그러나 상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 포함하고 있지 않으므로, 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드가 가장 우수한 비표면적 및 기공 부피를 가질 수 있다.

[0049] **표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조방법**

[0050] 또한, 본 발명은 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)의 제조방법에 관한 것으로,

[0051] (a)그래핀 옥사이드를 열처리하여 열팽창시키는 단계;

[0052] (b)상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 열처리하여 환원시키는 단계; 및

[0053] (c)상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화시켜 표면에 기공을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0055] 상기 (a)단계는 그래핀 옥사이드(graphene oxide)를 열처리하여 열팽창시키는 단계이다.

[0056] 상기 열처리를 수행함에 따라 그래핀 옥사이드의 산소 작용기(oxygen functional group)가 용이하게 제거되어 그래핀 옥사이드의 열팽창이 용이하게 일어날 수 있다. 그래핀 옥사이드의 열팽창이 일어나면 그래핀 옥사이드의 산소 작용기(oxygen functional group)가 열(thermal shock)에 의해 제거되어 팽창된 뒤틀린(crumpled) 페이퍼 구조를 가질 수 있다.

[0057] 상기 그래핀 옥사이드는 파우더 형태일 수 있다.

[0058] 필름 형태의 그래핀 옥사이드는 적층 구조(stacked structure)를 가지므로 목적하고자 하는 비표면적을 가지는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 얻을 수 없다. 따라서, 본 발명에서는 파우더 형태의 그래핀 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 열처리는 300 내지 500℃의 온도로 5 내지 30분 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 350 내지 450℃의 온도로 5 내지 15분 동안 수행될 수 있다.

[0060] 상기 열처리 온도 및 시간이 상기 범위 미만이면 그래핀 옥사이드의 열팽창이 충분히 일어나지 않으며, 상기 범위를 초과하면 수득율(yield)이 저하될 수 있다.

[0062] 상기 (b)단계는 상기 (a)단계에서 제조된 열팽창된 그래핀 옥사이드를 열처리하여 환원시키는 단계이다.

[0063] 상기 (b)단계에서 추가적인 열처리를 수행함에 따라 열팽창된 그래핀 옥사이드의 환원 과정이 일어나며, 그에 따라 최종적으로 뒤틀린(crumpled) 페이퍼 구조의 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 얻을 수 있다.

[0064] 또한, 상기 열처리는 700 내지 1200℃의 온도로 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 800 내지 1000℃의 온도로 2 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.

[0065] 상기 열처리 온도 및 시간이 상기 범위 미만이면 열팽창된 그래핀 옥사이드의 열팽창이 충분히 일어나지 않아 높은 비표면적을 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하면 수득율(yield)이 저하될 수 있다.

[0066] 상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 열팽창 및 환원 단계를 거쳐 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지게 된다.

[0068] 상기 (c)단계는 상기 (b)단계에서 제조된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화시켜 표면에 기공을 형성시켜 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계이다.

[0069] 상기 (c)단계에서 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화(steam activation)시킴에 따라 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면에 0.5 내지 4nm의 평균 크기를 갖는 기공을 형성시킬 수 있어, 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드가 제조될 수 있다.

- [0070] 상기 증기 활성화 과정에서 $H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$ 의 반응에 따라 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면에 기공이 형성될 수 있다.
- [0071] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 내부에도 기공을 포함하고 있다.
- [0072] 상기 증기 활성화는 500 내지 1000°C의 온도로 30분 내지 3시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 700 내지 900°C의 온도로 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.
- [0073] 상기 증기 활성화 온도 및 시간이 상기 범위 미만이면 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 그래핀 옥사이드의 표면에 기공이 충분히 형성되지 않아 리튬 이온의 수송 특성을 향상시킬 수 없어 이를 양극 활물질로 사용하는 전지의 초기 충전이 완전히 이루어지지 않는 현상이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과하면 표면에 기공이 지나치게 많이 형성되어 환원 그래핀 옥사이드의 구조가 붕괴될 수 있다.
- [0074] 상기 (b)단계에서 제조된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)는 열팽창 및 환원 단계를 거쳐 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지게 되어 높은 비표면적 및 기공 부피를 나타낼 수 있다. 본 발명에서는 상기 (c)단계를 수행하여 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 증기 활성화시킴에 따라 표면에 0.5 내지 4nm의 평균 크기를 갖는 기공을 포함하는 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)를 제조하여, 상기 (b)단계에서 제조된 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 보다 높은 비표면적 및 기공 부피를 나타낼 수 있다.
- [0075] 보다 자세하게는 상기 (b)단계에서 제조된 열팽창된 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)의 비표면적은 400 내지 1000²/g 미만, 기공 부피는 3 내지 7cm³/g 미만일 수 있다.
- [0076] 그러나, 상기 (c)단계에서 제조된 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)의 비표면적은 500 내지 2500²/g, 바람직하게는 1000 내지 2500 m²/g이며, 기공 부피는 3 내지 12cm³/g, 바람직하게는 7 내지 12cm³/g 일 수 있다.
- [0077] 상기 비표면적이 500 내지 2500m²/g이면 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드에 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있다.
- [0078] 상기 기공부피가 3 내지 12cm³/g이면 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드에 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있다.
- [0079] 본 발명의 제조방법으로 제조된 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 황을 담지할 수 있는 담지체로 사용될 수 있으며, 높은 비표면적 및 기공 부피를 가짐에 따라 많은 양의 황을 고르게 담지할 수 있다. 따라서, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황이 담지된 황-탄소 복합체는 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있으며, 그에 따라 이를 양극 활물질로 사용하는 리튬 이차전지의 반응성을 향상시켜 우수한 초기 방전용량 및 수명특성을 구현할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 포함함에 따라 리튬 이온 및 전자의 수송 특성을 향상시켜, 고율구간에서 향상된 방전 용량을 얻을 수 있다.
- [0082] **황-탄소 복합체**
- [0083] 본 발명은 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드; 및 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 황;을 포함하는 황-탄소 복합체에 관한 것이다.
- [0084] 상기 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 상술한 바와 동일하며, 상술한 제조방법으로 제조된 것일 수 있다.
- [0085] 상기 황은 황 원소(Elemental sulfur, S₈), 유기황 화합물 Li₂S_n(n≥1) 및 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n; x=2.5 ~ 50, n≥2) 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S₈)을 사용할 수 있다.

- [0086] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체에서 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드와 황은 1:1 내지 1:9의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다. 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 함량이 상기 범위를 초과하면 활물질인 황의 함량이 낮아져 전지 용량 확보에 있어서 문제가 발생하고, 상기 범위 미만이면 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 함량이 전기 전도도를 부여하기에 부족하게 되므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0087] 본 발명의 황-탄소 복합체의 복합화 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 당 업계에서 통상적으로 사용되는 방법이 사용될 수 있다. 일례로, 상기 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드와 황을 단순 혼합한 다음 열처리하여 복합화 하는 방법이 사용될 수 있다.
- [0088] 상기 황은 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공, 내부 기공 및 표면 중 적어도 일부에 담지되어 있으며, 표면 보다는 표면 기공 및 내부 기공에 보다 많은 양의 황이 담지되어 있다.
- [0089] 본 발명의 황-탄소 복합체의 직경은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 다양할 수 있으나, 바람직하게는 0.1 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 때, 고로딩의 전극을 제조할 수 있다.
- [0090] 상기 황-탄소 복합체는 탄소재로 상술한 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 사용하므로, 종래의 환원 그래핀 옥사이드 대비 많은 양의 황을 고르게 담지시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지는 초기 방전용량 및 수명특성 향상 효과를 가질 수 있다.
- [0092] **리튬 이차전지**
- [0093] 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로,
- [0094] 상기 양극은 상기 본 발명의 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 포함한다.
- [0095] 상기 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 포함함에 따라, 본 발명의 리튬 이차전지는 리튬-황 전지일 수 있다.
- [0097] 상기 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 양극 집전체는 양극 활물질을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0099] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 양극 활물질은 상술한 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함한다.
- [0102] 상술한 바와 같이, 황-탄소 복합체의 탄소재는 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드이고, 높은 비표면적 및 기공 부피를 가짐에 따라 보다 많은 양의 황을 고르게 담지할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 양극의 황의 로딩량은 2 내지 15mg/cm²일 수 있으며, 바람직하게는 6 내지 10mg/cm²일 수 있다. 이와 같이 높은 로딩량을 가짐에 따라 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지는 초기 방전용량 및 수명 특성 효과를 나타낼 수 있다.
- [0103] 또한, 본 발명의 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드는 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 포함함에 따라 리튬 이온 및 전자의 수송 특성을 향상시켜, 고율구간에서 향상된 방전 용량을 얻을 수 있다.
- [0105] 상기 양극은 상기 양극 활물질 이외에 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir,

Pt, Au 또는 Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Ti 등이 포함되며, 상기 IVA족 원소로는 Ge, Sn, Pb 등이 포함될 수 있다.

- [0107] 상기 도전재는 전기 전도성을 향상시키기 위한 것으로, 리튬 이차전지에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다.
- [0108] 일반적으로 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속 분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있고, 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열(셰브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠 블랙(Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품) 등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 양극 활물질은 양극 활물질을 양극 집전체에 유지시키고, 활물질 사이를 이어주는 기능을 갖는 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더로서, 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC) 등의 다양한 종류의 바인더가 사용될 수 있다.
- [0110] 상기와 같은 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 슬러리 상태의 양극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포 및 건조하고, 선택적으로 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다. 이때 상기 유기 용매로는 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.
- [0111] 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 당업계에 알려진 통상의 방법을 이용하여 코팅할 수 있으며, 예를 들면 딥핑(dipping)법, 스프레이(spray)법, 롤 코트(roll court)법, 그라비아 인쇄법, 바코트(bar court)법, 다이(die) 코팅법, 콤마(comma) 코팅법 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [0112] 이와 같은 코팅 과정을 거친 양극 활물질층은 이후 건조 과정을 통해 용매나 분산매의 증발, 코팅막의 조밀성 및 코팅막과 집전체와의 밀착성 등이 이루어진다. 이때 건조는 통상적인 방법에 따라 실시되며, 이를 특별히 제한하지 않는다.
- [0114] 상기 음극은 리튬계 금속이며, 리튬계 금속의 일 측에 집전체를 더욱 포함할 수 있다. 상기 집전체는 음극 집전체가 사용될 수 있다.
- [0115] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않으며, 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 아연, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 철, 크롬, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 상기 스테인리스 스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다. 일반적으로 음극 집전체로는 구리 박판을 적용한다.
- [0116] 또한, 그 형태는 표면에 미세한 요철이 형성된/미형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [0117] 또한, 상기 음극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께 범위인 것을 적용한다. 상기 음극 집전체의 두께가 3 μm 미만이면 집전 효과가 떨어지며, 반면 두께가 500 μm 를 초과하면 셀을 폴딩(folding)하여 조립하는 경우 가공성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0118] 상기 리튬계 금속은 리튬 또는 리튬 합금일 수 있다. 이때 리튬 합금은 리튬과 합금화가 가능한 원소를 포함하고, 구체적으로 리튬과 Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge 및 Al로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상과의 합금일 수 있다.
- [0119] 상기 리튬계 금속은 시트 또는 호일의 형태일 수 있으며, 경우에 따라 집전체 상에 리튬 또는 리튬 합금이 건식 공정에 의해 증착 또는 코팅된 형태이거나, 입자 상의 금속 및 합금이 습식 공정 등에 의해 증착 또는 코팅된 형태일 수 있다.

- [0121] 상기 양극과 음극 사이는 통상적인 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수 있다.
- [0123] 상기 분리막으로 사용될 수 있는 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리렌텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막을 들 수 있다.
- [0124] 상기 분리막으로 사용될 수 있는 부직포의 예로는, 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에스테르(polyester) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포가 가능하며, 이러한 부직포는 다공성 웹(web)을 형성하는 섬유 형태로서, 장섬유로 구성된 스펀본드(spunbond) 또는 멜트블로운(meltblown) 형태를 포함한다.
- [0125] 상기 분리막의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μm 범위이다. 상기 분리막의 두께가 1 μm 미만인 경우에는 기계적 물성을 유지할 수 없으며, 100 μm 를 초과하는 경우에는 상기 분리막이 저항층으로 작용하게 되어 전지의 성능이 저하된다.
- [0126] 상기 분리막의 기공 크기 및 기공도는 특별히 제한되지는 않으나, 기공 크기는 0.1 내지 50 μm 이고, 기공도는 10 내지 95%인 것이 바람직하다. 상기 분리막의 기공 크기가 0.1 μm 미만이거나 기공도가 10% 미만이면 분리막이 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기가 50 μm 를 초과하거나 기공도가 95%를 초과하는 경우에는 기계적 물성을 유지할 수 없다.
- [0128] 상기 전해액은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0129] 상기 리튬염은 리튬-황 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiSO₃CF₃, LiCl, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiFSI, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬 등으로 이루어진 군으로부터 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [0130] 또한, 상기 전해액에서 리튬염의 농도는 0.2 내지 2 M, 구체적으로 0.6 내지 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 내지 1.7 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.2 M 미만으로 사용하면 전해액의 전도도가 낮아져서 전해액 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [0131] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 잘 용해시켜야 하며, 본 발명의 비수계 유기용매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 하나 또는 둘 이상의 유기용매들의 혼합물일 수 있다.
- [0132] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [0133] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0134] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이م(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-ethylene carbonate), PRS(Propene sulfone), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0135] 상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 분리막을 더 포함한다.
- [0137] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0139] **실시예 1. 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조**
- [0140] 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO, 제품명 SE2430, sixth element 사)를 비활성 분위기에서 400°C의 온도로 10분 동안 열처리하여 열팽창된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0141] 상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 비활성 분위기에서 900°C의 온도로 3시간 동안 열처리하여 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)를 제조하였다.
- [0142] 상기 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)를 700°C의 온도로 1시간 동안 증기 활성화(steam activation)시켜 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지며, 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)를 제조하였다.
- [0144] **실시예 2. 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조**
- [0145] 300°C의 온도로 20분 동안 증기 활성화한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지며, 표면에 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(holey Thermally expanded-reduced graphene oxide, holey TE-rGO)를 제조하였다.
- [0147] **비교예 1. 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드 제조**
- [0148] 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO, 제품명 SE2430, sixth element 사)를 비활성 분위기에서 400°C의 온도로 10분 동안 열처리하여 열팽창된 그래핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0149] 상기 열팽창된 그래핀 옥사이드를 비활성 분위기에서 900°C의 온도로 3시간 동안 열처리하여 뒤틀린 페이퍼 구조를 가지며, 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드(Thermally expanded-reduced graphene oxide, TE-rGO)를 제조하였다(도 1).
- [0151] **실험예 1. 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 표면 기공 부피 측정**
- [0152] 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 holey TE-rGO 및 상기 비교예 1에서 제조한 TE-rGO의 표면에 형성된 기공의 부피를 측정하였다. 표면에 형성된 기공 부피는 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET) 6 점법으로 측

정하였으며, 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0153] 상기 BET 측정은 0.5 내지 2nm 크기의 마이크로 기공(micro pore), 2 내지 50nm 크기의 메조 기공(meso pore) 및 50 내지 200nm 크기의 매크로 기공(macro pore)을 측정할 수 있다.

[0154] 그 결과, 본 발명의 실시예 1 및 2인 holey TE-rGO의 표면에 형성된 기공은 0.5 내지 4nm의 평균 크기를 가졌으며, 특히, 1nm 이하에서 기공 부피가 높게 측정되어 표면에 1nm 이하의 기공이 매우 많이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 다만, 증기 활성화를 500 내지 1000℃에서 수행한 실시예 1의 holey TE-rGO가 상기 온도 범위 미만인 300℃에서 증기 활성화를 수행한 실시예 2의 holey TE-rGO 보다 많은 기공이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0155] 반면, 비교예 1의 TE-rGO는 2nm 미만에서 측정된 기공 부피 값이 매우 미미하여 표면에 0.5 내지 4nm 크기를 가지는 기공이 형성되었다고 판단하기 어려운 수준이었다.

[0156] 즉, 증기 활성화 공정을 통하여 TE-rGO의 기공이 증가하며, 특히 TE-rGO 표면에 0.5 내지 4nm 크기를 갖는 기공이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0158] **실험예 2. 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드의 비표면적, 기공 부피 및 평균 기공 크기 측정**

[0159] 상기 실시예 1 내지 2에서 제조한 holey TE-rGO 및 상기 비교예 1에서 제조한 TE-rGO의 비표면적, 기공 부피 및 기공의 평균 크기를 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET) 6 점법으로 측정하였으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0160] 상기 기공 부피 및 기공의 평균 크기는 실시예 1 내지 2의 holey TE-rGO 및 비교예 1의 TE-rGO의 내부 및 표면에 형성된 기공의 부피 및 평균 크기를 의미한다.

표 1

	비표면적(m^2/g)	기공 부피(cm^3/g)	평균 기공 크기(nm)
실시예 1(holey TE-rGO)	2272	11.6	20.43
실시예 2(holey TE-rGO)	1106	6.77	24.48
비교예 1(TE-rGO)	921	5.13	22.28

[0163] 실시예 1 및 2의 holey TE-rGO는 표면에 기공을 포함함에 따라 표면에 기공을 포함하지 않은 비교예 1의 TE-rGO에 비하여 높은 비표면적 및 기공 부피를 보였다. 또한, 실시예 1 및 2의 holey TE-rGO는 표면에 0.5 내지 4nm 크기의 기공을 포함함에 따라 비교예 1의 TE-rGO 보다 평균 기공 크기가 작게 측정되었다. 다만, 상기 실험예 1의 결과에서, 300℃에서 증기 활성화를 수행한 실시예 2의 holey TE-rGO는 500 내지 1000℃에서 증기 활성화를 수행한 실시예 1의 holey TE-rGO 보다 표면에 형성된 0.5 내지 4nm 크기의 기공의 수가 적어 실시예 1 보다 비표면적 및 기공 부피가 작으며, 평균 기공 크기는 크게 측정된 것을 알 수 있다.

[0164] 따라서, 상기 본 발명의 holey TE-rGO는 상기의 비표면적 및 기공 부피를 나타냄으로써, TE-rGO 대비 많은 양의 황을 고르게 담지할 수 있음을 알 수 있다.

[0166] **<리튬-황 전지 제조>**

[0167] **실시예 3.**

[0168] 상기 실시예 1에서 제조한 holey TE-rGO 및 황을 3:7의 중량비로 혼합한 후, 155℃의 온도에서 35분 동안 반응시켜 holey TE-rGO의 내부 기공, 표면 기공 및 표면에 황이 담지된 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0169] 아세트니트릴 중에서 상기 황-탄소 복합체, 도전재 및 바인더를 볼밀을 사용하여 믹싱하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 황-탄소 복합체는 양극 활물질로 사용되었으며, 도전재로는 카본블랙을, 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(분자량 5,000,000g/mol)를 각각 사용하였으며, 혼합 비율은 중량비로 황-탄소 복합체:도전재:바인더가 90:5:5가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제

조하였다.

- [0170] 이 때 양극 활물질의 로딩량은 5 mAh/cm^2 이하였으며, 황의 로딩량은 6.7 mg/cm^2 이었다.
- [0171] 두께가 $40 \mu\text{m}$ 인 리튬 금속 박막을 음극으로 사용하였다.
- [0172] 상기 제조된 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 폴리에틸렌 분리막을 게재한 후, 전해액을 주입하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0173] 상기 전해액은 1M LiFSI 1wt%의 LiNO_3 가 용해된 DOL(1,3-dioxolane):DEGDME(diethylene glycol dimethyl ether)=4:6 (v/v) 혼합액을 사용하였다.

[0175] **비교예 2.**

- [0176] 상기 실시예 1의 holey TE-rGO 대신에 비교예 1의 TE-rGO를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 비교예 2의 리튬-황 전지를 제조하였다.

[0178] **실험예 3. 리튬-황 전지의 초기 방전용량 및 수명 특성 측정**

[0179] **3-1. 초기 방전용량 측정**

- [0180] 상기 실시예 3 및 비교예 2에서 제조한 리튬-황 전지에 대해, 충·방전 측정장치를 사용하여 충·방전 특성 변화를 시험하였다. 얻어진 전지는 0.1C/0.1C 충전/방전 조건에서 초기 용량을 살펴보았으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0181] 실시예 3의 리튬-황 전지의 초기 방전 용량은 1200 mAh/g을 초과하였으며, 비교예 2의 리튬-황 전지의 초기 방전 용량은 1200 mAh/g 미만이었다.
- [0182] 실시예 3의 리튬-황 전지는 양극 활물질인 황-탄소 복합체의 탄소재가 실시예 1의 holey TE-rGO이며, 상기 holey TE-rGO는 표면에 기공을 포함함에 따라 실험예 2에서 측정된 바와 같이 높은 비표면적 및 기공 부피를 가져 많은 양의 황을 고르게 담지할 수 있어 황의 반응성 향상에 기여를 하여 초기 방전용량이 매우 높은 것을 알 수 있다.
- [0183] 반면, 비교예 2의 리튬-황 전지는 양극 활물질인 황-탄소 복합체의 탄소재가 비교예 1의 TE-rGO이며, 상기 TE-rGO는 실험예 1에서 측정된 바와 같이 표면에 0.5 내지 4nm 평균 크기의 기공을 포함하지 않으며, 실험예 2에서 측정된 바와 같이 실시예 1의 holey TE-rGO 보다 매우 작은 비표면적 및 기공 부피를 가짐에 따라, holey TE-rGO 만큼의 황을 고르게 담지할 수 없어 실시예 3 보다 낮은 초기 방전 용량을 보였다.
- [0184] 따라서, 본 발명의 리튬-황 전지는 양극 활물질인 황-탄소 복합체의 탄소재로 비표면적 및 기공 부피가 매우 높은 holey TE-rGO를 사용함에 보다 많은 양의 황을 고르게 담지할 수 있어 황의 반응성을 증대시킴에 따라 높은 초기 방전 용량을 나타낼 수 있다.

[0186] **3-2. 수명 특성 측정**

- [0187] 상기 실시예 3 및 비교예 2에서 제조한 리튬-황 전지에 대해, 충·방전 측정장치를 사용하여 초기 3 cycle 동안 0.1C/0.1C 충전/방전, 그 이후 3 cycle 동안 0.2C/0.2C 충전/방전하고, 이후 0.3C/0.5C로 충전/방전하여 50 cycle의 충·방전을 반복하여 수명특성을 측정하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0188] 실시예 3의 리튬-황 전지는 0.5C의 고율 구간에서 방전 용량이 800mAh/g을 초과하였으며, 50사이클 동안 충전이 완전히 이루어지지 않는 현상은 관찰되지 않았다.
- [0189] 반면, 비교예 2의 리튬-황 전지는 0.5C의 고율 구간에서 방전 용량은 600mAh/g 이하이었으며, 약 50사이클 동안 충전이 완전히 이루어지지 않는 현상이 관찰되었다.
- [0190] 따라서, 본 발명의 리튬-황 전지는 양극 활물질인 황-탄소 복합체의 탄소재로 표면에 0.5 내지 4nm의 기공을 포함하는 열팽창된 환원 그래핀 옥사이드를 포함함에 따라 리튬 이온의 수송 능력을 향상시켜 고율 구간에서 향상

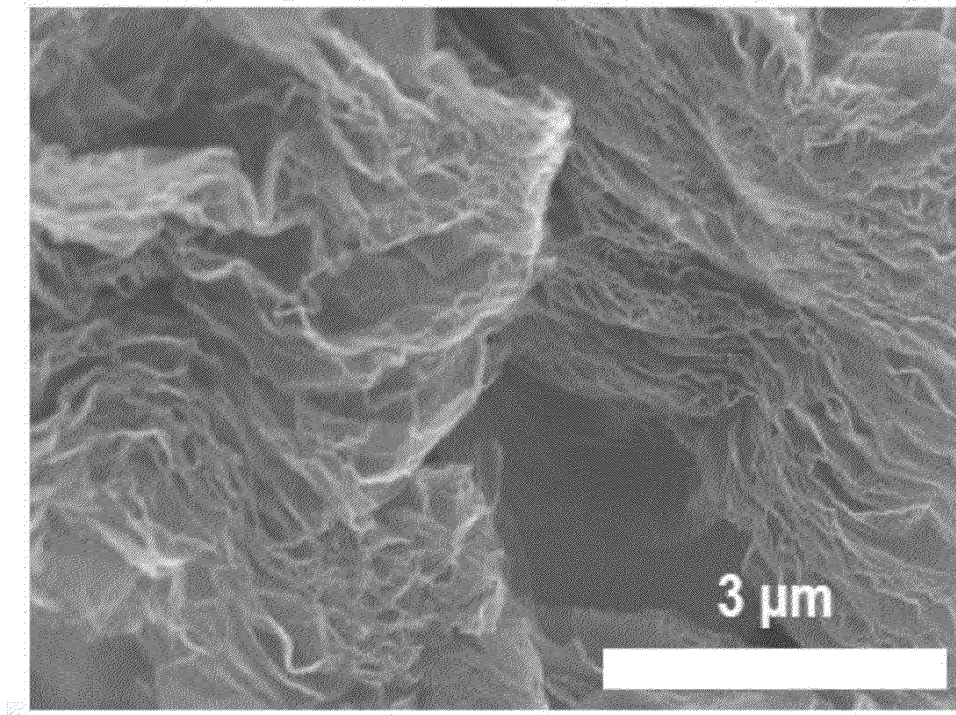
된 방전 용량을 얻을 수 있었다.

[0191]

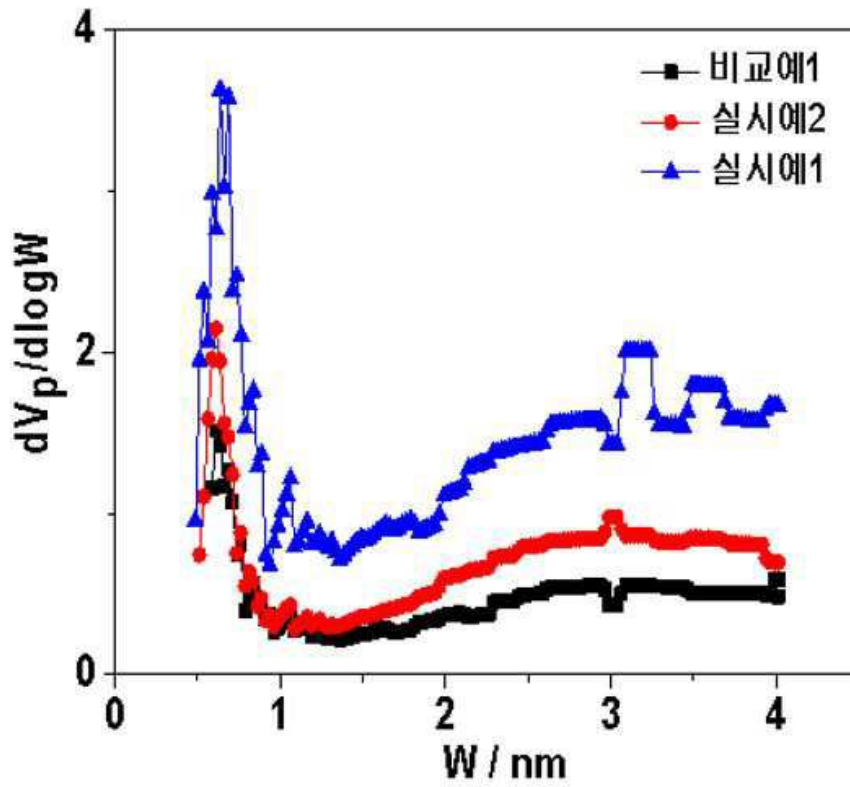
또한, 비표면적 및 기공 부피가 높아 보다 많은 양의 황을 고르게 담지하여 황의 반응성을 증가시킬 수 있어 향상된 수명 특성을 나타낼 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면

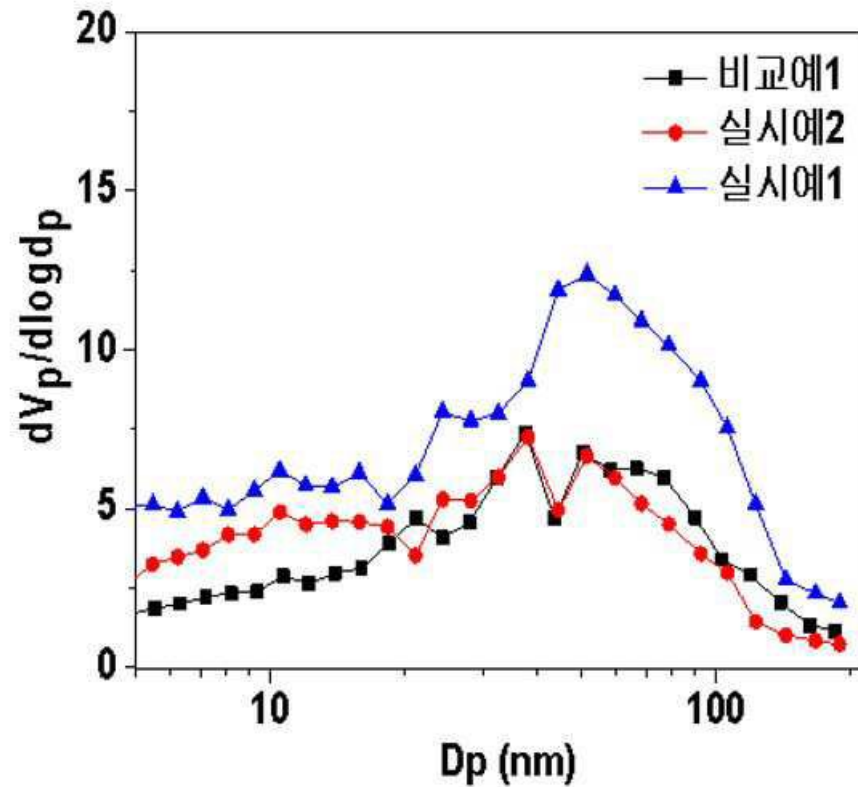
도면1



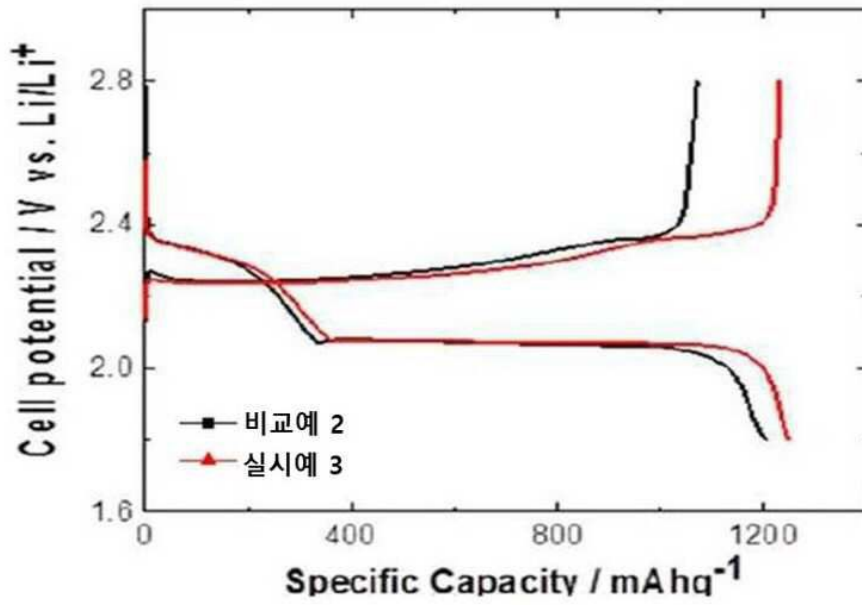
도면2



도면3



도면4



도면5

