

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 4월 28일 (28.04.2022) **WIPO | PCT**

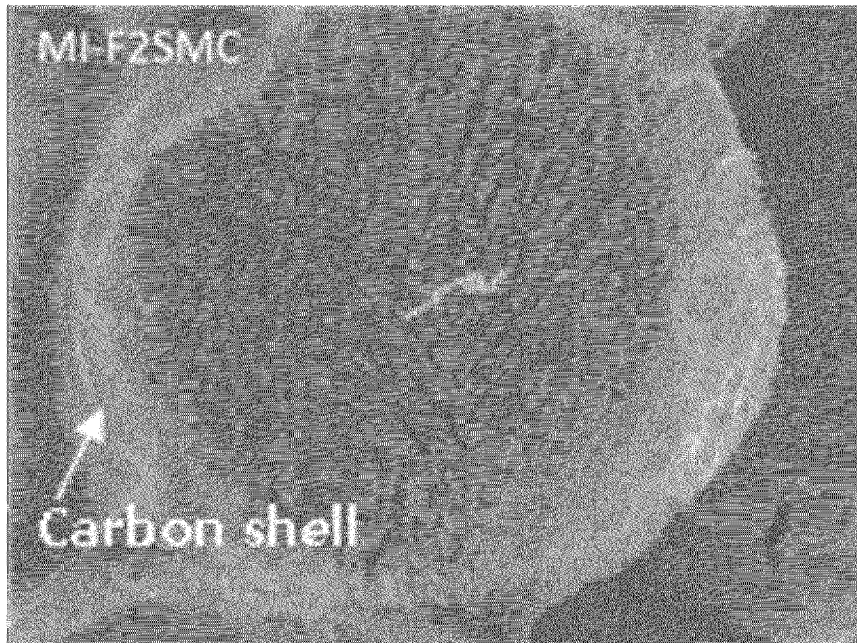


(10) 국제공개번호
WO 2022/086211 A1

- (51) 국제특허분류: *C01B 32/05* (2017.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/014801
- (22) 국제출원일: 2021년 10월 21일 (21.10.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0138507 2020년 10월 23일 (23.10.2020)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정요찬 (**JEONG, Yochan**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손권남 (**SOHN, Kwonnam**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이창훈 (**LEE, Changhoon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 (**KIM, Sung Ho**); 06221 서울시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM 타워)(위너비특허법률사무소), 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POROUS CARBON MATERIAL OF CORE-SHELL STRUCTURE, METHOD FOR PREPARING SAME, SULFUR-CARBON COMPOSITE INCLUDING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 코어-셸 구조의 다공성 탄소재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체, 및 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present invention provides: a porous carbon material of a core-shell structure that includes a core including a stack structure of carbon sheets, and a carbon-containing shell surrounding the core; a method for preparing same; a sulfur-carbon composite including same; and a lithium secondary battery including same.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어, 및 상기 코어를 둘러싸는 탄소를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[다음 쪽 계속]

WO 2022/086211 A1

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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), 유럽 (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:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 코어-셸 구조의 다공성 탄소재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체, 및 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2020년 10월 23일자 한국 특허 출원 제10-2020-0138507호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 코어-셸 구조의 다공성 탄소재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 황-탄소 복합체, 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 이차전지의 응용 영역이 전기 자동차(electric vehicle; EV)나 에너지 저장 장치(energy storage system; ESS) 등으로 확대되고 있으며, 이에 따라, 이론상으로 높은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~2,600 Wh/kg)를 구현할 수 있는 리튬-황 이차전지가 차세대 이차전지 기술로 주목을 받고 있다.
- [4] 리튬-황 이차전지는 황-황 결합(sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용한 전지 시스템이다. 이러한 리튬-황 이차전지는 양극 활물질의 주재료인 황이 전 세계적으로 자원량이 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.
- [5] 리튬-황 이차전지는 방전 시에 음극 활물질인 리튬이 전자를 내어놓고 이산화되면서 산화되며, 양극 활물질인 황 계열 물질이 전자를 받아들여 환원된다. 이때, 리튬의 산화반응은 리튬 금속이 전자를 내어놓고 리튬 양이온 형태로 변환되는 과정이다. 또한, 황의 환원반응은 황-황 결합이 2개의 전자를 받아들여 황 음이온 형태로 변환되는 과정이다. 리튬의 산화반응에 의해 생성된 리튬 양이온은 전해질을 통해 양극으로 전달되고, 황의 환원반응에 의해 생성된 황 음이온과 결합하여 염을 형성한다. 구체적으로, 방전 전의 황은 환형의 S_8 구조를 가지고 있는데, 이는 환원반응에 의해 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li_2S_x , $x = 8, 6, 4, 2$)로 변환되며, 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되는 경우에는 리튬 설파이드(Li_2S)가 최종적으로 생성되게 된다.
- [6] 양극 활물질인 황은 낮은 전기 전도도의 특성으로 인해, 고상(solid-state) 형태에서는 전자 및 리튬 이온과의 반응성을 확보하기가 어렵다. 기존 리튬-황 이차전지는 이러한 황의 반응성을 개선하기 위해 Li_2S_x 형태의 중간 폴리설파이드(intermediate polysulfide)를 생성하여 액상(liquid-state) 반응을 유도하고 반응성을 개선한다. 이 경우, 전해액의 용매로 리튬 폴리설파이드에 대해 용해성이 높은 디옥솔란(dioxolane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 등의 에테르계 용매가 사용된다. 또한, 기존 리튬-황 이차전지는 반응성을 개선하기 위해 캐소라이트(catholyte) 타입의 리튬-황 이차전지 시스템을 구축하는데, 이

경우 전해액에 쉽게 녹는 리튬 폴리설퍼이드의 특성으로 인해 전해액의 함량에 따라 황의 반응성 및 수명 특성이 영향을 받게 된다. 또한, 높은 에너지 밀도를 구축하기 위해서는 낮은 함량의 전해액을 주액해야 하나, 전해액 함량이 감소함에 따라 전해액 내 리튬 폴리설퍼이드의 농도가 증가하게 되어, 활물질의 유동성 감소 및 부반응 증가로 인해 정상적인 전지의 구동이 어렵다.

- [7] 이러한 리튬 폴리설퍼이드의 용출은 전지의 용량 및 수명 특성에 악영향을 미치는 바, 리튬 폴리설퍼이드의 용출을 억제하기 위한 다양한 기술이 제안되었다.
- [8] 일례로, 대한민국 공개특허 제2016-0037084호는 탄소재로 그래핀으로 코팅한 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체를 사용함으로써 리튬 폴리설퍼이드가 녹아나오는 것을 차단하고, 황-탄소나노튜브 복합체의 도전성을 향상시킬 수 있음을 개시하고 있다.
- [9] 또한, 대한민국 등록특허 제1379716호는 그래핀에 불산을 처리하여 그래핀 표면에 기공을 형성하고, 상기 기공에 유황 입자를 성장시키는 방법을 통해 제조된 유황을 포함하는 그래핀 복합체를 양극 활물질로 사용함을 통해 리튬 폴리 설퍼이드 용출을 억제하여 전지의 용량 감소를 최소화할 수 있음을 개시하고 있다.
- [10] 상기 특허들은 양극 활물질로 사용되는 황-탄소 복합체의 구조 또는 소재를 달리함으로써 리튬 폴리설퍼이드의 용출을 방지하여 리튬-황 이차전지의 성능 저하 문제를 어느 정도 개선하였으나 그 효과가 충분치 않다. 따라서, 고에너지 밀도의 리튬-황 이차전지를 구축하기 위해서는 고로딩, 저기공도의 전극을 구동할 수 있는 전지 시스템을 필요로 하고, 해당 기술 분야에서는 이러한 전지 시스템에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] 대한민국 공개특허 제10-2016-0037084호

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 탄소시트들이 적층되어 리튬 이온의 출입이 용이한 코어부와 리튬 폴리설퍼이드의 용출을 억제하는 셸부로 구성되는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [16] 또한, 본 발명은 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조방법 및 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 포함하는 황-탄소 복합체 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결 방법

- [17] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

- [18] 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어, 및 상기 코어를 둘러싸는 탄소를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 제공한다.
- [19]
- [20] 또한, 본 발명은
- [21] a) 녹는점이 130 내지 350°C인 탄소 전구체와 주형으로서 BZC(basic zinc carbonazate), Zinc(II) Metal-Organic Frameworks 및 다공성 구조 ZnO 중에서 선택되는 1종 이상의 입자를 혼합하는 단계;
- [22] b) 상기 혼합물을 120 내지 350°C로 가열하여 탄소 전구체를 주형 내부로 침투시키는 단계;
- [23] c) 상기 탄소 전구체가 주형 내부로 침투된 구조물을 600 내지 900°C로 가열하여 주형을 제거하면서 코어-셸 형태를 형성하는 단계; 및
- [24] d) 상기 코어-셸 형태의 구조물을 800 내지 1500°C로 가열하여 아연 불순물을 기화시켜 제거하는 단계;를 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 제조방법을 제공한다.
- [25]
- [26] 또한, 본 발명은
- [27] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 및 황 성분을 포함하는 황-탄소 복합체를 제공한다.
- [28]
- [29] 또한, 본 발명은
- [30] 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [31] 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 탄소시트들이 적층되어 리튬 이온의 출입이 용이한 코어부와 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하는 셸부로 구성됨으로써, 리튬 이온의 출입이 용이하며, 리튬 폴리 설파이드의 용출이 효과적으로 억제되어, 리튬 이온 전지의 용량, 충방전, 및 수명 특성을 현저하게 향상시키는 효과를 제공한다.
- [32] 또한, 본 발명의 황-탄소 복합체는 상기 탄소재를 포함함으로써, 리튬 이온 전지의 용량, 충방전 및 수명 특성을 현저하게 향상시키는 효과를 제공하며, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지도 용량, 충방전 및 수명 특성을 현저히 향상시키는 효과를 제공한다.
- [33] 또한, 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조 방법은 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 효율적으로 제조하는 방법을 제공한다.
- [34]

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 구조를 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다.

- [36] 도 2는 종래의 다공성 탄소재의 구조를 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다.
- [37] 도 3은 본 발명의 실시예 8에서 제조된 황-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지분산형 분광분석(EDS) 원소 맵핑 사진을 나타낸다.
- [38] 도 4는 비교예 2에서 제조된 종래의 황-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지분산형 분광분석(EDS) 원소 맵핑 사진을 나타낸다.
- [39] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 비표면적을 나타낸 그래프이다.
- [40] 도 6은 본 발명의 실시예 9 및 비교예 3에서 제조된 리튬-황 전지의 전압에 따르는 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [41] 도 7은 본 발명의 실시예 9 및 비교예 3에서 제조된 리튬-황 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.
- [42] 도 8은 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [44] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [45] 본 발명은 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어, 및 상기 코어를 둘러싸는 탄소를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재에 관한 것이다.
- [46] 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 탄소시트들이 적층되어 리튬 이온의 출입이 용이한 코어부와 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하는 셸부로 구성됨으로써, 리튬 이온의 출입이 용이하며, 리튬 폴리 설파이드의 용출을 효과적으로 억제하는 특징을 갖는다.
- [47] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 탄소시트는 그래핀 시트일 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 탄소시트들이 적층된 구조는 계층적 다공 구조(hierarchical porous structure)일 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 비표면적이 300m²/g 내지 2000m²/g일 수 있다.
- [50] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공들을 포함하며, 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 1000 nm 범위일 수 있으며, 기공도 또는 공극률은 다공성 탄소재 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 코어-셸 구조는 BZC(basic zinc carbonazate), Zinc(II) Metal-Organic Frameworks 및 다공성 구조 ZnO 등에서 선택되는 1종 이상의 주형 입자의 내부로 녹는점이 130 내지 350°C인 탄소 전구체를 침투시킨 상태에서 열처리하여 형성된 것일 수 있다.

- [52] 상기에서 탄소 전구체의 녹는점이 130°C 미만일 경우에는 탄소 전구체가 고상으로 주형의 형상 내 주입이 불가능하므로 바람직하지 않으며, 350°C를 초과하는 경우에는 주형의 형상 내로 주입되기 전에 분해반응이 진행되므로 바람직하지 않다.
- [53] 상기 탄소 전구체는 글루코스, 수크로스, 락토스, 프럭토스, 전분 및 탄닌산 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [54] 상기에서 열처리된 탄소 전구체는 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어를 형성하고, 열처리된 주형은 셸을 형성한다.
- [55] 상기에서 열처리하는 탄화 또는 흑연화 처리일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 상기 탄소 전구체 및 주형의 열처리는 600 내지 900°C에서 1차로 수행되며, 2차로 800 내지 1500°C에서 수행될 수 있다.
- [56]
- [57] 또한, 본 발명은
- [58] a) 녹는점이 130 내지 350°C인 탄소 전구체와 주형으로서 BZC(basic zinc carbonazate), Zinc(II) Metal-Organic Frameworks 및 다공성 구조 ZnO 중에서 선택되는 1종 이상의 입자를 혼합하는 단계;
- [59] b) 상기 혼합물을 120 내지 350°C로 가열하여 탄소 전구체를 주형 내부로 침투시키는 단계;
- [60] c) 상기 탄소 전구체가 주형 내부로 침투된 구조물을 600 내지 900°C로 가열하여 주형을 제거하면서 코어-셸 형태를 형성하는 단계; 및
- [61] d) 상기 코어-셸 형태의 구조물을 800 내지 1500°C로 가열하여 아연 불순물을 기화시켜 제거하는 단계;를 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 제조방법에 관한 것이다.
- [62] 상기 제조방법에는 전술된 코어-셸 구조의 다공성 탄소재에서 기술된 내용이 모두 적용될 수 있으며, 상기 제조방법은 도 8에 의해 모식적으로 설명될 수 있다.
- [63] 상기 b) 단계에서 가열은 130 내지 180°C로 실시하는 것이 바람직할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 140 내지 160°C로 실시될 수 있으며, 0.2 내지 3시간, 바람직하게는 0.5 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 가열은 대기 중에서 또는 비활성 분위기에서 실시될 수 있다.
- [64] 상기 c) 단계에서 가열은 650 내지 850°C로 실시되는 것이 바람직할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 700 내지 800°C로 실시될 수 있으며, 0.5 내지 4시간, 바람직하게는 1 내지 3시간, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 가열은 대기 중 또는 비활성 분위기에서 실시될 수 있다.
- [65] 상기 d) 단계에서 가열은 850 내지 1200°C로 실시되는 것이 바람직할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 900 내지 1000°C로 실시될 수 있으며, 0.2 내지 3시간, 바람직하게는 0.5 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5시간 동안

이루어질 수 있다. 상기 가열은 비활성 분위기에서 실시될 수 있다. 상기 비활성 분위기는 아르곤, 질소, 또는 아르곤/질소 혼합가스 등의 가스를 사용하여 형성할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[66]

[67] 상기 탄소 전구체는 글루코스, 수크로스, 락토스, 프럭토스, 전분 및 탄닌산 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 탄소 전구체와 주형은 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합될 수 있다. 상기 탄소 전구체와 주형의 중량비가 상술한 범위를 벗어나는 경우, 코어부에 적층되는 탄소시트의 양이 너무 작아 바람직하지 않거나, 셸이 제대로 형성되지 않아서 바람직하지 않다. 상기 탄소 전구체와 주형의 혼합 중량비는 1:4 내지 1:8인 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조는 원-포트(one-pot) 방식으로 수행될 수 있다.

[70]

[71] 본 발명은 또한,

[72] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 및 황 성분을 포함하는 황-탄소 복합체에 관한 것이다.

[73] 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 포함하는 것을 제외한 구성은 이 분야에 공지된 기술들이 제한 없이 적용될 수 있다.

[74] 상기 황-탄소 복합체에 포함되는 황으로는 황 원소(S_8) 및 황 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 무기 황, Li_2S_n ($n \geq 1$), 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

[75] 상기 황의 경우 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 같은 전도성 소재와 복합화하여 사용한다.

[76] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 황이 균일하고 안정적으로 고정될 수 있는 골격을 제공하며, 황의 낮은 전기 전도도를 보완하여 전기화학적 반응이 원활하게 진행될 수 있게 한다.

[77] 또한, 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 적층된 탄소시트들을 포함하는 코어가 리튬 이온의 출입을 용이하게 하며, 셸이 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하는 기능을 수행할 수 있다.

[78] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공들을 포함하며, 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 1000 nm 범위일 수 있으며, 기공도 또는 공극률은 다공성 탄소재 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소재의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.

- [79] 본 발명의 황-탄소 복합체는 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 이외에 이 분야에서 통상적으로 사용되는 1종 이상의 탄소재를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소재로는 예를 들어, 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 등의 탄소 나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [80] 상기 황-탄소 복합체에서 전술한 황과 다공성 탄소재의 중량비는 9:1 내지 7:3, 바람직하게는 9:1 내지 7.5:2.5일 수 있다. 만약 상기 황의 함량이 황-탄소 복합체 전체 100 중량%를 기준으로 70 중량% 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 상대적으로 증가함에 따라 비표면적이 증가하여 양극 제조 시에 필요한 바인더의 함량이 늘어난다. 이러한 바인더의 사용량 증가는 결국 양극의 면저항을 증가시키고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 전지의 성능을 저하시킬 수 있다. 이와 반대로 90 중량%를 초과하는 경우 다공성 탄소재와 결합하지 못한 황 화합물이 그들끼리 뭉치거나 다공성 탄소재의 표면으로 재용출됨에 따라 전자를 받기 어려워져 전기화학적 반응에 직접적으로 참여하지 못하게 되며, 이에 따라 전지의 용량 손실이 발생할 수 있다.
- [81] 또한, 상기 황-탄소 복합체에서 상기 황은 전술한 다공성 탄소재의 내부 및 외부 표면 중 적어도 어느 한 곳에 위치하며 이때 상기 다공성 탄소재의 내부 및 외부 전체 표면의 100% 미만, 바람직하기로 1 내지 95 %, 보다 바람직하기로 60 내지 90 % 영역에 존재할 수 있다. 상기 황이 다공성 탄소재의 내부 및 외부 표면에 상기 범위 내로 존재할 때 전자 전달 면적 및 전해질과의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 범위 영역에서 황이 다공성 탄소재의 내부 및 외부 표면에 얇고 고르게 함침되므로 충·방전 과정에서 전자 전달 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 만약, 상기 황이 다공성 탄소재의 내부 및 외부 전체 표면의 100% 영역에 위치하는 경우, 상기 탄소재가 완전히 황으로 덮여 전해질에 대한 젖음성이 떨어지고 전극 내 포함되는 도전재와 접촉성이 저하되어 전자 전달을 받지 못해 전기화학 반응에 참여할 수 없게 된다.
- [82] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 직경은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 다양할 수 있으나, 바람직하기로 0.1 내지 20 μm , 보다 바람직하기로 1 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 때, 고로딩 전극을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [83] 상기 황-탄소 복합체의 제조는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 이 분야에서 통상적으로 사용되는 방법으로 이루어질 수 있다. 일례로, 상기 황과 다공성 탄소재를 단순 혼합한 다음 열처리하여 복합화하는 방법이 사용될 수

있다.

[84]

[85] 본 발명은 또한,

[86] 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[87] 또한, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[88] 상기 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 및/또는 황-탄소 복합체를 포함하는 것을 제외한 다른 구성들에 대해서는 이 분야의 리튬-황 전지에 통상적으로 적용되는 공지 구성들이 그대로 채용될 수 있다.

[89] 이하에서, 상기 리튬 이차 전지에 대하여 예를 들어 설명한다.

[90] 본 발명의 리튬 이차 전지는 음극; 양극; 상기 양극과 음극 사이에 구비되는 전해질; 및 전해질;을 포함할 수 있다.

[91] 상기 음극은 음극활물질, 바인더, 도전재를 포함할 수 있으며, 분산제를 더 포함할 수 있다. 상기 음극활물질로는 이 분야에 공지된 것이 사용될 수 있으며, 예를 들어, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiVP_2O_7 , LiFeP_2O_7 , LiVPO_4F , LiVPO_4O , 및 LiFeSO_4F 등을 들 수 있다. 상기 음극활물질은 표면에 탄소 코팅층이 형성된 것일 수도 있다.

[92] 상기 음극활물질, 바인더, 도전재, 및/또는 분산제는 음극활물질층을 형성할 수 있으며, 상기 음극활물질층은 상기 성분들을 포함하는 슬러리를 통상의 방법에 따라 제조하고, 집전체에 도포하여 건조시킴으로써, 음극 내에 포함될 수 있다. 여기서, 상기 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다.

[93] 상기 도전재로는 특별히 한정되지 않으나, KS6와 같은 흑연계 물질, Super-P, 덴카 블랙, 카본 블랙과 같은 카본계 물질 등의 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[94] 상기 음극의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 음극활물질을 집전체에 결착시킨 형태로 제조될 수 있다.

[95]

[96] 상기 양극은 양극활물질, 바인더, 도전재를 포함할 수 있으며, 분산제를 더 포함할 수 있다. 상기 양극활물질로는 공지의 양극활물질이 사용 가능하며, 예를 들어, 리튬망간 산화물, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬철 산화물, 3성분계 양극재인 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) 또는 이들을 조합한 리튬복합 산화물 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬 이차 전지가 리튬-황 전지인 경우에는 상기 황-탄소 복합체가 양극활물질로 포함될 수 있다.

[97] 상기 양극활물질, 바인더, 도전재, 및/또는 분산제는 양극활물질층을 형성할 수 있으며, 상기 양극활물질층은 상기 성분들을 포함하는 슬러리를 통상의 방법에 따라 제조하고, 집전체에 도포하여 건조시킴으로써, 양극 내에 포함될 수 있다. 여기서, 상기 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에

의하여 제조되는 호일 등을 들 수 있다.

[98] 상기 도전재로는 예를 들어, 슈퍼 P(Super-P), 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 카본 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 나노튜브나 풀러렌 등의 탄소 유도체; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자; 등이 사용될 수 있다.

[99] 상기 양극의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 양극활물질을 집전체에 결합시킨 형태로 제조될 수 있다.

[100]

[101] 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터는 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것이다. 본 발명에서 사용되는 세퍼레이터는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들어, 폴리올레핀계 다공성 고분자 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[102] 상기 폴리올레핀계 다공성 고분자 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.

[103] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르 (polyester), 폴리아세탈 (polyacetal), 폴리아마이드 (polyamide), 폴리카보네이트 (polycarbonate), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에테르에테르케톤 (polyetheretherketone), 폴리에테르설폰 (polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드 (polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드 (polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌 (polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

[104] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 μm 내지 50 μm 및 10 내지 95 %일 수 있다.

[105] 또한, 상기 세퍼레이터의 기계적 강도 향상 및 리튬 이차 전지의 안전성을 향상시키기 위해, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[106]

[107] 본 발명의 리튬-황 전지에 있어서, 전해질로는 이 분야에 공지된 전해질이 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 리튬염을 함유하는 비수계 전해액, 유기

고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

- [108] 상기 리튬염을 함유하는 비수계 전해액은 리튬염과 용매로 구성되며, 용매로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.
- [109] 상기 리튬염은 비수계 유기 용매에 쉽게 용해될 수 있는 물질로서, 예컨대, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiB(Ph)₄, LiC₄BO₈, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSO₃CH₃, LiSO₃CF₃, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SO₂F)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드로 이루어진 군으로부터 하나 이상일 수 있다.
- [110] 상기 리튬염의 농도는, 전해액 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬-황 전지 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.1 내지 4.0 M, 바람직하기로 0.5 내지 2.0 M일 수 있다. 만약, 리튬염의 농도가 상기 범위 미만이면 전해액의 전도도가 낮아져서 전지 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li⁺)의 이동성이 감소될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적정 농도를 선택하는 것이 바람직하다.
- [111] 상기 비수계 유기 용매는 리튬염을 잘 용해시킬 수 있는 물질로서, 바람직하기로 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 1-에톡시-2-메톡시 에탄, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라히드록시 푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥솔란, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥솔란 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매 형태로 사용될 수 있다.
- [112] 상기 유기 고체 전해질로는 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설펜, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [113] 본 발명의 무기 고체 전해질로는 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [114] 본 발명의 리튬-황 전지용 비수계 전해액은 첨가제로서 질산 또는 아질산계 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 질산 또는 아질산계 화합물은 리튬 전극에 안정적인 피막을 형성하고 충방전 효율을 향상시키는 효과가 있다. 이러한 질산

또는 아질산계 화합물로는 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 질산리튬(LiNO₃), 질산칼륨(KNO₃), 질산세슘(CsNO₃), 질산바륨(Ba(NO₃)₂), 질산암모늄(NH₄NO₃), 아질산리튬(LiNO₂), 아질산칼륨(KNO₂), 아질산세슘(CsNO₂), 아질산암모늄(NH₄NO₂) 등의 무기계 질산 또는 아질산 화합물; 메틸 니트레이트, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니딘 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트, 피리디늄 니트레이트, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트, 옥틸 니트라이트 등의 유기계 질산 또는 아질산 화합물; 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로 피리딘, 디니트로피리딘, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔 등의 유기 니트로 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 바람직하게는 질산리튬을 사용할 수 있다.

- [115] 또한, 상기 비수계 전해액은 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예시로는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜 설통(PRS), 비닐렌 카보네이트(VC) 등을 들 수 있다.

[116]

- [117] 상기 리튬 이차 전지는 상기에서 기술된 본 발명의 특징적인 기술을 제외하고는 이 분야에 공지된 기술들을 적용하여 구성될 수 있다.

- [118] 상기 리튬 이차 전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 스택(stack, lamination), 폴딩(folding) 및 스택/폴딩 공정을 적용하여 제조할 수 있다. 그리고, 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [119] 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.

[120]

- [121] **제조예 1: BZC(basic zinc carbonazate) 제조**

- [122] Zn(NO₃)₂·6H₂O, urea, L-asparagine을 1:5:1의 몰(mol)비로 혼합 및 교반한 후, 120°C에서 3시간 수열반응을 진행한 후, 필터링 및 건조하여 BZC를 제조하였다. 상기 몰비율은 1:1:1 내지 1:10:1의 범위에서 선택하여 진행하는 것도 가능하다.

- [123] 상기 BZC는 구매하여 사용할 수도 있다(예: Sigma-Arich사, alfa사, 상품명: Zinc carbonate basic).

[124]

[125] 실시예 1~5: 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조

[126] 탄소전구체로서 글루코스($C_6H_{12}O_6$)와 주형으로서 BZC를 하기 표 1의 중량비로 각각 혼합하였다. 이후, 상기 혼합물을 $150^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열하여 글루코스를 주형인 BZC로 침투시켰다. 이후, 상기 글루코스가 코어에 침투된 BZC를 $750^\circ C$ 로 2시간 동안 가열하여, 주형을 제거하면서 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 형태를 형성하였다(morphology imprinting). 이후 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 비활성 분위기에서 $950^\circ C$ 로 1시간 동안 가열하여 아연 불순물을 기화시켜 제거하여 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 제조하였다.

[127] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
BZC	5	4	3	2	1
글루코스	1	1	1	1	1

[128] 단위: 중량부

[129]

[130] 실시예 6~10: 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조

[131] 탄소전구체로서 수크로스($C_{12}H_{22}O_{11}$, Tm: $186^\circ C$)와 주형으로서 BZC를 하기 표 2의 중량비로 각각 혼합하였다. 이후, 상기 혼합물을 $200^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열하여 수크로스를 주형인 BZC로 침투시켰다. 이후, 상기 수크로스가 코어에 침투된 BZC를 $750^\circ C$ 로 2시간 동안 가열하여, 주형을 제거하면서 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 형태를 형성하였다(morphology imprinting). 이후 상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 비활성 분위기에서 $950^\circ C$ 로 1시간 동안 가열하여 아연 불순물을 기화시켜 제거하여 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 제조하였다.

[132] [표2]

	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
BZC	5	4	3	2	1
수크로스	1	1	1	1	1

[133] 단위: 중량부

[134]

[135] 비교예 1: 다공성 탄소재의 제조

[136] 1.6g의 BZC를 140ml의 탈이온수에 분산한 후, 여기에 6.9g의 CTAB, 1.05g의 리코시놀(Recorcinol), 84.6ml의 에탄올 및 0.2ml의 암모니아를 넣고 $35^\circ C$ 에서 30분간 혼합한 후, 1.5ml 포르말린을 추가한 후 6시간 동안 교반하였다. 이어 12시간 동안 교반 없이 에이징(aging)한 후, 원심분리하고, 물과 에탄올로 수회 세척한 후 건조시켰다.

[137] 이어 상기 탄소 전구체(RF polymer resin)와 상기 BZC 혼합물을 150°C에서 1시간, 300°C에서 30분, 그리고 800°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 상기 열처리하는 비활성 분위기에서 진행하였으며, 수득된 샘플을 1M HCl로 세척한 후 건조하여 다공성 탄소재 F2SMC를 제조하였다.

[138]

[139] **실험예 1: 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 비표면적 측정**

[140] 실시예 1에서 제조한 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 비표면적을 Brunauer-Emmett-Teller 법을 활용해 77 K에서 N₂ sorption(MicrotracBEL 사 제조, 상품명: BELSORP-max) 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 1050 m²/g의 비표면적을 갖는 것으로 확인되었다. 도 5에서 Ads는 Adsorption을 나타내며, Des는 Desorption을 나타낸다.

[141]

[142] **실시예 8: 황-탄소 복합체의 제조**

[143] 상기 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 탄소재와 황(S₈)을 2.5:7.5의 중량비로 고르게 혼합한 후, 155 °C의 오븐에 넣어 30 분 동안 처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[144]

[145] **비교예 2: 황-탄소 복합체의 제조**

[146] 상기 비교예 1에서 제조된 탄소재와 황(S₈)을 2.5:7.5의 중량비로 고르게 혼합한 후, 155 °C의 오븐에 넣어 30 분 동안 처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[147]

[148] **실험예 2: 다공성 탄소재 및 황-탄소 복합체의 구조 확인**

[149] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 다공성 탄소재의 구조를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM) 장치를 사용하여, 상기 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 및 비교예 1에서 제조된 다공성 탄소재의 형태를 촬영하여 비교하였다(도 1 및 2). 또한, 실시예 8 및 비교예 2에서 제조된 황-탄소 복합체에 대하여, 주사전자현미경(SEM) 및 에너지분산형 분광분석(EDS) 장치를 사용하여, 주사전자현미경(SEM) 사진 및 원소 맵핑 사진을 촬영하여 비교하였다(도 3 및 4).

[150] 구체적으로, 도 1은 실시예 1에서 제조된 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다. 상기 도 1로부터 본 발명의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재는 코어에 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하며, 상기 코어를 둘러싸는 탄소를 포함하는 셸을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[151] 도 2는 비교예 1에서 제조된 다공성 탄소재의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸다. 상기 도 2로부터 비교예 1의 다공성 탄소재는 셸이 형성되지 않은 플라워 타입의 오픈 스트럭처를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[152] 도 3은 실시예 8에서 제조된 황-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진 및

에너지분산형 분광분석(EDS) 원소 맵핑 사진을 나타낸다. 도 3으로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 8에서 제조된 코어-셸 구조의 다공성 탄소재를 포함하는 황-탄소 복합체는 셸에서 탄소가 검출되고 코어에서는 황이 검출되며, 코어에 포함된 황이 뭉쳐지거나 결정으로 석출되지 않고, 균일하게 담지된 것으로 확인되었다.

[153] 도 4는 비교예 2에서 제조된 황-탄소 복합체의 주사전자현미경(SEM) 사진 및 에너지분산형 분광분석(EDS) 원소 맵핑 사진을 나타낸다. 상기 도 4로부터 비교예 1의 황-탄소 복합체는 셸 구조가 형성되지 않은 것으로 확인되었으며, 메조포러스 구조 내에 뭉쳐진 결정으로 석출된 황의 모습도 관찰되었다.

[154]

[155] 실시예 9 및 비교예 3: 리튬-황 전지의 제조

[156] 양극 활물질로 실시예 8 및 비교예 2에서 제조된 황-탄소 복합체 88 중량%, 도전제로 탄소나노튜브 5 중량%, 바인더로 폴리아크릴산 및 증점제로 폴리비닐알코올(PAA:PVA=6.5:0.5 중량%) 7 중량%를 투입하고 혼합하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다.

[157] 상기 제조된 양극 슬러리 조성물을 알루미늄 집전체 상에 도포하고 50 °C에서 12 시간 동안 건조하고 롤프레스(roll press)기기로 압착하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

[158] 상기에서 각각 제조된 양극과 함께, 음극으로 45 μm 두께의 리튬 금속 박막을 사용하였고, 전해질로 1,3-디옥솔란과 디메틸 에테르(DOL:DME=1:1(부피비))로 이루어진 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 중량%의 질산 리튬(LiNO₃)를 용해시킨 혼합액을 사용하였다.

[159] 구체적으로, 상기 제조된 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 분리막으로 두께 16 μm , 기공도 45 %의 폴리에틸렌을 게재한 후, 상기 제조된 전해질을 주입하여 각각 실시예 9 및 비교예 3의 리튬-황 전지의 제조하였다.

[160]

[161] 실험예 3: 리튬-황 전지의 성능 평가

[162] 실시예 9 및 비교예 3에서 제조된 리튬-황 전지를 충방전 측정 장치(LAND CT-2001A, 우한(Wuhan), 중국)를 이용하여 각각 0.1 C, 0.2 C, 및 0.5 C의 전류밀도로 방전과 충전을 진행한 후, 방전 용량 및 쿨롱 효율을 측정하여 전지의 특성을 평가하였다. 이때 얻어진 결과를 도 6 및 7에 나타내었다.

[163] 상기 실험결과 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이, 비교예 3의 전지(기존의 탄소재 S75 F2SMC 복합체 사용(비교예 1))의 경우, 초기 0.1C 방전용량이 725 mAh/g로 계산되었으나, 이후, 충전지연현상이 발생하여 더 이상 구동이 불가능하였다. 이는 기존 open structure의 메조포러스 탄소재의 한계로부터 기인한 것으로 보인다. 반면, 본 발명의 실시예 9의 전지(실시예 1의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 사용)의 경우에는 초기 0.1C 방전 용량이 1036 mAh/g로

계산되었으며, 이후에도 가역적으로 반응이 진행되어 전지의 용량 및 수명특성이 뚜렷하게 개선된 것이 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어, 및 상기 코어를 둘러싸는 탄소를 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 탄소시트는 그래핀 시트인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 탄소시트들이 적층된 구조는 계층적 다공 구조(hierarchical porous structure)인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 다공성 탄소재는 비표면적이 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
코어-셸 구조는 BZC(basic zinc carbonazate), Zinc(II) Metal-Organic Frameworks 및 다공성 구조 ZnO 중에서 선택되는 1종 이상의 주형 입자의 내부로 녹는점이 130 내지 350°C 인 탄소 전구체를 침투시킨 상태에서 열처리하여 형성된 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 탄소 전구체는 글루코스, 수크로스, 락토스, 프럭토스, 전분 및 탄닌산 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
열처리된 탄소 전구체는 탄소시트들이 적층된 구조를 포함하는 코어를 형성하고,
열처리된 주형은 셸을 형성한 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재.
- [청구항 8] a) 녹는점이 130 내지 350°C 인 탄소 전구체와 주형으로서 BZC(basic zinc carbonazate), Zinc(II) Metal-Organic Frameworks 및 다공성 구조 ZnO 중에서 선택되는 1종 이상의 입자를 혼합하는 단계;
b) 상기 혼합물을 120 내지 350°C 로 가열하여 탄소 전구체를 주형 내부로 침투시키는 단계;
c) 상기 탄소 전구체가 주형 내부로 침투된 구조물을 600 내지 900°C 로 가열하여 주형을 제거하면서 코어-셸 형태를 형성하는 단계; 및
d) 상기 코어-셸 형태의 구조물을 800 내지 1500°C 로 가열하여 아연 불순물을 기화시켜 제거하는 단계;를 포함하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,

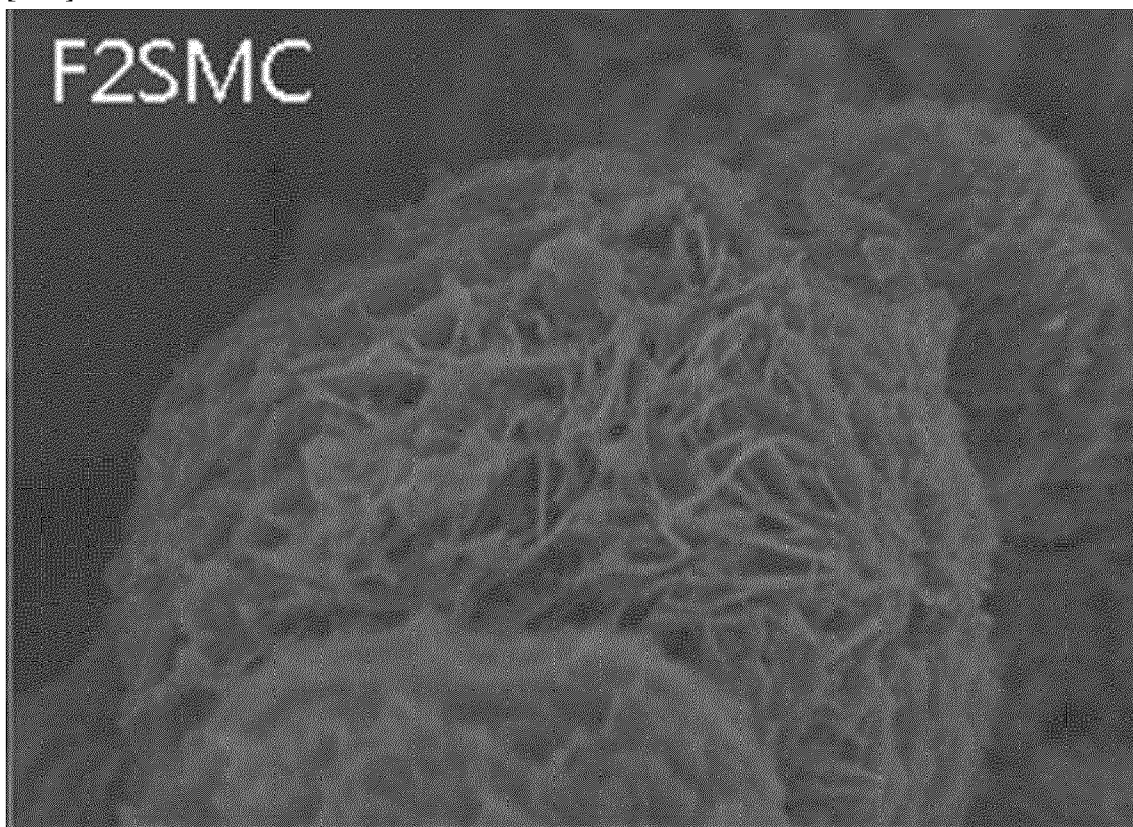
상기 탄소 전구체는 글루코스, 수크로스, 락토스, 프럭토스, 전분 및 탄닌산 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 제조방법.

- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 탄소 전구체와 주형은 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 제조방법.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 코어-셸 구조의 다공성 탄소재의 제조는 원-포트(one-pot) 방식으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 탄소재를 제조하는 방법.
- [청구항 12] 제1항의 코어-셸 구조의 다공성 탄소재 및 황 성분을 포함하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 13] 제12항의 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지.

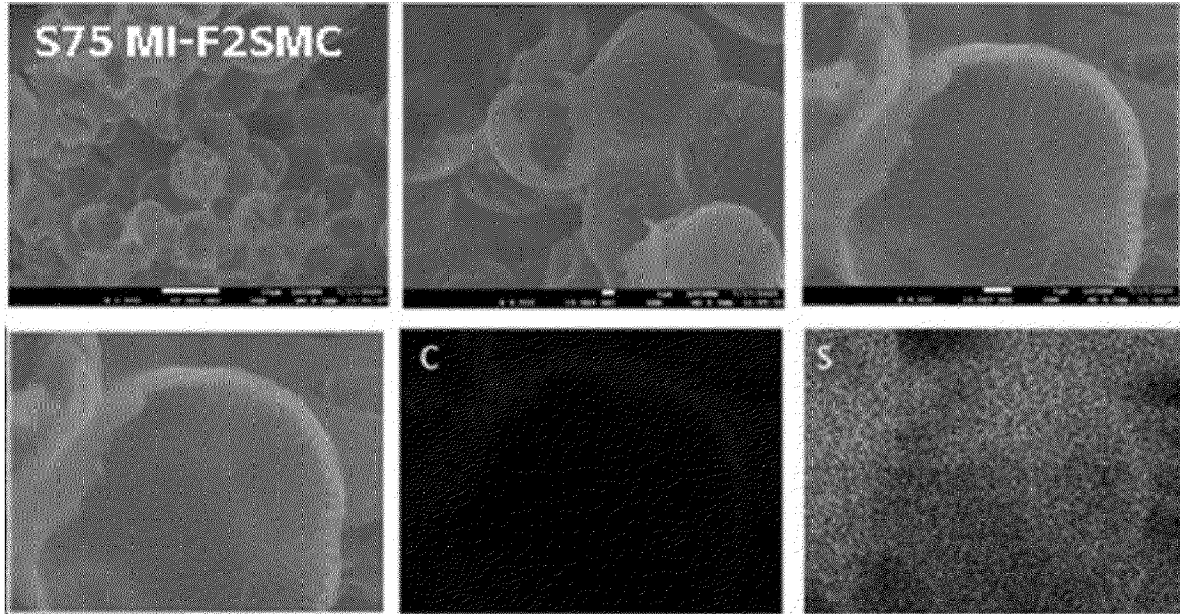
[도1]



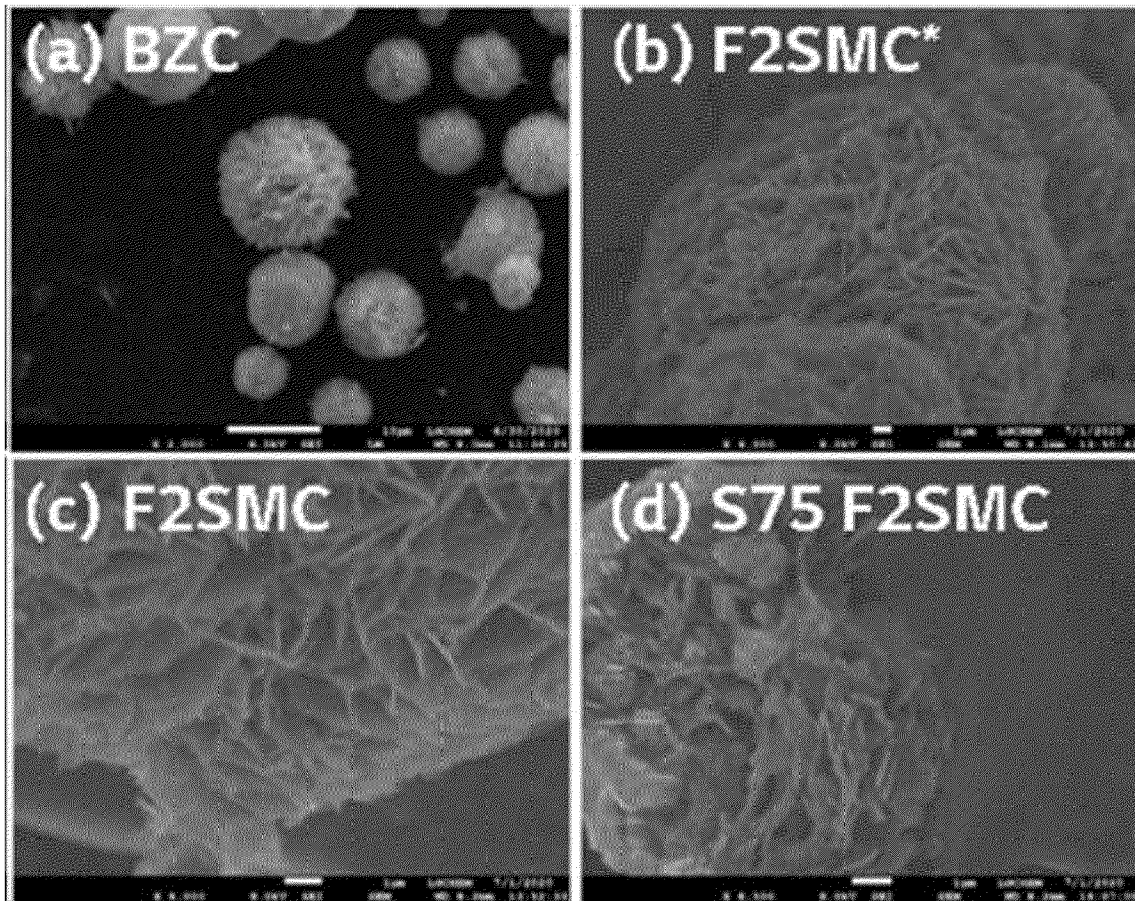
[도2]



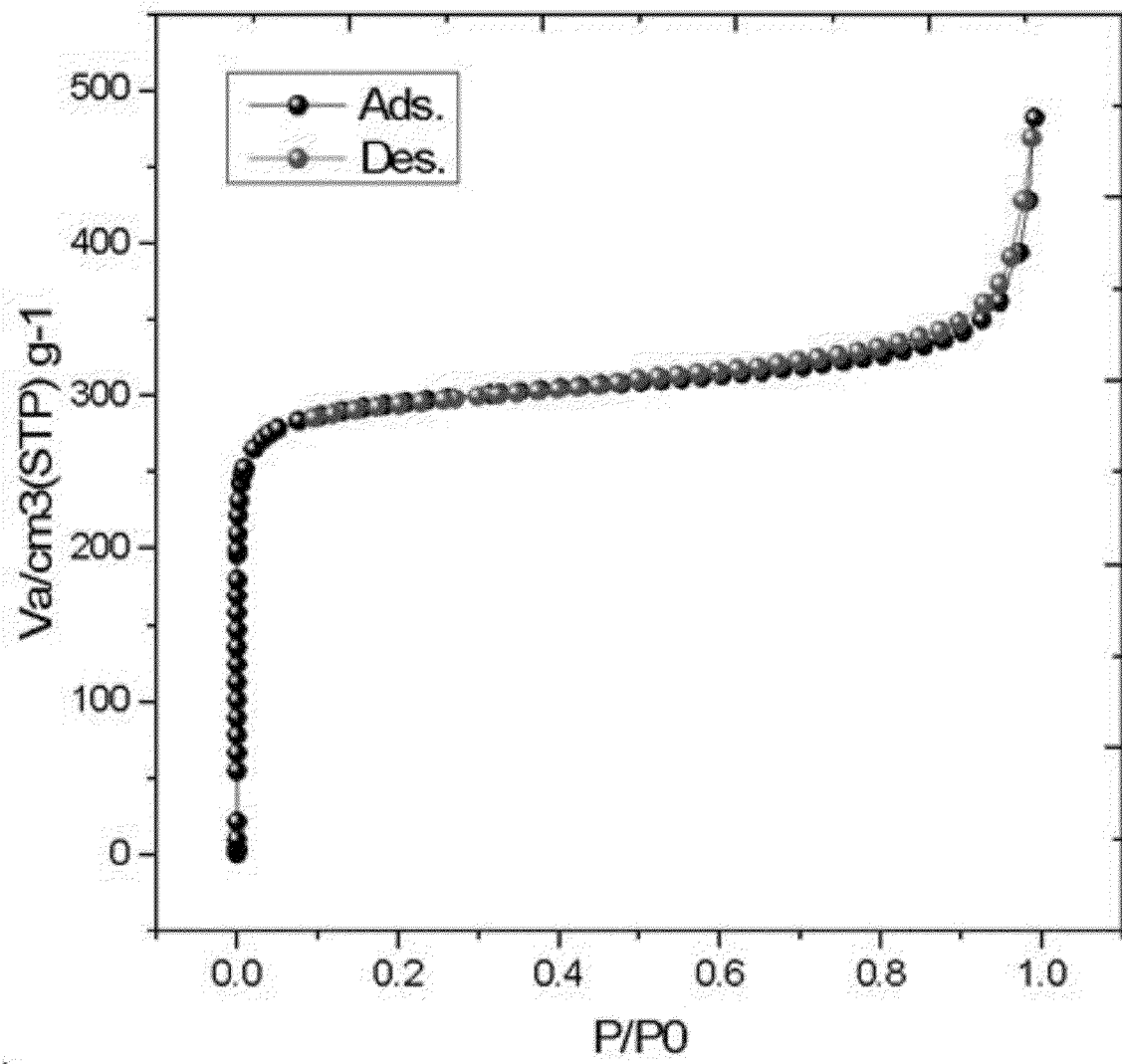
[도3]



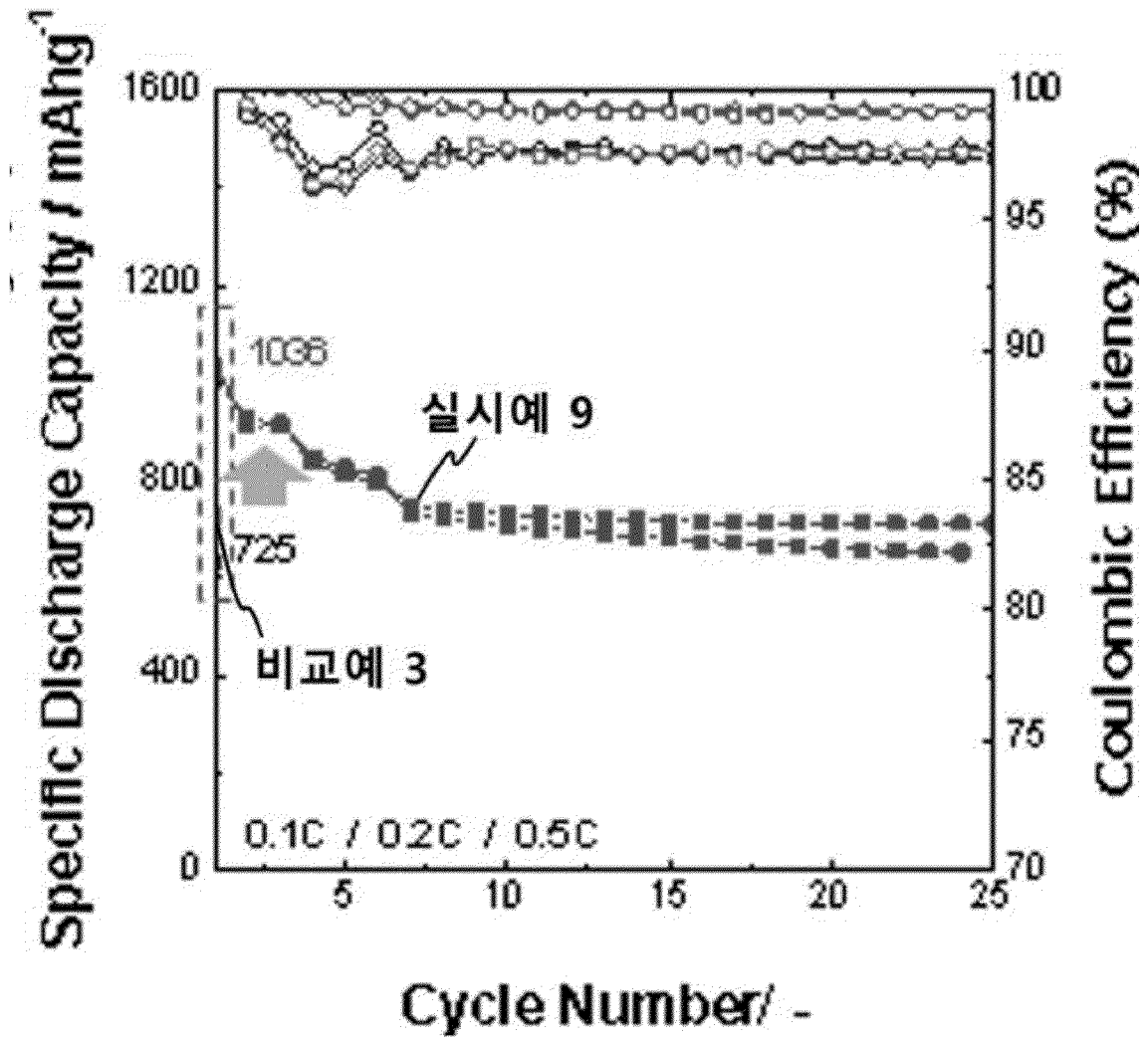
[도4]



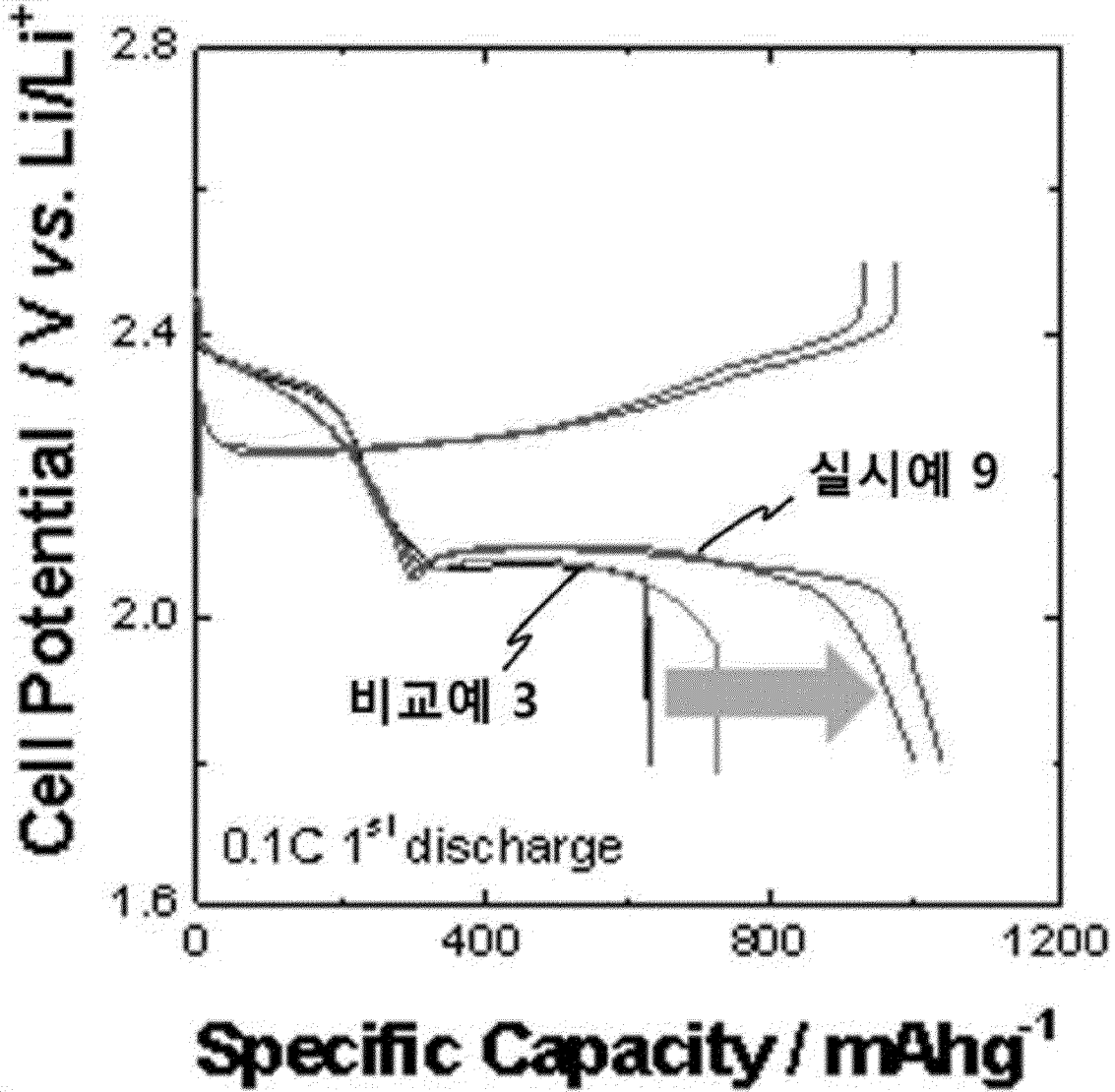
[도5]



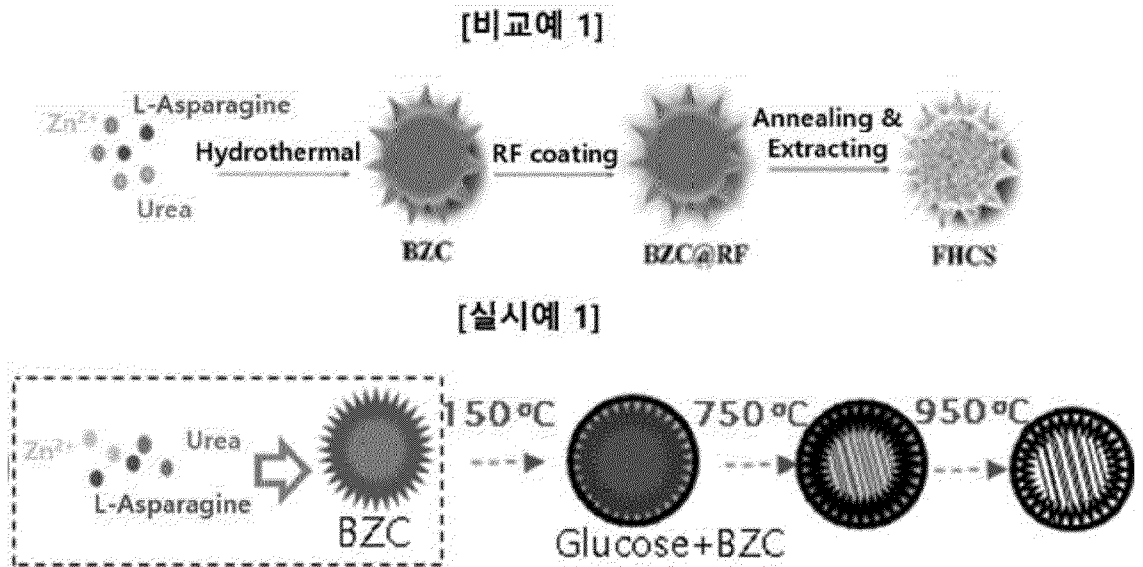
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01B 32/05(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 32/05(2017.01); B82B 3/00(2006.01); C01B 31/02(2006.01); C01B 32/174(2017.01); C01B 32/198(2017.01); C01B 32/384(2017.01); C01G 19/00(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 탄소(carbon), 코어-셸(core-shell), 그래핀(graphene), 시트(sheet), 다공(porous)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2018-0080316 A (ROBERT BOSCH GMBH et al.) 11 July 2018 (2018-07-11) See claims 1-10; and paragraphs [0006]-[0029].	1-4,12-13 5-11
A	KR 10-0420787 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 March 2004 (2004-03-02) See entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0009116 A (POSCO CHEMTECH CO., LTD.) 26 January 2015 (2015-01-26) See entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0075261 A (AGENCY FOR DEFENSE DEVELOPMENT) 19 June 2014 (2014-06-19) See entire document.	1-13
A	JP 2012-012263 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC. et al.) 19 January 2012 (2012-01-19) See entire document.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 January 2022		Date of mailing of the international search report 25 January 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/014801

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0080316	A	11 July 2018	CN	108352514	A	31 July 2018
				EP	3377444	A1	26 September 2018
				JP	2018-535915	A	06 December 2018
				JP	6726279	B2	22 July 2020
				US	10586979	B2	10 March 2020
				US	2018-0351166	A1	06 December 2018
				WO	2017-079976	A1	18 May 2017
KR	10-0420787	B1	02 March 2004	JP	2003-034516	A	07 February 2003
				US	2002-0187896	A1	12 December 2002
KR	10-2015-0009116	A	26 January 2015	US	2015-0017524	A1	15 January 2015
KR	10-2014-0075261	A	19 June 2014	None			
JP	2012-012263	A	19 January 2012	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 32/05(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 32/05(2017.01); B82B 3/00(2006.01); C01B 31/02(2006.01); C01B 32/174(2017.01); C01B 32/198(2017.01); C01B 32/384(2017.01); C01G 19/00(2006.01); H01M 4/38(2006.01); H01M 4/583(2010.01); H01M 4/587(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 탄소(carbon), 코어-셸(core-shell), 그래핀(graphene), 시트(sheet), 다공(porous)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2018-0080316 A (로베르트 보쉬 게엠베하 등) 2018.07.11 청구항 1-10; 단락 [0006]-[0029]	1-4,12-13 5-11
A	KR 10-0420787 B1 (한국과학기술원) 2004.03.02 전문	1-13
A	KR 10-2015-0009116 A ((주)포스코켄텍) 2015.01.26 전문	1-13
A	KR 10-2014-0075261 A (국방과학연구소) 2014.06.19 전문	1-13
A	JP 2012-012263 A (KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC. 등) 2012.01.19 전문	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년01월25일 (25.01.2022)	2022년01월25일 (25.01.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0080316 A	2018/07/11	CN 108352514 A	2018/07/31
		EP 3377444 A1	2018/09/26
		JP 2018-535915 A	2018/12/06
		JP 6726279 B2	2020/07/22
		US 10586979 B2	2020/03/10
		US 2018-0351166 A1	2018/12/06
		WO 2017-079976 A1	2017/05/18
KR 10-0420787 B1	2004/03/02	JP 2003-034516 A	2003/02/07
		US 2002-0187896 A1	2002/12/12
KR 10-2015-0009116 A	2015/01/26	US 2015-0017524 A1	2015/01/15
KR 10-2014-0075261 A	2014/06/19	없음	
JP 2012-012263 A	2012/01/19	없음	