

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7105877号

(P7105877)

(45)発行日 令和4年7月25日(2022.7.25)

(24)登録日 令和4年7月14日(2022.7.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/05 (2017.01)

C 0 1 B 32/05

H 0 1 M 4/60 (2006.01)

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/38

Z

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

A

請求項の数 10 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-516602(P2020-516602)

(86)(22)出願日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(65)公表番号 特表2020-534241(P2020-534241
A)

(43)公表日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/012440

(87)国際公開番号 WO2019/093681

(87)国際公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)

審査請求日 令和2年3月19日(2020.3.19)

(31)優先権主張番号 10-2017-0147765

(32)優先日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ
ミテッド大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
イ - デロ 1 0 8 タワー 1

(73)特許権者 505282042

ポストック・アカデミー インダストリ
ー・ファウンデーション大韓民国・ギョンサンブク - ド・7 9 0
- 7 8 4 ・ボハン - シ・ナム - グ・チョ
ンナム - ロ・7 7

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100122161

弁理士 渡部 崇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性炭素、これを含む正極及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 nm ないし 8 nm の直径を有するマイクロ気孔 (micro pore) 及び 20 nm ないし 40 nm の直径を有するメソ気孔 (meso pore) を含む多孔性炭素であって、前記多孔性炭素は粒径 3 μm ないし 10 μm の球形粒子であり、前記メソ気孔の気孔体積は 3 . 5 c m ³ / g 以上である多孔性炭素。

【請求項 2】

前記多孔性炭素は、前記マイクロ気孔及び前記メソ気孔を 1 : 40 ないし 50 の気孔体積比で含む、請求項 1 に記載の多孔性炭素。

【請求項 3】

前記多孔性炭素の比表面積は 1000 m² / g ないし 1300 m² / g である、請求項 1 または 2 に記載の多孔性炭素。

【請求項 4】

(S1) 多孔性シリカを有機溶媒に溶解させ、A1 酸性部位導入用水和物を混合し、多孔性シリカ溶液を製造する段階であって、

前記 A1 酸性部位導入用水和物は塩化アルミニウム 6 水和物 (Aluminum chloride hexahydrate) であり、

多孔性シリカ溶液は、前記有機溶媒 100 重量部に対して、前記多孔性シリカ 1 ないし 5 重量部及び前記 A1 酸性部位導入用水和物 0 . 21 ないし 1 . 05 重量部を使用して製造される、段階；

(S2) 前記多孔性シリカ溶液において有機溶媒を蒸発させて多孔性シリカ粒子を取得する段階；

(S3) 前記多孔性シリカ粒子を第1熱処理してA1酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子を取得する段階であって、

前記第1熱処理は0.5 /分ないし3 /分の速度で500 ないし600 まで昇温させて熱処理する、段階；

(S4) 前記A1酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子の気孔に炭素前駆体を含浸させた後、第2熱処理して炭素-シリカ複合体を取得する段階であって、

前記炭素前駆体は、フルフリルアルコール(furfuryl alcohol)、スクロース(Sucrose)及びグルコース(Glucose)からなる群から選択される1種以上であり、

前記第2熱処理は、70 ないし100 で7時間ないし10時間行う、段階；

(S5) 前記第2熱処理以後、不活性雰囲気下で0.5 /分ないし3 /分の速度で昇温させ、700 ないし1000 で1時間ないし5時間第3熱処理する段階；及び

(S6) 前記炭素-シリカ複合体においてシリカをエッチングして多孔性炭素を取得する段階であって、

前記多孔性炭素は、球形の形態を有し、3 μmないし10 μmの大きさを有し、

前記多孔性炭素は、気孔体積が3.5 cm³ / g以上であるメソ気孔を有し、

前記エッチングの際に使用されたエッチング溶液は、フッ化水素(HF)、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸(HNO₃)及び水酸化カリウム(KOH)からなる群から選択される1種以上を含む溶液である、段階；

を含む多孔性炭素の製造方法。

【請求項5】

請求項1から3のいずれか一項に記載の多孔性炭素；及び前記多孔性炭素の気孔の内部に担持された硫黄含有物質；を含む正極活物質。

【請求項6】

前記多孔性炭素に担持された硫黄の含量は、正極活物質全体重量を基準にして50ないし80重量%である、請求項5に記載の正極活物質。

【請求項7】

(P1) 請求項1から3のいずれか一項に記載の多孔性炭素と硫黄含有物質の混合粉末を形成する段階；

(P2) 前記混合粉末に硫黄溶解用溶媒を混合して混合物を形成する段階；及び

(P3) 真空下で前記混合物を熱処理し、硫黄を前記多孔性炭素の気孔に含浸させる段階；を含む正極活物質の製造方法。

【請求項8】

前記硫黄溶解用溶媒は、CS₂、エチレンジアミン、アセトン及びエタノールで構成された群から選択された1種以上である、請求項7に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項9】

請求項5または6に記載の正極活物質を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項10】

請求項9に記載の正極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年11月08日付韓国特許出願第10-2017-0147765号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、リチウム二次電池、例えば、リチウム-硫黄二次電池の正極で硫黄担持体の役目をして電池のエネルギー密度を向上させることができる多孔性炭素、これを含む正極及

10

20

30

40

50

びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

本発明は、多孔性炭素、これを含む正極活物質及びリチウム二次電池に係り、より詳しくは、マイクロ気孔とメソ気孔を含み、均一な大きさの分布及び形状を有する多孔性炭素を正極素材で適用することにより、リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0004】

最近まで、負極でリチウムを使う高エネルギー密度電池を開発することに相当な関心があった。例えば、非-電気活性材料の存在で負極の重量及び体積を増加させて電池のエネルギー密度を減少させるリチウムが挿入された炭素負極、及びニッケルまたはカドミウム電極を有する他の電気化学システムと比べて、リチウム金属は低重量及び高容量特性を有するので、電気化学電池の負極活物質として非常に興味を浴びている。リチウム金属負極、またはリチウム金属を主に含む負極は、リチウム-イオン、ニッケル金属水素化物またはニッケル-カドミウム電池のような電池よりは軽量化され、高エネルギー密度を有する電池を構成する機会を提供する。このような特徴は、プレミアムが低い加重値で支払いされる、携帯電話及びノートパソコンのような携帯用電子デバイス用電池に対して非常に好ましい。

10

【0005】

このようなタイプのリチウム電池用正極活物質は公知されていて、これらは硫黄-硫黄結合を含む硫黄含有正極活物質を含み、硫黄-硫黄結合の電気化学的切断(還元)及び再形成(酸化)から高エネルギー容量及び再充電能が達成される。

20

【0006】

前記のように負極活物質でリチウムとアルカリ金属を、正極活物質で硫黄を用いるリチウム-硫黄二次電池は、理論エネルギー密度が2,800Wh/kg、硫黄の理論容量が1,675mAh/gで、他の電池システムに比べて遥かに高く、硫黄は資源が豊かで値段が安く、環境にやさしい物質という長所のため、携帯電子機器として注目を浴びている。

【0007】

しかし、リチウム-硫黄二次電池の正極活物質で使われる硫黄は不導体であるため、電気化学反応で生成された電子の移動が難しく、充放電過程で発生するポリスルフィド(Li₂S₈~Li₂S₄)浸出问题、及び硫黄とリチウムスルフィド(Li₂S₂/Li₂S)の低い電気伝導性による電気化学反応の遅い動力学(kinetic)によって電池寿命特性と速度特性が阻害される問題があった。

30

【0008】

これに係り、最近ではリチウム-硫黄二次電池の充放電過程で発生するポリスルフィドの浸出问题及び硫黄とリチウムスルフィドの低い電気伝導性を解決するために電気伝導性が高い多孔性構造の炭素素材が硫黄担持体で使用されている。

【0009】

-特許文献1は、電極材料として活物質と複合化することができる導電性物質の細孔を有する多孔質炭素について開示している。前記多孔質炭素は、硫黄及び/または硫黄原子を含む化合物と複合化することができ、電極材料の電子伝導性を向上させることができる。具体的に、前記導電性物質の細孔容量は、0.5cc/g以上、4.0g/ccで、前記細孔の直径は100nm以下であり、前記導電性物質の粒子の直径は1nm以上500µm以下であることが記載されている。

40

【0010】

従来リチウム-硫黄二次電池でこのような多孔性炭素が適用された例が複数報告されているが、依然として単位質量当たり、単位体積当たりエネルギー密度向上に限界がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

50

【文献】特開 2013 - 125697 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明者らは、前記問題点を解決するために多角的に研究した結果、リチウム - 硫黄二次電池の正極で硫黄担持体の役目をする事ができる多孔性炭素を製造し、前記多孔性炭素はマイクロ気孔 (micro pore) とメソ気孔 (meso pore) が混合された気孔構造及び均一な粒子形態と大きさを有するように製造することで、前記多孔性炭素の比表面積は従来多孔性炭素に比べて同等水準以上で維持しながら全体気孔の体積を増加し、電池性能は優れることを確認した。

10

【0013】

したがって、本発明の目的は、リチウム - 硫黄二次電池の正極で硫黄担持体で使われてもよい多孔性炭素及びこの製造方法を提供することである。

【0014】

また、本発明の別の目的は、このような多孔性炭素を含む正極活物質及びこの製造方法を提供することである。

【0015】

また、本発明の別の目的は、このような正極活物質を含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0016】

前記目的を達成するために、本発明は、1 nm ないし 8 nm の直径を有するマイクロ気孔 (micro pore) 及び 20 nm ないし 40 nm の直径を有するメソ気孔 (meso pore) を含む多孔性炭素であって、前記多孔性炭素の粒径は 2 μm ないし 10 μm の球形粒子である多孔性炭素を提供する。

【0017】

前記多孔性炭素は、前記マイクロ気孔及び前記メソ気孔を 1 : 40 ないし 50 の気孔体積比で含んでもよい。

【0018】

前記メソ気孔の体積は 3 . 5 cm³ / g 以上であってよい。

30

【0019】

前記多孔性炭素の比表面積は、1000 cm² / g ないし 1300 cm² / g であってよい。

【0020】

本発明はまた、(S1) 多孔性シリカを有機溶媒に溶解させ、Al 酸性部位導入用水和物を混合し、前記多孔性シリカ溶液を製造する段階；(S2) 前記多孔性シリカ溶液において有機溶媒を蒸発させて多孔性シリカ粒子を収得する段階；(S3) 前記多孔性シリカ粒子を第1熱処理してAl 酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子を収得する段階；(S4) 前記Al 酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子の気孔に炭素前駆体を含浸させた後、第2熱処理して炭素 - シリカ複合体を収得する段階；及び(S5) 前記炭素 - シリカ複合体においてシリカをエッチングして多孔性炭素を収得する段階；を含む多孔性炭素の製造方法を提供する。

40

【0021】

前記Al 酸性部位導入用水和物は、塩化アルミニウム6水和物 (Aluminium chloride hexahydrate) であってよい。

【0022】

前記第1熱処理は、0 . 5 / 分ないし 3 / 分の速度で 500 ないし 600 まで昇温して熱処理することであってよい。

【0023】

前記炭素前駆体は、フルフリルアルコール (furfuryl alcohol)、スクロ

50

ース (S u c r o s e) 及びグルコース (G l u c o s e) からなる群から選択される 1 種以上のものであってもよい。

【 0 0 2 4 】

前記第 2 熱処理は、 7 0 ないし 1 0 0 で 7 時間ないし 1 0 時間実施してもよい。

【 0 0 2 5 】

前記第 2 熱処理以後、不活性雰囲気下で 0 . 5 / 分ないし 3 / 分の速度で昇温させ、 7 0 0 ないし 1 0 0 0 で 1 時間ないし 5 時間第 3 熱処理する段階をさらに含んでもよい。

【 0 0 2 6 】

前記エッチングの時に用いられたエッチング溶液は、フッ化水素 (H F)、過酸化水素 (H ₂ O ₂)、硝酸 (H N O ₃) 及び水酸化カリウム (K O H) からなる群から選択される 1 種以上を含む溶液であってもよい。

10

【 0 0 2 7 】

本発明は、また、前記多孔性炭素；及び前記多孔性炭素の気孔内部に担持された硫黄含有物質；を含む正極活物質を提供する。

【 0 0 2 8 】

前記多孔性炭素に担持された硫黄の含量は、正極活物質の全体重量を基準にして 5 0 ないし 8 0 重量%であってもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明はまた、(P 1) 前記多孔性炭素と硫黄含有物質の混合粉末を形成する段階；(P 2) 前記混合粉末に硫黄溶解用溶媒を混合して混合物を形成する段階；及び(P 3) 真空下で前記混合物を熱処理して硫黄を前記多孔性炭素の気孔に含浸させる段階；を含む正極活物質の製造方法を提供する。

20

【 0 0 3 0 】

前記硫黄溶解用溶媒は、C S ₂、エチレンジアミン、アセトン及びエタノールで構成された群から選択された 1 種以上であってもよい。

【 0 0 3 1 】

本発明はまた、前記正極活物質を含むリチウム二次電池用正極を提供する。

【 0 0 3 2 】

本発明はまた、前記正極を含むリチウム二次電池を提供する。

30

【発明の効果】

【 0 0 3 3 】

本発明による多孔性炭素は、異なる大きさを有するマイクロ気孔とメソ気孔を含んで、リチウム二次電池、例えば、リチウム - 硫黄二次電池の正極素材で適用する場合、マイクロ気孔によって比表面積が向上するので、電池性能が向上することがあるし、メソ気孔によって硫黄の担持量を増加させて電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、前記メソ気孔が十分な気孔体積を提供するので、硫黄を担持していながら電解液の出入りが容易にすることができる空間を提供するので、硫黄の酸化及び還元反応への参加を極大化することができる。

【 0 0 3 4 】

40

また、本発明による多孔性炭素は均一な球形の形状及び均一な大きさを有するため、リチウム - 硫黄二次電池の正極活物質素材で適用する場合、集電体上に正極活物質のパッキング密度を向上させ、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 5 】

【図 1】 a 及び b は、製造例 1 で合成された多孔性シリカの SEM (s c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p e) 写真である。

【図 2】 a ないし c は、実施例 1 で製造された多孔性炭素の SEM (s c a n n i n g e l e c t r o n m i c r o s c o p e) 及び TEM (t r a n s m i s s i o n e l e c t r o n m i c r o s c o p e) 写真である。

50

【図3a】それぞれ実施例1ないし実施例4による多孔性炭素の窒素吸脱着分析結果として線形等温線 (Isotherm linear plot) 及び気孔の大きさ分布 (Pore Diameter distribution) グラフである。

【図3b】それぞれ実施例1ないし実施例4による多孔性炭素の窒素吸脱着分析結果として線形等温線 (Isotherm linear plot) 及び気孔の大きさ分布 (Pore Diameter distribution) グラフである。

【図3c】それぞれ実施例1ないし実施例4による多孔性炭素の窒素吸脱着分析結果として線形等温線 (Isotherm linear plot) 及び気孔の大きさ分布 (Pore Diameter distribution) グラフである。

【図3d】それぞれ実施例1ないし実施例4による多孔性炭素の窒素吸脱着分析結果として線形等温線 (Isotherm linear plot) 及び気孔の大きさ分布 (Pore Diameter distribution) グラフである。

10

【図3e】実施例5による多孔性炭素のSEM (scanning electron microscope) 及びTEM (transmission electron microscope) 写真である。

【図4】実施例1の多孔性炭素及び比較例1の活性炭に対する窒素吸脱着分析結果を示すグラフである。

【図5】実施例1及び比較例1のリチウム - 硫黄二次電池で容量 (capacity) による電圧プロファイル (voltage profile) を示すグラフである。

【図6】実施例1及び比較例1のリチウム - 硫黄二次電池に対する定電流充放電 (Galvanostatic charge-discharge) 分析結果を示すグラフである。

20

【図7】実施例1及び比較例1のリチウム - 硫黄二次電池の高レート放電時のサイクル回数による放電容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明に対する理解をしやすいように、本発明をより詳しく説明する。

【0037】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常的や辞書的な意味で限定して解釈してはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

30

【0038】

多孔性炭素

本発明はリチウム二次電池の正極材料で使われてもよい多孔性炭素に関する。

【0039】

本発明による多孔性炭素は、大きさが異なるマイクロ気孔 (micropore) とメソ気孔 (mesopore) を含み、均一な粒子の大きさと形態を有することを特徴とする。

【0040】

本発明において、前記多孔性炭素は、大きさが異なるマイクロ気孔とメソ気孔を含む。以下、前記多孔性炭素に含まれた気孔の大きさは気孔の直径を意味する。

40

【0041】

前記マイクロ気孔は前記多孔性炭素の比表面積を増加させる役目だけでなく、硫黄担持及びこれによるポリスルフィド浸出抑制効果を示し、前記マイクロ気孔の直径は 1 nm ないし 8 nm であってもよい。前記マイクロ気孔の直径が前記範囲未満であれば、気孔が小さすぎて硫黄担持過程で気孔が容易に塞がることもあり、前記範囲を超える場合には、多孔性炭素の比表面積増加効果が微々たるものである。

【0042】

前記メソ気孔は前記マイクロ気孔に比べて大きい気孔であって、より多くの硫黄を担持す

50

ることができる硫黄担持体の役目をするので、リチウム二次電池、例えば、リチウム - 硫黄二次電池の正極内の硫黄含量を高め、電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、前記メソ気孔によって前記リチウム - 硫黄二次電池の正極内での電解液の出入りが容易になってポリスルフィドの浸出問題を吸着によって改善させることができる。

【0043】

前記メソ気孔の直径は20 nmないし40 nmであってもよく、前記メソ気孔の直径が前記範囲未満であれば前記メソ気孔内の硫黄担持量が減少し、電解液の出入りが容易ではなく、ポリスルフィドを吸着する空間が足りなくてポリスルフィド浸出問題を解決することができないし、前記範囲を超えれば気孔の大きさが大きすぎて正極でのポリスルフィド浸出問題が深刻となり、電極の耐久性を減少させることがある。

10

【0044】

また、前記メソ気孔の気孔体積は3.5 cm³/g以上、好ましくは3.5 cm³/gないし4.5 cm³/g、より好ましくは3.8 cm³/gないし4.2 cm³/gであってもよく、前記メソ気孔の体積が前記範囲未満であれば、気孔内の硫黄担持量が減少して電池のエネルギー密度向上効果が微々たるものであり、前記範囲を超えれば硫黄担持量が向上され、電極内の硫黄の含量を高めてエネルギー密度が向上するものの、相対的に炭素構造体の機械的強度が低下されてスラリー製造過程で硫黄 - 炭素複合体及び電極の耐久性が低下されることもある。

【0045】

本発明による多孔性炭素において、前記マイクロ気孔とメソ気孔は1 : 20 ~ 70の気孔体積比で含まれてもよく、好ましくは1 : 30 ~ 60、より好ましくは1 : 40 ~ 50の気孔体積比で含まれてもよい。前記マイクロ気孔に対するメソ気孔の気孔体積比が前記範囲未満であれば比表面積は向上することがあるし、硫黄担持量が減少して電池のエネルギー密度向上効果が微々たるもので、前記範囲を超えれば、硫黄担持量が増加するが、メソ気孔の割合が相対的に多くなって比表面積が減少することがある。

20

【0046】

本発明による多孔性炭素の比表面積は1000 m²/gないし1300 m²/g、好ましくは1150 m²/gないし1300 m²/g、より好ましくは1200 m²/gないし1300 m²/gであってもよく、前記多孔性炭素の比表面積が前記範囲未満であれば放電容量が低下することがあり、前記範囲を超えればマイクロ気孔が相対的に多い場合に当たるので、硫黄担持量が減少して電池のエネルギー密度が低下することがある。

30

【0047】

また、前記多孔性炭素は均一な形態及び大きさを有して、正極材料、例えば、正極活物質の材料で適用する時、集電体上で正極活物質のパッキング密度を向上させることができる。

【0048】

具体的に、前記多孔性炭素は球形の均一な形態を有し、粒径2 μmないし10 μm、好ましくは3 μmないし7 μm、より好ましくは4 μmないし6 μmの均一な大きさを有する。前記多孔性炭素の粒径が前記範囲未満であれば硫黄担持量が減少されることがあるし、前記範囲を超えれば集電体上で正極活物質のパッキング密度が低下することがある。

40

【0049】

多孔性炭素の製造方法

本発明はまたリチウム二次電池の正極材料で使われてもよい多孔性炭素の製造方法に係り、(S1)多孔性シリカを有機溶媒に溶解させ、塩化アルミニウム6水和物(Aluminum chloride hexahydrate)を混合し、前記多孔性シリカ溶液を製造する段階；(S2)前記多孔性シリカ溶液において有機溶媒を蒸発させ、多孔性シリカ粒子を取得する段階；(S3)前記多孔性シリカ粒子を第1熱処理してAl酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子を取得する段階；(S4)前記Al酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子の気孔に炭素前駆体を含浸させた後、第2熱処理して炭素 - シリカ複合体を取得する段階；及び(S5)前記炭素 - シリカ複合体においてシリカをエッチングし

50

て多孔性炭素を取得する段階；を含む。

【0050】

以下、各段階別に本発明による多孔性炭素の製造方法をより詳しく説明する。

【0051】

(S1) 段階

(S1) 段階では、多孔性シリカを有機溶媒に溶解させ、Al酸性部位導入用水和物を混合して、前記多孔性シリカ溶液を製造することができる。

【0052】

本発明において、前記多孔性シリカは多孔性炭素を合成するための鋳型 (template) の役目をし、直径が2 μmないし10 μmの粒子形態の多孔性シリカを使用する場合、形態と大きさが均一な多孔性炭素を合成するのに有利である。

10

【0053】

前記有機溶媒は、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、エチルアセテート、クロロホルム及びヘキサンからなる群から選択された1種以上であってもよいが、多孔性シリカを溶解させることができる有機溶媒であればこれに制限されない。

【0054】

前記Al酸性部位導入用水和物は塩化アルミニウム6水和物であってもよく、前記多孔性シリカにAl酸性部位 (acid site) を導入するために使用される。

【0055】

前記(S1) 段階の多孔性シリカ溶液は、前記有機溶媒100重量部に対して、前記多孔性シリカ1ないし5重量部及び前記Al酸性部位導入用水和物0.21ないし1.05重量部を使用して製造されてもよい。

20

【0056】

前記多孔性シリカが1重量部未満であれば、製造される多孔性炭素の収率が低下し、相対的酸性部位の割合が高くなって、炭素化反応に制約が生ずることがあるし、5重量部を超えれば、相対的酸性部位の割合が低くなって、前記多孔性炭素の合成反応のための炭素前駆体重合 (polymerization) が進みにくいことがある。

【0057】

前記Al酸性部位導入用水和物が0.21重量部未満であれば、前記多孔性シリカに導入される酸性部位が足りないため、多孔性炭素の合成過程における炭素前駆体重合 (polymerization) 反応が難しいことがあり、1.05重量部を超える場合にも酸性部位が多すぎて多孔性炭素合成反応が進みにくいことがある。

30

【0058】

(S2) 段階

(S2) 段階では、前記多孔性シリカ溶液において有機溶媒を蒸発させ、多孔性シリカ粒子を取得することができる。

【0059】

前記多孔性シリカ溶液を常温で攪拌しながら有機溶媒を蒸発させ、残りの多孔性シリカ粒子を取得することができる。

【0060】

40

(S3) 段階

(S3) 段階では、前記多孔性シリカ粒子を第1熱処理してAl酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子を取得することができる。

【0061】

前記Al酸性部位はシリカの表面に位置し、フルフリルアルコールのような炭素前駆体の重合 (polymerization) 反応を誘導し、多孔性炭素の合成を促進する役目をする。

【0062】

前記第1熱処理は、空気雰囲気中で0.5 /分ないし3 /分の速度で500 ないし600 まで昇温させて実施することができる。

50

【 0 0 6 3 】

前記第 1 熱処理の時、昇温速度が 0 . 5 / 分未満であれば熱処理時間が長く要されるので、多孔性シリカ粒子の物性が変性することがあるし、3 / 分を超えれば前記多孔性シリカ粒子に酸性部位が要される程形成されないこともある。

【 0 0 6 4 】

前記第 1 熱処理温度が 5 0 0 未満であれば前記多孔性シリカ粒子に酸性部位が要される程形成されないこともあるし、6 0 0 を超えれば前記多孔性シリカ粒子の物性が変性されることがある。

【 0 0 6 5 】

(S 4) 段階

(S 4) 段階では、前記 A 1 酸性部位が導入された多孔性シリカ粒子の気孔に炭素前駆体を含浸させた後、第 2 熱処理して炭素 - シリカ複合体を収得することができる。

【 0 0 6 6 】

この時、炭素前駆体は溶液形態で前記多孔性シリカ粒子の気孔に含浸されてもよい。

【 0 0 6 7 】

本発明において、前記炭素前駆体はフルフリルアルコール (f u r f u r y l a l c o h o l)、スクロース (S u c r o s e)、及びグルコース (G l u c o s e) からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。

【 0 0 6 8 】

本発明において、前記炭素前駆体として液相の炭素前駆体を使用するので、炭素前駆体を溶解させるための別途溶媒が必要ないかも知れないが、前記液相の炭素前駆体をさらに溶媒に溶解させることもでき、この時、前記炭素前駆体の溶液に使用される溶媒は、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (T E G M E . t e t r a e t h y l e n e g l y c o l d i m e t h y l e t h e r) であってもよい。

【 0 0 6 9 】

前記炭素前駆体溶液は、前記炭素前駆体と溶媒を 1 : 0 . 5 ないし 1 . 5 の重量比で混合して製造されてもよい。前記炭素前駆体に対する溶媒の重量比が 1 : 0 . 5 未満であれば炭素前駆体の量が相対的に高いため、気孔壁の厚さが増加し、生産物であるメソ多孔性炭素の気孔体積が減ることがある。一方、1 : 1 . 5 を超えれば溶液内に含まれた炭素前駆体の量が少なく、気孔壁の厚さが減少し、メソ多孔性炭素の形状を維持することが難しい。

【 0 0 7 0 】

よって、液相の炭素前駆体をさらに溶解させるための溶媒であるテトラエチレングリコールジメチルエーテルによってマイクロ気孔及びメソ気孔の体積が調節されてもよい。

【 0 0 7 1 】

本発明において、前記第 2 熱処理は炭素前駆体の重合 (p o l y m e r i z a t i o n) を誘導するための工程であって、前記第 2 熱処理によって炭素 - シリカ複合体を収得することができる。

【 0 0 7 2 】

前記第 2 熱処理温度は 7 0 ないし 1 0 0 、好ましくは 7 5 ないし 9 5 、より好ましくは 8 0 ないし 9 0 であってもよく、前記第 2 熱処理温度が前記範囲未満であれば炭素前駆体の重合反応速度が速くなかったり、まともを開始されないし、前記範囲を超えれば、形成される炭素 - シリカ複合体の物性が変性されることがある。

【 0 0 7 3 】

前記第 2 熱処理時間は 7 時間ないし 1 0 時間、好ましくは 7 . 5 時間ないし 9 . 5 時間、より好ましくは 8 時間ないし 9 時間であってもよく、前記第 2 熱処理時間が前記範囲未満であれば、炭素前駆体の重合反応を完全に完了することができず、前記範囲を超える場合、反応結果にさほど影響を及ぼさないの熱処理時間を超えることによる利益がない。

【 0 0 7 4 】

また、前記第 2 熱処理時の条件で規定された前記熱処理温度及び時間の範囲内で熱処理を

10

20

30

40

50

行う場合、製造される多孔性炭素の形態及び大きさの均一度が向上されることがある。

【0075】

また、本発明において、前記第2熱処理以後、不活性雰囲気下で0.5 /分ないし1 /分の速度で昇温させ、700 ないし1000 で1時間ないし5時間第3熱処理段階をさらに含むことができる。

【0076】

前記不活性雰囲気は、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン及びクリプトンからなる群から選択された1種以上の不活性気体によって形成されたものであってもよい。前記不活性気体の中でアルゴンを使用する場合、炭素 - シリカ複合体が形成される反応がより円滑に行われることができ、不活性気体の中でもアルゴンによって不活性雰囲気が形成されることが好ましい。

10

【0077】

前記第3熱処理時の昇温速度が0.5 /分未満であれば、炭素 - シリカ複合体が不完全形成され、1 /分超過の場合は全体的に多孔性構造に影響を及ぼす問題があり得る。

【0078】

前記第3熱処理温度が700 未満であれば、炭素 - シリカ複合体が不完全形成され、1000 を超えれば、形成された炭素 - シリカの物性が変性されることがある。

【0079】

また、前記第3熱処理条件で規定された前記昇温速度、熱処理温度及び時間の範囲内で熱処理する場合、製造される多孔性炭素の形態及び大きさの均一度がもっと向上することがある。

20

【0080】

(S5) 段階

(S5) 段階では、前記炭素 - シリカ複合体においてシリカをエッチングして多孔性炭素を取得することができる。

【0081】

この時、前記炭素 - シリカ複合体を有機溶媒と水が混合された溶液に分散させ、エッチング溶液を用いてシリカをエッチングすることができる。

【0082】

前記炭素 - シリカ複合体の分散性を考慮して、前記有機溶媒と水は1 : 0.8 ~ 1.2の重量比で混合した混合溶液であってもよく、前記有機溶媒はエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール、エチルアセテート、クロロホルム及びヘキサンからなる群から選択された1種以上であってもよい。

30

【0083】

前記エッチング溶液は、フッ化水素(HF)、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸(HNO₃)及び水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)からなる群から選択される1種以上を含む溶液であってもよい。

【0084】

正極活物質

本発明はまた、多孔性炭素；及び前記多孔性炭素の気孔の内部に担持された硫黄含有物質；を含む正極活物質に係り、リチウム二次電池用正極活物質であってもよい。好ましくは前記正極活物質はリチウム - 硫黄二次電池用正極活物質であってもよい。

40

【0085】

前記硫黄含有活物質は、硫黄元素(elemental sulfur、S₈)及び硫黄系化合物からなる群から選択された1種以上であってもよい。前記硫黄系化合物は、具体的に、Li₂Sn(n - 1)、有機硫黄化合物または炭素 - 硫黄ポリマー((C₂S_x)_n : 2.5 × 50、n - 2)の中で選択されてもよい。

【0086】

硫黄(30)の含量は、正極活物質の全体重量を基準として50ないし80重量%、好ましくは65ないし77重量%であってもよく、50重量%未満であれば電池エネルギー密

50

度が低下することがあるし、80重量%を超えれば、充放電過程で硫黄の体積膨脹及び低い電気伝導度などが問題になり得る。

【0087】

正極活物質の製造方法

本発明はまた、前述したような正極活物質の製造方法に係り、前記正極活物質の製造方法は、(P1)前記多孔性炭素と硫黄または硫黄化合物の混合粉末を形成する段階；(P2)前記混合粉末に硫黄溶解用溶媒を混合して混合物を形成する段階；及び(P3)真空下で前記混合物を熱処理して硫黄を前記多孔性炭素の気孔に担持させる段階；を含むことができる。

【0088】

以下、本発明による正極活物質の製造方法を各段階別により詳しく説明する。

【0089】

(P1)段階

正極活物質を製造するための多孔性炭素は、前述したような(S1)ないし(S5)段階を含む多孔性炭素の製造方法によって製造されてもよく、前記硫黄は硫黄元素(elemental sulfur、Sg)、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むことができる。前記硫黄系化合物は、具体的に、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物または炭素-硫黄ポリマー($(C_2S_x)_n$ ： $2.5 \leq x \leq 50$ 、 $n \geq 2$)などであってもよい。

【0090】

前記多孔性炭素と硫黄は、いずれも粉末状態で混合して混合粉末を得ることができる。この時、製造される正極活物質の全体重量を基準にして硫黄の重量が50ないし80重量%、好ましくは65ないし77重量%になるように、前記多孔性炭素と硫黄を混合することができる。

【0091】

(P2)段階

前記(P1)段階で得た混合粉末に溶媒を混合して混合物を形成し、前記溶媒は硫黄の溶解度が高い硫黄溶解用溶媒を使用することで前記混合粉末に含まれた硫黄を溶解させ、溶解された液相の硫黄が前記多孔性炭素の気孔内部に担持されるようにする。

【0092】

この時、前記硫黄溶解用溶媒は、 CS_2 溶媒、エチレンジアミン、アセトン及びエタノールからなる群から選択された1種以上であってもよく、特に CS_2 溶媒を使用する場合、前記混合粉末中に含まれた硫黄に対する選択的な溶解度が高くして硫黄を溶解させて前記多孔性炭素に含まれた気孔の内部に担持させるのに有利である。

【0093】

(P3)段階

前記(P2)段階で形成された混合物を真空下で熱処理することで、前記多孔性炭素に含まれた気孔内部に担持された液相の硫黄が前記気孔の表面に固着(fixation)できるようにする。

【0094】

前記(P1)ないし(P3)段階によって硫黄が多孔性炭素に担持された形態を有する正極活物質を製造することができる。前記正極活物質は、リチウム-硫黄二次電池の正極に適用することができる。

【0095】

正極及びリチウム二次電池

本発明はまた、前述したような正極活物質を含む正極、及び前記正極を含むリチウム二次電池に関する。

【0096】

前記正極は正極集電体及び前記正極集電体上に位置し、正極活物質と選択的に導電剤及びバインダーを含む正極活物質層を含むことができる。

【0097】

10

20

30

40

50

前記正極集電体では、具体的に優れた導電性を有する発泡アルミニウム、発泡ニッケルなどを使用することが好ましい。

【0098】

また、前記正極活物質層は、前記正極活物質とともに電子が正極内で円滑に移動できるようにするための導電剤、及び正極活物質間または正極活物質と集電体との結着力を高めるためのバインダーをさらに含むことができる。

【0099】

前記導電剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックのような炭素系物質；またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような伝導性高分子であってもよく、正極活物質層の総重量に対して5ないし20重量%で含まれることが好ましい。導電剤の含量が5重量%未満であれば、導電剤の使用による導電性向上効果が微々たるものであり、一方、20重量%を超えれば正極活物質の含量が相対的に少なくなって容量特性が低下するおそれがある。

10

【0100】

また、前記バインダーでは、ポリ(ビニルアセテート)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋結合されたポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリフッ化ビニリデンのコポリマー(商品名: Kynar)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリスチレン、これらの誘導体、ブレンド、コポリマーなどが使われてもよい。また、前記バインダーは正極活物質層の総重量に対して5ないし20重量%で含まれることが好ましい。バインダーの含量が5重量%未満であれば、バインダー使用による正極活物質間または正極活物質と集電体間の結着力改善効果が微々たるものであり、その一方、20重量%を超えれば、正極活物質の含量が相対的に少なくなって容量特性が低下するおそれがある。

20

【0101】

前記のような正極は通常の方法によって製造されてもよく、具体的には正極活物質と導電剤及びバインダーを有機溶媒上で混合して製造した正極活物質層形成用組成物を、集電体上に塗布した後、乾燥及び選択的に圧延して製造されてもよい。

【0102】

この時、前記有機溶媒では、正極活物質、バインダー及び導電剤を均一に分散させてもよく、容易に蒸発されるものを使用することが好ましい。具体的に、アセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどを挙げることができる。

30

【0103】

本発明による多孔性炭素を含む正極を含むリチウム二次電池は、前記多孔性炭素が均一な大きさと形態を有することで、正極の密度を高めることができる。好ましくは、前記リチウム二次電池はリチウム-硫黄二次電池であってもよい。

【0104】

また、前記多孔性炭素は、マイクロ気孔のみを含む活性炭と比べてみる時、マイクロ気孔を含んで比表面積が高いながらメソ気孔も一緒に含んでいて気孔の体積が大きいので、硫黄の担持以後も気孔が塞がらず、電解液の出入りが容易であり、これによって放電容量及び出力特性に優れる。

40

【0105】

以下、本発明を理解しやすくするために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示することに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明なことであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然である。

【0106】

製造例1：多孔性シリカ合成

50

三重ブロック共重合体であるEO₂₀PO₇₀EO₂₀(商標名: Pluronic P123、EO:エチレングリコール、PO:プロピレングリコール)8.0g、塩化カリウム(KCl)10g、37.2wt%塩酸(HCl)20mLを水130mL、エタノール10mLに混合して常温で8時間以上攪拌させた。次に、Pluronic P123が完全に溶解すると9.26mLのメシチレン(mesitylene)を入れて、40℃で2時間攪拌させた。

【0107】

シリカ源(source)であるオルトケイ酸テトラエチル(Tetraethyl orthosilicate、TEOS)18.4mLを添加した後、同一温度で2分間強く攪拌させた。混合溶液を同一温度で20時間置いた。以後、フッ化アンモニウム(amm
onium fluoride)0.092gを混合溶液に入れて2分間強く攪拌させた
後、100℃のオーブンで24時間水熱合成した。以後、エタノールと水の混合溶液でフ
ィルタリングして常温で乾燥させた後、550℃で4時間空気雰囲気下で熱処理を行い、
多孔性シリカを最終的に合成した。

10

【0108】

図1a及び1bは、製造例1で合成された多孔性シリカのSEM(scanning el
ectron microscope)写真である。

【0109】

図1aを参照すれば、球形粒子の形態を有し、メソ気孔が形成された多孔性シリカが製造
されたことが分かる。

20

【0110】

また、図1bは図1aを拡大した写真で、製造された多孔性シリカの直径が5µm水準で
あることが分かるし、メソ気孔がよく発達していることを確認することができる。

【0111】

実施例1:多孔性炭素、正極活物質、正極及びリチウム-硫黄二次電池製造

(1)多孔性炭素製造

製造例1で製造された球形の多孔性シリカ1gをエタノール50mlに均一に分散させた
後、塩化アルミニウム6水和物(Aluminium chloride hexahydrate)0.21gを一緒に混合して2時間攪拌し、多孔性シリカ溶液を収得した。

【0112】

前記多孔性シリカ溶液を常温で攪拌しながら、溶媒のエタノールを全て蒸発させた。

30

【0113】

以後、残ったパウダー(powder)の多孔性シリカ粒子を集めて空気(Air)雰
囲気で1℃/分で550℃まで昇温させて第1熱処理し、5時間維持した。

【0114】

前記第1熱処理後、Al酸性部位が導入された多孔性シリカの気孔体積を測定し、測定さ
れた気孔体積の1/2ぐらいのフルフリルアルコール(furfuryl alcohol)
)と1/2ぐらいのテトラエチレングリコールジメチルエーテル(Tetraethyl
ene glycol dimethyl ether、TEGDME)を混合し、真空を利用
して含浸(impregnation)させた。すなわち、炭素前駆体であるフルフリ
ルアルコールと溶媒であるテトラエチレングリコールジメチルエーテルの重量比は1:1
である。

40

【0115】

以後、80℃オーブンで8時間を維持させて第2熱処理をし、フルフリルアルコール(f
urfuryl alcohol)の重合(polymerization)を誘導した。

【0116】

また、Ar雰囲気中で1℃/分の速度で昇温させ、850℃まで温度を上げて3時間維持さ
せ、炭素-シリカ複合体を製造した。

【0117】

前記炭素シリカ複合体をエタノールと水が1:1の重量比で混合された溶液に分散させ、

50

H F でシリカをエッチングして多孔性炭素を製造した。

【 0 1 1 8 】

(2) 正極活物質製造

前記製造された多孔性炭素と硫黄粉末を混合した混合粉末を得た。この時、製造される正極活物質内で硫黄の重量が 7 0 重量 % になるように混合粉末を製造した。

【 0 1 1 9 】

前記混合粉末に硫黄溶解用溶媒である C S ₂ を滴下しながら、前記混合粉末内に含まれた硫黄を溶解させた。

【 0 1 2 0 】

前記硫黄が溶解された混合粉末を真空下で 3 0 分間維持した後、1 5 5 °C で 1 2 時間維持し、前記溶解された硫黄が前記多孔性炭素内部の気孔に固着させて正極活物質を製造した。

10

【 0 1 2 1 】

(3) リチウム - 硫黄二次電池製造

前記正極活物質 8 0 重量 %、カーボンブラック (導電材) 1 0 重量 %、及び P V D F (バインダー) 1 0 重量 % 組成の正極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P : N - m e t h y l - 2 - p y r r o l i d o n e) に添加して正極スラリーを製造した後、アルミニウムホイル集電体上にコーティングして正極を製造した。この時、正極で硫黄の含量は 2 . 3 m g / c m ² である。

【 0 1 2 2 】

負極で 2 0 0 μ m の厚さを有するリチウムホイルを、電解液は 1 M L i T F S I (D M E / D O L、1 : 1 v o l u m e r a t i o) に 2 w t % の L i N O ₃ 添加剤を溶解させた有機溶液を、分離膜はポリプロピレンフィルムを使用してリチウム - 硫黄二次電池を製造した。

20

【 0 1 2 3 】

- L i T F S I : ビス (トリフルオロメタン) スルホンアミドリチウム塩 (b i s (t r i f l u o r o m e t h a n e) s u l f o n a m i d e l i t h i u m s a l t)

- D M E : ジメトキシメタン (d i m e t h o x y m e t h a n e)

- D O L : 1 , 3 - ジオキソラン (1 , 3 - d i o x o l a n e)

【 0 1 2 4 】

実施例 2

実施例 1 と同様に実施するが、前記第 1 熱処理後、A l 酸性部位が導入された多孔性シリカの気孔にフルフリルアルコールとテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含浸させ、1 : 0 . 6 7 の重量比で混合して前記多孔性シリカの気孔体積を測定した後、測定された気孔体積ぐらい含浸させた。

30

【 0 1 2 5 】

実施例 3

実施例 1 と同様に実施するが、前記第 1 熱処理後、A l 酸性部位が導入された多孔性シリカの気孔にフルフリルアルコールとテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含浸させ、1 : 0 . 4 3 の重量比で混合して前記多孔性シリカの気孔体積を測定した後、測定された気孔体積ぐらい含浸させた。

40

【 0 1 2 6 】

実施例 4

実施例 1 と同様に実施するが、前記第 1 熱処理後、A l 酸性部位が導入された多孔性シリカの気孔にフルフリルアルコールとテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含浸させ、1 : 0 . 2 5 の重量比で混合して前記多孔性シリカの気孔体積を測定した後、測定された気孔体積ぐらい含浸させた。

【 0 1 2 7 】

実施例 5

実施例 1 と同様に実施するが、前記第 1 熱処理後、A l 酸性部位が導入された多孔性シリカの気孔にフルフリルアルコールとテトラエチレングリコールジメチルエーテルを含浸させ

50

せ、1 : 2 . 3 3の重量比で混合して前記多孔性シリカの気孔体積を測定した後、測定された気孔体積ぐらい含浸させた。

【0128】

比較例1：活性炭

マイクロ気孔のみを含む活性炭(MSP-20、Kanto Chemical Co.)を用意した。

【0129】

実施例1と同様に実施するが、前記多孔性炭素の代わりに前記活性炭を利用して正極活物質、正極及びリチウム-硫黄二次電池を製造した。

【0130】

実験例1：多孔性炭素観察

実施例1で製造された多孔性炭素の形態、大きさ及び気孔を観察した。

【0131】

図2aないし2cは、実施例1で製造された多孔性炭素のSEM(scanning electron microscope)及びTEM(transmission electron microscope)写真である。

【0132】

図2aは実施例1で製造された多孔性炭素のSEM写真で、全体的に球形の多孔性炭素が合成されたことが分かる。

【0133】

図2bは実施例1で製造された多孔性炭素の拡大されたSEM写真で、球形の多孔性炭素の粒径が5 µmであることが分かる。

【0134】

図2cは実施例1で製造された多孔性炭素のTEM写真で、メソ気孔がよく発達した多孔性炭素が合成されたことが分かる。

【0135】

実験例2：多孔性炭素と活性炭の物理的特性測定

実施例1の多孔性炭素及び比較例1の活性炭に対する表面積、気孔体積及び気孔の大きさを比べるために、窒素吸脱着実験を実施した。

【0136】

窒素吸脱着実験は、比表面積測定装置(Tristar II 3020、Micromeritics)を利用して測定した。具体的には、分析対象サンプル(50mg~100mg程度)を分析用ガラスチューブ(glass tube)に入れた後、100、真空状態で8時間、分析しようとするサンプルの気孔の中に吸着されている水分を取り除く前処理工程を実施した。前処理されたサンプルに対して液体窒素を利用し、窒素ガスを流しながら窒素吸脱着分析を実施した。

【0137】

図3aないし図3dは、それぞれ実施例1ないし実施例4による多孔性炭素の窒素吸脱着分析結果で、線形等温線(Isotherm linear plot)及び気孔の大きさ分布(Pore Diameter distribution)グラフで、図3eは実施例5による多孔性炭素のSEM(scanning electron microscope)及びTEM(transmission electron microscope)写真である。

【0138】

図3aないし図3eを参照すれば、実施例1ないし実施例3の多孔性炭素の比表面積及び気孔の体積が相対的に良く、実施例5の場合は炭素前駆体であるフルフリルアルコールと溶媒であるテトラエチレングリコールジメチルエーテルの重量比が高いため、多孔性炭素が球形を維持できないことが分かる。

【0139】

図4は実施例1の多孔性炭素及び比較例1の活性炭に対する窒素吸脱着分析結果を示すグ

10

20

30

40

50

ラフである。

【0140】

図4及び下記表1を参照すれば、実施例1の多孔性炭素はマイクロ気孔とメソ気孔をいずれも含んでいて、比表面積は比較例1の活性炭に比べてやや小さいが、それほど差が出ずに、気孔の体積は4倍程度であることが分かる。

【0141】

【表1】

	炭素前駆体：溶媒 (フルフリルアルコール：TEGDME)	比表面積	気孔体積	気孔直径
実施例1	1:1	1,267 m ² /g	3.7 cm ³ /g	4nm、30nm
実施例2	1:0.67	1,147 m ² /g	3.4 cm ³ /g	4nm、21nm
実施例3	1:0.43	1,022m ² /g	2.5 cm ³ /g	3.8nm、29nm
実施例4	1:0.25	1,013m ² /g	2.1 cm ³ /g	3.8nm、31nm
実施例5	1:2.33	球形形態維持不可		
比較例1	—	1,943 m ² /g	0.9 cm ³ /g	2nm 以下

10

20

【0142】

実験例2：放電容量実験

実施例1の多孔性炭素と比較例1の活性炭をそれぞれ含むリチウム - 硫黄二次電池の充放電初サイクルでの電圧プロファイル (voltage profile) を分析した放電容量実験を行った。放電容量実験は、定電流テスト (galvanostatic test) によって、1Cレート (rate) を1672mA/gで定義し、0.2Cレート (rate) で定電流テストを行った。

【0143】

図5は、実施例1及び比較例1のリチウム - 硫黄二次電池に対する容量 (capacity) による電圧プロファイル (voltage profile) を示すグラフである。

30

【0144】

図5を参照すれば、実施例1の多孔性炭素の場合、比較例1の活性炭に比べてメソ気孔が形成された多孔性炭素を含むという差があり、比表面積が相対的に小さいが、メソ気孔が存在することで気孔体積が相対的に大きく、これによって硫黄を効率的に気孔の中に担持することができて放電容量が大きく表れることが分かる。

【0145】

実験例3：電池寿命実験

マイクロ気孔とメソ気孔を含み、均一な形態と大きさを有する多孔性炭素によって硫黄の電気化学的還元反応過程でポリスルフィド浸出問題の緩和を通じたリチウム - 硫黄二次電池の寿命特性改善可否、及び増加された気孔体積によって硫黄の担持の効率性が向上され、可逆的な容量の向上可否を確認するために、定電流充放電 (Galvanostatic charge - discharge) 分析を行った。定電流充放電 (Galvanostatic charge - discharge) 分析は、0.2Cで1.7Vないし3.0V電圧帯 (vs Li/Li⁺) で行った (1C: 1672mA/g)。

40

【0146】

図6は、実施例1及び比較例1のリチウム - 硫黄二次電池に対する定電流充放電 (Galvanostatic charge - discharge) 分析結果を示すグラフである。

【0147】

50

図 6 を参照すれば、マイクロ気孔とメソ気孔を含む多孔性炭素が導入された正極素材を含む実施例 1 のリチウム - 硫黄二次電池の場合、比較例 1 に比べて電池寿命に優れ、200 mAh / g 程度の容量がさらに発現されたものと表れた。

【0148】

実験例 4：高レート特性実験

実施例 1 及び比較例 1 のリチウム - 硫黄二次電池に対し、充放電密度をそれぞれ 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C 及び 5 C へと順次変化させ、各密度当たり 5 回ずつサイクルを行って高レート特性を実験した。

【0149】

図 7 は、実施例 1 及び比較例 1 のリチウム - 硫黄二次電池の高レート放電時、サイクル回数による放電容量を示すグラフである。

10

【0150】

図 7 を参照すれば、実施例 1 は比較例 1 に比べて高レート放電時の維持容量が高いものと表れ、実施例 1 の多孔性炭素はメソ気孔を含むので電解液の速い出入りが可能であり、高い気孔体積に基づいて気孔の中で放電生成物の生成及び分解が行われることで、ポリスルフィドの浸出を制御できるし、高レートでの容量の発現が優れることを確認することができた。

【0151】

以上、本発明は、たとえ限定された実施例と図面によって説明されたが、本発明はこれに限定されず、本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と下記特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは勿論である。

20

30

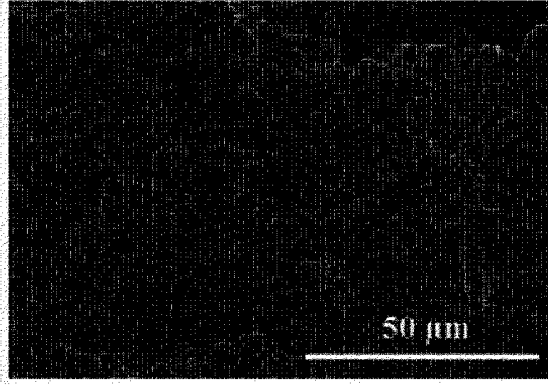
40

50

【図面】

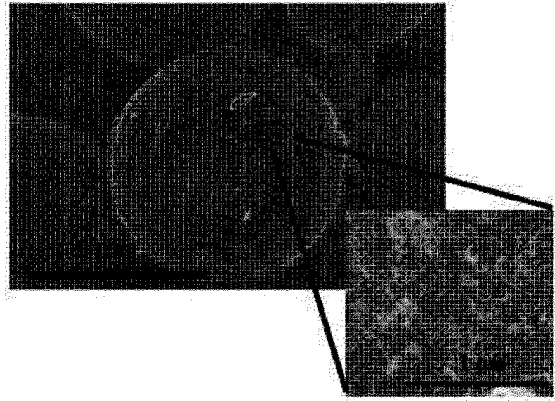
【図 1 a】

[図1a]



【図 1 b】

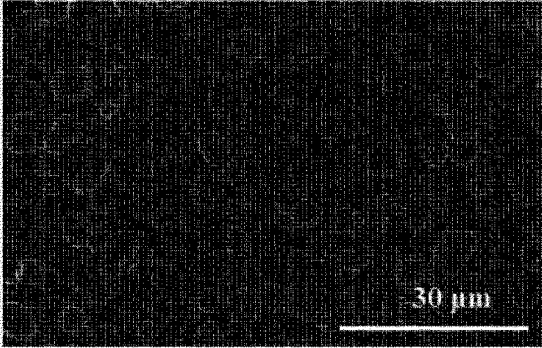
[図1b]



10

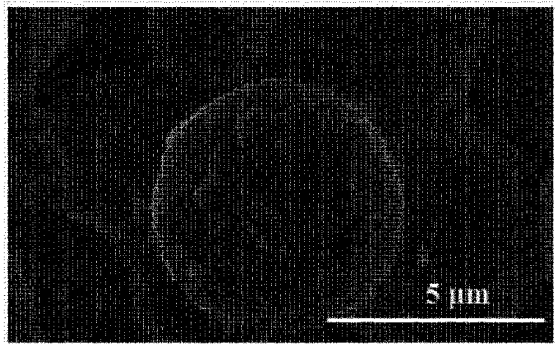
【図 2 a】

[図2a]



【図 2 b】

[図2b]



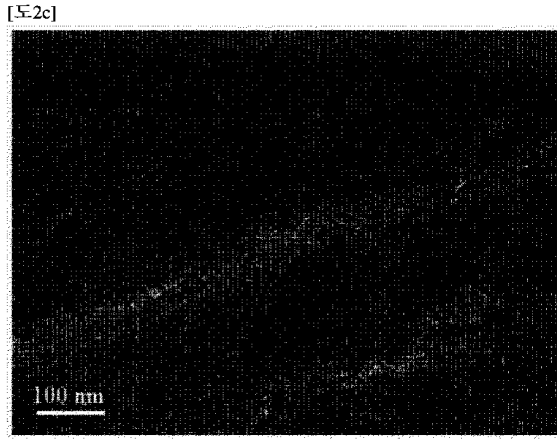
20

30

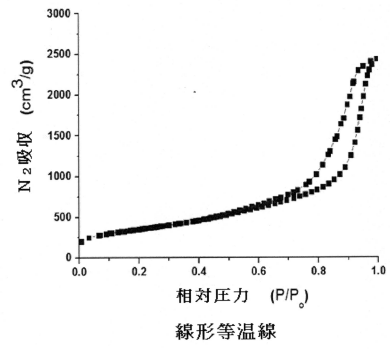
40

50

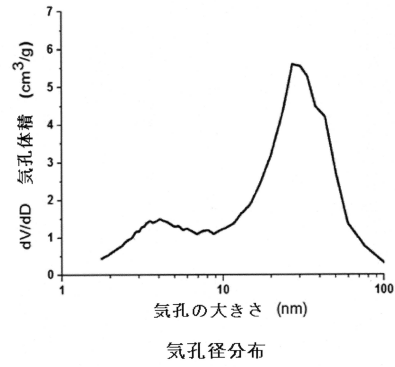
【図 2 c】



【図 3 a】

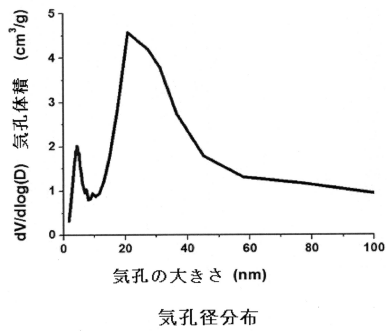
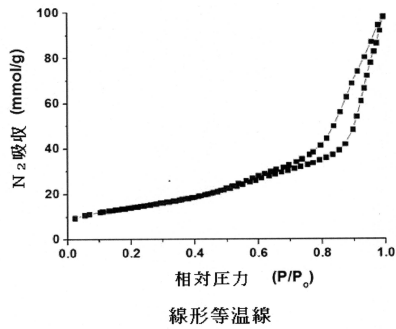


10

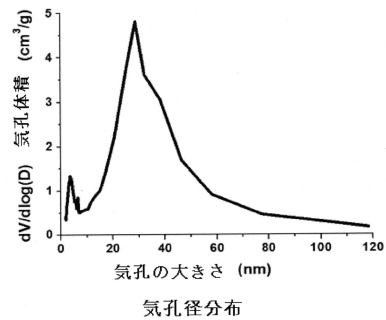
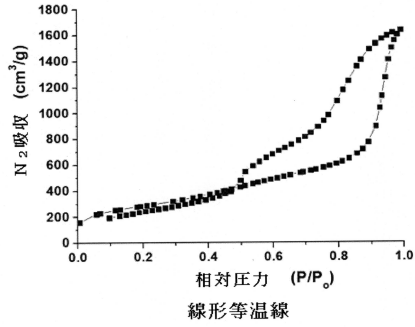


20

【図 3 b】



【図 3 c】

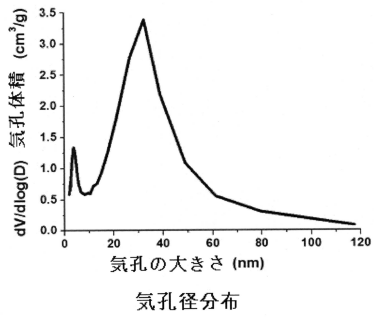
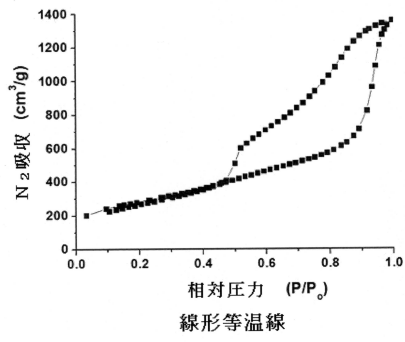


30

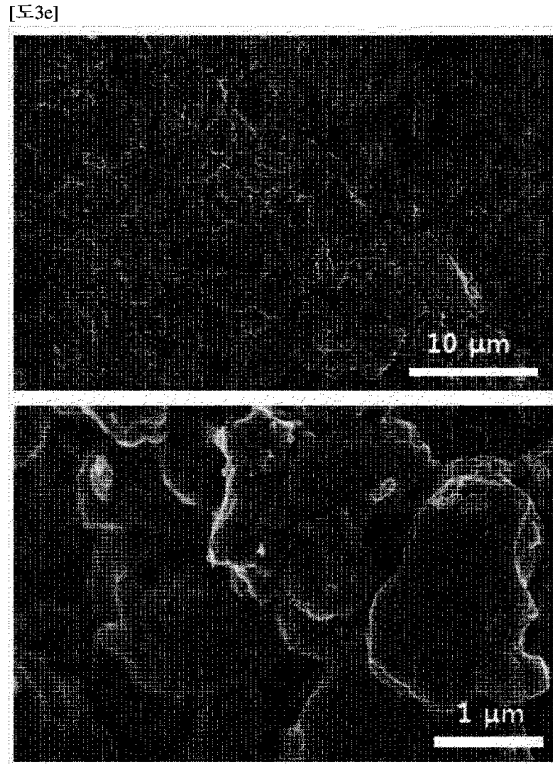
40

50

【図 3 d】



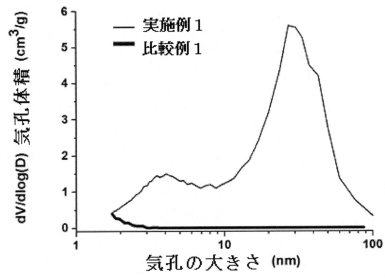
【図 3 e】



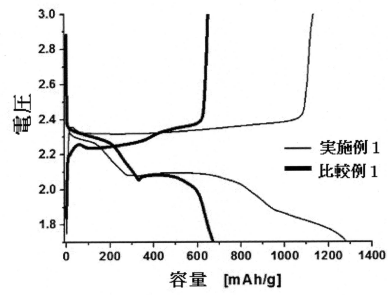
10

20

【図 4】



【図 5】

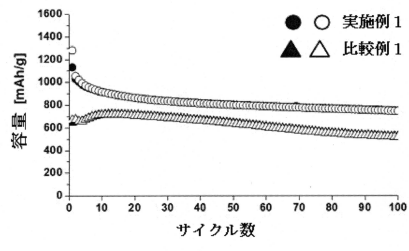


30

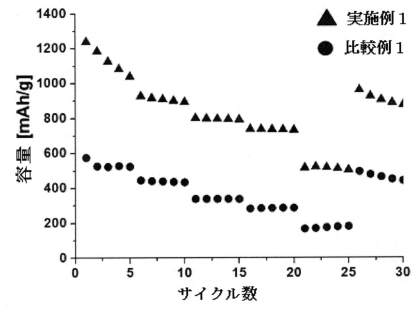
40

50

【図 6】



【図 7】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/052(2010.01)

F I

H 0 1 M 10/052

- (72)発明者 ドンウク・イ
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 チャンシン・ジョ
大韓民国・48543・プサン・ナム - グ・ウアム - ロ・104ボン - ギル・29・103 - 19
02
- (72)発明者 ジンウ・イ
大韓民国・37673・ギョンサンブク - ド・ポハン - シ・ナム - グ・ジゴク - ロ・155・7 -
1803
- (72)発明者 クォンナム・ソン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ドウ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ウォン - グワン・イム
大韓民国・37662・ギョンサンブク - ド・ポハン - シ・ナム - グ・ヘンボクジュテク - ギル・
43 - 6・エー37

審査官 廣野 知子

(56)参考文献

- 特開2007 - 197305 (JP, A)
特開2003 - 034516 (JP, A)
特開2007 - 008790 (JP, A)
国際公開第2016 / 075916 (WO, A1)
特表2013 - 508148 (JP, A)
特表2011 - 525468 (JP, A)
国際公開第2014 / 112401 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

- C 0 1 B 32 / 00 - 32 / 991
H 0 1 M 4 / 00 - 4 / 62
H 0 1 M 10 / 052