

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7128303号
(P7128303)

(45)発行日 令和4年8月30日(2022.8.30)

(24)登録日 令和4年8月22日(2022.8.22)

(51)Int. Cl. F I
H O 1 M 4/38 (2006.01) H O 1 M 4/38 Z
H O 1 M 4/36 (2006.01) H O 1 M 4/36 A

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21)出願番号	特願2020-572780(P2020-572780)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和1年10月31日(2019.10.31)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2021-528825(P2021-528825A)		ミテッド
(43)公表日	令和3年10月21日(2021.10.21)		大韓民国 ソウル ヨンドウンポーク ヨ
(86)国際出願番号	PCT/KR2019/014640		イーデロ 108 タワー1
(87)国際公開番号	W02020/091478	(74)代理人	100188558
(87)国際公開日	令和2年5月7日(2020.5.7)		弁理士 飯田 雅人
審査請求日	令和2年12月25日(2020.12.25)	(74)代理人	100110364
(31)優先権主張番号	10-2018-0132423		弁理士 実広 信哉
(32)優先日	平成30年10月31日(2018.10.31)	(72)発明者	スヒョン・キム
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(31)優先権主張番号	10-2019-0137949		グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
(32)優先日	令和1年10月31日(2019.10.31)		ム・リサーチ・パーク
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	審査官	鈴木 雅雄
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫黄－炭素複合体、この製造方法及びこれを含むリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部及び外部の表面がイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーでコーティングされた多孔性炭素材と、

前記多孔性炭素材の内部及び表面の少なくとも一部に硫黄と、を含み、

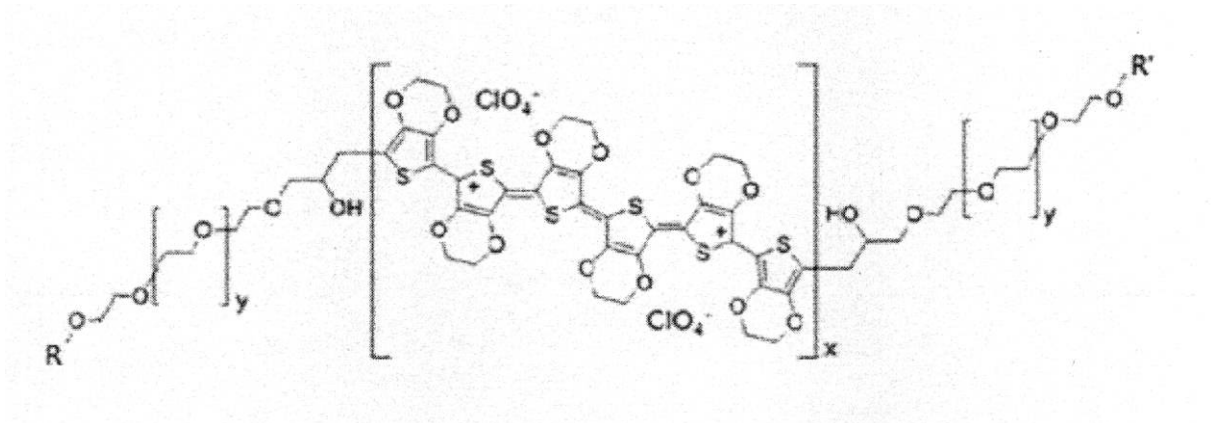
前記多孔性炭素材は、内部に気孔を含み、前記気孔の平均直径は1ないし200nmであり、

前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーは、下記化学式1の化合物であり、

【化学式1】

10

【化1】



10

(前記化学式1において、各々の単量体の割合である x は0超1以下で、 y は $1-x$ で、 R 及び R' はそれぞれ独立的に C_1 ないし C_{20} の炭化水素基であり、)

前記化学式1の重量平均分子量は1,000ないし1,000,000である、硫黄-炭素複合体。

【請求項2】

前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーの含量が硫黄-炭素複合体の重量全体に対して0.5ないし5.0重量%である、請求項1に記載の硫黄-炭素複合体。

20

【請求項3】

前記硫黄のローディング量が 5 mg/cm^2 以上である、請求項1または2に記載の硫黄-炭素複合体。

【請求項4】

前記硫黄-炭素複合体は、硫黄と多孔性炭素材が9:1ないし7:3の重量比で含まれる、請求項1から3のいずれか一項に記載の硫黄-炭素複合体。

【請求項5】

前記多孔性炭素材はグラファイト、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維及び活性炭からなる群から選択された1種以上である、請求項1から4のいずれか一項に記載の硫黄-炭素複合体。

30

【請求項6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の硫黄-炭素複合体を含む、リチウム二次電池用正極。

【請求項7】

請求項1から5のいずれか一項に記載の硫黄-炭素複合体を製造するための方法であって

(a) イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーを含む溶液に多孔性炭素材を混合した後、乾燥してイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材を製造する段階と、

40

(b) 前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材に硫黄を混合した後、熱処理して硫黄-炭素複合体を製造する段階と、を含み、

前記溶液の溶媒は、エタノール及びテトラヒドロフラン (THF) からなる群から選択されるいずれか一つ以上である、方法。

【請求項8】

前記多孔性炭素材はグラファイト、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維及び活性炭からなる群から選択された1種以上である、請求項7に記載の方法。

50

【請求項9】

請求項6に記載の正極と、負極と、電解質と、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、2018年10月31日付韓国特許出願第10-2018-0132423号及び2019年10月31日付韓国特許出願第10-2019-0137949号に基づく優先権の利益を主張し、該当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、硫黄-炭素複合体及びこれを含むリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心が段々高くなっている。携帯電話、カムコーダー及びノートパソコン、ひいては電気自動車のエネルギーまで適用分野が拡大され、電気化学素子の研究と開発に対する努力が段々具体化されている。

【0004】

電気化学素子は、このような側面で最も注目を浴びている分野であり、その中でも充・放電可能な二次電池の開発は関心の的になっていて、最近はこのような電池を開発するに当たり容量密度及びエネルギー効率を向上させるために新しい電極と電池の設計に対する研究開発が進められている。

【0005】

現在適用されている二次電池の中で、1990年代初に開発されたリチウム二次電池は、水溶液電解液を使用するNi-MH、Ni-Cd、硫酸-鉛電池などの在来式電池に比べて作動電圧が高く、エネルギー密度が遥かに大きいという長所で脚光を浴びている。

【0006】

特に、リチウム-硫黄(Li-S)電池は、S-S結合(Sulfur-Sulfur bond)を有する硫黄系物質を正極活物質で使用し、リチウム金属を負極活物質で使用する二次電池である。正極活物質の主材料である硫黄は資源がとても豊かで、毒性がなく、単位原子当たり低い重量を有する長所がある。また、リチウム-硫黄電池の理論放電容量は 1675mAh/g-sulfur で、理論エネルギー密度が $2,600\text{Wh/kg}$ であって、現在研究されている他の電池システムの理論エネルギー密度(Ni-MH電池： 450Wh/kg 、Li-FeS電池： 480Wh/kg 、Li-MnO₂電池： $1,000\text{Wh/kg}$ 、Na-S電池： 800Wh/kg)に比べて非常に高いため、現在まで開発されている電池の中で最も有望な電池である。

【0007】

リチウム-硫黄電池の放電反応中、負極(Anode)ではリチウムの酸化反応が発生し、正極(Cathode)では硫黄の還元反応が発生する。放電前の硫黄は環形のS₈構造を持っているが、還元反応(放電)の際にS-S結合が切れながらSの酸化数が減少し、酸化反応(充電)の際にS-S結合が再び形成されてSの酸化数が増加する酸化-還元反応を利用して電気エネルギーを貯蔵及び生成する。このような反応中、硫黄は環形のS₈で還元反応によって線形構造のリチウムポリスルフィド(Lithium polysulfide、Li₂S_x、x=8、6、4、2)に変換され、結局、このようなリチウムポリスルフィドが安全に還元されると、最終的にリチウムスルフィド(Lithium sulfide、Li₂S)が生成されるようになる。各々のリチウムポリスルフィドに還元される過程によってリチウム-硫黄電池の放電挙動はリチウムイオン電池とは違って段階的に放電電圧を示すのが特徴である。

【0008】

しかし、このようなリチウム-硫黄電池の場合、硫黄の低い電気伝導度、充放電の際にリチウムポリスルフィドの溶出及び体積膨脹問題と、これによる低いクーロン効率、及び充

10

20

30

40

50

放電による急激な容量減少問題を解決しなければならない。

【0009】

特に、従来のリチウム硫黄電池で低ローディング硫黄（Sulfur）が担持されている場合、硫黄の反応性が十分に発現される結果が多くの実験を通じて知られたが、硫黄のローディングを高める場合、反応性が急に低くなる問題点が発生した。

【0010】

このような高ローディングにおける反応性を高めるために機能性高分子（吸着／触媒／伝導性高分子）を多孔性炭素材や硫黄－炭素複合体にコーティングする場合、低ローディングの場合はコーティングに対する効果が発現される結果が報告されるが、硫黄（Sulfur）が多い場合、これを解決するために高濃度の高分子をコーティングするようになると、返って反応性が低くなり、抵抗成分が多くなる結果を得た。

10

【0011】

したがって、高含量の硫黄（Sulfur）を使っても過電圧が発生せず、機能性官能基が自らの役目をするようにリチウムイオン伝導性と電子伝導性を同時に有する物質を多孔性炭素材にコーティングして、高濃度の硫黄を使っても反応性を高めることができる解決方法を見つけ出す必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】 韓国登録特許第10－1592658号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らは多角的に研究した結果、多孔性炭素材の内部にリチウムイオン伝導性と電子伝導性を有する高分子をコーティングすることによって、高含量の硫黄がローディングされても反応性を向上させることができることを確認して本発明を完成した。

【0014】

よって、本発明は、多孔性炭素材の内部にリチウムイオン伝導性と電子伝導性を有する高分子をコーティングして乾燥した後で硫黄を担持する硫黄－炭素複合体及びその製造方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記目的を達成するために、本発明は、

内部及び外部の表面がイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーでコーティングされた多孔性炭素材と；

前記多孔性炭素材の内部及び表面の少なくとも一部に硫黄と；を含む硫黄－炭素複合体を提供する。

【0016】

また、本発明は、（a）イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーを含む溶液に多孔性炭素材を混合した後、乾燥してイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材を製造する段階と；（b）前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材に硫黄を混合した後、熱処理して硫黄－炭素複合体を製造する段階と；を含む、硫黄－炭素複合体の製造方法を提供する。

40

【0017】

また、本発明は、前記硫黄－炭素複合体を含む、リチウム二次電池用正極を提供する。

【0018】

また、本発明は、前記正極と；負極と；電解質と；を含むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0019】

50

本発明の硫黄－炭素複合体は、高含量の硫黄がローディングされる場合に反応性が低下し、高レート of 充／放電の際に反応性が減少する問題を解決するために、従来の技術で使用する一般コーティング素材と違って、リチウムイオンの移動性を高める官能基と、電子の移動性を高める官能基を一緒に含むポリマーを多孔性炭素材にコーティングして使用する特徴を有する。

【0020】

よって、本発明の硫黄－炭素複合体は、高含量の硫黄を含みながらも電池駆動の際に発生する過電圧発生が減少し、硫黄の反応性が増加する効果を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

10

【図1】本発明のポリマー構造による機能を示す模式図である。

【図2】本発明の実施例及び比較例による硫黄－炭素複合体の熱重量分析結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1及び5の硫黄－炭素複合体で製造されたりチウム－硫黄電池の寿命特性を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例1及び比較例1及び5の硫黄－炭素複合体で製造されたりチウム－硫黄電池の過電圧防止性能を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1及び比較例1、2及び4の硫黄－炭素複合体で製造されたりチウム－硫黄電池の寿命特性を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例1及び比較例3の硫黄－炭素複合体で製造されたりチウム－硫黄電池の寿命特性を示すグラフである。

20

【図7】本発明の比較例1及び比較例4の硫黄－炭素複合体で製造されたりチウム－硫黄電池の寿命特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、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が容易に実施できるように添付の図面を参照して詳しく説明する。しかし、本発明は幾つか異なる形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。

【0023】

図面では、本発明を明確に説明するために説明と関係のない部分を省略し、明細書全体にわたって類似な部分に対しては類似な図面符号を付した。また、図面で表示された構成要素の大きさ及び相対的な大きさは実際の縮尺とは無関係で、説明の明瞭性のために縮小されたり誇張されたものであってもよい。

30

【0024】

本明細書及び特許請求の範囲に使われた用語や単語は、通常的や辞書的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自ら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即し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。

【0025】

本明細書で用いられている用語「複合体 (composite)」とは、2つ以上の材料が組み合わせられて物理的・化学的に相互異なる相 (phase) を形成しながら、より有効な機能を発現する物質を意味する。

40

【0026】

リチウム二次電池の一具現例であるリチウム－硫黄電池は、正極活物質で硫黄を、負極活物質でリチウム金属を使用する。リチウム－硫黄電池の放電時に負極ではリチウムの酸化反応が起こるし、正極では硫黄の還元反応が発生する。この時、還元された硫黄は負極から移動されてきたリチウムイオンと結合してリチウムポリスルフィドに変換され、最終的にリチウムスルフィドを形成する反応を伴う。

【0027】

リチウム－硫黄電池は、既存のリチウム二次電池に比べて遥かに高い理論エネルギー密度

50

を有し、正極活物質で使用される硫黄は資源が豊かで安価なので、電池の製造単価を下げることができるという長所によって次世代電池として脚光を浴びている。

【0028】

このような長所にもかかわらず正極活物質である硫黄の低い電気伝導度及びリチウムイオンの伝導特性によって、実際の駆動では理論的エネルギー密度を全部具現することは困難である。

【0029】

特に、従来のリチウム硫黄電池で低ローディング硫黄 (Sulfur) が担持されている場合、硫黄の反応性が十分に発現される結果が幾つかの実験を通じて知られたが、硫黄のローディングを高める場合、反応性が急激に低くなる問題点がある。

10

【0030】

このような高ローディングでの反応性を高めるために機能性高分子 (吸着/触媒/伝導性高分子) を多孔性炭素材や硫黄-炭素複合体にコーティングする場合、低ローディングの場合コーティングに対する効果が発現される結果が報告されているが、硫黄 (Sulfur) が高ローディングされる場合は、目的とする効果を得られなかった。よって、これを解決するために高濃度で高分子をコーティングする方法も研究されたが、高濃度の高分子コーティングは返って反応性を低下させ、抵抗成分の増加によって効果を阻害する結果をもたらした。

【0031】

よって、高含量の硫黄 (Sulfur) を使用しても過電圧が発生せず、機能性官能基が自らの役目をするようにリチウムイオン伝導性と電子伝導性を同時に有する物質を多孔性炭素材にコーティングして、高濃度の硫黄を使用しても反応性を高められる解決方法を見つけた必要がある。

20

【0032】

硫黄-炭素複合体

ここで、本発明では、硫黄-炭素複合体と電解液との反応性及びリチウム二次電池の容量及び効率特性改善効果を確保するために、内部及び外部の表面がイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーでコーティングされた多孔性炭素材と；前記多孔性炭素材の内部及び表面の中で少なくとも一部に硫黄と；を含む硫黄-炭素複合体を提供する。

【0033】

前記多孔性炭素材は正極活物質である硫黄が均一で安定的に固定化される骨格を提供し、硫黄の電気伝導度を補完して電気化学反応がスムーズに進められるようにする。

30

【0034】

前記多孔性炭素材は一般的に様々な炭素材質の前駆体を炭化させて製造される。前記多孔性炭素材は、内部に一定しない気孔を含み、前記気孔の平均直径は1ないし200nm範囲で、気孔度または孔隙率は気孔全体積の10ないし90%範囲であつてもよい。もし、前記気孔の平均直径が前記範囲未満の場合、気孔の大きさが分子水準に過ぎないため硫黄の含浸が不可能であり、逆に前記範囲を超える場合、多孔性炭素の機械的強度が弱化され、電極の製造工程に適用するに好ましくない。

【0035】

前記多孔性炭素材の形態は、球形、棒型、針状、板状、チューブ型またはバルク型で、リチウム二次電池に通常使われるものであれば、制限されずに使用されてもよい。

40

【0036】

前記多孔性炭素材は、多孔性構造であつたり比表面積が高いもので、当業界で通常使われるものであれば、いずれも構わない。例えば、前記多孔性炭素材では、グラファイト (graphite) ; グラフェン (graphene) ; デンカブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンエスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック ; 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) などのカーボンナノチューブ (CNT) ; グラファイトナノファイバー (GNF) 、カーボンナノファイバー (CNF) 、活性炭素フ

50

アイバー（ACF）などの炭素繊維；及び活性炭からなる群から選択された1種以上であってもよいが、これに制限されない。

【0037】

前記硫黄は、無機硫黄（ S_8 ）、 Li_2S_n （ $n \geq 1$ ）、有機硫黄化合物及び炭素－硫黄ポリマー〔 $(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2.5$ ないし 5.0 、 $n \geq 2$ 〕からなる群から選択された1種以上であってもよい。好ましくは無機硫黄（ S_8 ）を使用することができる。

【0038】

本発明による硫黄－炭素複合体において、前述した硫黄と多孔性炭素材の重量比は9：1ないし7：3であってもよい。もし、前記硫黄の含量が重量比で70重量%未満の場合、多孔性炭素材の含量が増加するにつれ正極スラリー製造時に必要なバインダーの添加量が増える。このようなバインダー添加量の増加は結局電極の面抵抗を増加させ、電子移動（electron pass）を阻む絶縁体の役目をするようになって、セルの性能を低下させることがある。逆に、90重量%を超過する場合、硫黄どうし集まるようになり、電子を受けにくくなるので、電極反応に直接参加することが難しいことがある。

【0039】

より好ましくは、本発明の硫黄－炭素複合体において、硫黄と多孔性炭素材の重量比は9：1ないし7.5：2.5であってもよい。

【0040】

また、前記硫黄は前記多孔性炭素材の気孔内部だけでなく表面に位置し、この時、前記多孔性炭素材の外部表面全体の100%未満、好ましくは1ないし95%、より好ましくは60ないし90%領域に存在することができる。前記硫黄が多孔性炭素材の表面で前記範囲内にある時、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の側面で最大の効果を示すことができる。具体的に、前記範囲の領域で硫黄が多孔性炭素材の表面に薄くて均一に含浸されるので、充放電過程で電子伝達接触面積を増加させることができる。もし、前記硫黄が多孔性炭素材表面の100%領域に位置する場合、前記多孔性炭素材が完全に硫黄で覆われ、電解液の濡れ性が落ちるし、電極内に含まれる導電材との接触性が低下して電子伝達を受けることができないため、反応に参加することができなくなる。

【0041】

前記硫黄－炭素複合体は構造体内で多様な大きさの気孔及び3次元的に相互繋がって、規則的に整列された気孔によって硫黄を高い含量で担持することができる。これにより、電気化学反応で溶解性があるポリスルフィドが生成されても硫黄－炭素複合体の内部に位置するようになれば、ポリスルフィドが溶出する時も3次元に絡まる構造が維持され、正極構造が崩壊される現象を抑制することができる。その結果、前記硫黄－炭素複合体を含むリチウム二次電池は高ローディング（high loading）でも高容量を具現することができる長所がある。

【0042】

ここで、本発明による硫黄－炭素複合体の硫黄ローディング量は5～20mg/cm²になってもよい。

【0043】

前記のように硫黄－炭素複合体の硫黄ローディング量が高い場合、図1の（b）に示すように、リチウムイオンの出入り、及び不導体である硫黄（Sulfur）の存在によって過電圧が増加し、反応性が低下する問題が発生する。

【0044】

しかし、本発明の硫黄－炭素複合体は、前記多孔性炭素材の内部及び外部の表面がイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーでコーティングされるため、図1の（c）に示すように、前記ポリマーでコーティングされたCNTの場合、高い硫黄（Sulfur）の担持量にもかかわらずリチウムイオンの出入りが可能（図1（a）のイオン伝導性機能をするブロック部分の役目）であり、過電圧が改善（図1（a）の電子伝導性機能をするブロック部分の役目）され、全体的に反応性が向上される。

【0045】

10

20

30

40

50

よって、本発明の硫黄－炭素複合体は前記多孔性炭素材の内部及び外部表面がイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーでコーティングされる。

【0046】

前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーは、PEG及びポリエチレンオキサイドからなる群から選択されるいずれか一つ以上の化合物；並びにPEDOT、チオフェン及びピロールからなる群から選択されるいずれか一つ以上の化合物；を含むことができる。

【0047】

本発明で使用するイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーには、PEG、ポリエチレンオキサイドなどの化合物が含まれてイオン伝導性官能基の役目をする事ができ、またPEDOT、チオフェン、ピロールなどの化合物が含まれて電子伝導性官能基の役目をする事ができる。

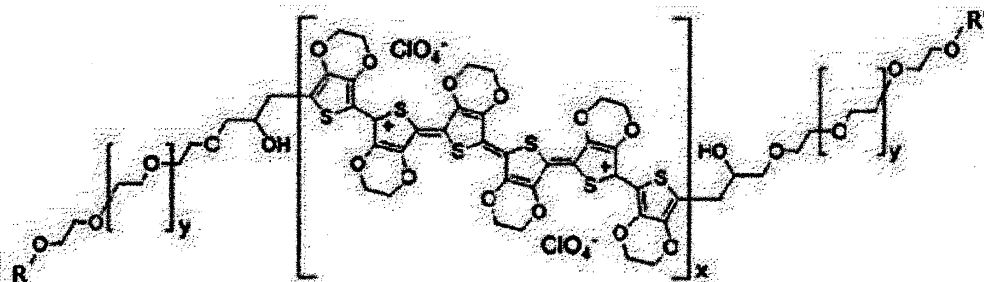
【0048】

具体的に、前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーは、下記化学式1の化合物であってもよい。

【0049】

[化学式1]

[化1]



【0050】

(前記化学式1において、各々の単量体の割合であるxは0ないし1で、yは1-xで、R及びR'はそれぞれ独立的にC₁ないしC₂₀の炭化水素基である。)

【0051】

前記化学式1の重量平均分子量は1,000ないし1,000,000である。

【0052】

前記R及びR'は、それぞれ独立的にC₅ないしC₁₅の炭化水素基であることがより好ましく、具体例ではR及びR'がC₁₂H₂₅のものが使われることができる。

【0053】

本発明で使用するイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーの含量は、硫黄－炭素複合体の重量全体に対して0.5ないし5.0重量%であってもよく、好ましくは1.0ないし3.0重量%であってもよい。前記リチウムイオンを含むポリマーの含量が0.5重量%未満であれば効果が微々たるものであり、5重量%を超過すれば過電圧が発生する問題がある。

【0054】

硫黄－炭素複合体の製造方法

本発明の硫黄－炭素複合体は、(a)イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーを含む溶液に多孔性炭素材を混合した後、乾燥してイオン伝導性官能基と電子伝導性

官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材を製造する段階と；

（b）前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材に硫黄を混合した後、熱処理して硫黄－炭素複合体を製造する段階と；を通じて製造される。

【0055】

先ず、本発明の硫黄－炭素複合体の製造方法は、イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーを含む溶液に多孔性炭素材を混合した後、乾燥してイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材を製造する（a）段階を含む。

【0056】

先ず、前記（a）段階で、イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーを多孔性炭素材にコーティングするために、揮発性の高いエタノールやTHFのような揮発性溶媒をイオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーと混合したコーティング用組成物を製造する。以後、前記組成物に多孔性炭素材を混合した後で乾燥する。前記乾燥の際に前記製造された多孔性炭素材を70ないし150℃で15分ないし1時間乾燥することができる。

【0057】

前記多孔性炭素材の乾燥温度及び乾燥時間が前記範囲を充たす場合、揮発性溶媒が充分揮発され、リチウムイオンを含むポリマーが複体内で均一にコーティングされることができ

【0058】

前記（a）段階で使われる前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーと多孔性炭素材の特徴は前述したのと同じである。

【0059】

以後、本発明の硫黄－炭素複合体の製造方法は、前記イオン伝導性官能基と電子伝導性官能基を含むポリマーがコーティングされた多孔性炭素材に硫黄を混合した後、熱処理して硫黄－炭素複合体を製造する（b）段階を含む。

【0060】

前記（b）段階では、硫黄と多孔性炭素材を混合する時、硫黄と多孔性炭素材の重量比は9：1ないし7：3であってもよい。もし、硫黄の含量が前記重量比範囲未満の場合、多孔性炭素材の含量が増加するにつれ正極スラリーを製造する時必要なバインダーの添加量が増える。このようなバインダー添加量の増加は結局電極の面抵抗を増加させ、電子移動（electron pass）を阻む絶縁体の役目をするようになってセルの性能を低下させることがある。逆に、硫黄の含量が前記重量比範囲を超過する場合、硫黄どうし集まるようになり、電子を受けにくくなるので、電極反応に直接参加しにくいことがある。

【0061】

より好ましくは、本発明の硫黄－炭素複合体で硫黄と多孔性炭素材の重量比は9：1ないし7.5：2.5であってもよい。

【0062】

前記（b）段階で使われる前記硫黄の特徴は前述した内容と同じである。

【0063】

前記（b）段階で混合された硫黄と多孔性炭素材に熱処理し、多孔性炭素材に硫黄を担持させて硫黄－炭素複合体を製造する時、当業界で使用する一般的な熱処理方法を使用することができ、好ましくは溶融拡散（melt diffusion）を通じて熱処理することができる。

【0064】

正極

本発明で提示する硫黄－炭素複合体は、リチウム二次電池の正極活物質として好ましく使用することができる。

【0065】

前記正極は正極集電体上に正極活物質層形成用組成物を塗布及び乾燥して製作される。前記正極活物質層形成用組成物は、上述した硫黄－炭素複合体を導電材及びバインダーと混合した後、40ないし70℃で4時間ないし12時間乾燥して製造する。

【0066】

具体的に、前記製造された硫黄－炭素複合体にさらに導電性を与えるため、前記正極組成物に導電材が追加されてもよい。前記導電材は電子が正極内で円滑に移動するための役目をするもので、電池に化学的变化を引き起こさずに、導電性に優れ、広い表面積を提供できるものであれば特に制限されないが、好ましくは炭素系物質を使用する。

【0067】

前記炭素系物質では、天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛、グラフェン (Graphene) のような黒鉛 (Graphite) 系、活性炭 (Active carbon) 系、チャンネルブラック (Channel black)、ファーネスブラック (Furnace black)、サーマルブラック (Thermal black)、コンタクトブラック (Contact black)、ランプブラック (Lamp black)、アセチレンブラック (Acetylene black) のようなカーボンブラック (Carbon black) 系；炭素繊維 (Carbon fiber) 系、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT)、フラーレン (Fullerene) のような炭素ナノ構造体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種を使用することができる。

【0068】

前記炭素系物質以外にも、目的によって金属メッシュなどの金属性繊維；銅 (Cu)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) などの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使用することができる。前記導電性材料は単独または混合して使われることができる。

【0069】

また、前記正極活物質に集電体に対する付着力を提供するために、前記正極組成物にはバインダーがさらに含まれてもよい。前記バインダーは溶媒によく溶解されなければならない、正極活物質と導電材との導電ネットワークをよく構成しなければならない、電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

【0070】

本発明に適用可能なバインダーは、当該業界で公知された全てのバインダーであってもよく、具体的には、ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride、PVdF) またはポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン－ブタジエンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、スチレン－イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；ポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー、ポリエステル系バインダー、シラン系バインダー；からなる群から選択された1種または2種以上の混合物や共重合体であってもよいが、これに制限されないことは勿論である。

【0071】

前記バインダー樹脂の含量は前記正極の総重量を基準にして0.5～30重量%であってもよいが、これのみに限定されるものではない。前記バインダー樹脂の含量が0.5重量%未満の場合は、正極の物理的性質が低下して正極活物質と導電材が脱落することがあり、30重量%を超過する場合は正極で活物質と導電材の割合が相対的に減少して電池容量が減少することがある。

【0072】

正極組成物をスラリー状態で製造するための溶媒は乾燥しやすく、バインダーをよく溶解するが、正極活物質及び導電材は溶解させずに分散状態で維持させるものが最も好ましい。溶媒が正極活物質を溶解させる場合は、スラリーで硫黄の比重 ($D = 2.07$) が高い

10

20

30

40

50

ため、硫黄がスラリーで沈むようになってコーティングの際に集電体に硫黄が集まって導電ネットワークに問題が生じ、電池作動に問題が発生するきらいがある。

【0073】

本発明による溶媒は水または有機溶媒が可能であり、前記有機溶媒はジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、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群から選択される1種以上を含む有機溶媒が適用可能である。

【0074】

前記正極組成物の混合は、通常の混合機、例えばレイトスミキサー、高速せん断ミキサー、ホモミキサーなどを利用して通常の方法で攪拌することができる。

【0075】

前記正極組成物を集電体に塗布し、真空乾燥して正極を形成することができる。前記スラリーは、スラリーの粘度及び形成しようとする正極の厚さによって適切な厚さで集電体にコーティングすることができ、好ましくは10ないし300 μm の範囲内で適切に選択することができる。

【0076】

この時、前記スラリーをコーティングする方法として制限はなく、例えば、ドクターブレードコーティング (Doctor blade coating)、ディップコーティング (Dip coating)、グラビアコーティング (Gravure coating)、スリットダイコーティング (Slit die coating)、スピコーティング (Spin coating)、コンマコーティング (Comma coating)、バーコーティング (Bar coating)、リバースロールコーティング (Reverse roll coating)、スクリーンコーティング (Screen coating)、キャップコーティング (Cap coating) 方法などを行って製造することができる。

【0077】

前記正極集電体では、一般に3~500 μm の厚さで作ることができ、電池に化学的变化を引き起こさずに高い導電性を有するものであれば特に制限しない。例えば、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタンなどの伝導性金属を使用することができ、好ましくはアルミニウム集電体を使用することができる。このような正極集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体など様々な形態が可能である。

【0078】

リチウム二次電池

本発明の一実施例として、リチウム二次電池は上述した正極と；負極活物質としてリチウム金属またはリチウム合金を含む負極と；前記正極と負極の間に介在される分離膜と；前記負極、正極及び分離膜に含浸されていて、リチウム塩と有機溶媒を含む電解質とを含むことができ、好ましくは前記リチウム二次電池は正極内の正極活物質内に硫黄化合物を含むリチウム-硫黄電池であってもよい。

【0079】

前記負極は、負極活物質としてリチウムイオン (Li^+) を可逆的にインターカレーション (Intercalation) またはデインターカレーション (Deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成できる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはデインターカレーションできる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。前記リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質は、例えば、酸化スズ、窒化チタンまたはシリコンであってもよい。前記リチウム合金は、例えば、リチウムとNa、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al及びSnからなる群から選択される金属の合金であってもよい。

【0080】

また、リチウム-硫黄電池を充・放電する過程において、正極活物質として使われる硫黄

10

20

30

40

50

が非活性物質に変化され、リチウム負極の表面に付着されることがある。このように、非活性硫黄 (Inactive sulfur) は硫黄が幾つかの電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加できない状態の硫黄を意味し、リチウム負極の表面に形成された非活性硫黄は、リチウム負極の保護膜 (Protective layer) としての役目をする長所もある。よって、リチウム金属と、このリチウム金属上に形成された非活性硫黄、例えばリチウムスルフィドを負極で使用することもできる。

【0081】

本発明の負極は、前記負極活物質以外にリチウムイオン伝導性物質からなる前処理層、及び前記前処理層上に形成されたりチウム金属保護層をさらに含むことができる。

【0082】

前記正極と負極の間に介在される分離膜は正極と負極を互いに分離または絶縁させ、正極と負極の間にリチウムイオンを輸送できるようにして、多孔性非伝導性または絶縁性物質からなってもよい。このような分離膜は、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁体として薄膜またはフィルムのような独立的な部材であってもよく、正極及び／または負極に加えられたコーティング層であってもよい。また、電解質としてポリマーなどの固体電解質が使われる場合は、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0083】

前記分離膜の気孔の直径は一般的に $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で、厚さは一般的に $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、このような分離膜では、ガラス電解質 (Glass electrolyte)、高分子電解質またはセラミック電解質などが使用されてもよい。例えば、耐化学性及び疎水性ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布、クラフト紙などが使われる。現在市販中の代表的な例としては、セルガード系列 (Celgard[®] 2400、2300 Hoechst Celanese Corp. 製品)、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 製品または Pall RAI 社製品)、ポリエチレン系列 (Tonen または Entek) などがある。

【0084】

固体状態の電解質分離膜は、約 20 重量%未満の非水系有機溶媒を含むこともでき、この場合は有機溶媒の流動性を減らすために適切なゲル形成化合物 (Gelling agent) をさらに含むこともできる。このようなゲル形成化合物の代表的な例としては、ポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどを挙げることができる。

【0085】

前記負極、正極及び分離膜に含浸されている電解質は、リチウム塩を含む非水系電解質としてリチウム塩と電解液で構成され、電解液としては非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使われる。

【0086】

本発明のリチウム塩は非水系有機溶媒に溶解されやすい物質であって、例えば、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 Li(Ph)_4 、 $\text{LiC(CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(SFO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4 フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド及びこれらの組み合わせからなる群から一つ以上が含まれることができる。

【0087】

前記リチウム塩の濃度は、電解質混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野に公知された他の要因のような多くの要因によって $0.2 \sim 2 \text{ M}$ 、具体的に $0.6 \sim 2 \text{ M}$ 、より具体的に $0.7 \sim 1.7 \text{ M}$ であってもよい。 0.2 M 未満で使用すれば電解質の伝導度が低くなって電

10

20

30

40

50

解質性能が低下することがあり、2 Mを超過して使用すれば電解質の粘度が増加してリチウムイオン (Li^+) の移動性が減少することがある。

【0088】

前記非水系有機溶媒はリチウム塩をよく溶解させなければならず、本発明の非水系有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン (f r a n c)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキサン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、ピロピオン酸メチル、ピロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、前記有機溶媒は一つまたは2つ以上の有機溶媒の混合物であってもよい。

10

【0089】

前記有機固体電解質では、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (A g i t a t i o n l y s i n e)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されてもよい。

20

【0090】

前記無機固体電解質では、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などのLi窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

【0091】

本発明の電解質には、充・放電特性、難燃性などの改善を目的として、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム (g l y m e)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N, N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を与えるために四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために、二酸化炭酸ガスをさらに含ませることもでき、フルオロエチレンカーボネート (F E C : F l u o r o - e t h y l e n e c a r b o n a t e)、プロペンスルトン (P R S : P r o p e n e s u l t o n e)、フルオロプロピレンカーボネート (F P C : F l u o r o - p r o p y l e n e c a r b o n a t e) などをもっと含ませることができる。

30

【0092】

前記電解質は液状電解質で使用することもでき、固体状態の電解質セパレーター形態でも使用することができる。液状電解質で使用する場合は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜として多孔性ガラス、プラスチック、セラミックスまたは高分子などからなる分離膜をさらに含む。

40

【0093】

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ものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々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。

【0094】

[実施例]

50

硫黄－炭素複合体の製造

【実施例1】

PEG-block-PEDOT (Sigma-aldrich) 0.2 gをTHFに溶解させてコーティング溶液を5 g製造した。

【0095】

以後、前記溶液にカーボンナノチューブ0.5 gを混ぜて乳鉢で15分間攪拌した後、80℃オーブンで30分間乾燥し、PEG-block-PEDOTがコーティングされたカーボンナノチューブを製造した。

【0096】

以後、前記製造されたPEG-block-PEDOTがコーティングされたカーボンナノチューブと硫黄1.5 gを均一に混合した後、155℃で30分間溶融拡散 (melt diffusion) させて硫黄－炭素複合体を製造した。

【0097】

【実施例2】

PEG-block-PEDOT (製品名、sigma-aldrich) 0.4 gをTHFに溶解させてコーティング溶液5 gを製造して使ったことを除いては、実施例1と同様の方法で硫黄－炭素複合体を製造した。

【0098】

【比較例1】

PEG-block-PEDOTがコーティングされていないカーボンナノチューブを使ったことを除いては、実施例1と同様の方法で硫黄－炭素複合体を製造した。

【0099】

【比較例2】

硫黄／炭素複合体2 g (硫黄 (sulfur) 1.5 g) を均一に混合し、前記硫黄－炭素複合体にPEG-block-PEDOTの代わりにポリエチレンイミド (polyethylene imide) をコーティングしたことを除いては、実施例1と同様の方法で硫黄－炭素複合体を製造した。

【0100】

【比較例3】

硫黄／炭素複合体2 g (硫黄 (sulfur) 1.5 g) を均一に混合し、155℃で30分間溶融拡散 (melt diffusion) させて硫黄－炭素複合体を製造した。そして、PEG-block-PEDOT (sigma-aldrich) 0.2 gをTHFに溶解させてコーティング溶液を5 g製造した後、前記溶液に硫黄／炭素複合体2 gを乳鉢で15分間攪拌した後、80℃オーブンで30分間乾燥し、PEG-block-PEDOTがコーティングされた硫黄／炭素複合体を製造した。

【0101】

【比較例4】

硫黄／炭素複合体2 gを均一に混合し、PEG-block-PEDOTの代わりにポリイミドをコーティングしたことを除いては、実施例1と同様の方法で硫黄－炭素複合体を製造した。

【0102】

【比較例5】

PEG-block-PEDOT (製品名、sigma-aldrich) の代わりにポリエチレンオキサイドを使ったことを除いては、実施例1と同様の方法で硫黄－炭素複合体を製造した。

【0103】

実験例1：高分子コーティングされた硫黄－炭素複合体の熱重量分析 (TGA) 結果
 実施例1で製造されたPEG-block-PEDOTがコーティングされた硫黄－炭素複合体と、比較例1で製造した硫黄－炭素複合体に対して、TGA (Thermogravimetric analysis、Mettler-Toledo、TGA2) 分析

10

20

30

40

50

を行い、その結果を図2に示す。

【0104】

図1に示すように、実施例1で製造された硫黄-炭素複合体内には炭素材100重量部に対してPEG-b l o c k -PEDOTが40重量部ほどドーピングされていることが分かった。

【0105】

実験例2：電池性能評価1

実施例1及び比較例1で製造された複合体を利用し、硫黄-炭素複合体：導電材：バインダー＝90：5：5の重量比でスラリーを製造した後、20 μ m厚さのアルミニウムホイルの集電体に塗布し、80℃オーブンで30分間乾燥した後、圧延して正極を製造した。この時、導電材はカーボンブラックを、バインダーではスチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースを使用した。以後、分離膜でポリエチレンを使用し、負極として150 μ m厚さのリチウムホイルを使用してリチウム二次電池コインセルを製造した。

【0106】

この時、前記コインセルはジエチレングリコールジメチルエーテルと1,3-ジオキサソラン(DEC DME：DOL＝6：4(体積比)からなる有機溶媒に1M LiFSI、1%のLiNO₃を溶解して製造された電解質を使用した。

【0107】

以後、製造されたコインセルを、充放電測定装置を利用して1.8から2.6Vまでの容量を測定した。具体的に、0.1C/0.1C、0.3C/0.3C、0.5C/0.5C充/放電するサイクルをセルの退化時点まで繰り返してセルをテストした。この時得られた結果は図3及び図4に示す。

【0108】

図3を参照すれば、実施例1の硫黄-炭素複合体で製造されたりチウム二次電池は、比較例1及び比較例5の硫黄-炭素複合体で製造されたりチウム二次電池に比べて寿命特性が改善されることが分かった。

【0109】

図4を参照すれば、実施例1の硫黄-炭素複合体で製造されたりチウム-硫黄電池は、比較例1及び比較例5の硫黄-炭素複合体で製造されたりチウム二次電池に比べて陽イオン伝導性高分子を炭素材にコーティングした場合に基準電極に比べて過電圧が減少することが分かった。

【0110】

実験例3：電池性能評価2

前記実験例2と同様の方法で、比較例1と比較例2ないし4で製造された複合体を利用してコインセルを製造した後、セルをテストした。この時得られた結果は図5ないし図7に示す。

【0111】

図5を参照すれば、比較例1と比較例2及び比較例4の硫黄-炭素複合体の比較を通じて、カーボンナノチューブコーティング素材でPEG-b l o c k -PEDOTではない他の有機素材を複合体の外部にコーティングしたり、あるいはカーボンナノチューブにコーティングした場合、何のコーティングもしない比較例1に比べても過電圧及び反応性が低下することが分かった。

【0112】

図6を参照すれば、実施例1と比較例3の硫黄-炭素複合体を比較することで、硫黄/炭素複合体の外部にPEG-b l o c k -PEDOTがコーティングされた場合、CNTにPEG-b l o c k -PEDOTがコーティングされた実施例1に比べて効果が落ちることが分かった。

【0113】

図7を参照すれば、比較例1と比較例4の硫黄-炭素複合体を比較することで、幾つかの素材の中でLiPsと結合することができる官能基(-Nソース)素材を使用する場合、

10

20

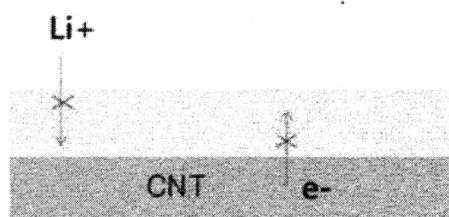
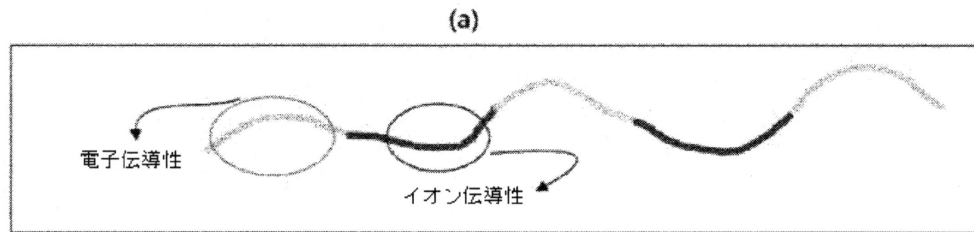
30

40

50

実施例の PEG-b-PEDOT に比べて追加される質量も多く、何のコーティングもしない比較例 1 に比べても反応性はもっと低いことが分かった。

【図 1】



(b)



(c)

10

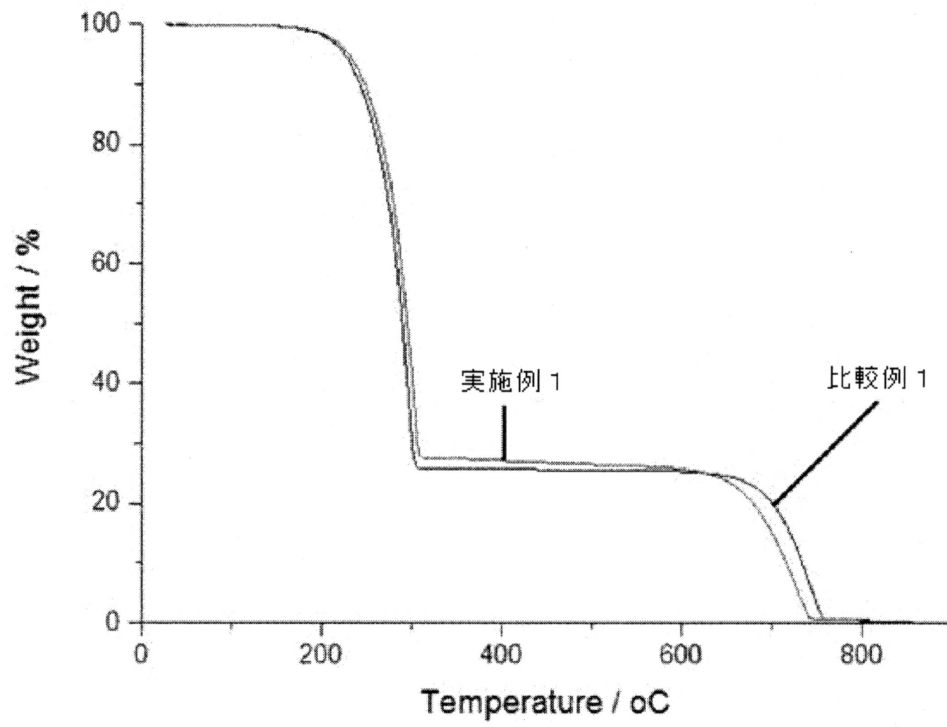
20

30

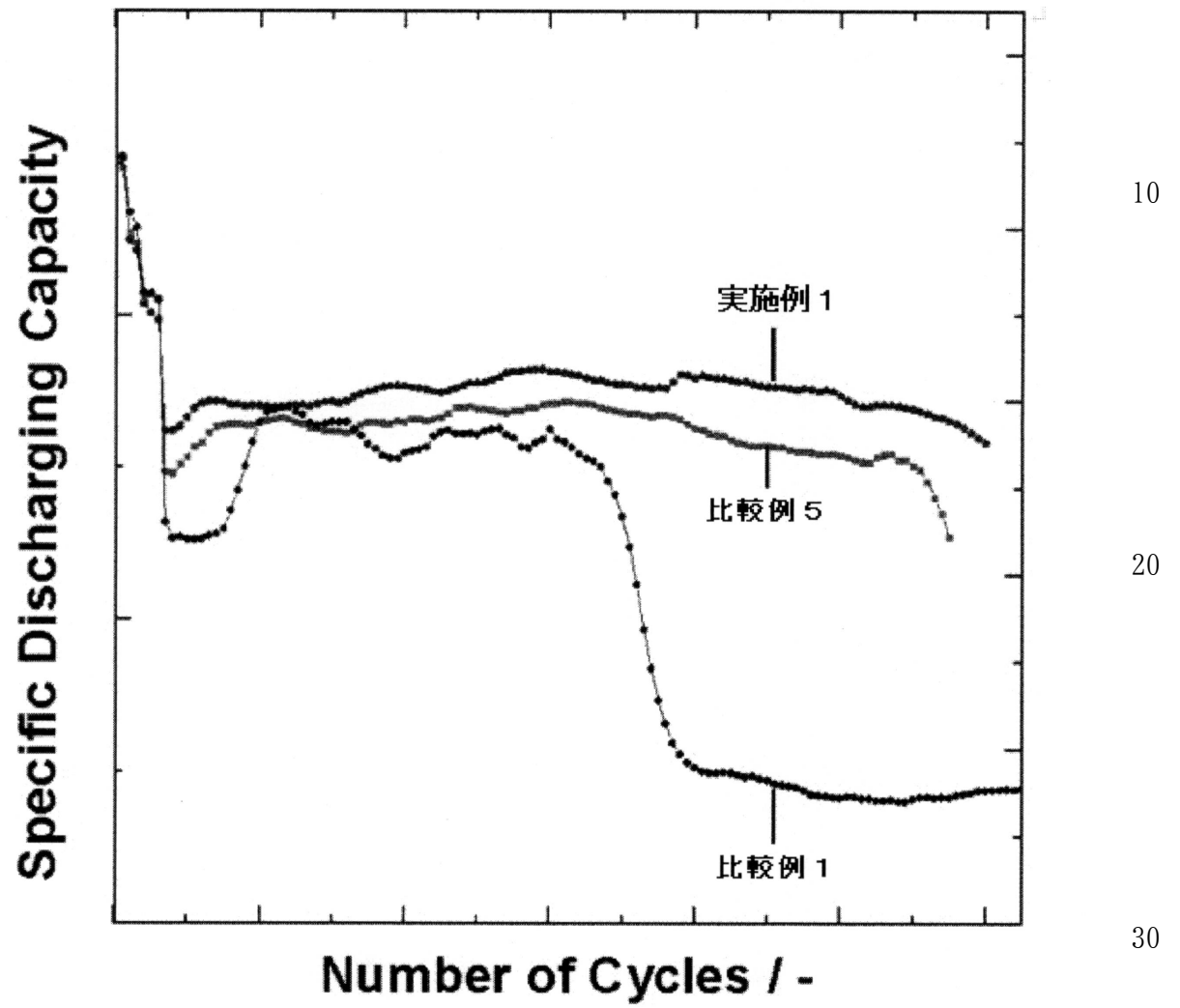
40

50

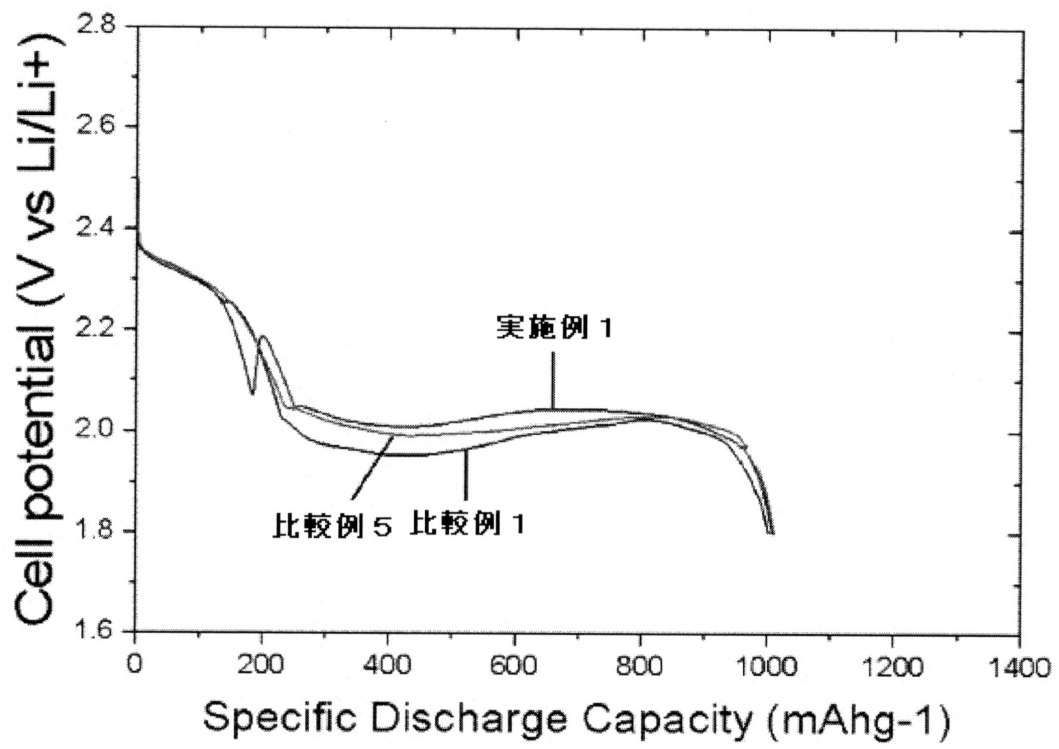
【図 2】



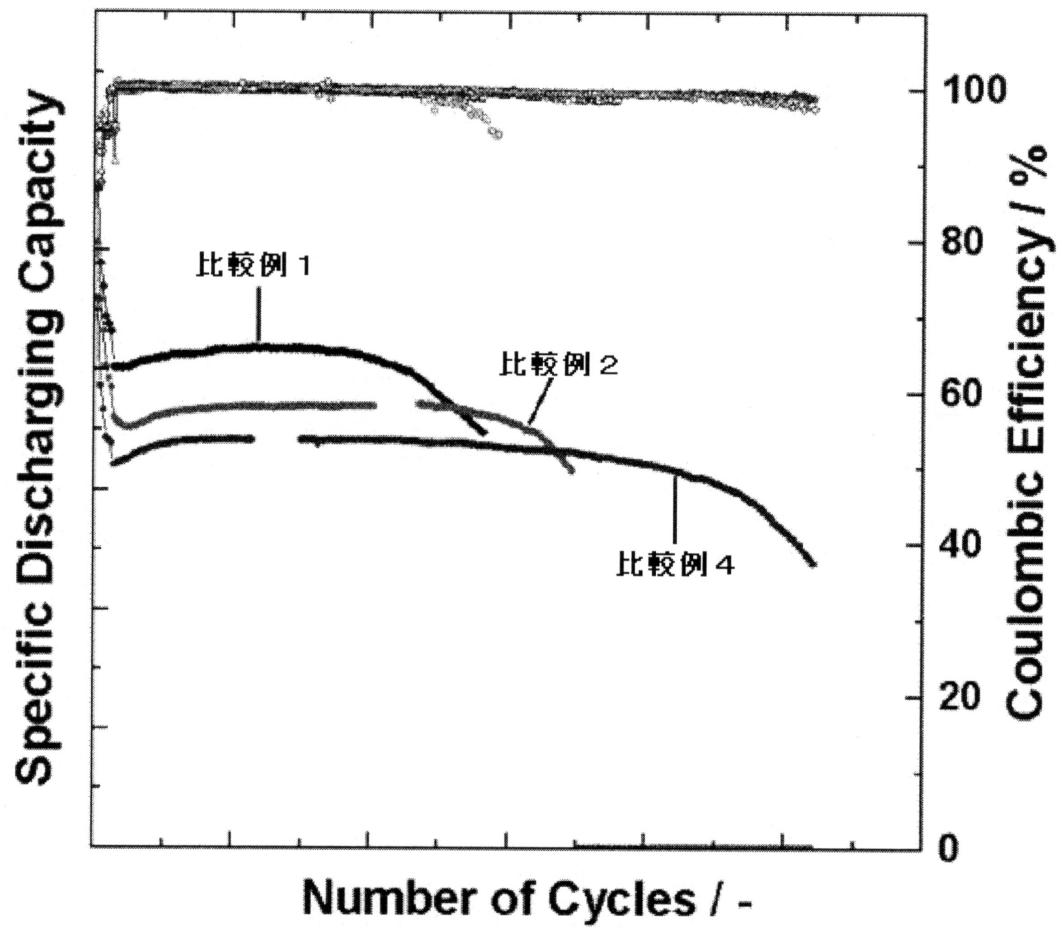
【図 3】



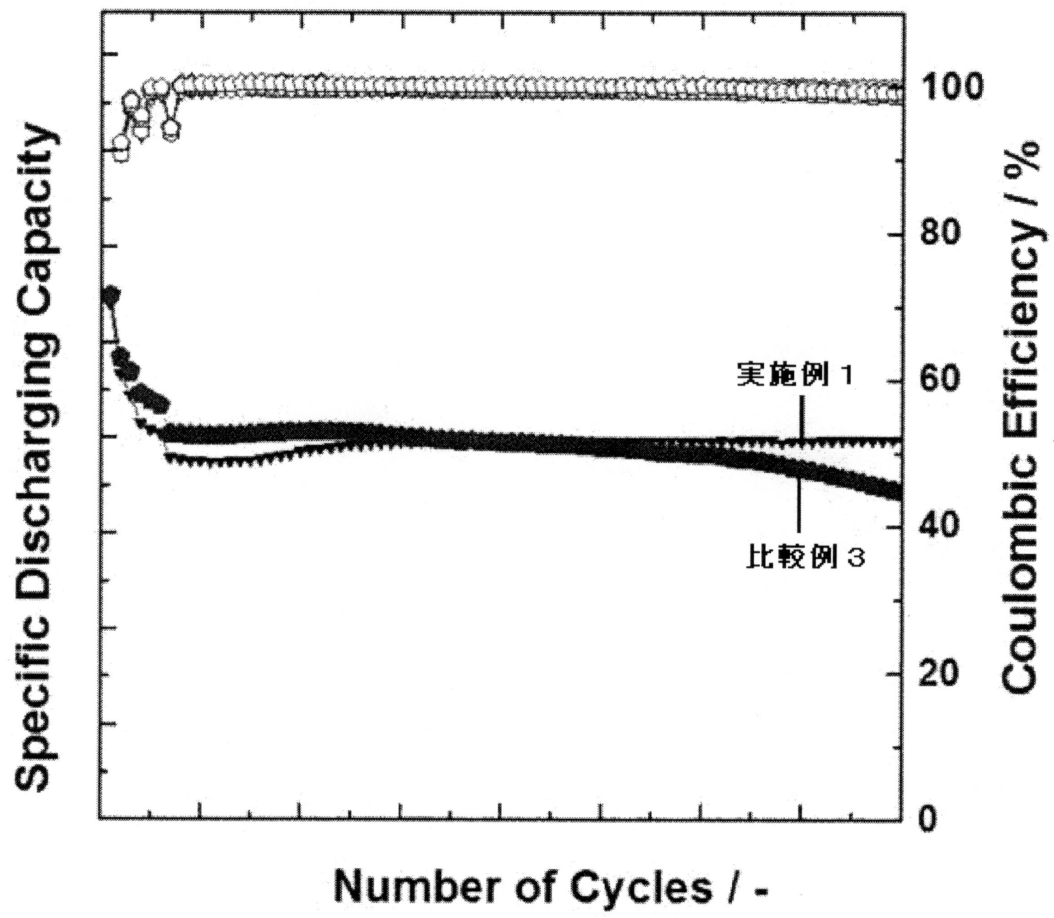
【図4】



【図5】



【図6】



10

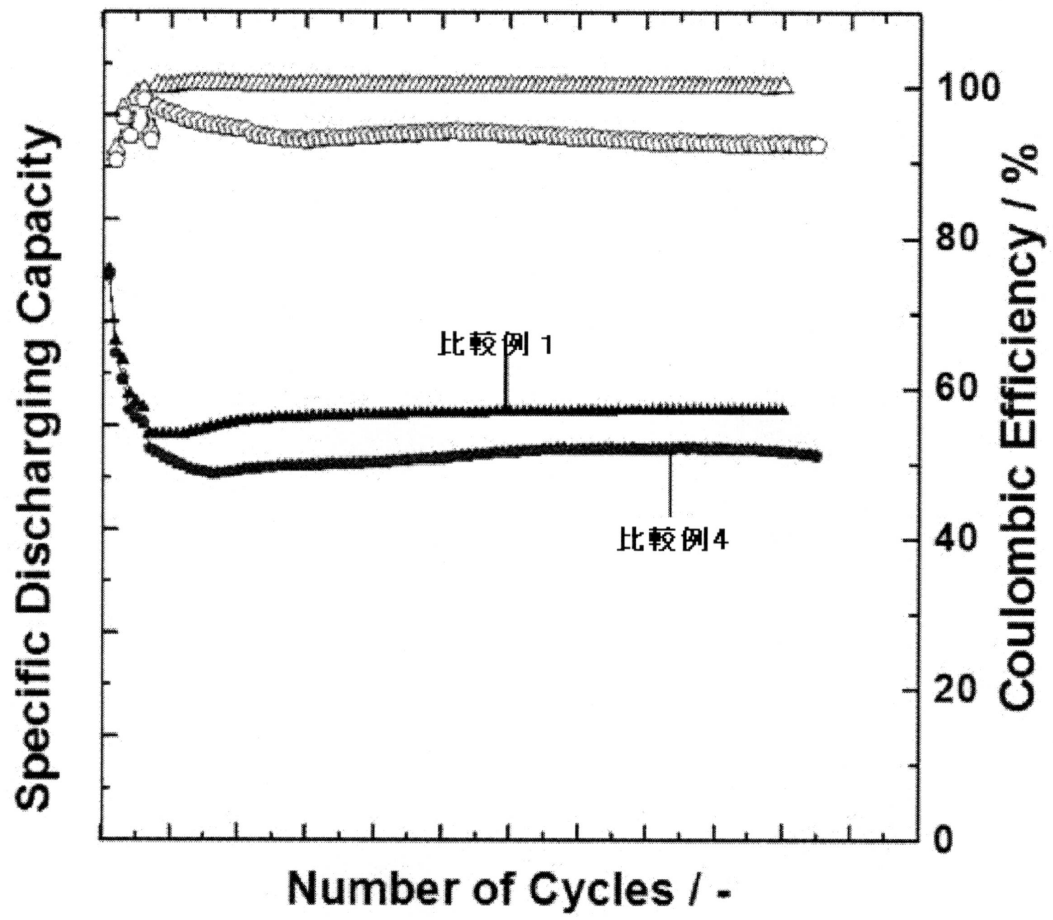
20

30

40

50

【図7】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2018/084449 (WO, A1)
韓国公開特許第10-2017-0085195 (KR, A)
特表2016-540353 (JP, A)
国際公開第2017/205634 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38

H01M 4/36