

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6937908号  
(P6937908)

(45) 発行日 令和3年9月22日 (2021.9.22)

(24) 登録日 令和3年9月2日 (2021.9.2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

A

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

C O 1 B 32/168 (2017.01)

C O 1 B 32/168

請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-523405 (P2020-523405)  
 (86) (22) 出願日 平成30年10月29日 (2018.10.29)  
 (65) 公表番号 特表2021-500723 (P2021-500723A)  
 (43) 公表日 令和3年1月7日 (2021.1.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/012940  
 (87) 国際公開番号 W02019/088628  
 (87) 国際公開日 令和1年5月9日 (2019.5.9)  
 審査請求日 令和2年4月24日 (2020.4.24)  
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0142268  
 (32) 優先日 平成29年10月30日 (2017.10.30)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ  
 ンボーグ, ヨイードロ 128  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100122161  
 弁理士 渡部 崇  
 (72) 発明者 スヒョン・キム  
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン  
 ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ  
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄-炭素複合体、その製造方法、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】

多孔性炭素材、

前記多孔性炭素材の気孔の内部及び外表面に含まれた硫黄、及び、

前記多孔性炭素材の内表面及び外表面にドーピングされたカーボネート系化合物、を含む硫黄-炭素複合体であって、

前記カーボネート系化合物の含量が前記硫黄-炭素複合体の総重量に対して0.5ないし5.0重量%である、硫黄-炭素複合体。

【請求項 2】

前記カーボネート系化合物は、プロピレンカーボネート (Propylene carbonate)、エチルメチルカーボネート (ethyl methyl carbonate)、エチレンカーボネート (ethylene carbonate) 及びブチレンカーボネート (butylene carbonate) からなる群から選択されるいずれか一つ以上である、請求項 1 に記載の硫黄-炭素複合体。

【請求項 3】

前記カーボネート系化合物の含量が硫黄-炭素複合体の総重量に対して1.0ないし3.0重量%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5:5の重量比で含まれる、請求項 1 から 3 のいずれ一項に記載の硫黄-炭素複合体。

10

20

## 【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のいずれ一項に記載の硫黄 - 炭素複合体。

## 【請求項 6】

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

## 【請求項 7】

- (a) 多孔性炭素材を準備する段階と；
- (b) カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；
- (c) 前記(a)段階の多孔性炭素材と前記(b)段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；
- (d) 前記カーボネート系化合物がドーピ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。

## 【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に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記カーボネート系化合物は、プロピレンカーボネート(propylene carbonate)、エチルメチルカーボネート(ethyl methyl carbonate)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate)及びブチレンカーボネート(butylene carbonate)からなる群から選択されるいずれか一つ以上である、請求項7または8に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

## 【請求項 10】

前記揮発性溶媒は、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、請求項7から9のいずれ一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

## 【請求項 11】

- (a) 多孔性炭素材を準備する段階と；
- (b) カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；
- (c) 前記(a)段階の多孔性炭素材と前記(b)段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；
- (d) 前記カーボネート系化合物がドーピ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；
- (e) 前記(d)段階で製造された硫黄 - 炭素複合体を導電材及びバインダーと混合した後、乾燥する段階と；を含むリチウム - 硫黄電池用正極の製造方法。

## 【請求項 12】

請求項6に記載の正極；負極；及び電解質；を含むリチウム - 硫黄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、2017年10月30日付韓国特許出願第10 - 2017 - 0142268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を本明細書の一部として含む。

## 【0002】

本発明は、硫黄 - 炭素複合体、その製造方法、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高まりつつある。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次第に具体化されている。

## 【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、その中でも充放電が可能で二次電池の開発は関心の的になっており、最近では、このような電池を開発するにあたり、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。

10

## 【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、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高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)を持つ硫黄系物質を正極活物質で使い、リチウム金属を負極活物質で使う二次電池である。正極活物質の主材料である硫黄は、資源がとても豊富で、毒性がなく、原子当たり低い重さ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-硫黄(sulfur)で、理論エネルギー密度が2,600Wh/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-MnO<sub>2</sub>電池:1,000Wh/kg、Na-S電池:800Wh/kg)に比べて非常に高いため、今まで開発されている電池の中で最も有望な電池である。

20

## 【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、環状のS<sub>8</sub>構造を有しているが、還元反応(放電)時にS-S結合が切れてSの酸化数が減少し、酸化反応(充電)時に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、電気エネルギーを貯蔵及び生成する。このような反応中、硫黄は環状のS<sub>8</sub>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、Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>、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完全に還元されれば、最終的にリチウムスルフィド(Lithium sulfide、Li<sub>2</sub>S)が生成される。それぞれ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表すのが特徴である。

30

## 【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。

40

## 【0009】

このようなリチウム硫黄電池システムにおいて、従来のリチウム硫黄電池でS/CNT複合体を製造する時は、不導体性の硫黄の不均一なコーティング及び伝導性の問題によって、電池を駆動する時に最高の性能を発現できないという問題点が生じた。また、S/CNT複合体を製造した後、比表面積の減少及びリチウムポリスルフィド(Lithium polysulfide)の溶出現象によって反応性が減少する問題点があった。

## 【0010】

ここで、均一な硫黄をコーティングして比表面積を維持し、リチウムポリスルフィド(Lithium polysulfide)の溶出を抑制することができる物質をドーピングあるいはコーティングする方法の導入が必要であったが、比表面積を維持し、溶出を

50

抑制するための有 / 無機物質を取り入れた場合、一般に過電圧及び反応性が逆に減少する問題が発生した。

【 0 0 1 1 】

したがって、過電圧発生を減らし、内部反応性を高められる物質をドーピングすることができる方法を取り入れることが必要な実情である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【 0 0 1 2 】

【非特許文献1】「Insight into the Effect of Boron Doping on Sulfur/Carbon Cathode in Lithium-Sulfur Batteries」、Chun-Peng Yang、Ya-Xia Yin、Huan Ye、Ke-Cheng Jiang、Juan Zhang、and Yu-Guo Guo\*、ACS Appl. Mater. Interfaces、2014、6(11)、pp8789 - 8795

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、多角的に研究した結果、S / CNTと電解液との反応性を高める液体カーボネート (liquid carbonate) 物質をドーピングし、工程を制御してドーピングの量を調節できることを確認した。つまり、誘電率 (Dielectric constant) が高い液体プロピレンカーボネート (liquid Propylene carbonate) を複合体の内部に一定割合をdopingすることによって反応性を向上する方法を確認した。ここで、本発明では互いに混用しやすい二つの物質 (揮発性が高い溶媒と、高い誘電率 (dielectric constant) を有する溶媒) を複合体と攪拌した後、1次乾燥して揮発性の高い溶媒を除去して複合体の内部にカーボネート (carbonate) 物質をドーピング (doping) することができ、電極を製造した後、2次乾燥を通してドーピング量を調節できるという事実を確認して本発明を完成した。

20

【 0 0 1 4 】

したがって、本発明の目的は、均一な硫黄をコーティングして比表面積を維持し、リチウムポリスルフィド (lithium polysulfide) の溶出を抑制しながら、過電圧の発生を減らし、内部反応性を高めることができる物質がドーピングされた硫黄 - 炭素複合体及びこの製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

前記目的を達成するために、本発明は、

多孔性炭素材；及び前記多孔性炭素材の内部及び表面のうち、少なくとも一部に硫黄を含む硫黄 - 炭素複合体において、前記多孔性炭素材の内表面及び外表面はカーボネート系化合物でドーピングされた、硫黄 - 炭素複合体を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は (a) 多孔性炭素材を準備する段階と；(b) カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；(c) 前記 (a) 段階の多孔性炭素材と前記 (b) 段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；(d) 前記カーボネート系化合物がドーピ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

【 0 0 1 7 】

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

【 0 0 1 8 】

50

また、本発明は（a）多孔性炭素材を準備する段階と；（b）カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；（c）前記（a）段階の多孔性炭素材と前記（b）段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；（d）前記カーボネート系化合物がドーピ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；（e）前記（d）段階で製造された硫黄 - 炭素複合体を導電材及びバインダーと混合した後、乾燥する段階と；を含むリチウム - 硫黄電池用正極の製造方法を提供する。

【0019】

また、本発明は、前記正極；負極；及び電解質；を含むリチウム - 硫黄電池を提供する。

10

【発明の効果】

【0020】

本発明によると、硫黄を均一にコーティングして複合体の比表面積を維持し、リチウムポリスルフィド（lithium polysulfide）の溶出を抑制することができながら、従来技術と違って過電圧発生を減らし、内部反応性を高めることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】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。

20

【図2】本発明の別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】本発明の別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4】本発明の実施例及び比較例の硫黄 - 炭素複合体で製造されたリチウム - 硫黄電池の放電容量及び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いて、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。

30

【0023】

図面では、本発明を明確に説明するために説明と関係ない部分を省略し、明細書全体にわたって類似の部分に対しては類似の図面符号を付した。また、図面に表示された構成要素の大きさ及び相対的大きさは、実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために縮小したり誇張されたものである。

【0024】

本明細書及び請求範囲に使われている用語や単語は、通常又は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。

40

【0025】

本明細書で使われている用語「複合体（composite）」とは、二つの以上の材料が組み合わせられて物理的・化学的に異なる相（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。

【0026】

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、負極ではリチウムの酸化反応が起き、正極では硫黄の還元反応が生じる。この時、還元された硫黄は負極から移動してきたリチウムイオンと結合し

50

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を有し、正極活物質で使われる硫黄は資源が豊かで安価であるため、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にあたっては理論的エネルギー密度全部を具現することに困難がある。

10

【0029】

硫黄の電気伝導度を改善するために、炭素、高分子など伝導性素材との複合体形成、コーティングなどの方法が用いられている。様々な方法の中で、硫黄 - 炭素複合体が正極の電気伝導性を改善するために効果的なので、正極活物質で最も多く使われているが、充放電容量及び効率の側面ではまだ十分ではない。リチウム - 硫黄電池の容量と効率は、正極に伝達されるリチウムイオンの量によって変わることがある。よって、硫黄 - 炭素複合体の内部にリチウムイオンを伝達しやすくすることが電池の高容量及び高効率化に重要である。

【0030】

硫黄 - 炭素複合体

20

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 - 硫黄電池の容量及び効率特性の改善効果を確保するために、硫黄 - 炭素複合体の多孔性炭素材の内表面及び外表面がカーボネート系化合物でドーピングされた硫黄 - 炭素複合体を提供する。

【0031】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材；及び前記多孔性炭素材の内部及び表面のうち少なくとも一部に硫黄を含む。

【0032】

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ことができる骨格を提供し、硫黄の電気伝導度を補って電気化学反応がスムーズに進められるようにする。

30

【0033】

前記多孔性炭素材は、一般的に多様な炭素材質の前駆体を炭化させることで製造されることができる。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の範囲であり、気孔度または孔隙率は、多孔性炭素材総体積の10ないし90%の範囲であってよい。もし、前記気孔の平均直径が前記範囲未満である場合、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、これと逆に、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て電極の製造工程に適用することに好ましくない。

【0034】

前記多孔性炭素材の形態は、球形、棒型、針状、板状、筒状またはバルク型で、リチウム - 硫黄電池に通常使われるものであれば制限されずに使われてもよい。

40

【0035】

前記多孔性炭素材は多孔性構造や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、いずれでも関係ない。例えば、前記多孔性炭素材としては、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、ファーンズブラック、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)、活性炭炭素ファイバー (ACF) などの炭素繊維；及び活性炭からなる群から選

50

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。

【００３６】

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〔 $(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2 \sim 5$ ないし $50$ 、 $n \geq 2$ 〕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（ $S_8$ ）を使うことができる。

【００３７】

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 $5 : 5$ 、好ましくは $8 : 2$ ないし $7 : 3$ であってもよい。もし前記重量比範囲の未満である場合、多孔性炭素材の含量が増加することによって正極スラリーを製造する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ることになり、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、前記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士が集まるし、電子を受けにくいので、電極反応に直接参加することが難しくなることがある。

【００３８】

また、前記硫黄は前記多孔性炭素材の気孔の内部だけでなく表面に位置し、この時、前記多孔性炭素材外部の全表面の $100\%$ 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に、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面で最大の効果を表すことができる。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の表面の $100\%$ 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て電解液の濡れ性が落ちて、電極内に含まれる導電材との接触性が落ちて電子が伝達されず、反応に参加できなくなる。

【００３９】

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高い含量で硫黄を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ことができれば、ポリスルフィドの溶出時にも３次元で絡まっている構造が維持され、正極構造が崩壊す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 - 硫黄電池は、高ローディング（high loading）でも高容量を具現できるという長所がある。本発明による硫黄 - 炭素複合体の硫黄のローディング量は $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ になってもよい。

【００４０】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、前記多孔性炭素材の内表面及び外表面にカーボネート系化合物でドーピングされる。本明細書で使われている用語「ドーピング（doping）」とは、炭素複合体の内部に沸点（boiling point）が高いカーボネート物質が複合体の内部に残っていることを意味し、物理的・化学的結合を分けない。

【００４１】

本発明で使用するカーボネート系化合物は、プロピレンカーボネート（Propylene carbonate）、エチルメチルカーボネート（ethyl methyl carbonate）、エチレンカーボネート（ethylene carbonate）及びブチレンカーボネート（butylene carbonate）からなる群から選択されるいずれか一つ以上を使うことができる。

【００４２】

本発明で使用するカーボネート系化合物の含量は、硫黄 - 炭素複合体の総重量に対して $0.1$ ないし $10.0$ 重量％であってもよく、好ましくは $0.5$ ないし $5.0$ 重量％であってもよく、より好ましくは $1.0$ ないし $3.0$ 重量％であってもよい。前記カーボネート系化合物の含量が $0.1$ 重量％未満であれば、ドーピングを制御しがたいだけでなく、ドーピングによる効果が微々たるものであり、 $10$ 重量％超であれば、リチウム金属の退

10

20

30

40

50

化が早くなる問題点がある。

【 0 0 4 3 】

硫黄 - 炭素複合体の製造方法及びこれを含む正極の製造方法

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、( a ) 多孔性炭素材を準備する段階と；( b ) カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；( c ) 前記( a ) 段階の多孔性炭素材と前記( b ) 段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；( d ) 前記カーボネート系化合物がドーピ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；を通して製造される。

【 0 0 4 4 】

先ず、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、多孔性炭素材を準備する( a ) 段階を含む。

【 0 0 4 5 】

前記( a ) 段階で使用される前記多孔性炭素材の特徴は、前述した硫黄 - 炭素複合体の内容と同一である。

【 0 0 4 6 】

次に、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する( b ) 段階を含む。

【 0 0 4 7 】

本発明の製造方法では、カーボネート系化合物を複合体にドーピングするために、揮発性の高い揮発性溶媒をカーボネート系化合物と混合したドーピング組成物を製造する。このような揮発性溶媒の具体例として、エタノール及びテトラヒドロフラン( T H F ) となる群から選択されるいずれか一つ以上を使用することができる。

【 0 0 4 8 】

前記( b ) 段階で使われる前記カーボネート系化合物の特徴は、前述した硫黄 - 炭素複合体の内容と同一である。

【 0 0 4 9 】

次に、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、前記( a ) 段階の多孔性炭素材と前記( b ) 段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する( c ) 段階を含む。

【 0 0 5 0 】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、前記( c ) 段階の乾燥は7 0 ないし1 5 0 で1 5 分ないし1 時間行われてもよく、前記硫黄 - 炭素複合体の乾燥温度及び乾燥時間が前記範囲を充たす場合、揮発性溶媒が十分揮発されてカーボネート系化合物が複合体の内で均一にドーピングされることができる。

【 0 0 5 1 】

次に、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、前記カーボネート系化合物がドーピ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( d ) 段階を含む。

【 0 0 5 2 】

前記( d ) 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5 : 5、好ましくは8 : 2 ないし7 : 3 であつてもよい。もし前記重量比範囲の未満である場合、多孔性炭素材の含量が増加することにつれ、正極スラリーを製造する時に必要なバインダー添加量が増える。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( e l e c t r o n p a s s ) 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、前記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士で集まるようになり、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くなることがある。

【 0 0 5 3 】

前記( d ) 段階で混合された硫黄と多孔性炭素材に熱処理して多孔性炭素材に硫黄を担

10

20

30

40

50



持して硫黄 - 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用いることができ、好ましくは溶融拡散 (m e l t d i f f u s i o n) を通じて熱処理することができ、特に制限することではないが、好ましくは 140 で 15 分ないし 1 時間溶融拡散を進めることができる。

【 0 0 5 4 】

また、本発明の正極は、( a ) 多孔性炭素材を準備する段階と；( b ) カーボネート系化合物と揮発性溶媒を混合してドーピング組成物を製造する段階と；( c ) 前記 ( a ) 段階の多孔性炭素材と前記 ( b ) 段階のドーピング組成物を混合した後、乾燥してカーボネート系化合物がドーピングされた多孔性炭素材を製造する段階と；( d ) 前記カーボネート系化合物がドーピ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；( e ) 前記 ( d ) 段階で製造された硫黄 - 炭素複合体を導電材及びバインダーと混合した後、乾燥する段階と、を通じて製造される。

10

【 0 0 5 5 】

先ず、本発明のリチウム - 硫黄電池用正極の製造方法の中で、前記 ( a ) 段階ないし ( d ) 段階の内容は、前述した硫黄 - 炭素複合体の製造方法の内容と同一である。

【 0 0 5 6 】

本発明のリチウム - 硫黄電池用正極の製造方法は、前記 ( d ) 段階で製造された硫黄 - 炭素複合体を導電材及びバインダーと混合した後、乾燥する ( e ) 段階を含む。

【 0 0 5 7 】

前記 ( e ) 段階での乾燥は、40 ないし 70 で 4 時間ないし 24 時間乾燥することができる。前記乾燥温度が 40 未満であれば乾燥効果が微々たるものであり、70 を超えると、硫黄が揮発する問題が発生する。

20

【 0 0 5 8 】

リチウム - 硫黄電池用正極

本発明で示す硫黄 - 炭素複合体は、リチウム - 硫黄電池の正極活物質として好ましく使用可能である。

【 0 0 5 9 】

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。

30

【 0 0 6 0 】

具体的に、前記製造された硫黄 - 炭素複合体にさらなる導電性を与えるために、前記正極組成物には導電材が加えられてもよい。前記導電材は、電子を正極内で円滑に移動させ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、広い表面積を提供することができるものであれば、特に制限しないが、好ましくは炭素系物質を使用する。

【 0 0 6 1 】

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 ( G r a p h e n e ) のような黒鉛 ( G r a p h i t e ) 系、活性炭 ( A c t i v e c a r b o n ) 系、チャンネルブラック ( C h a n n e l b l a c k )、ファーネスブラック ( F u r n a c e b l a c k )、サーマルブラック ( T h e r m a l b l a c k )、コンタクトブラック ( C o n t a c t b l a c k )、ランプブラック ( L a m p b l a c k )、アセチレンブラック ( A c e t y l e n e b l a c k ) のようなカーボンブラック ( C a r b o n b l a c k ) 系；炭素繊維 ( C a r b o n f i b e r ) 系、カーボンナノチューブ ( C a r b o n n a n o t u b e : C N T )、フラーレン ( F u l l e r e n e ) 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 種を使うことができる。

40

【 0 0 6 2 】

前記炭素系物質以外も、目的によって金属メッシュなどの金属性繊維；銅 ( C u )、銀 ( A g )、ニッケル ( N i )、アルミニウム ( A l ) などの金属性粉末；またはポリフェ

50

ニレン誘導体などの有機導電性材料も使うことができる。前記導電性材料は、単独または混合して使用されてもよい。

【0063】

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、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し、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ず、さらに電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

【0064】

本発明に適用可能なバインダーは、当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-ブチジエンゴム、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；アクリレート系バインダーまたはアクリレート系共重合体バインダー；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。

【0065】

前記バインダー樹脂の含量は、前記リチウム-硫黄電池用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ことではない。前記バインダー樹脂の含量が0.5重量%未満である場合は、正極の物理的性質が低下されて正極活物質と導電材が脱落することがあり、30重量%を超える場合は、正極で活物質と導電材の割合が相対的に減少されて電池容量が減少することがある。

【0066】

リチウム-硫黄電池用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させるが、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( $D=2.07$ )が高いため、硫黄がスラリーで沈むことになり、コーティング時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、電池の作動に問題が発生する傾向がある。

【0067】

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。

【0068】

前記正極組成物の混合は、通常の混合器、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。

【0069】

前記正極組成物を集電体に塗布し、真空乾燥してリチウム-硫黄電池用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 $\mu\text{m}$ の範囲内で適切に選択することができる。

【0070】

この時、前記スラリーをコーティングする方法として、その制限はないし、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)、スピニング(Spin coating)、コンマコーティング(Comma c

10

20

30

40

50

oating)、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)方法などによって製造することができる。

#### 【0071】

前記スラリーのコーティングを進めた後、溶媒及び水を取り除くための乾燥条件は、一般的に硫黄(sulfur)の揮発が不可能な80以下で進めることができ、より具体的には40ないし70の温度で乾燥し、乾燥時間は通常一晚(overnight)で行うことができる。

#### 【0072】

前記正極集電体としては一般的に3~500μmの厚さで作ることができ、電池に化学的变化を引き起こすことなく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る、好ましくはアルミニウム集電体を使うことができる。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。

#### 【0073】

##### リチウム-硫黄電池

本発明の一実施例として、リチウム-硫黄電池は、上述したリチウム-硫黄電池用正極；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；前記正極と負極の間に介在される分離膜；及び前記負極、正極及び分離膜に含浸され、リチウム塩と有機溶媒を含む電解質を含むことができる。

#### 【0074】

前記負極は、負極活物質としてリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)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することができる物質、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することができる物質は、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、チタンナイトレート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。

#### 【0075】

また、リチウム-硫黄電池を充放電する過程において、正極活物質で使われる硫黄が非活性物質に変化され、リチウム負極表面に付着されてもよい。このように、非活性硫黄(Inactive sulfur)は、硫黄が様々な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、このリチウム金属の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。

#### 【0076】

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リチウム金属保護層をさらに含むことができる。

#### 【0077】

前記正極と負極の間に介在される分離膜は、正極と負極を相互分離または絶縁させ、正極と負極の間にリチウムイオンの輸送が可能とするものであって、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

10

20

30

40

50

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ある。

【0078】

前記分離膜気孔の直径は一般に0.01～10μmで、厚さは一般に5～300μmが好ましく、このような分離膜としては、ガラス電解質(Glass electrolyte)、高分子電解質またはセラミックス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。現在市販中の代表例としては、セルガード系(Celgard<sup>®</sup> 2400、2300 Hoechst Celanese Corp. 製)、ポリプロピレン分離膜(Ube Industries Ltd. 製またはPall RAI社製)、ポリエチレン系(TonenまたはEntek)などがある。

10

【0079】

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んでもよく、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剤(Gelling agent)をさらに含むこともできる。このようなゲル形成剤の代表例としては、ポリエチレンオキシド、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。

【0080】

前記負極、正極及び分離膜に含浸されている電解質は、リチウム塩を含有する非水系電解質としてリチウム塩と電解液で構成されていて、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。

20

【0081】

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<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SFO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド、LiFSI、LiTFSI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てもよい。

30

【0082】

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別の要因のような様々な要因によって、0.2～2M、具体的に0.6～2M、より具体的に0.7～1.7Mであってもよい。0.2M未満で使用すれば、電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が低下されることがあるし、2Mを超えて使用すれば、電解質の粘度が増加してリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)の移動性が減少することがある。

【0083】

前記非水系有機溶媒は、リチウム塩をよく溶解しなければならず、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、テトラヒドロフラン(tetrahydrofuran)、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-ジオキセン、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、プロピオン酸エチルなどのプロトン性有機溶媒が使われてもよく、前記有機溶媒は一つまたは二つ以上の有機溶媒の混合物であっ

40

50

てもよい。

【0084】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアルギン酸リジン (polyalginate lysine)、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われてもよい。

【0085】

前記無機固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$  などの  $\text{Li}$  の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

【0086】

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、リン酸トリエチル、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、グライム系化合物 (glyme-based compound)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethyl phosphoric triamide)、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $\text{N}$ -置換オキサゾリジノン、 $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -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てもよく、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てもよく、フルオロ-エチレンカーボネート (FEC: Fluoro-ethylene carbonate)、プロペンスルトン (PRS: Propene sultone)、フルオロ-プロピレンカーボネート (FPC: Fluoro-propylene carbonate) などをさらに含ませてもよい。

【0087】

前記電解質は、液体電解質で使うこともでき、固体状態の電解質セパレーターの形態でも使うことができる。液体電解質で使う場合は、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。

【0088】

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、本発明を例示するのみであり、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できることは当業者にとって明白なことであり、このような変形及び修正が添付された特許請求範囲に属することも当然である。

【0089】

[実施例]

硫黄-炭素複合体の製造

[実施例1]

プロピレンカーボネート 0.3 g とエタノール 6 g を混合してドーピング組成物を用意した。

【0090】

前記製造されたドーピング組成物にカーボンナノチューブ 0.5 g を乳鉢で 15 分間攪拌した後、攪拌された複合体スラリーを 80 のオープンで 30 分間乾燥し、カーボネート系化合物がドーピングされたカーボンナノチューブを製造した。

【0091】

前記乾燥時間の経過によるカーボネート系化合物がドーピングされたカーボンナノチューブの重量を測定して下記表 1 に示す。

【0092】

【表 1】

	15分後	25分後	30分後
CNT重量 (g)	0.58	0.57	0.57

## 【0093】

以後、前記製造されたカーボネート系化合物がドーピ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分間熔融拡散 (melt diffusion) させて硫黄 - 炭素複合体を製造した。

10

## 【0094】

## [ 実施例 2 ]

実施例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体を利用して、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、厚さ 20  $\mu$ m のアルミニウムホイルの集電体にコーティングして電極を製造した。この時、導電材はカーボンブラックを、バインダーとして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。製造された電極を 50 のオーブンで一晩 (overnight) で乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を製造した。

20

## 【0095】

前記乾燥時間の経過による電池内の硫黄 - 炭素複合体の重量を測定して下記表 2 に示す。

## 【0096】

【表 2】

	4時間後	12時間後
複合体の重量 (g)	2.06	2.03

30

## 【0097】

前記表 2 から見て、硫黄 - 炭素複体内にプロピレンカーボネートが約 1.5 ないし 3 重量%で含まれていることが分かった。

## 【0098】

## [ 比較例 1 ]

乾燥されたカーボンナノチューブ 0.5 g に硫黄 1.5 g を均一に混合した後、155 で30分間熔融拡散 (melt diffusion) させて硫黄 - 炭素複合体を製造した。

## 【0099】

## [ 比較例 2 ]

比較例 1 で製造された硫黄 / 炭素複合体を利用して、カーボンナノチューブ : 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、厚さ 20  $\mu$ m のアルミニウムホイルの集電体にコーティングして電極を製造した。この時、導電材はカーボンブラックを、バインダーとして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。製造された電極を 50 のオーブンで一晩 (overnight) で乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を製造した。

40

## 【0100】

前記乾燥時間の経過による電池内複合体の重量を測定して下記表 3 に示す。

## 【0101】

【表 3】

	4 時間後	1 2 時間後
複合体の重量 (g)	2. 0	2. 0

## 【 0 1 0 2 】

実験例 1：ドーピングされた硫黄 - 炭素複合体の熱重量分析 (TGA) 結果

実施例 1 で製造されたカーボネート系化合物がドーピングされた硫黄 - 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、TGA (Thermogravimetric analysis、Mettler - Toledo、TGA 2) 分析を実施し、その結果を図 1 に示す。

10

## 【 0 1 0 3 】

図 1 で示すように、実施例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体内ではカーボネート化合物が 4 % 程度ドーピングされていることが分かった。

## 【 0 1 0 4 】

また、実施例 2 で製造された正極と、比較例 2 で製造された正極に対し、TGA 分析を実施し、その結果を図 2 に示し、もっと拡大された部分を図 3 に示す。

## 【 0 1 0 5 】

20

図 2 及び図 3 で示すように、実施例 2 で製造された電極は約 4 % 程度の重量減少が発生することが分かり、これを通じて、カーボネート化合物が 4 % 程度ドーピングされていることが分かった。

## 【 0 1 0 6 】

実験例 2：電池性能評価

実施例 2 で製造された正極及び比較例 2 で製造された正極で使用し、分離膜でポリエチレンを使用し、負極として厚さ 50  $\mu\text{m}$  のリチウムホイルを使用してリチウム - 硫黄電池コインセルを製造した。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 - ジオキソラン (DEGDME : DOL = 6 : 4 (体積比)) からなる有機溶媒に 1 M LiFSI、1 % の  $\text{LiNO}_3$  を溶解させて製造された電解質を使用した。

30

## 【 0 1 0 7 】

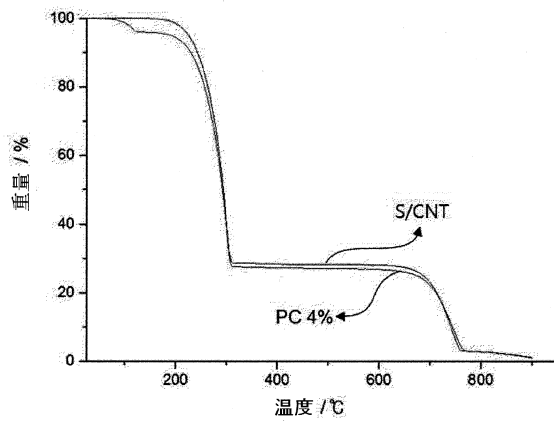
製造されたコインセルを充放電測定装置を利用して 1.8 から 2.6 V までの容量を測定した。具体的に、0.1 C / 0.1 C、0.3 C / 0.3 C 放電、0.5 C / 0.5 C で充放電するサイクルを 100 回繰り返してセルを駆動した。この時得られた結果は図 4 に示す。

## 【 0 1 0 8 】

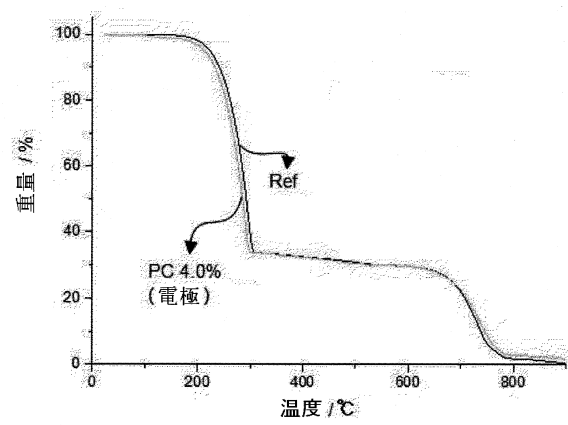
図 4 を参照すれば、実施例 1 の硫黄 - 炭素複合体で製造された正極を使用したリチウム - 硫黄電池は、比較例 1 の硫黄 - 炭素複合体で製造された正極を使用したリチウム - 硫黄電池に比べて放電容量及び寿命特性が改善することが分かった。これを通じて、本発明のようにカーボネート系化合物が複合体の内部にドーピングされれば、均一な硫黄をコーティングして比表面積を維持させ、リチウムポリスルフィドの溶出を抑制するだけでなく、過電圧の発生が減って、内部反応性が高くなることが分かった。

40

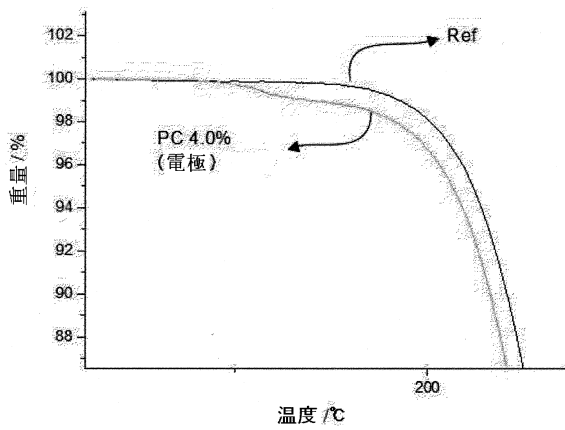
【図 1】



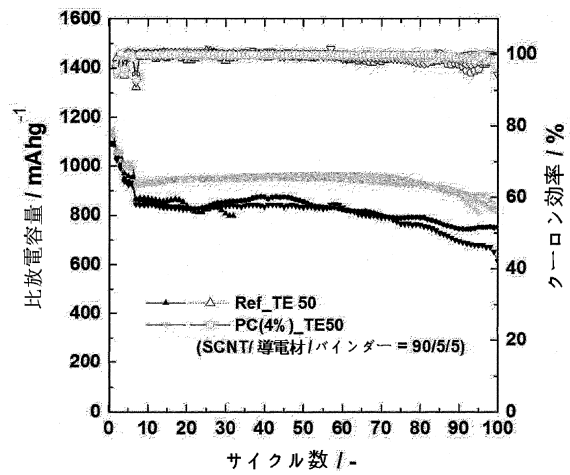
【図 2】



【図 3】



【図 4】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 0 1 B 32/60 (2017.01)** C 0 1 B 32/60

(72)発明者 クォンナム・ソン  
 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク  
 (72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン  
 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 2 2 3 4 ( U S , A 1 )  
 LI, Zhaoqiang, Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small S  
 ulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemic  
 al Performance, ACS Applied Materials & Interfaces, 米国, 2015年01月27日, Vol.7, p.402  
 9-4038

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
 C 0 1 B 3 2 / 1 6 8  
 C 0 1 B 3 2 / 6 0