

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-40185
(P2022-40185A)

(43)公開日 令和4年3月10日(2022.3.10)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 01 B 32/168	(2017.01) C 01 B 32/168	4 G 1 4 6
H 01 M 4/136	(2010.01) H 01 M 4/136	5 H 0 5 0
H 01 M 4/38	(2006.01) H 01 M 4/38	Z
H 01 M 4/36	(2006.01) H 01 M 4/36	A

審査請求 有 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 28 頁)

(21)出願番号	特願2021-214569(P2021-214569)	(71)出願人 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 ョンドウンポーク ヨ イデロ 108 タワー1
(22)出願日	令和3年12月28日(2021.12.28)	
(62)分割の表示	特願2020-516517(P2020-516517) の分割	
原出願日	平成30年9月19日(2018.9.19)	
(31)優先権主張番号	10-2017-0126100	(71)出願人 516224101
(32)優先日	平成29年9月28日(2017.9.28)	ソガン・ユニヴァーシティ・リサーチ・フ アンデーション 大韓民国・ソウル・121-742・マボ ーグ・ベクボムーロ・35
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人 100188558 弁理士 飯田 雅人
		(74)代理人 100110364 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄 (TiO_{2-x}-CNT-S) 複合体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】噴霧乾燥法のような簡単な工程を通じた大量生産が可能であり、TiO_{2-x}のLiPSsとの高い化学的吸着力を通じて電気化学評価時、高い寿命特性を有し、単位面積当たり高い電極ローディング量でも電極安定性を維持するだけでなく、既存のイオン及び電荷伝達特性を維持して、高い電気化学特性を維持することができる、酸化チタン-炭素-硫黄 (TiO_{2-x}-C-S) 複合体を提供する。

【解決手段】本発明は、円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) が混合され、円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造の酸化チタン-炭素 (TiO_{2-x}-C) 複合体；及び前記酸化チタン-炭素 (TiO₂-C) 複合体の外部表面及び内部の中で少なくとも一部に導入された硫黄；を含む、酸化チタン-炭素-硫黄 (TiO_{2-x}-C-S) 複合体及びその製造方法に関する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) が混合され、円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造の酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体と、

前記酸化チタンー炭素 (TiO_2-C) 複合体の外部表面及び内部の中の少なくとも一部に導入された硫黄とを含む、酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 2】

前記円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) の混合比は、重量を基準として1:9ないし5:5である、請求項1に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 3】

前記酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の粒径が2ないし $5\mu m$ である、請求項1または2に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 4】

前記円柱形炭素材は、炭素ナノチューブ (CNT)、グラファイトナノ纖維 (GNF)、カーボンナノ纖維 (CNF) 及び活性炭素纖維 (ACF) 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3のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

20

【請求項 5】

前記酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体は、平均粒径が $1\sim 500\mu m$ である、請求項1から4のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 6】

前記酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体は、孔隙率が10ないし70%であり、全体BET比表面積が $50\sim 1000m^2/g$ である、請求項1から5のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 7】

前記硫黄は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択された1種以上を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体。

30

【請求項 8】

- a) 円柱形炭素材と TiO_2 が混合された分散液を準備する段階と、
- b) 前記分散液を噴霧乾燥して酸化チタンー炭素 (TiO_2-C) 複合体を製造する段階と、
- c) 前記酸化チタンー炭素 (TiO_2-C) 複合体を熱還元処理して酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体を製造する段階と、
- d) 前記酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体に硫黄を含浸させて酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体を製造する段階とを含む、酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

40

【請求項 9】

前記a)段階で円柱形炭素材： TiO_2 の混合比は重量基準として1:9ないし5:5である、請求項8に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記b)段階で噴霧乾燥は、0.5ないし $5ml/min$ の噴射速度 (flow rate)、50ないし $180^\circ C$ の温度で行われる、請求項8または9に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 11】

50

前記 c) 段階で熱還元処理は 350 ないし 700 ℃で 1 ないし 4 時間昇温した後、 1 ないし 4 時間維持して行われる、請求項 8 から 10 のいずれか一項に記載の酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 12】

前記 c) 段階で熱還元処理は、ヘリウム、ネオン、アルゴン、水素、窒素、または SF_6 気体を含む雰囲気で行われる、請求項 11 に記載の酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 13】

前記分散液の分散媒は、水、アルコール、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アセトン、テトラヒドロフラン (THF) 及びジメチルホルムアルデヒド (DMF) からなる群から選択されるいづれか一つ以上である、請求項 8 から 12 のいずれか一項に記載の酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

10

【請求項 14】

前記 d) 段階で前記硫黄は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択された 1 種以上を含む、請求項 8 から 13 のいずれか一項に記載の酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

20

【請求項 15】

請求項 1 ないし 請求項 7 のいずれか一項に記載の酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体を含む、正極。

【請求項 16】

前記正極はリチウム-硫黄電池用である、請求項 15 に記載の正極。

20

【請求項 17】

請求項 15 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、2017年9月28日付韓国特許出願第10-2017-0126100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を本明細書の一部として含む。

30

本発明は、酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄 ($TiO_{2-x}-CNT-S$) 複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電子製品、電子機器、通信機器などの小型軽量化が急速に進められ、環境問題と係わって電気自動車の必要性が大きく台頭されることによって、これらの製品の動力源として使用される二次電池の性能改善に対する要求も増加する実情である。その中で、リチウム二次電池はそのエネルギー密度及び高い標準電極電位のため、高性能電池として相当脚光を浴びている。

40

【0003】

特に、リチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、S-S結合 ($Sulfur-Sulfer bond$) を有する硫黄系物質を正極活物質として使用し、リチウム金属を負極活物質として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、原子当たり低い重さを有している長所がある。また、リチウム-硫黄電池の理論放電容量は、 1675 mA h/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 (Li-MH 電池: 450 Wh/kg 、Li-FeS 電池: 480 Wh/kg 、Li-MnO₂ 電池: $1,000 \text{ Wh/kg}$ 、Na-S 電池: 800 Wh/kg) に比べてとても高いため、現在開発されている電池の中で最も有望な電池である。

【0004】

リチウム-硫黄電池の放電反応の中で、負極 (Anode) ではリチウムの酸化反応が発

50

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）時に再びS-S結合が形成され、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。このような反応の中で、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、このようなり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、Li₂S）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示すことが特徴である。

10

【0005】

しかし、このようなりチウム-硫黄電池の場合、硫黄の低い電気伝導度、充放電時の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。

【0006】

従来の技術では、リチウム硫黄電池の寿命特性を向上させるために充放電の時に生成されるリチウムポリスルフィド（LiPSs）の溶出を防ぐための研究が進められてきて、代表的には多様な気孔デザインを通じた物理的な吸着と多様な酸化物を取り入れた化学的吸着に対する研究が行われた。しかし、多様な酸化物を取り入れるためにALDと水熱反応（Hydrothermal）のような煩わしい工程を経ないと、電極物質を製作することができない限界があった。

20

【0007】

また、従来技術では商業化の観点で大量生産及び簡単な工程を通じたリチウム-硫黄電池用炭素素材の製作がまだ開発過程にあって、低価工程の開発が求められる実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】中国公開特許第106784819号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは前記問題を解決するために、TiO₂分散液と円柱形炭素材分散液を混合して分散液を作成した後、大量生産が可能でありながら簡単な工程である噴霧乾燥法及び熱還元を通じて製作した球形のCNT-TiO_{2-x}粒子をリチウム-硫黄電池の電極に適用することができるか否かを研究し、その結果、本発明を完成した。

40

【0010】

よって、本発明の目的は、噴霧乾燥法のような簡単な工程を通じた大量生産が可能であり、TiO_{2-x}のLiPSsとの高い化学的吸着力を通じて電気化学評価時、高い寿命特性を有し、単位面積当たり高い電極ローディング量でも電極安定性を維持するだけでなく、既存のイオン及び電荷伝達特性を維持して、高い電気化学特性を維持することができる、酸化チタン-炭素-硫黄（TiO_{2-x}-C-S）複合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的を達成するために、本発明は円柱形炭素材及び一部の酸素が還元された酸化チタン（TiO_{2-x}）が混合され、円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造の酸化チタン-炭素（TiO_{2-x}-C）複合体と、前記酸化チタン-炭素（TiO₂-C）複合体の外部表面及び内部の中の少なくとも一部に導入された硫黄とを含む、酸化チタン-炭素-硫黄（TiO_{2-x}-C-S）複合体を提供する。

【0012】

また、本発明は、a) 円柱形炭素材とTiO₂が混合された分散液を準備する段階と、b

50

) 前記分散液を噴霧乾燥して酸化チタンー炭素 (TiO_2-C) 複合体を製造する段階と、
c) 前記酸化チタンー炭素 (TiO_2-C) 複合体を熱還元処理して酸化チタンー炭素
($TiO_{2-x}-C$) 複合体を製造する段階と、d) 前記酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体に硫黄を含浸させて酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体を製造する段階とを含む、酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法を提供する。

【0013】

また、本発明は、前記酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-CNT-S$) 複合体を含む正極を提供する。

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ー硫黄電池を提供する。 10

【発明の効果】

【0014】

本発明の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体は、噴霧乾燥法のような簡単な工程を通じた大量生産が可能である。また、本発明の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体は、 TiO_{2-x} の Li P S s との高い化学的吸着力を通じて、電気化学を評価する時、高い寿命特性を有し、単位面積当たり高い電極ローディング量でも電極安定性を維持するだけでなく、既存のイオン及び電荷伝達特性を維持し、高い電気化学特性を維持することができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の酸化チタンー炭素 (TiO 【図1】 $2-x$

【図1】-C) 複合体の構造を示す模式図である。

【図2】本発明の実施例1の製造過程で撮影した酸化チタンー炭素 (TiO 【図2】 $2-x$

【図2】-C) 複合体のS E M写真である。

【図3】本発明の実施例1の製造過程で撮影した酸化チタンー炭素ー硫黄 (TiO 【図3】 $2-x$

【図3】-C-S) 複合体のS E M写真である。

【図4】本発明の実施例1の製造過程で撮影した酸化チタンー炭素ー硫黄 (TiO 【図4】 $2-x$

【図4】-C-S) 複合体のE D X写真である。

【図5】本発明の実施例1及び比較例1の複合体に対するポリスルフィド吸着能力を比べるための写真である。

【図6】本発明の実施例1及び比較例1の複合体に対する紫外可視分光法 (U V-v i s s p e c t r o s c o p y) 分析結果を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例1、比較例1及び比較例3の複合体に対するB E T分析結果を示すグラフである。

【図8】本発明の実施例2の複合体を使用した電池の充放電分析結果を示すグラフである。

【図9】本発明の実施例2、比較例2及び比較例4の複合体を使用した電池のサイクル特性分析結果を示すグラフである。

【図10】本発明の実施例2及び比較例4の複合体を使用した電池のレート特性 (R a t e c a p a b i l i t y) 分析結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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、ここで説明する実施例に限定されない。

【0017】

10

20

30

40

50

酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体

本発明は、酸化チタン-炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の外部表面及び内部の中の少なくとも一部に硫黄が導入された酸化チタン-炭素-硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体を提供する。

【0018】

本発明における酸化チタン-炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体とは、図1のように、円柱形炭素材と、一部の酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) が混合された構造を有しながら円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造の複合体を意味する。本発明の一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x})において、 x は酸素が還元された度合いを意味し、 x は2未満の値を有することができ、好ましくは $0 < x < 2$ の値を有することができる。10

【0019】

この時、3次元構造とは、2本以上が交差する交差点が3次元で分布することを意味する。20

また、3次元構造とは、2次元で絡まってそれぞれの基本単位がまた3次元で絡まって最終的に3次元構造を有することを意味する。前記「絡まった」は、2本以上が物理的な接触を通じて互いに交差していることを意味することができる。

【0020】

本発明では円柱形炭素材が凝集して相互連結された構造を有する。

前記円柱形炭素材は、炭素ナノチューブ (CNT)、グラファイトナノ纖維 (GNF)、カーボンナノ纖維 (CNF) 及び活性炭素纖維 (ACF) からなる群から選択された1種以上であってもよい。20

【0021】

前記円柱形炭素材は、球形の粒子やフレーク形態ではなく、一方向に成長したロッド型 (rod type) または内部が空いている円筒状構造を有する炭素材質を意味する。球形の粒子ではない、このような円柱形構造を通じて一方向に整列されるマクロ気孔を容易に形成することができる。すなわち、円柱形炭素材ではない球形の炭素材（例えば、カーボンブラックなど）が酸化チタン-炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体を製造するための原料として考慮することができるが、この時、球形の炭素材を利用しては3次元的に相互連結され、よく整列されたマクロ気孔の形成が容易ではない。前記円柱形炭素材は、ナノ構造を有することが好ましく、具体的に炭素ナノチューブ (CNT)、グラファイトナノ纖維 (GNF)、炭素ナノ纖維 (CNF) または活性炭素纖維 (ACF) を使用することができ、好ましくは炭素ナノチューブであってもよい。また、前記炭素ナノチューブは、單一壁炭素ナノチューブ (SWCNT) または多重壁炭素ナノチューブ (MWCNT) のいずれにも使用可能であり、製造方式によって球形タイプ、絡まった (entangled) タイプ及びバンドル (bundle) タイプからなる群から選択されるいずれか一つまたは二つ以上の形態を有する。30

【0022】

前記酸化チタン-炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体は、数多くの複数の円柱形炭素材が相互架橋されたり、絡まって網構造からなる球形または楕円形の粒子であって、前記複合体を構成するそれぞれの円柱形炭素材の断面の直径は1ないし100nm、具体的に1ないし50nm、より具体的に1ないし10nmであってもよい。40

【0023】

この時、複数の円柱形炭素材の集合である酸化チタン-炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の直径は1ないし500μm、具体的に1ないし100μm、より具体的に1ないし50μmであってもよく、より具体的に1ないし10μmであってもよい。前記複合体の直径とは、円柱形炭素材の凝集体の断面直径の中で最大値を意味する。本発明の一実施例による複合体の直径は4ないし7μmである。前記複合体の直径が1μm未満であれば、階層形気孔分布が多様に分布しなくて硫黄を含浸させるために比表面積を確保しがたい問題点があり、直径が500μmを超えると、電極の均一性が低下して粒子間空隙が多く生じて50

硫黄の含有量が減少するようになり、集電体との接触面積が減少するようになる。よって、適切な空隙及び電極均一性を与えるためには、複合体の直径が $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0024】

本発明による酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体は、相互異なる大きさの気孔が3次元的に相互連結され、高い孔隙率を有する。好ましくは、前記複合体は酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体の総体積を基準として10ないし70%、より具体的に10ないし40%の孔隙率を含んでもよい。前記範囲の孔隙率を有する複合体を使用することが酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 複合体の形成に好ましい。

【0025】

また、前記高い水準の孔隙率は、比表面積の増加を意味する。具体的に、本発明の酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体は、BET方式で測定された比表面積が $50\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $200\sim300\text{m}^2/\text{g}$ である。このような比表面積の範囲は、単純密集された複合体と比べて非常に高い数値であり、これはマクロ気孔及びメソ気孔を同時に含むことに起因する。

【0026】

本発明の酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体は、円柱形炭素材とともに、熱還元工程を通じて酸化チタン (TiO_{2-x}) の一部の酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) を含む。よって、前記酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体に硫黄を担持すれば、酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体の外部表面及び内部の中の少なくとも一部に硫黄が導入され、酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 複合体を製造することができ、この時、均一に硫黄を担持することができる。前記酸化チタンを含めば、 TiO_{2-x} の化学的吸着を通じて、電解質に持続的に溶出される問題を解決する効果がある。

【0027】

前記円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) の混合比は、重量を基準として1:9ないし5:5であってもよい。前記一部酸素が還元された酸化チタン (TiO_{2-x}) の含量が前記範囲未満であれば、硫黄を均一に担持することができず、前記範囲を超えると、炭素材の含量が足りなくて充分な伝導性を表すことが難しくなる。

【0028】

前述した酸化チタン-炭素 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}$) 複合体は、この外部表面及び内部の中の少なくとも一部に硫黄が導入されて酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 複合体を形成する。

【0029】

使用可能な硫黄は、リチウム-硫黄電池で使用する多様な硫黄が使われてもよく、硫黄元素 (Elemental sulfur, S_8)、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む。前記硫黄系化合物は、具体的に、固体 Li_2S_n ($n \geq 1$) が溶解されたカソライト (Catholyte)、有機硫黄化合物及び炭素-硫黄ポリマー [$(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ 、 $x = 2, 5$ ないし50、 $n \geq 2$] からなる群から選択されるものであってもよい。

【0030】

前記酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 複合体は、構造体内で多様な大きな気孔及び3次元的に相互連結され、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。これによって、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酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 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次元で絡んで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、高ロードイング (high loading) でも高容量を具現することができるという長所がある。本発明による酸化チタン-炭素-硫黄 ($\text{TiO}_{2-x}-\text{C}-\text{S}$) 複合体の硫黄ロードイング量は $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であってもよく、好ましく

10

20

30

40

50

は0.001ないし1mg/cm²であってもよい。

【0031】

前記酸化チタン-炭素-硫黄(TiO_{2-x}-C-S)複合体で酸化チタン-炭素(TiO_{2-x}-C)複合体と硫黄または硫黄化合物の重量比は1:9ないし9:1、好ましくは2:8ないし5:5であってもよい。硫黄または硫黄化合物の含量が前記範囲未満であれば、酸化チタン-炭素(TiO_{2-x}-C)複合体の含量が多くなって、炭素含量が増加することにつれ、比表面積が増加してスラリーを製造する時にバインダー添加量を増加しなければならない。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って、電子移動を防ぐ絶縁体として作用して、セル性能を低下させことがある。硫黄または硫黄化合物の含量が前記範囲を超えると、複合体と結合できなかった硫黄または硫黄化合物がそれ同士で集まったり、複合体の表面に再溶出されて電子を受けにくくなつて、電極反応に直接参加できなくなることがある。

10

【0032】

酸化チタン-炭素-硫黄(TiO_{2-x}-C-S)複合体の製造方法

本発明による酸化チタン-炭素-硫黄(TiO_{2-x}-C-S)複合体は、前述したように円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン(TiO_{2-x})が混合され、円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造を形成しなければならない。このために、本発明では工程が容易で大量生産が可能な、噴霧乾燥及び熱還元法を利用した製造方法を通じて製造する。

20

【0033】

本発明による酸化チタン-炭素-硫黄(TiO_{2-x}-C-S)複合体の製造方法は、a)円柱形炭素材とTiO₂が混合された分散液を準備する段階；b)前記分散液を噴霧乾燥して酸化チタン-炭素(TiO₂-C)複合体を製造する段階；c)前記酸化チタン-炭素(TiO₂-C)複合体を熱還元処理して酸化チタン-炭素(TiO_{2-x}-C)複合体を製造する段階；及びd)前記酸化チタン-炭素(TiO_{2-x}-C)複合体に硫黄を含浸させて酸化チタン-炭素-硫黄(TiO_{2-x}-C-S)複合体を製造する段階；を含むことができる。以下、段階別に説明する。

20

【0034】

先ず、a)段階では、円柱形炭素材とTiO₂が混合された分散液を準備する(s10)。

30

前記円柱形炭素材は、前述したロッド型または円筒状のナノ構造体であってもよく、好ましくは炭素ナノチューブ(CNT)であってもよく、具体的に単一壁炭素ナノチューブ(SWCNT)または多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT)のいずれも使用可能である。

【0035】

使用可能なTiO₂は、この分野で通常使用可能なものであれば、いずれも使用されてもよく、特に熱還元処理ができれば使用可能である。

【0036】

前記a)段階で円柱形炭素材:TiO₂の混合比は、重量を基準として1:9ないし5:5であってもよく、混合比の限定による効果は上述したとおりである。

40

【0037】

前記円柱形炭素材とTiO₂の分散液を製造するために使われる分散媒は、水、アルコール、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)及びジメチルホルムアルデヒド(DMF)から選択された1種以上であってもよいが、好ましくは水を適用して水系分散液を製造することができる。

【0038】

この時、分散液の濃度は多様なパラメーターによって調節可能である。しかし、噴霧装置に容易に適用し、分散媒の除去が容易でありながら、速い乾燥のために分散液は円柱形炭素材を10ないし50g/lの濃度で含むことができ、好ましくは10ないし30g/lの濃度で含むことができる。

50

【0039】

以後、b)段階で前記分散液を噴霧乾燥して酸化チタンー炭素(TiO_2-C)複合体を製造する。

【0040】

本発明の一実施例によって利用される前記噴霧乾燥方法は、前記前駆体分散液を噴霧装置内に供給して噴霧によって液滴を形成した後、前記液滴を乾燥して行うことができる。この時、前記噴霧乾燥装置は、噴霧装置(液滴発生装置)、反応器及び捕集部を含むことができるが、これに制限されない。

【0041】

この時、噴霧乾燥は常温／常圧での噴霧、加圧噴霧または静電噴霧方式が使用されてもよく、本発明で特に限定しない。一例として、加圧噴霧は加圧噴霧器を通じて分散液を加圧噴霧して液滴を形成した後、拡散乾燥器を通じて粒子を製造する方式である。また、静電噴霧は高電圧発生器を利用して静電噴霧ノズルを通して液滴を形成した後、拡散乾燥器を通して粒子を製造する方式である。

【0042】

本発明によって噴霧乾燥(Spray Drying)方法で製造すれば单一工程で製作することができ、工程条件によって酸化チタンー炭素(TiO_2-C)複合体の比表面積(Specific surface area)及び平均気孔サイズの制御が容易である。

【0043】

本発明の一実施例によれば、前記噴霧によって平均直径が0.5ないし100 μm の液滴を形成することができ、前記乾燥によって液滴に含まれた分散媒が除去することができる。前記液滴の直径は0.5ないし100 μm の範囲が好ましく、より好ましくは5ないし30 μm の範囲であってもよい。前記液滴の直径が0.5 μm 未満であれば、生成される酸化チタンー炭素($TiO_{2-x}-C$)複合体の大きさが小さすぎることがあるし、前記液滴の直径が100 μm を超える場合は、生成される酸化チタンー炭素(TiO_2-C)複合体の大きさが大きすぎることがある問題点がある。

【0044】

前記噴霧乾燥時の噴射速度は0.5ないし5ml/minの噴射速度(flow rate)で行われてもよい。

【0045】

前記乾燥工程は、液滴を構成する物質が粒子(つまり、凝集体)に転換されるための温度以上であれば特に制限しないし、好ましくは分散媒が充分に除去される50ないし180°C、より好ましくは60ないし150°C範囲の温度範囲で熱処理によって行われることが好ましい。この時、前記乾燥温度は使用する分散媒によって変わることがある。

【0046】

乾燥されたテンプレート粒子ー炭素複合体は粒子の形態(粉末)で得られ、前記テンプレート粒子を取り除くために回収機を通して回収される。

【0047】

次に、c)段階では、前記酸化チタンー炭素(TiO_2-C)複合体を熱還元処理して酸化チタンー炭素($TiO_{2-x}-C$)複合体を製造する。

【0048】

前記熱還元処理は、酸素を含まない還元雰囲気、すなわち、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの非活性気体、水素、窒素、またはSF₆気体を含む雰囲気で行われるものであってもよく、好ましくは水素熱還元処理によることがあるし、具体的にはH₂:N₂が0.5:9.5ないし2:8のモル比で混合されたH₂/N₂条件で行われることができる。

【0049】

前記熱還元処理時の条件は、使われる酸化チタンを熱還元処理できる範囲で選択可能であり、特に制限されないが、前記酸化チタンが所望の分だけ熱還元されるに充分な条件範囲で適切に選択する。例えば、前記熱還元処理は350ないし700°Cまで1ないし4時間昇温した後、1ないし4時間維持して行われることがあるが、必ずこれに制限されない。

10

20

30

40

50

【0050】

前記製造された酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体は、粒子の大きさを均一にするために、必要な場合、乾式ボールミル方法、乾式ジェットミル方法または乾式ダイノミル方法を利用して行うことができる。

【0051】

本発明で提示する酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の直径は最大 $500\mu m$ で、前記範囲を維持できるように前記ミーリングを1回以上行うことができ、具体的な方法はこの分野で通常使用する方法が使われてもよい。

【0052】

次に、d) 段階では、前記酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体に硫黄を含浸させて酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体を製造する。
10 硫黄の含浸は本発明で特に限定せず、公知の方法が使用されてもよい。

【0053】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階は、酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体と硫黄または硫黄化合物粉末を均一に混合した後、混合物を加熱して溶融された硫黄または硫黄化合物を酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体に含浸させて行うことができる。

【0054】

この時、毛細管現象によって硫黄または硫黄化合物が周辺にある酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の内部に流れ込んで含浸されてもよい。
20

【0055】

前記加熱温度は $115\sim180^\circ C$ 、より具体的に $150\sim160^\circ C$ であってもよい。一実施例によれば、硫黄が酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の間の空隙よりは酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の周りで均一にコーティングされたことを EDS (energy dispersive spectroscopy) 分析を通して確認することができる。

【0056】

前記加熱時間は、硫黄または硫黄化合物と酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体の含量によって調節することができ、例えば、10秒以上、30秒以上であってもよく、2時間以下、1時間以下、30分以下、10分以下であってもよい。
30

【0057】

前記溶融温度が $115^\circ C$ 未満の場合、硫黄または硫黄化合物粒子が溶融されないため、硫黄または硫黄化合物が酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体に十分に含浸されないこともある。

【0058】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階は、有機溶媒に硫黄または硫黄化合物を溶かした後、酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体を添加して硫黄または硫黄化合物を成長させて行うことができる。

【0059】

前記有機溶媒は、エタノール、トルエン、ベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン及び塩化メチレンからなる群から選択される一つまたは二つ以上の混合溶媒であってもよい。
40

【0060】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階は、酸化チタンー炭素 ($TiO_{2-x}-C$) 複合体と硫黄または硫黄化合物粉末を混合した後、ボールミル方法で含浸させて行うことができる。

【0061】

前記混合方法は、一定時間パウダーミキサーに入れて行うことができる。この時の混合時間は10分以上、または30分以上であってもよく、10時間以下、または5時間以下、
50

または2時間以下であってもよい。

【0062】

リチウムー硫黄電池用正極

本発明で提示する酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体は、リチウム二次電池の正極活物質で使用され、好ましくはリチウムー硫黄電池の正極活物質として使用可能である。

【0063】

リチウムー硫黄電池は正極活物質として硫黄を含むが、これは充放電の際にリチウムポリスルフィドが溶出する問題がある。ここで、本発明による酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体は構造体内で硫黄が均一に分布し、多様な大きさの気孔及び3次元的に相互連結され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。これによって、リチウムポリスルフィドが溶出する時も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、前記硫黄ー炭素ナノチューブ複合体を含むリチウムー硫黄電池は、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という長所がある。

10

【0064】

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、上述した酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体、導電材、バインダー及び溶媒を混合して製造されてもよい。

20

【0065】

具体的に、前記製造された酸化チタンー炭素ー硫黄 ($TiO_{2-x}-C-S$) 複合体にさらに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ることができる。前記導電材は、電子が正極内で円滑に移動できるようにする役目をするもので、電池に化学的変化を引き起こさずに、導電性に優れて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。

30

【0066】

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、炭素ナノチューブ (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。

30

【0067】

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 (Cu)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) などの金属性粉末；またはポリフエ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用されてもよい。

40

【0068】

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しなければならず、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し、なお電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

40

【0069】

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 (Polytetrafluoro

50

ethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブチジエンゴム、スチレンーイソブ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、これに制限されることは勿論である。

【0070】

前記バインダー樹脂の含量は、前記リチウムー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るし、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して電池容量が減少されることがある。

10

【0071】

リチウムー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が容易でなければならず、バインダーをよく溶解しなければならないし、正極活物質及び導電材は溶解せずに分散状態で維持でき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($D = 2.07$)が高いので、硫黄がスラリーで沈むようになって、コーティングする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。

20

【0072】

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。

【0073】

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

30

【0074】

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ー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応じ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。

【0075】

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することではなく、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)、スピンドルコーティング(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。

40

【0076】

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、電池に化学的変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、酸化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できる。

50

【0077】

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；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。

【0078】

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ラーレーション (Intercalation) またはデインターラーレーション (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ラーレーションまたはデインターラー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できる物質は、例えば、酸化スズ、窒化酸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。

10

【0079】

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。

20

【0080】

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を輸送できるようにすることで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であって、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／または負極に付加さ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。

20

【0081】

前記分離膜の気孔直径は、一般に $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で、厚さは一般に $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 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ス電解質などが使われてもよい。例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス纖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 (Celgard (登録商標) 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 (Tonen またはEntek) などがある。

30

【0082】

固体状態の電解質分離膜は、約 20 重量%未満の非水性有機溶媒を含むこともでき、この場合は有機溶媒の流动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では、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。

40

【0083】

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、電解液では非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使われる。

【0084】

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として、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 、 L

50

LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{Ph})_4$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SFO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、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てもよい。

【0085】

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、0.2～2M、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つて電解質の性能が低下することがあるし、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^+) の移動性が減少することがある。

10

【0086】

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ないし、本発明の非水系有機溶媒では、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 (franc)、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非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つてもよい。

20

【0087】

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、ポリアジテイションリシン (Agitation 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。

30

【0088】

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、硫酸塩などが使われてもよい。

40

【0089】

本発明の電解質では、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 (glyme)、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んでもよく、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んでもよく、FEC (フルオロエチレンカーボネート: Fluoro-ethylene carbonate)、PRS (プロペンスルトン: Propene sulfone)、FPC (フルオロプロピレンカーボネート: Fluoro-propylene carbonate)などをさらに含んでもよい。

【0090】

前記電解質は、液相電解質で使用してもよく、固体状態の電解質セパレーター形態でも使

50

用することができる。液相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。

【0091】

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例はいくつか異なる形態で変形されてもよく、本発明の範囲が下述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的知識を有する者に本発明を完全に説明するために提供されるものである。

【0092】

[実施例]

炭素ナノチューブ複合体の製造

[実施例1]

多重壁炭素ナノチューブ（MWCNT、diameter : 10~20 nm）の水系分散液と TiO₂分散液を、MWCNTとTiO₂の重量比が3:7になるように混合して水系分散液を製造した。

【0093】

前記製造された分散液を噴霧乾燥（Lab plant社、SD-Basic利用、flow rate : 2 ml/min、Temperature : 110°C）して、酸化チタン-炭素ナノチューブ（TiO₂-CNT）複合体を製造した。

【0094】

前記製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ（TiO₂-CNT）複合体を回収した後、密集された酸化チタン-炭素ナノチューブ粒子を H₂/N₂条件（1:9）で500°Cで2時間昇温及び2時間維持する水素熱還元処理を行って酸化チタン-炭素ナノチューブ（TiO_{2-x}-CNT）複合体を製造した。製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ（TiO_{2-x}-CNT）複合体のボールをSEM (FESEM、Carl Zeiss、SUPRA 55VP) で撮影し、これを図2に示す。

【0095】

[実施例2]

前記実施例1で製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ（TiO_{2-x}-CNT）複合体1 gに硫黄（S）粉末3 gを混合し、155°Cで12時間含浸（溶融拡散：melt diffusion）させて酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄（TiO_{2-x}-CNT-S）複合体を製造した。製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄（TiO_{2-x}-CNT-S）複合体のボールをTEM (JEM-3010、JEOL) で撮影してこれを図3に示し、2ないし5 μm水準のサイズで球形の粒子が製造されたことが分かった。また、酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄（TiO_{2-x}-CNT-S）複合体ボールに対してEDX撮影 (DX、BRUKER、XF1ash Detector 4010) を通じてエネルギー分散型X線分析 (Energy dispersive x-ray spectroscopy) をし、これを図4に示す。図4に示すように、TiO₂と硫黄が均一に分布された形態で球形粒子が製作されたことを確認することができた。

【0096】

[比較例1]

多重壁炭素ナノチューブ（MWCNT、diameter : 10~20 nm）が2重量%で含まれた水系分散液を噴霧乾燥（Lab plant社、SD-Basic、flow rate : 2 ml/min、Temperature : 140°C）した後、135°Cで乾燥して炭素ナノチューブ（CNT）粒子を製造した。前記粒子を回収した後、密集されたMWCNT粒子をアルゴン（Ar）雰囲気で500°Cで2時間昇温及び2時間維持する熱処理をした。

【0097】

[比較例2]

10

20

30

40

50

前記比較例1のCNT粒子と硫黄(S)粉末を4:6の重量比で混合し、155°Cで12時間含浸(溶融拡散:melt diffusion)させてCNT-S複合体を製造した。

【0098】

【比較例3】

多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT、diameter:10~20nm)の水系分散液とTiO₂分散液を、MWCNTとTiO₂の重量比が3:7になるように混合して水系分散液を製造した。

【0099】

前記製造された分散液を噴霧乾燥(Lab plant社、SD-Basic利用、flow rate:2ml/min、Temperature:110°C)して、酸化チタン-炭素ナノチューブ(TiO₂-CNT)複合体を製造した。 10

【0100】

【比較例4】

前記比較例3の酸化チタン-炭素ナノチューブ(TiO₂-CNT)複合体粒子と硫黄(S)粉末を4:6の重量比で混合し、155°Cで12時間含浸(溶融拡散:melt diffusion)させて酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄(TiO₂-CNT-S)複合体を製造した。 20

【0101】

実験例1：複合体物性評価

(炭素ナノチューブ複合体のリチウムポリスルフィド吸着実験)

前記実施例1で製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ(TiO_{2-x}-CNT)複合体ボールと、比較例1で製造されたCNTボールを、リチウムポリスルフィド溶液に沈澱させて一日待った。図5のように、ポリスルフィドがTiO_{2-x}と強い化学的吸着を示すことを可視的に確認することができた。 30

【0102】

また、紫外可視分光法(UV-Viss spectroscopy)の吸光度分析(UV-2550、Shimadzu)をして図6に示す。図6でのように、280nmで確認されるS₈、S_{6²⁻}ピークと420nmで確認されるS_{4²⁻}ピークがCNT-TiO_{2-x}ボールで減少する傾向を確認することができた。 30

【0103】

これを通じて、リチウム-硫黄バッテリーの充放電時、Li₂S_x(4≤x≤6)が電解質に持続的に溶出される問題がTiO_{2-x}の化学的吸着を通じて解決されることを確認した。

【0104】

(BET分析)

前記実施例1で製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ(TiO_{2-x}-CNT)複合体ボール、実施例2で製造された酸化チタン-炭素ナノチューブ-硫黄(TiO_{2-x}-CNT-S)複合体及び比較例1で製造されたCNTボールに対するBET(Brunauer-Emmett-Teller)分析(ASAP 2020、Micrometrics Inc.)をして図7に示す。図7に示すように、実施例1の場合、TiO_{2-x}ナノ粒子が含まれた時の比表面積が108%、細孔容積(pore volume)が31%増加したことを確認した。比較例1の場合、CNTボールの特性上、50nm以上のマクロ孔(macropore)が大多数を占めていることで把握された。また、実施例2の場合、硫黄を担持した後、細孔容積(Pore volume)が62.5%減少することを確認することができた。 40

【0105】

実験例2：電池性能評価

(リチウム-硫黄電池の製造)

複合体：デンカブラック(DB-100)：PVDF=80:10:10の重量比で混合 50

した後、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させ、前記複合体では実施例2、比較例2及び比較例4を使用して正極活物質スラリーを製造した。前記製造された正極活物質スラリーをアルミニウム集電体（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の一面にドクターブレード法を利用して塗布し、 65°C の対流オーブンで24時間以上乾燥して正極を製造した。乾燥された電極は、12piの円形ディスク形態で切ってリチウム-硫黄電池の正極で使用した。

【0106】

前記製造された正極を利用してCR2032コインセル半電池を製造した。負極では直径15mmのディスク形態のリチウム金属を使用し、分離膜では直径18mmのポリプロピレン（PP）を使用し、1,3-ジオキソラン（DOL）：ジメチルエーテル（DME）=1:1(v/v%)、1M LiTFSi、0.5M LiNO₃を含む電解質を使用した。

10

【0107】

(充放電分析)

前記実施例2（CNT-TiO_{2-x}-S_{ball}）の複合体を使用したリチウム-硫黄電池を対象にして2つのプラトー（plateau）（2.3V、2.05V）範囲で充放電を行い、それによる容量特性と電圧を測定してその結果を図8に示す。

【0108】

図8の放電曲線（discharge curve）で2つのプラトー（plateau）（2.3V、2.05V）がサイクルが進められても可逆的に維持されることが分かった。具体的に、2.3VではS₈環の還元とS₆²⁻の形成に起因することで把握され、2.05Vでは高ポリスルフィド（high polysulfide）（Li₂S_n、 $4 \leq n \leq 8$ ）が低ポリスルフィド（low polysulfide）（Li₂S_n n≤3）に還元された結果と把握された。

20

【0109】

(サイクル特性分析)

前記実施例2（CNT-TiO_{2-x}-S_{ball}）、比較例2（CNT-S_{ball}）及び比較例4（CNT-TiO₂-S_{ball}）の複合体を使用したリチウム-硫黄電池を対象にして、充放電電圧範囲は1.5~2.8V、レートは放電0.2C、充電0.2Cで容量特性とクーロン効率を測定し、その結果を図9に示す。

30

【0110】

実施例2（CNT-TiO_{2-x}-S_{ball}）の複合体を使用した電池の場合、初期容量1276mA h/g、400サイクル後、893mA h/g維持（70%維持、0.2C）し、

比較例2（CNT-S_{ball}）の複合体を使用した電池の場合、初期容量1131mA h/g、230サイクル後、324mA h/g維持（28%維持、0.2C）し、

比較例4（CNT-TiO₂-S_{ball}）の複合体を使用した電池の場合、初期容量1116mA h/g、400サイクル後、433mA h/g維持（39%維持、0.2C）することが分かった。

40

【0111】

これを通じて、TiO_{2-x}を取り入れた時、CNT-TiO₂-Sボールに対して、400サイクル後106%水準の容量向上を期待することができることが分かった。

40

【0112】

(レート特性分析)

前記実施例2（CNT-TiO_{2-x}-S_{ball}）及び比較例4（CNT-TiO₂-S_{ball}）の複合体を使用したリチウム-硫黄電池を対象にして、前記条件と同様の方法で充放電による容量特性変化を測定し、結果を図9に示す。

【0113】

実施例2（CNT-TiO_{2-x}-S_{ball}）の複合体を使用した電池の場合、0.1Cから2Cに電流密度の条件が増加した時、653mA h/g維持（55%維持）し、

50

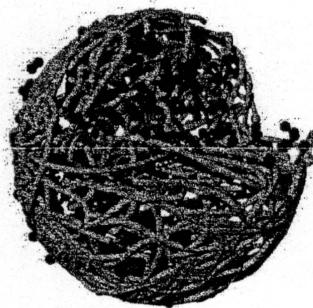
比較例4 (C N T - T i O₂ - S b a l l) の複合体を使用した電池の場合、0.1 C から2 Cに電流密度の条件が増加した時、497 mA h/g維持(41%維持)することが分かった。

【0114】

これを通じて、還元された酸化チタン(TiO_{2-x})の使用によって電気伝導度が向上することが分かった。

【図1】

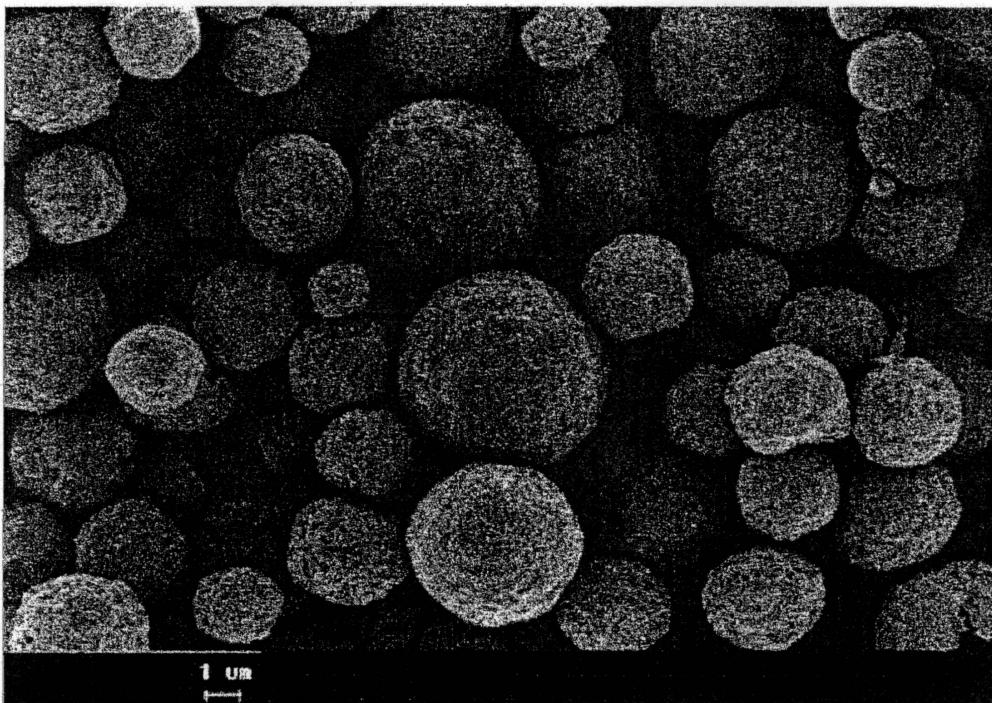
10



20

【図2】

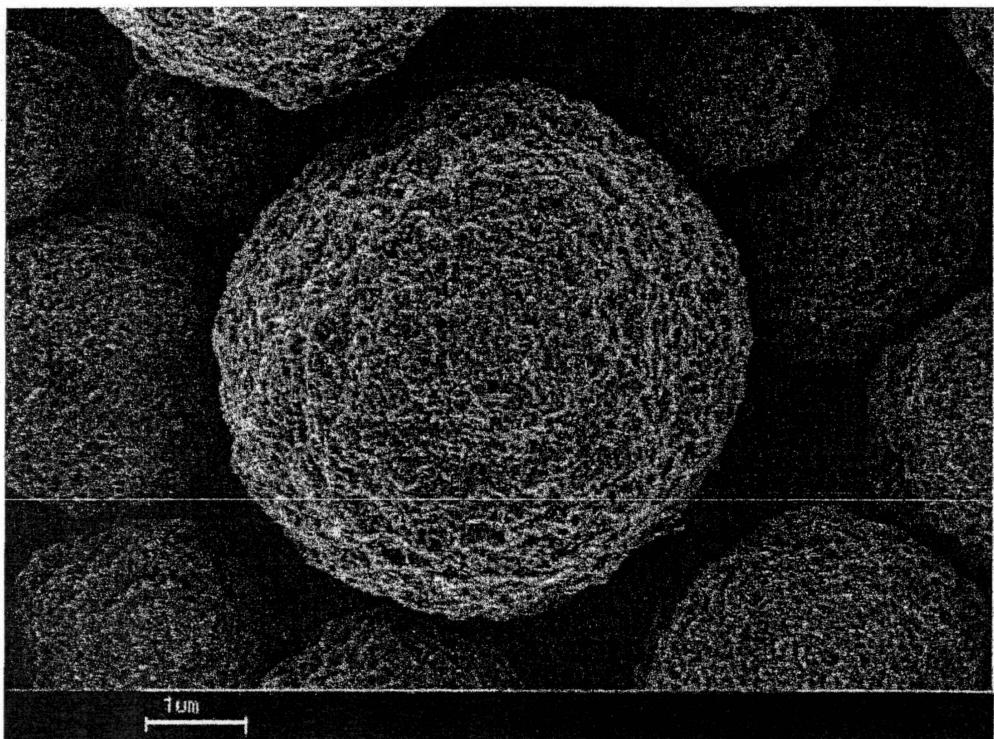
30



40

50

【図3】



10

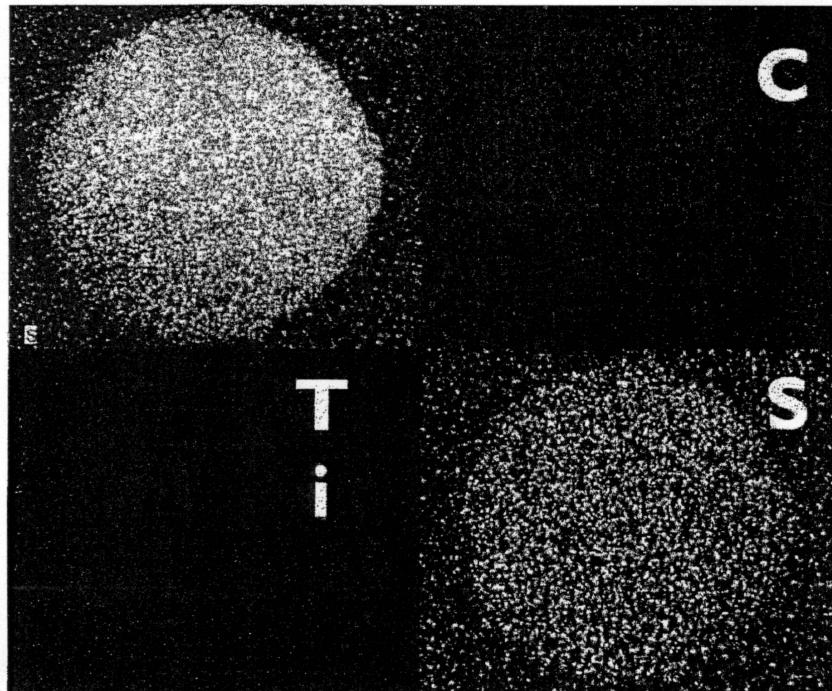
20

30

40

50

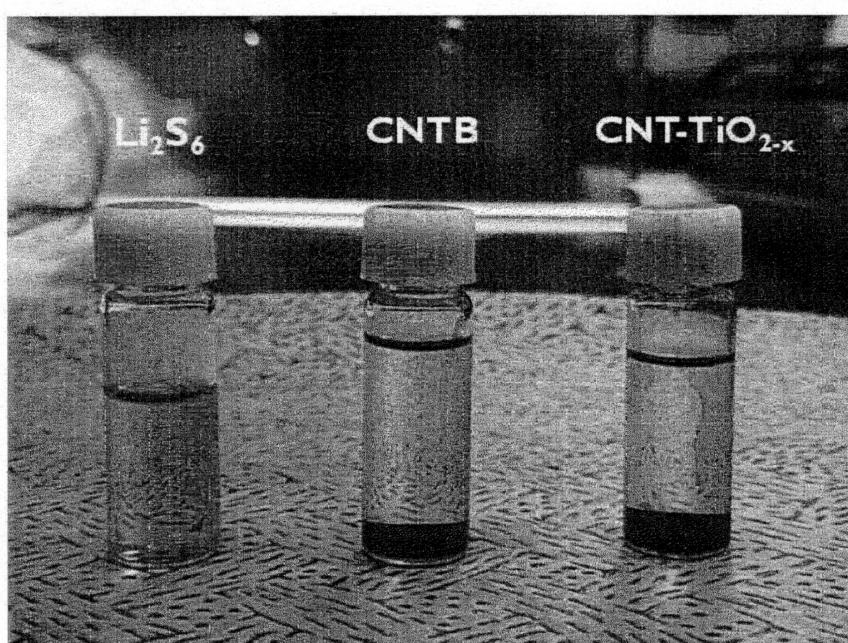
【図4】



10

20

【図5】

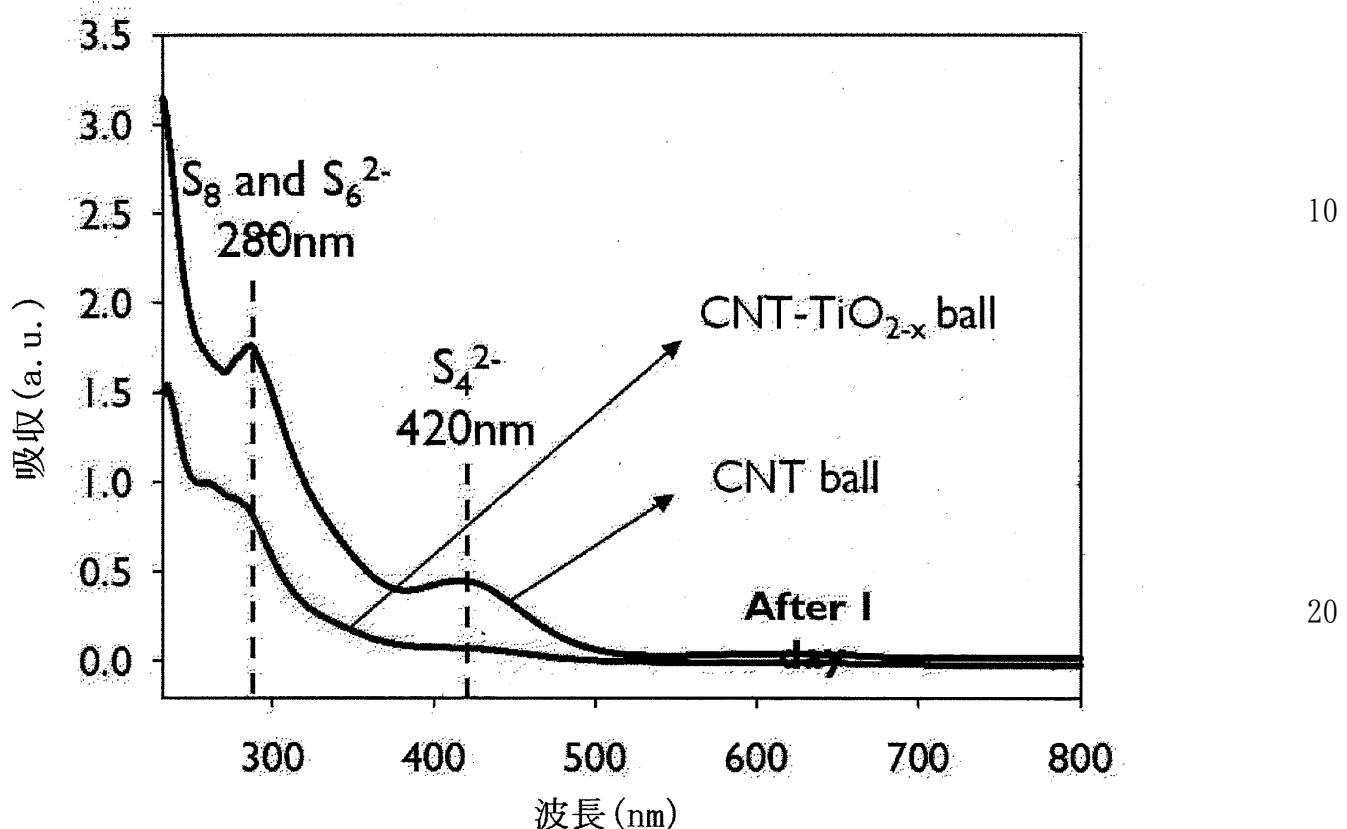


30

40

50

【図6】



10

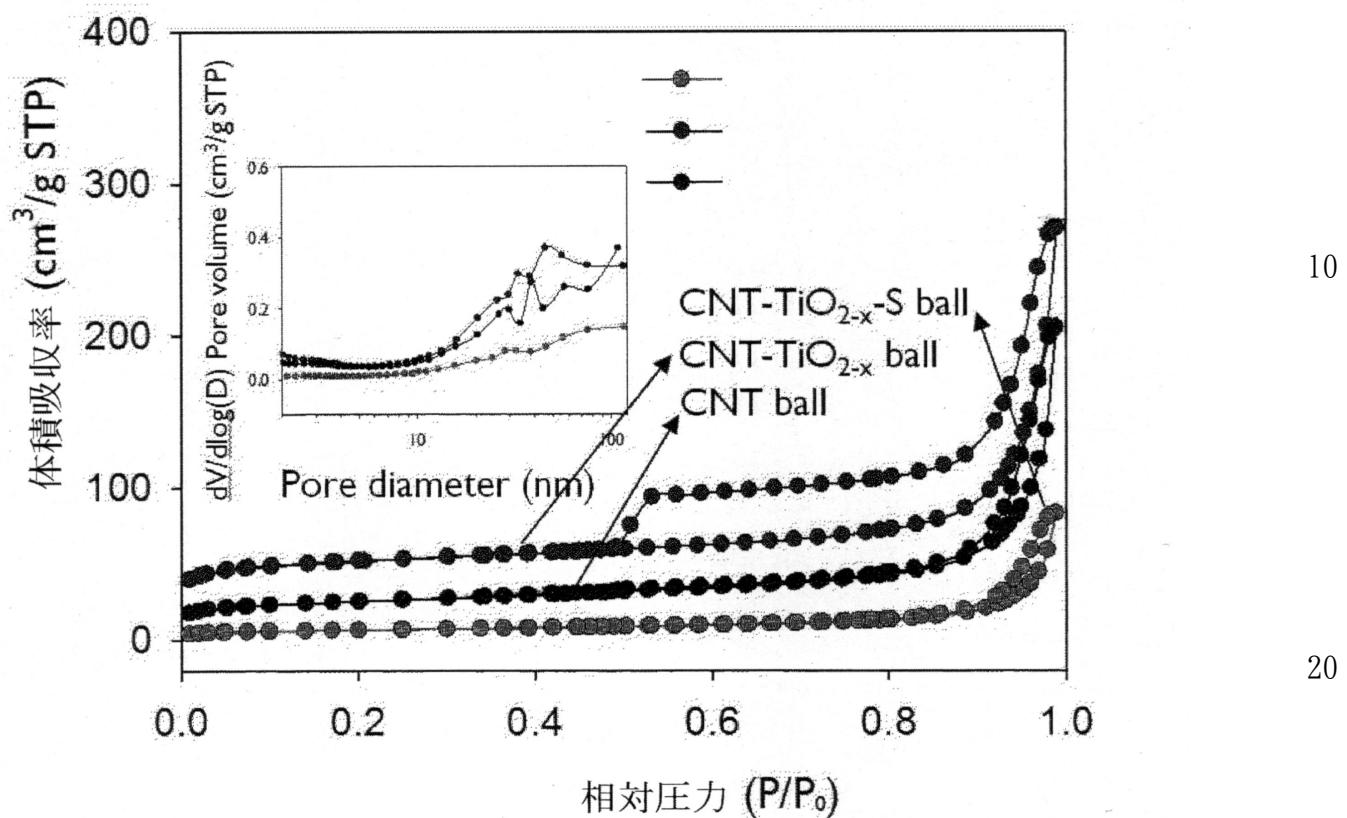
20

30

40

50

【図7】

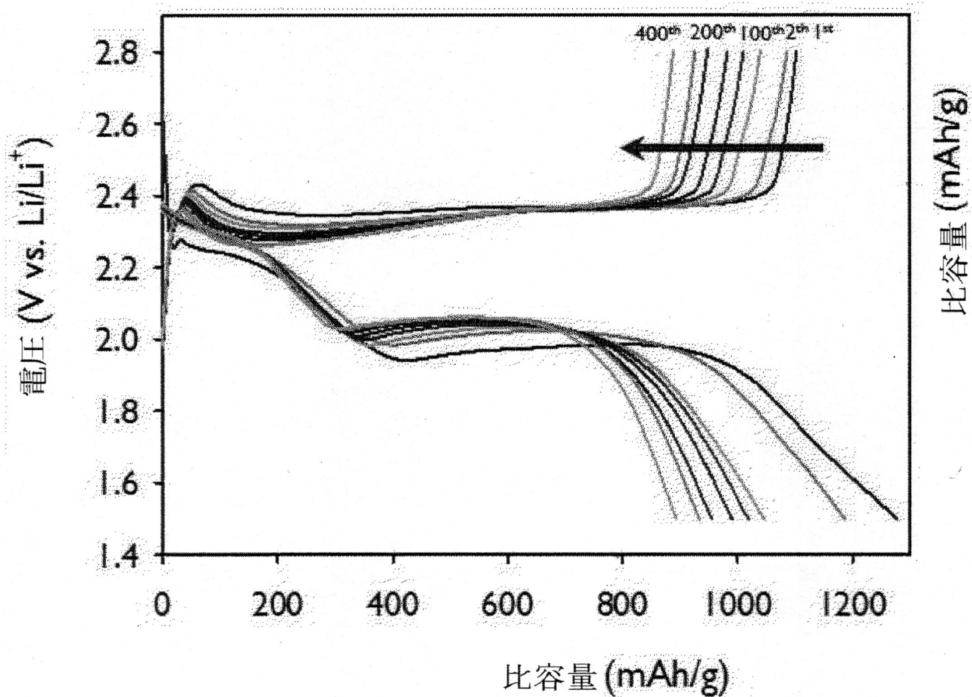


30

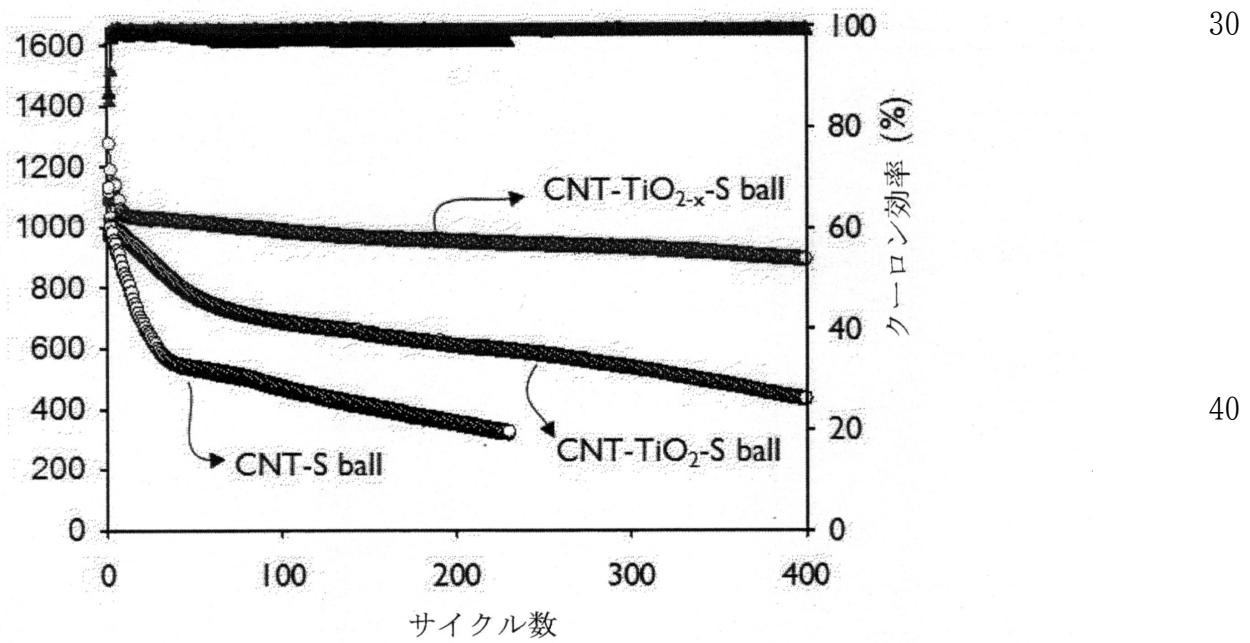
40

50

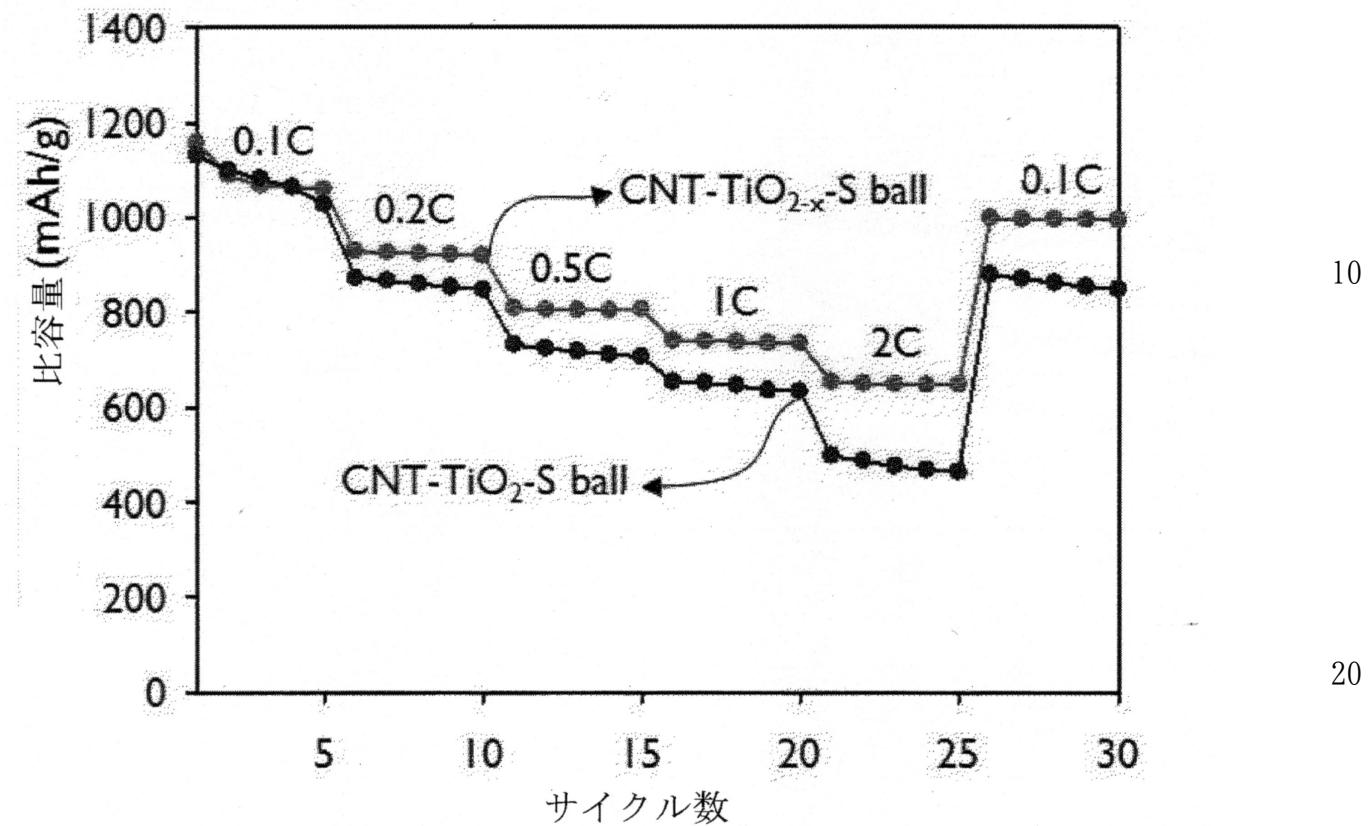
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】令和4年1月6日(2022.1.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

30

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン(TiO_{2-x})が混合され、円柱形炭素材が相互絡まって3次元で相互連結されている構造を有し、円柱形炭素材と一部酸素が還元された酸化チタン(TiO_{2-x})とからなる酸化チタンー炭素($TiO_{2-x}-C$)複合体と、

前記酸化チタンー炭素(TiO_2-C)複合体の外部表面及び内部の中の少なくとも一部に導入された硫黄とを含み、

前記円柱形炭素材及び一部酸素が還元された酸化チタン(TiO_{2-x})の混合比は、重量を基準として1:9ないし5:5である、酸化チタンー炭素ー硫黄($TiO_{2-x}-C-S$)複合体。

【請求項2】

前記酸化チタンー炭素ー硫黄($TiO_{2-x}-C-S$)複合体の粒径が2ないし $5\mu m$ である、請求項1に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄($TiO_{2-x}-C-S$)複合体。

【請求項3】

前記円柱形炭素材は、炭素ナノチューブ(CNT)、グラファイトナノ纖維(GNF)、

40

50

カーボンナノ纖維 (C N F) 及び活性炭素纖維 (A C F) からなる群から選択された 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 4】

前記酸化チタンー炭素 ($T i O_{2-x}-C$) 複合体は、平均粒径が $1 \sim 500 \mu m$ である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 5】

前記酸化チタンー炭素 ($T i O_{2-x}-C$) 複合体は、孔隙率が 10ないし 70 % であり、全体 B E T 比表面積が $50 \sim 1000 m^2/g$ である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体。 10

【請求項 6】

前記硫黄は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択された 1 種以上を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体。

【請求項 7】

- a) 円柱形炭素材と $T i O_2$ が混合された分散液を準備する段階と、
- b) 前記分散液を噴霧乾燥して酸化チタンー炭素 ($T i O_2-C$) 複合体を製造する段階と、
- c) 前記酸化チタンー炭素 ($T i O_2-C$) 複合体を熱還元処理して酸化チタンー炭素 ($T i O_{2-x}-C$) 複合体を製造する段階と、
- d) 前記酸化チタンー炭素 ($T i O_{2-x}-C$) 複合体に硫黄を含浸させて酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体を製造する段階とを含み、 20

前記 a) 段階で円柱形炭素材 : $T i O_2$ の混合比は重量基準として 1 : 9 ないし 5 : 5 である、請求項 1 に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記 b) 段階で噴霧乾燥は、0.5 ないし $5 m l/m i n$ の噴射速度 (flow rate) 、50 ないし $180^\circ C$ の温度で行われる、請求項 7 に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。 30

【請求項 9】

前記 c) 段階で熱還元処理は 350 ないし $700^\circ C$ で 1 ないし 4 時間昇温した後、1 ないし 4 時間維持して行われる、請求項 7 または 8 に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記 c) 段階で熱還元処理は、ヘリウム、ネオン、アルゴン、水素、窒素、または $S F_6$ 気体を含む雰囲気で行われる、請求項 9 に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 11】

前記分散液の分散媒は、水、アルコール、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アセトン、テトラヒドロフラン (THF) 及びジメチルホルムアルデヒド (DMF) からなる群から選択されるいづれか一つ以上である、請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。 40

【請求項 12】

前記 d) 段階で前記硫黄は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択された 1 種以上を含む、請求項 7 から 11 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ないし 請求項 6 のいずれか一項に記載の酸化チタンー炭素ー硫黄 ($T i O_{2-x}-C-S$) 複合体を含む、正極。 50

【請求項 14】

前記正極はリチウム－硫黄電池用である、請求項1_3に記載の正極。

【請求項 15】

請求項1_3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。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 スンボ・ヤン

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

(72)発明者 ウンキョン・チョ

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

(72)発明者 ジュン・ヒュク・ムン

大韓民国・ソウル・08105・ヤンチョンーグ・モクドンナムー口・2-ギル・60-7・10
3-603

(72)発明者 クォンナム・ソン

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

(72)発明者 ドゥ・キヨン・ヤン

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

(72)発明者 ジェヒュン・イ

大韓民国・テジョン・34165・ユソンーグ・ユソンーデロ・783ボンギル・38・106
-803

(72)発明者 ドンヒ・グオン

大韓民国・ソウル・04137・マポーク・ベクボムー口・17-ギル・20・ルーム・401

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC08A AC08B AD23 AD25

BA04 CB19 CB32

5H050 AA02 AA07 AA08 BA16 CA11 CB01 CB02 CB07 CB08 CB12

EA08 EA12 FA16 FA17 GA02 GA06 GA10 GA15 GA23 GA27

HA01 HA02 HA05 HA07 HA09 HA14 HA20

【外国語明細書】
2022040185000012.pdf

10

20

30

40

50