

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6316949号
(P6316949)

(45) 発行日 平成30年4月25日 (2018. 4. 25)

(24) 登録日 平成30年4月6日 (2018. 4. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 32/168 (2017. 01)

C O 1 B 32/168

C O 1 B 32/16 (2017. 01)

C O 1 B 32/16

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38

Z

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

請求項の数 18 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-524531 (P2016-524531)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月8日 (2014. 10. 8)
 (65) 公表番号 特表2016-535716 (P2016-535716A)
 (43) 公表日 平成28年11月17日 (2016. 11. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/009488
 (87) 国際公開番号 W02015/056925
 (87) 国際公開日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)
 審査請求日 平成28年4月18日 (2016. 4. 18)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0124898
 (32) 優先日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)
 (33) 優先権主張国 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, ヨイーデロ 128
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 (72) 発明者 キム、ミンソ
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
 ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72) 発明者 イ、スノーホ
 大韓民国・テジョン・ユソング・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】 カーボンナノチューブ凝集体を含むカーボンナノチューブ-硫黄複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブ凝集体；及び

前記カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に位置する硫黄を含み、

前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は 0.01 g/cc 以上 1 g/cc 以下であり、

前記カーボンナノチューブ凝集体内に空隙が維持されているカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブ凝集体は、凝集体の総体積を基準で、10%以上70%以下の空隙度を含むことを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体。

【請求項 3】

前記硫黄は、前記カーボンナノチューブ凝集体の外部全体表面の100%未満の領域に位置することを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体。

【請求項 4】

前記カーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体でカーボンナノチューブ凝集体と硫黄の含量比は、重量%基準で、10～50：50～90であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体。

10

20

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブ凝集体の直径は500マイクロメートル以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体。

【請求項 6】

請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体を含むリチウム - 硫黄電池用陽極。

【請求項 7】

前記陽極は、導電材及びバインダーの少なくとも一つをさらに含むことを特徴とする請求項6に記載のリチウム - 硫黄電池用陽極。

10

【請求項 8】

請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体を含むリチウム - 硫黄電池用陽極；陰極；及び前記陽極と陰極との間に位置する分離膜を含むリチウム - 硫黄電池。

【請求項 9】

請求項8に記載のリチウム - 硫黄電池を単位電池で含む電池モジュール。

【請求項 10】

カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄を含浸させる段階を含み、
前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.01g/cc以上1g/cc以下であり、

20

前記カーボンナノチューブ凝集体内に空隙が維持されており、

前記硫黄を含浸させる段階は、

カーボンナノチューブ凝集体と硫黄の粉末を混合した後、前記混合物を加熱して溶融された硫黄をカーボンナノチューブ凝集体に含浸させて行う

カーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 11】

前記硫黄は、前記カーボンナノチューブ凝集体の外部全体表面の100%未満の領域に位置することを特徴とする請求項10に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 12】

30

前記硫黄を含浸させる段階の以前、以後、又は前後にカーボンナノチューブ凝集体の直径を50マイクロメートル以下にサイズを調節する段階をさらに含む請求項10または11に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 13】

前記サイズを調節する段階でカーボンナノチューブ凝集体の直径は、1マイクロメートル以上10マイクロメートル以下に調節することを特徴とする請求項12に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 14】

前記サイズを調節する段階は、乾式ボールミル方法、乾式ジェットミル方法又は乾式ダイノミル方法を使用して行うことを特徴とする請求項12または13に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

40

【請求項 15】

前記サイズを調節する段階の以後に、前記カーボンナノチューブ凝集体は、凝集体の総体積を基準で、10%以上70%以下の空隙度を含むことを特徴とする請求項12～14のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 16】

前記カーボンナノチューブ凝集体と硫黄の含量比は、重量%基準で、10～50：50～90であることを特徴とする請求項10～15のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項 17】

50

前記加熱温度は、115 以上180 以下であることを特徴とする請求項10～16のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体-硫黄複合体の製造方法。

【請求項18】

前記硫黄を含浸させる段階の以前にカーボンナノチューブ凝集体を準備する段階(S01)をさらに含み、

前記カーボンナノチューブ凝集体を準備する段階(S01)は、カーボンナノチューブを製造する段階を含み、前記カーボンナノチューブを製造する段階で触媒量は、生成されるカーボンナノチューブの総重量に対して0.1%乃至10%であることを特徴とする請求項10～17のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ凝集体-硫黄複合体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2013年10月18日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2013-0124898号の出願日の利益を主張し、その内容の全部は本明細書に含まれる。

【0002】

本出願は、カーボンナノチューブ凝集体を含むカーボンナノチューブ-硫黄複合体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0003】

リチウム-硫黄電池は、硫黄-硫黄結合を有する硫黄系列化合物を陽極活物質で使用し、リチウムのようなアルカリ金属またはリチウムイオンのような金属イオンの挿入及び脱挿入が起こる炭素系物質を陰極活物質で使用する二次電池である。還元反応である放電時に硫黄-硫黄結合が切れつつ硫黄の酸化数が減少し、酸化反応である充電時の硫黄の酸化数が増加しつつ、硫黄-硫黄結合が再び形成される酸化-還元反応を用いて、電気的エネルギーを保存して生成する。

【0004】

リチウム-硫黄電池は、陰極活物質で使用するリチウム金属を使用する場合、エネルギー密度が3830mAh/gであり、陽極活物質で使用する硫黄(S₈)を使用する場合、エネルギー密度が1675mAh/gであって、エネルギー密度面で有望な電池である。なお、陽極活物質として使用される硫黄系物質は安価でかつ環境に優しい物質であるとのメリットがある。

30

【0005】

しかし、硫黄は、電気伝導度が 5×10^{-30} S/cmであって、不導体に近いので、電気化学反応で生成された電子の移動が難しい問題がある。そこで、円滑な電気化学的反応サイトを提供することができる炭素のような電気的導電材を使用する必要がある。この時、導電材と硫黄が単純混合されて使用される場合は、酸化-還元反応時に硫黄が電解質で流出されて電池の寿命が劣化するだけでなく、適切な電解液を選択できていない場合に硫黄の還元物質であるリチウムポリスルフィドが溶出されて、これ以上電気化学反応に参加できなくなる問題点があった。

40

【0006】

それで、硫黄が電解質で流出することを減少させて、硫黄が含まれた電極の電子伝導度を高めるために、炭素と硫黄の混合品質を改善する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2007-0083384号

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本出願が解決しようとする課題は、カーボンナノチューブの凝集特性を用いて、カーボンナノチューブが電子移動通路の役割をしながら、同時に硫黄のコンタクトサイト (contact site) として機能できるので、電極の性能を向上させることができるカーボンナノチューブ-硫黄複合体を提供するものである。

【0009】

また、本出願が解決しようとする別の課題は、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法を提供するものである。

10

本出願の解決しようとする課題は、以上で言及した技術的課題に制限されず、言及されていないさらに別の技術的課題は、以下の記載から当業者に明確に理解されるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本出願の一実施形態は、カーボンナノチューブ凝集体;及び前記カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に位置する硫黄又は硫黄化合物を含み、

前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.01g/cc以上1g/cc以下であるもののカーボンナノチューブ-硫黄複合体を提供する。

【0011】

20

本出願の別の実施形態は、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階を含み、

前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.01g/cc以上1g/cc以下であるもののカーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法を提供する。

【0012】

本出願の別の実施形態は、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体を含むリチウム-硫黄電池用陽極を提供する。

【0013】

本出願の別の実施形態は、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体を含むリチウム-硫黄電池用陽極;陰極;及び前記陽極と陰極との間に位置する分離膜を含むリチウム-硫黄電池を提供する。

30

【0014】

本出願の別の実施形態は、前記リチウム-硫黄電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

【発明の効果】

【0015】

本出願の一実施形態によるカーボンナノチューブ-硫黄複合体は、カーボンナノチューブが電子移動通路の役割をするので、電子伝導性を高めて、電極の容量を改善させることができる長所がある。同時にカーボンナノチューブが硫黄又は硫黄化合物のコンタクトサイト(contact site)として機能できるので、硫黄又は硫黄化合物が電解液によりスウェリング(swelling)されても、炭素と硫黄又は硫黄化合物の分離が生じなくて、硫黄又は硫黄化合物が電解質で流出することを減少させることができ、電池の性能を向上させることができる長所がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】多様なサイズ及び模様を有するカーボンナノチューブ凝集体を走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである。

【図2】カーボンナノチューブの成長時に生成されるカーボンナノチューブの総重量対比触媒量によるカーボンナノチューブ凝集体のタップ密度を測定した表である。

【図3】カーボンナノチューブ凝集体を走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである

50

。

【図4】カーボンナノチューブ凝集体を走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである

。

【図5】図1-a)の模様を有するカーボンナノチューブ-硫黄複合体の走査電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散分析器(EDS)の撮影イメージである。

【図6】カーボンナノチューブ-硫黄複合体のSEMイメージである。

【図7】製造例1乃至3で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体のSEMイメージである。

【図8】製造例2、製造例3及び比較製造例1で製造された複合体を陽極で含むリチウム-硫黄電池の放電容量を測定した表である。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

本出願の利点及び特徴、そしてそれらを達成する方法は、添付される図面とともに詳細に後述されている実施形態を参照すると明確となる。しかし、本出願は、以下で開示される実施形態に限定されるものではなく、相違する多様な形態で具現され、単に本実施形態は、本出願の開示が完全であるようにし、本出願が属する技術分野で通常の知識を有する者に発明の範疇を完全に知らせるために提供されるものであり、本出願は、請求項の範疇によって定義されるだけである。図面で示されている構成要素の大きさ及び相対的な大きさは、説明の明瞭性のために誇張された可能性がある。

【0018】

20

別の定義がないと、本明細書で使用される技術及び科学的な用語を含む全ての用語は、本出願が属する技術分野で通常の知識を有する者に共通に理解できる意味で使うことができる。なお、一般的に使用される辞書に定義されている用語は明白かつ特別に定義されていない限り、理想的または過度に解釈されない。

【0019】

以下、本出願を詳細に説明する。

【0020】

本出願の一実施形態は、カーボンナノチューブ凝集体;及び前記カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に位置する硫黄又は硫黄化合物を含み、前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.01g/cc以上1g/cc以下であるカーボンナノチューブ-硫黄複合体を提供する。

30

【0021】

前記カーボンナノチューブ凝集体は、線形導電性カーボン凝集体を意味し、具体的にはカーボンナノチューブ凝集体(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)又は活性化カーボンファイバー(ACF)を使用することができる。

【0022】

従来は、カーボンナノチューブの表面に酸処理を施すか、ピッチオキサイド(pitch oxide)処理を行い、個々のカーボンナノチューブ粒子に分散させた後、硫黄又は硫黄化合物をカーボンナノチューブ粒子の内部又は表面に成長させるか、内部及び外部にコーティングする方法を使用してカーボンナノチューブ-硫黄複合体を製造した。又はカーボンに人為的に気孔を作り中空のホローカーボン(hollow carbon)や多孔性カーボンを製造して炭素-硫黄複合体を製造した。前記従来の方法は、カーボンナノチューブに表面処理を施すか、人為的に気孔を作ることが容易ではなく、均一な大きさの複合体粒子を製造することが難しく、大量生産が難しい問題があった。

40

【0023】

本明細書において、前記カーボンナノチューブ凝集体は、多数のカーボンナノチューブ鎖が絡んでいる構造であって、それぞれのカーボンナノチューブの断面の直径が1ナノメートル以上100ナノメートル以下であり得る。

【0024】

本明細書では、前記カーボンナノチューブ凝集体は、2以上のカーボンナノチューブ鎖

50

が物理的または化学的に結合して交差点を有して凝集されている構造であって、凝集体の直径が500マイクロメートル以下であり得る。

【0025】

本明細書では、前記カーボンナノチューブ凝集体内で、カーボンナノチューブ粒子間の距離が数ナノメートルから数百ナノメートル、具体的には、1ナノメートル以上1000ナノメートル未満であり得る。

【0026】

このような凝集体の構造により電子トンネリング(tunneling)及び電子パス(pass)がカーボンナノチューブ-硫黄複合体粒子の表面及び内部でも可能であり、数多い気孔とカーボンナノチューブ凝集体自体の高比表面積により、充放電の際に、硫黄又は硫黄化合物の10
コンタクトサイトとして可能である。なお、電解液によって硫黄又は硫黄化合物がスウェリング(swelling)されても、炭素と硫黄との分離が起こらず、硫黄又は硫黄化合物が電解質で流出することを減少させることができ、電池の性能を改善させることができるという長所がある。

【0027】

前記複合体で硫黄又は硫黄化合物は、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部だけに位置することができる。

【0028】

具体的には、前記硫黄又は硫黄化合物は、前記カーボンナノチューブ凝集体の外部全体表面の100%未満、より具体的に50%乃至80%の領域に位置することができる。前記硫黄
又は硫黄化合物が、前記カーボンナノチューブ凝集体の外部全体表面領域で前記範囲内に
あるとき、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の面で最大効果を示すことができる。前記領域で硫黄又は硫黄化合物は、毛細管現象(Capillary force)によりカーボンナノチューブ
凝集体に薄く含浸されることで、充放電の過程で電子伝達接触面積を増加させることができる。

【0029】

前記硫黄または硫黄化合物が、前記カーボンナノチューブ凝集体の外部全体表面の100%領域に位置する場合、前記カーボンナノチューブ凝集体が硫黄又は硫黄化合物で完全に覆われ、電解液濡れ性が低下し、電極内に含まれる導電材との接触性が劣り電子伝達を受けられず、反応に寄与できなくなる。すなわち、前記硫黄又は硫黄化合物が、前記カーボン
ナノチューブ凝集体の外部表面全体に位置する場合は、カーボンナノチューブの電子伝達の役割を減少させるため好ましくない。

【0030】

前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度(tap density)は、0.01g/cc以上1g/cc以下であり得る。前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度が0.01g/cc未満であれば、単位体積当たりバインダー及び溶媒の添加量が増加することになり、これにより硫黄又は硫黄化合物の含有量が減少して電池の容量が減少され得る。前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度が1g/ccを超えると、電極内のカーボンナノチューブ凝集体間の気孔度が急激に減少して、含浸された硫黄又は硫黄化合物が互いに絡み合って電解液濡れ性が減少し、電子伝達が難しくなる問題点がある。さらに、硫黄又は硫黄化合物が反応して、Li
₂Sを生成しながら、体積が増加することになるので、タップ密度が1g/ccを超えると、気孔度がさらに減少することになり、電極の耐久性にも問題が生じ、容量も減少することになる問題が発生する。

【0031】

本出願の一実施形態で、前記タップ密度はカーボンナノチューブを準備する段階でカーボンナノチューブが成長するときに触媒量を変化させて調節することができる。具体的な内容は後述する。

【0032】

本明細書ではタップ密度は、単位体積当たり試料の充填程度を測定するための方法であって、当業界で一般的に使用される方法で測定することができる。例えば、試料を入れた
50

測定用容器を機械的に体積変化量が2%以内である時までタッピング(tapping)して得られた見掛け密度であり得る。

【0033】

本出願によるカーボンナノチューブ-硫黄複合体は、カーボンナノチューブ凝集体を使用して、従来のカーボンナノチューブ粒子を分散させて硫黄をシード(seed)で成長させるか、表面にコーティングする方法より、もっと多い量の硫黄又は硫黄化合物をカーボンナノチューブに均一に含浸させることができる。これにより、単位体積当たり硫黄又は硫黄化合物の含有量(loading)が増加され、電極の容量を増加させることができる。

【0034】

前記カーボンナノチューブ凝集体の模様は、球形又は楕円形であり得る。本明細書において、前記カーボンナノチューブ凝集体の直径とは、凝集体の断面の直径のうちで最も大きい値を意味する。

10

【0035】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体でカーボンナノチューブ凝集体の直径は、1マイクロメートル以上500マイクロメートル以下、具体的には1マイクロメートル以上100マイクロメートル以下、より具体的に、1マイクロメートル以上50マイクロメートル以下であり得、さらにより具体的には、1マイクロメートル以上10マイクロメートル以下であり得る。

【0036】

カーボンナノチューブ凝集体の直径が500マイクロメートルを超えると、電極の均一性が劣り、粒子間の空隙が多く生じ、硫黄又は硫黄化合物の含有量が減少することになり、集電体との接触面積が減少することになる。したがって、適切な空隙及び電極の均一性を与えるためには、カーボンナノチューブ凝集体の直径が500マイクロメートル以下であることが好ましい。

20

【0037】

前記硫黄又は硫黄化合物で、硫黄は硫黄元素(S_8)を意味し、硫黄化合物は、短い長さの硫黄結合、高分子と結合した硫黄などのS-S結合を有する硫黄化合物であり得る。

【0038】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体でカーボンナノチューブ凝集体と硫黄又は硫黄化合物の含量比は、重量%基準で、10~50:50~90であり得る。硫黄又は硫黄化合物の含量が50重量%未満であると、カーボンナノチューブ凝集体の含量が多くなり、炭素含量が増加することにより比表面積が増加して、スラリーの製造時にバインダー添加量を増加させるべきである。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ようになり電子移動(electron pass)を防ぐ絶縁体の役割をするようになりセルの性能を低下させ得る。硫黄又は硫黄化合物の含量が90重量%を超えると、カーボンナノチューブ凝集体と結合できていない硫黄又は硫黄化合物が、それら同士に固まるか、カーボンナノチューブ凝集体の表面に再溶出され、電子を受け取り難く、電極反応に直接参与し難くなり得る。

30

【0039】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体において、前記カーボンナノチューブ凝集体は、凝集体の総体積を基準で、10%以上70%以下、より具体的には、10%以上40%以下の空隙度を含むことができる。前記範囲の空隙度を有するカーボンナノチューブ凝集体を使用することが、カーボンナノチューブ-硫黄複合体の形成に好ましい。

40

【0040】

この時、前記空隙度は、カーボンナノチューブ凝集体を製造する際に、金属触媒又は金属酸化物触媒をカーボンナノチューブ凝集体の総重量を基準で、0.1重量%以上10重量%以下で含ませて成長させることにより、内部の空隙度を調節することができる。前記金属触媒は、Fe、Ni、Co、Cr、Ni/Ti、Co/Ti及びFe/Ti等であり得る。前記金属酸化物触媒は、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及びCuOであり得る。前記金属触媒又は金属酸化物触媒の種類と含量を調節することにより、カーボンナノチューブ凝集体の空隙度とカーボンナノチューブの長さ

50

及び形状を調節することができる。前記触媒量を少なく含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の密度が大きく、粒子の模様がかせ系の形状となり、触媒量を多く含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の粒子が線形(linear)であり、内部の密度が小さく形成され得る。したがって、前記のようにカーボンナノチューブ凝集体の製造時に触媒量を調節してカーボンナノチューブ凝集体のタップ密度を調節することができる。

【0041】

本出願の一実施形態によると、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体のタップ密度は、0.1g/cc以上3g/ccが好ましいが、これに限定されない。前記タップ密度は必要に応じて、硫黄又は硫黄化合物の含有量を調節して変更することができる。

【0042】

前記複合体は、硫黄又は硫黄化合物をカーボンナノチューブに含浸させたものであって、硫黄又は硫黄化合物がカーボンナノチューブ凝集体に含浸時に粒子サイズには変化がほとんどない。前記含浸は、カーボンナノチューブ凝集体と硫黄又は硫黄化合物を均一に混合した後、硫黄の融点以上の温度で硫黄又は硫黄化合物がカーボンナノチューブ凝集体に沿って毛細管現象によりコーティングされるものであり得る。

【0043】

本出願の一つの実施形態は、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10)を含み、

前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.01g/cc以上1g/cc以下であるもののカーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法を提供する。

【0044】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法は、前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階の以前にカーボンナノチューブ凝集体を準備する段階(S01)をさらに含むことができる。

【0045】

前記カーボンナノチューブ凝集体を準備する段階(S01)は、カーボンナノチューブを製造する段階を含み、前記カーボンナノチューブを製造する段階で触媒量は、生成されるカーボンナノチューブの総重量に対して0.1%乃至10%、具体的には、1%乃至5%であり得る。前記範囲内にあるとき、カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度及び気孔度を適切に調節することができる。

【0046】

前記カーボンナノチューブを製造する方法は、カーボンナノチューブを成長させる方法で表現することができる。

【0047】

前記カーボンナノチューブを製造する方法は限定されず、当業界で使用される方法を用いることができる。前記触媒の種類も限定されず、当業界で使用される一般的な触媒を使用することができる。

【0048】

前記触媒は、金属触媒又は金属酸化物触媒であり得る。

【0049】

前記金属触媒は、Fe、Ni、Co、Cr、Ni / Ti、Co/Ti及びFe/Ti等であり得る。

【0050】

前記金属酸化物の触媒は、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 及びCuOであり得る。

【0051】

前述のように、前記金属触媒又は金属酸化物触媒の種類及び含量を調節することにより、カーボンナノチューブ凝集体の空隙度とカーボンナノチューブの長さ及び形状を調節することができる。前記触媒量を少なく含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の密度が大きく、粒子の模様がかせ系の形状となり、触媒量を多く含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の粒子が線形(linear)であり、内部の密度が小さく形成され得る。したがって、前記のようにカーボンナノチューブ凝集体の製造時に触媒量を調節してカーボ

10

20

30

40

50

ンナノチューブ凝集体のタップ密度を調節することができる。

【0052】

図1及び図2を参考すると、図1は、触媒量に変化を与えてカーボンナノチューブを製造したものであって、触媒の量を(a)1.25wt%、(b)2.5wt%及び(c)5wt%で使用したとき、カーボンナノチューブ凝集体の様子が互いに異なることを確認することができ、図2では触媒量によるタップ密度の変化を確認することができる。

【0053】

前記製造方法で製造したカーボンナノチューブ-硫黄複合体において、前記大きさを調節する段階の以後に、前記カーボンナノチューブ凝集体は、凝集体の総体積を基準で、10%以上70%以下、より具体的には、10%以上40%以下の空隙度を含むことができる。前記範囲の空隙度を有するカーボンナノチューブ凝集体を使用することが、カーボンナノチューブ-硫黄複合体の形成に好ましい。

10

【0054】

前記製造方法で使用した初期カーボンナノチューブ凝集体は、金属触媒又は金属酸化物触媒をカーボンナノチューブ凝集体の総重量を基準で、0.1重量%以上10重量%以下で含ませて成長させることにより、内部の空隙度を調節したものを使用することができる。前記金属酸化物触媒は、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 又は CuO であり得る。前記金属触媒又は金属酸化物触媒の種類及び含量を調節することにより、カーボンナノチューブ凝集体の空隙度とカーボンナノチューブの長さ及び形状を調節することができる。前記触媒量を少なく含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の密度が高く、粒子の様子がらせんの形状となり、触媒量を多く含むほど、カーボンナノチューブ凝集体の内部の粒子が線形(linear)であり、内部の密度が低く形成され得る。

20

【0055】

カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造時に使用される前記カーボンナノチューブ凝集体の大きさは、1マイクロメートル以上500マイクロメートル以下、具体的には1マイクロメートル以上100マイクロメートル以下、より具体的に、1マイクロメートル以上50マイクロメートル以下であり得、さらにより具体的には、1マイクロメートル以上10マイクロメートル以下であり得る。前記カーボンナノチューブ凝集体の大きさは、任意に調節が可能な水準であり、本出願では、カーボンナノチューブ凝集体が電極で使用する最大限の大きさを500マイクロメートルとした。これは、電極のローディング量の増加、電極構造の変更及び用途を考慮したものである。カーボンナノチューブ凝集体の直径が500マイクロメートルを超えると、電極の均一性が劣り、粒子間の空隙が多く生じ、硫黄又は硫黄化合物の含有量が減少することになり、集電体との接触面積が減少することになる。したがって、適切な空隙度及び電極の均一性を有するためには、カーボンナノチューブ凝集体の直径が500マイクロメートル以下であることが好ましい。

30

【0056】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法は、前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階の以前、以後、または前後にカーボンナノチューブ凝集体の直径を50マイクロメートル以下でサイズ調節する段階(S20)をさらに含むことができる。

【0057】

40

具体的には、前記製造方法は、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10);及び前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階の以後に、カーボンナノチューブ凝集体の直径を50マイクロメートル以下でサイズ調節する段階(S20)を含むことができる。

【0058】

具体的には、前記製造方法は、カーボンナノチューブ凝集体の直径を50マイクロメートル以下にサイズ調節する段階(S20);及び前記サイズ調節する段階の以後に、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10)を含むことができる。

【0059】

50

具体的には、前記製造方法は、カーボンナノチューブ凝集体のサイズを調節する段階(S30);前記サイズを調節する段階以後に、カーボンナノチューブ凝集体の外部表面及び内部に硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10);及び前記含浸させる段階の以後に、カーボンナノチューブ凝集体のサイズを調節する段階(S40)を含み、

前記S30及びS40の段階のいずれかにおいて、前記カーボンナノチューブ凝集体の直径を50マイクロメートル以下に調節することができる。

【0060】

前記S30及びS40の段階は、前記カーボンナノチューブ凝集体の直径を明示していないだけであり、S20の段階と同一に解釈されることができる。

【0061】

前記サイズ調節段階は、硫黄又は硫黄化合物を含浸させる前に、行うことがより好ましい。

【0062】

前記サイズを調節する段階(S20)で、カーボンナノチューブ凝集体の直径は、具体的に、1マイクロメートル以上50マイクロメートル以下であり得、より具体的に、1マイクロメートル以上10マイクロメートル以下であり得る。カーボンナノチューブ凝集体の直径が50マイクロメートルを超えると、印刷時に表面が不均一な状態になることがあり、セル製作時に分離膜に傷を与えられるので、50マイクロメートル以下であることが好ましい。

【0063】

前記サイズを調節する段階(S20)は、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使用して行うことができる。

【0064】

前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、カーボンナノチューブ凝集体と硫黄又は硫黄化合物の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又は硫黄化合物をカーボンナノチューブ凝集体に含浸させて行わせることができる。この時、毛細管現象により硫黄又は硫黄化合物が周辺にあるカーボンナノチューブの内部に流れ込んでコーティングされることがある。

【0065】

前記加熱温度は、115 以上、180 以下、より具体的には、150 以上160 以下であり得る。図6を参照すると、硫黄がカーボンナノチューブ間の空隙よりはカーボンナノチューブの周囲に均一にコーティングされたことをEDS (energy dispersive spectroscopy) 分析を通じて確認することができる。

【0066】

前記加熱時間は、硫黄又は硫黄化合物とカーボンナノチューブ凝集体の含量に応じて調節することができ、例えば、10秒以上、30秒以上であり得、2時間以下、1時間以下、30分以下、10分以下であり得る。

【0067】

前記溶融温度が115 未満である場合、硫黄又は硫黄化合物の粒子が溶融されず、硫黄又は硫黄化合物がカーボンナノチューブ凝集体に適切に含浸されないことがある。

【0068】

前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、有機溶媒に硫黄又は硫黄化合物を溶かした後、カーボンナノチューブ凝集体を添加して硫黄又は硫黄化合物を成長させて行うことができる。

【0069】

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メチレンクロライドからなる群から選ばれる1つ又は2つ以上の混合溶媒であり得る。

【0070】

前記硫黄又は硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、カーボンナノチューブ凝集体と硫

10

20

30

40

50

黄又は硫黄化合物の粉末を混合した後、ボールミルの方法で含浸させて行うことができる。

【0071】

前記混合方法は、一定時間の間、パウダーミキサーに入れて行うことができる。この時、混合時間は、10分以上、30分以上であり得、10時間以下、5時間以下、2時間以下であり得る。

【0072】

前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造方法でカーボンナノチューブ凝集体と硫黄又は硫黄化合物の含量比は、重量%基準で、10~50:50~90であり得る。

【0073】

本出願の一実施形態は、前記製造方法により製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体を提供する。

【0074】

本出願の一実施形態は、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体を含むリチウム-硫黄電池用陽極を提供する。前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体は、陽極内で陽極活物質で含まれることができる。

【0075】

前記陽極は、前記陽極活物質以外に、遷移金属元素、IIIA族元素、IVA族元素、これらの元素の硫黄化合物、及びこれらの元素と硫黄の合金中から選ばれる1つ以上の添加剤をさらに含むことができる。

【0076】

前記遷移金属元素では、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Au又はHgなどが含まれ、前記IIIA族元素では、Al、Ga、In、Tiなどが含まれ、前記IVA族元素では、Ge、Sn、Pbなどが含まれることができる。

【0077】

前記陽極は、電子が陽極内で円滑に移動できるようにするための電気伝導性導電材及び陽極活物質を集電体によく付着させるためのバインダーをさらに含むことができる。

【0078】

前記陽極に使用される陽極活物質は、本出願によるカーボンナノチューブ-硫黄複合体である。

【0079】

前記導電材では、電池に化学的変化を誘発せず、導電性を有するものであれば、特に限定されないが、KS6のような黒鉛系物質;スーパーP(Super-P)、デンカブラック(商標)、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、サマーブラック、カーボンブラックのようなカーボンブラック;カーボンナノチューブやフラーレンなどの炭素誘導体;炭素繊維又は金属繊維などの導電性繊維;フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末;又はポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの伝導性高分子を単独又は混合して使用することができる。

【0080】

前記導電材の含量は、前記陽極活物質を含む混合物全体の重量を基準で、0.01重量%~30重量%で添加することができる。

【0081】

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、アルキレーテッド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)、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレンとポリビニリデンフルオリドのコポリマー(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、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリ

10

20

30

40

50

スチレン、これらの誘導体、ブレンド、コポリマーなどが使用されることができる。

【0082】

前記バインダーの含量は、前記陽極活物質を含む混合物全体の重量を基準で、0.5重量%乃至30重量%で添加することができる。バインダーの含量が0.5重量%未満であると、陽極の物理的性質が低下して陽極内活物質と導電材が脱落することがあり、30重量%を超えると、陽極で活物質と導電材の比率が相対的に減少して電池容量が減少することがある。

【0083】

本出願の陽極を製造する方法を具体的に検討すると、まず、スラリーを製造するための溶媒に前記バインダーを溶解させた後、導電材を分散させる。スラリーを製造するための溶媒では、陽極活物質、バインダー、及び導電材を均一に分散させることができ、容易に蒸発されるものを使用することが好ましく、代表的には、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使用することができる。次いで、陽極活物質を、又は選択的に添加剤とともに、前記導電材が分散された溶媒に再び均一に分散させて陽極スラリーを製造する。スラリーに含まれる溶媒、陽極活物質、または選択的な添加剤の量は、本出願において別に重要な意味はなく、単にスラリーのコーティングが容易であるように適切な粘度を有すると十分である。

【0084】

このように製造されたスラリーを集電体に塗布し、真空乾燥して陽極を形成する。前記スラリーは、スラリーの粘度及び形成しようとする陽極の厚みに応じて適切な厚みで集電体にコーティングすることができる。

【0085】

前記集電体では、一般的に3マイクロメートル乃至500マイクロメートルの厚みで制作することができ、電池に化学的变化を誘発せずに、高い導電性を有するものであれば、特に制限されない。具体的にはステンレス鋼、アルミニウム、銅、チタニウムなどの導電性物質を使用することができ、より具体的にカーボン-コーティングされたアルミニウム集電体を使用することができる。炭素がコーティングされたアルミニウム基板を使用することが、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優れて、接触抵抗が低く、アルミニウムのポリスルフィドによる腐食を防止できる長所がある。集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、又は不織布体など様々な形態が可能である。

【0086】

本出願の一実施形態は、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体を含む陽極;陰極;及び前記陽極と陰極との間に位置する分離膜を含むリチウム-硫黄電池を提供する。

【0087】

前記リチウム-硫黄電池は、陽極活物質であって、前記カーボンナノチューブ-硫黄複合体を含む陽極;陰極活物質としてリチウム金属又はリチウム合金を含む陰極;前記陽極と陰極との間に位置する分離膜;及び前記陰極、陽極及び分離膜に含浸されており、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。

【0088】

前記陰極は、陰極活物質としてリチウムイオンを可逆的にインターカレーション又はディインターカレーションできる物質、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、リチウム金属又はリチウム合金を使用することができる。

【0089】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーション又はディインターカレーションできる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素又はこれらの混合物であり得る。

【0090】

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

10

20

30

40

50

ば、酸化スズ、チタニウムナイトレート、又はシリコンであり得る。

【0091】

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からなる群から選ばれる金属との合金であり得る。

【0092】

前記陽極と陰極との間に位置する分離膜は、陽極と陰極を互いに分離又は絶縁させて、陽極と陰極との間にリチウムイオンの輸送を可能とするもので、多孔性非伝導性又は絶縁性物質からなることができる。このような分離膜は、フィルムのような独立した部材であることもでき、陽極および/または陰極に付加されたコーティング層であることもできる。

10

【0093】

前記分離膜を形成する物質は、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィン、ガラス繊維ろ過紙及びセラミック物質が含まれるが、これに限定されず、その厚みは約5マイクロメートル乃至約50マイクロメートル、詳細には約5マイクロメートル乃至約25マイクロメートルであり得る。

【0094】

前記陰極、陽極及び分離膜に含浸されている電解質は、リチウム塩及び有機溶媒を含む。

【0095】

前記リチウム塩の濃度は、電解質溶媒の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電池分野で公知された他の要因のような多様な要因により、0.2M乃至2M、具体的には0.6M乃至2M、より具体的に0.7M乃至1.7Mであり得る。0.2M未満で使用すると、電解質の伝導度が低くなり、電解質の性能が低下することがあり、2Mを超えて使用すると、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少することがある。本出願で使用するためのリチウム塩の例では、LiSCN、LiBr、LiI、LiPF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiClO₄、LiSO₃CH₃、LiBPh₄、LiC(SO₂CF₃)₃及びLiN(SO₂CF₃)₂からなる群から1つ以上が含まれることができる。

20

【0096】

前記有機溶媒は、単一の溶媒を使用することもでき、2以上の混合有機溶媒を使用することもできる。2以上の混合有機溶媒を使用する場合は、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム金属保護溶媒グループのうち2つ以上のグループから1つ以上の溶媒を選択して使用することが好ましい。

30

【0097】

前記弱い極性溶媒はアリアル化合物、二環式エーテル、非環型カーボネートの中で、硫黄元素を溶解させることができる誘電定数が15よりも小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒は、二環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、サルフェイト化合物、サルファイト化合物のうちで、リチウムポリスルフィドを溶解させることができる誘電定数が15よりも大きい溶媒と定義され、リチウム金属保護溶媒は、飽和されたエーテル化合物、不飽和されたエーテル化合物、N、O、S、またはそれらの組み合わせが含まれたヘテロ環化合物のようなリチウム金属に安定したSEI(Solid Electrolyte Interface)を形成する充放電サイクル効率(cycle efficiency)が50%以上である溶媒と定義される。

40

【0098】

前記弱い極性溶媒の具体的な例では、キシレン(xylene)、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ディグリム又はテトラグリムなどがある。

【0099】

前記強い極性溶媒の具体的な例では、ヘキサメチルリン酸トリアミド(hexamethyl phosphoric triamide)、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロ

50

ピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルファイト、エチレングリコールジアセテート、ジメチルスルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどがある。

【0100】

前記リチウム保護溶媒の具体的な例では、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、ジオキソラン、3,5-ジメチルイソオキサゾル、フラン、2-メチルフラン、1,4-オキサン、又は4-メチルジオキソランなどがある。

【0101】

本出願の一実施形態は、前記リチウム-硫黄電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

10

【0102】

前記電池モジュールは、具体的には、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車又は電力貯蔵装置の電源で使用する事ができる。

【0103】

以下、本出願を具体的に説明するために実施例及び比較例を挙げて詳細に説明する。しかし、本出願による実施例は、多様な他の形態に変形することができ、本出願の範囲が下記で詳述する実施例に限定されるものと解釈されない。本出願の実施例は、当業界で平均的な知識を有する者に、本出願をより完全に説明するために提供されるものである。

【0104】

20

<カーボンナノチューブの製造例1>カーボンナノチューブの製造1

触媒量を生成されるカーボンナノチューブの総重量対比1.25%で使用して、カーボンナノチューブを成長させた。これにより、タップ密度0.27g/ccのカーボンナノチューブ凝集体を製造した。

【0105】

<カーボンナノチューブの製造例2>カーボンナノチューブの製造2

触媒量を生成されるカーボンナノチューブの総重量対比2.5%で使用して、カーボンナノチューブを成長させた。これにより、タップ密度0.07g/ccのカーボンナノチューブ凝集体を製造した。

【0106】

30

<カーボンナノチューブの製造例3>カーボンナノチューブの製造3

触媒量を生成されるカーボンナノチューブの総重量対比5%で使用して、カーボンナノチューブを成長させた。これにより、タップ密度0.026g/ccのカーボンナノチューブ凝集体を製造した。

【0107】

前記カーボンナノチューブの製造例1乃至3で製造されたカーボンナノチューブ凝集体の分析結果を図1及び図2に示した。

【0108】

図1は、様々な大きさ及び形状を有するカーボンナノチューブ凝集体を走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである。前記カーボンナノチューブの製造例で触媒量を調節してカーボンナノチューブ凝集体の大きさ及び模様を調整することを確認することができる。

40

【0109】

具体的には、図1は、触媒量に変化を与えてカーボンナノチューブを製造したものであって、触媒の量を(a)1.25wt%、(b)2.5wt%及び(c)5wt%で使用したとき、カーボンナノチューブ凝集体の模様が互いに異なることを確認することができ、図2では、前記触媒量の変化によるタップ密度の変化を確認することができる。

【0110】

<製造例1>カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造1

平均500マイクロメートルの直径を有し、比表面積(BET測定)が $180\text{m}^2/\text{g}$ であり、タップ密度が0.27g/ccであるカーボンナノチューブ凝集体100gを乾式ジェットミルを用いて平均

50

粒径が10マイクロメートルであるカーボンナノチューブ凝集体の大きさを調節した。この際、前記カーボンナノチューブ凝集体のタップ密度は0.40g/ccであった。大きさが調節されたカーボンナノチューブ凝集体50gを1マイクロメートル乃至10マイクロメートルの直径の硫黄粉末50gと混ぜて均一に混合して、150 のオープンで熱処理して、カーボンナノチューブ凝集体の内部に硫黄を含浸させた。これにより、カーボンナノチューブ-硫黄複合体を製造した。

【0111】

<製造例2> カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造2

大きさが調節されたカーボンナノチューブ凝集体30g及び硫黄粉末70gを混合したことを除いては、実施例1と同様にカーボンナノチューブ-硫黄複合体を製造した。前記のように製造して、平均粒径が10マイクロメートルであるカーボンナノチューブ-硫黄複合体を得た。

10

【0112】

<製造例3> カーボンナノチューブ-硫黄複合体の製造3

大きさが調節されたカーボンナノチューブ凝集体10g及び硫黄粉末90gを混合したことを除いては、実施例1と同様にカーボンナノチューブ-硫黄複合体を製造した。前記のように製造して、平均粒径が10マイクロメートルであるカーボンナノチューブ-硫黄複合体を得た。

【0113】

<比較製造例1>

20

硫黄及び導電材としてスーパー-P(Super-P)を重量比で9:1で混合した後、1hr/500rpmの条件でボールミルを行い、複合体を製造して、平均粒径が10マイクロメートルである複合体を得た。

【0114】

<実施例1>

陽極活物質で前記製造例2で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体を使用し、導電材でデンカブラック(商標)を使用し、バインダーでSBR(Styrene Butadiene Rubber)とCMC(carboxymethyl cellulose)を添加して陽極スラリーを製造した。このとき、含量比は複合体:導電材:バインダーは、75:20:5の重量%で混合して陽極スラリーを製造し、電極内の硫黄含有量が3mAh/cm²となるようにスラリーをコーティングして陽極を製造した。

30

【0115】

陰極では、リチウム金属箔を使用し、分離膜は、ポリプロピレンシートを使用した。電解液では、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(tetraethyleneglycol dimethyl ether)、1,2-ジメトキシエタン(1,2-dimethoxyethane)及び1,2-ジオキサン(1,2-dioxane)をそれぞれ1:1:1で混合した溶媒に0.1MのLiTFSI塩(lithium bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide salt)を添加して電池を製造した。

【0116】

40

<実施例2>

実施例1で使用したカーボンナノチューブ-硫黄複合体を製造例3で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体で除いては、同一に行い、リチウム硫黄電池を製造した。

【0117】

<比較例1>

実施例1で使用したカーボンナノチューブ-硫黄複合体を比較製造例1で製造されたスーパー-P硫黄複合体で除いては、実施例1と同一に行い、リチウム硫黄電池を製造した。

【0118】

50

<実験例1>

前記実施例1、実施例2及び比較例1で製造された電池の初期充/放電容量を測定した。充電と放電c-rateは、0.1cで常温で進行し、図8にその測定値を示した。電極内の硫黄含有量を $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ に調節して放電容量を比較した。

【0119】

以下、図面を参照して説明する。

【0120】

図3及び図4は、カーボンナノチューブ凝集体を走査電子顕微鏡(SEM)で撮影したイメージである。

【0121】

図5は図1-a)の模様を有するカーボンナノチューブ-硫黄複合体の走査電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散分析器(EDS)の撮影イメージである。

【0122】

具体的には、図5のa)は、約500マイクロメートルの複合体形成前の初期カーボンナノチューブ凝集体(左側)及びカーボンナノチューブ-硫黄複合体(右側)のSEMイメージを示したものである。硫黄がカーボンナノチューブ凝集体に毛細管現象によりコーティングされても、カーボンナノチューブ凝集体内に空隙が維持されている現象を確認することができる。図5のb)は、前記図5のa)の断面を示したものである。図5のc)は、カーボンナノチューブ凝集体に硫黄が含浸されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体の断面を示したものである。図5のd)は、前記図5のc)の複合体の断面のEDS測定イメージを示したものである。

【0123】

図6は、カーボンナノチューブ-硫黄複合体のSEMイメージであって、硫黄が毛細管現象によりカーボンナノチューブ凝集体に均一にコーティングされたものを示す。

【0124】

図7は、製造例1乃至3で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体のSEMイメージである。カーボンナノチューブ凝集体及び硫黄の比率に応じて、カーボンナノチューブ-硫黄複合体でカーボンナノチューブに硫黄が含浸されている程度が異なることを確認することができる。特に、製造例3で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体は、カーボンナノチューブ凝集体が見えないほどに硫黄がカーボンナノチューブ凝集体を覆っていることを確認することができる。

【0125】

図8は、製造例2、製造例3及び比較製造例1で製造された複合体を陽極で含むリチウム-硫黄電池の放電容量を測定した表である。

【0126】

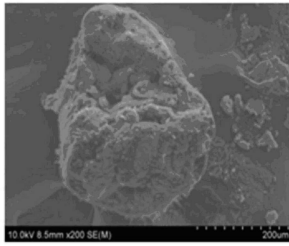
図8に示すように、製造例2及び3で製造されたカーボンナノチューブ-硫黄複合体を含むリチウム-硫黄電池は、比較製造例1で製造された複合体を陽極で含むリチウム-硫黄電池よりも放電容量がはるかに優れることが分かる。したがって、本願の一実施形態によるカーボンナノチューブ-硫黄複合体は、リチウム-硫黄電池で優れる効果を示すことができる。

【0127】

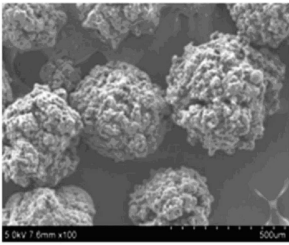
以上、添付された図面を参照して、本出願の実施例を説明したが、本出願は、前記実施例に限定されるものではなく、異なる多様な形態で製造することができ、本出願が属する技術分野で通常の知識を有する者は本出願の技術的思想や必須の特徴を変更せず、別の具体的な形態で実施されることを理解できる。したがって、以上で記述した実施例は、すべての面で例示的なものであり限定的ではないものと理解しなければならない。

【図 1】

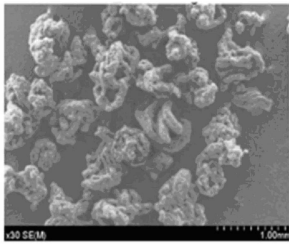
a) Tangled type: 絡まったタイプ



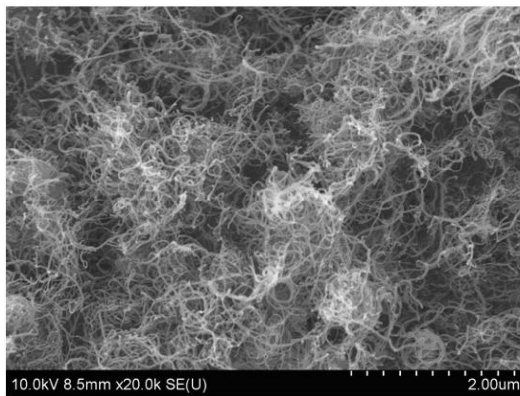
b) Entangle type: 固まったタイプ



c) Bundle type: バンドルタイプ



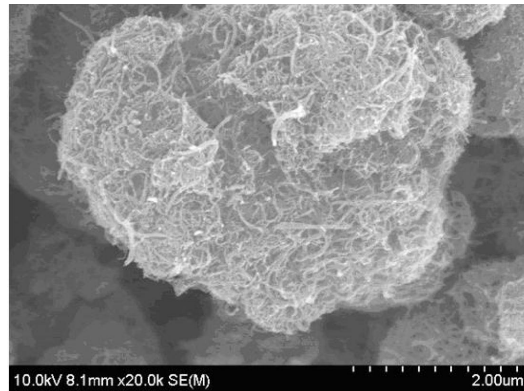
【図 4】



【図 2】

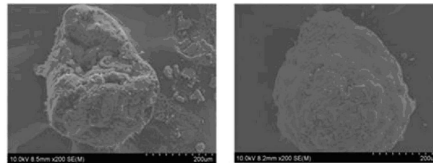
	a	b	c
触媒含量 (wt%)	1.25	2.5	5
タップ密度 (g/cc)	0.27	0.07	0.026

【図 3】

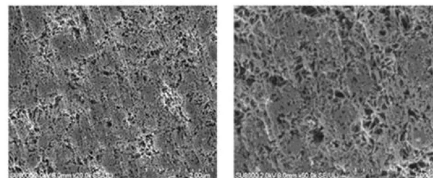


【図 5】

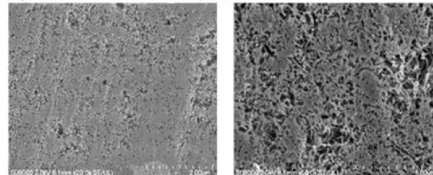
a) Bare CNT(左), Sulfur coated CNT(右) 形状



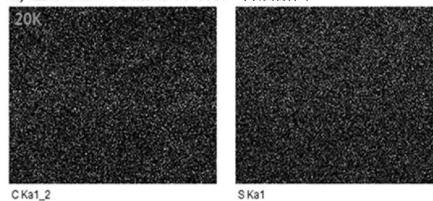
b) Bare CNT(左), Sulfur coated CNT(右) 断面



c) Sulfur & CNT 含浸断面



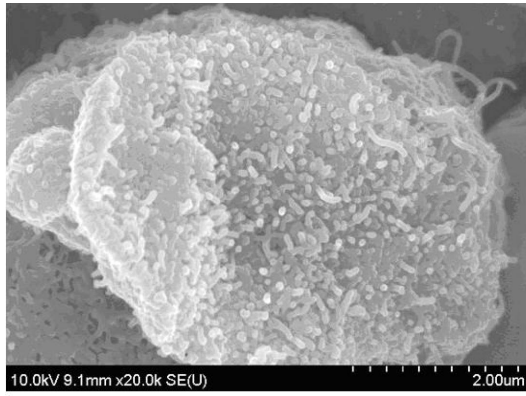
d) EDS 測定: Sulfur & CNT 含浸断面



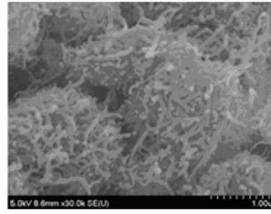
C Ka1_2

S Ka1

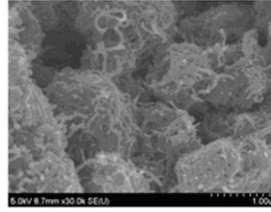
【図 6】



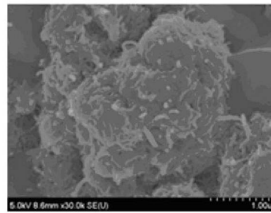
【図 7】



a. Sulfur : CNT = 5 : 5



b. Sulfur : CNT = 7 : 3



c. Sulfur : CNT = 9 : 1

【図 8】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
電極内硫黄の含有量 (mAh/cm ²)	3	3	3
放電容量 (mAh/g)	1180	900	200

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M 4/13
H 0 1 M	4/136	(2010.01)	H 0 1 M 4/136

(72)発明者 チャン、ミンチョル
大韓民国・テジョン・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 ソン、タ - ヨン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 磯部 香

(56)参考文献 国際公開第２０１０／００４６３３(WO, A 1)

特開２０１３ - １３７９８１(JP, A)

特表２００７ - ５２７０９９(JP, A)

特開２０１２ - ２３８４４８(JP, A)

特開２００４ - １０３５４８(JP, A)

特開平０７ - ０４８１１０(JP, A)

特開２００７ - ２３４３３８(JP, A)

特表２００２ - ５１９８２６(JP, A)

Sourav CHAKRABORTY et al., Influence of different carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of melt mixed poly(ether sulfone)-multi walled carbon nanotube composites, Composites Science and Technology, 英国, 2012年10月12日, Vol.72, No.15, p.1933-1940, doi:10.1016/j.compscitech.2012.08.013

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 2 / 1 6 8

C 0 1 B 3 2 / 1 6

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 1 3 6

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 5 8

H 0 1 M 4 / 6 2

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)