

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6921300号
(P6921300)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月29日 (2021.7.29)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 32/168 (2017.01)	CO 1 B 32/168
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2020-502124 (P2020-502124)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年10月29日 (2018.10.29)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-527530 (P2020-527530A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年9月10日 (2020.9.10)		ンボーグ, ヨイードロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/012946	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02019/088630		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	令和1年5月9日 (2019.5.9)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	令和2年1月16日 (2020.1.16)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2017-0142280	(72) 発明者	スヒョン・キム
(32) 優先日	平成29年10月30日 (2017.10.30)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		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－炭素複合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材を攪拌処理した後で乾燥する段階；及び

(b) 多孔性炭素材に硫黄を混合した後、加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含み

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)、メチレンカーボネート (methylene 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、硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【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である、請求項 1 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 3】

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 又は 2 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 4】

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 1 から 3 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒は、混合された溶媒全体を基準にしてカーボネート系化合物が 0 . 1 ないし 1 0 重量 % で含まれる、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記硫黄 - 炭素複合体内に含まれる硫黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の割合が硫黄全体モル比を基準にして 9 0 % 以上である、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

10

【請求項 7】

前記硫黄と多孔性炭素材を 9 : 1 ないし 5 : 5 の重量比で混合する、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 8】

(a) カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材及び硫黄を混合して、攪拌処理した後で乾燥する段階；及び

(b) 多孔性炭素材を加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含み、

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)、メチレンカーボネート (methylene 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、硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

20

【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である、請求項 8 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 10】

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 8 又は 9 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 11】

30

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 8 から 10 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 12】

前記カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒は、混合された溶媒全体を基準にしてカーボネート系化合物が 0 . 1 ないし 1 0 重量 % で含まれる、請求項 8 から 11 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 13】

前記硫黄 - 炭素複合体内に含まれる硫黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の割合が硫黄全体モル比を基準にして 9 0 % 以上である、請求項 8 から 12 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

40

【請求項 14】

前記硫黄と多孔性炭素材を 9 : 1 ないし 5 : 5 の重量比で混合する、請求項 8 から 13 の何れか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 15】

多孔性炭素材；及び

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を含む硫黄 - 炭素複合体において、

前記硫黄 - 炭素複合体内に含まれる硫黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の割合が硫黄全体モル比を基準にして 9 0 % 以上で

50

ある、硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 16】

前記硫黄 - 炭素複体内に含まれる硫黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の割合が硫黄全体モル比を基準にして 95% 以上である、請求項 15 に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【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10-2017-0142280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。

10

【0002】

本発明は、硫黄 - 炭素複合体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、エネルギー貯蔵技術に対する関心がますます高まっている。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広がって電気化学素子の研究と開発に対する努力がますます具体化されている。

【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焦点となっていて、最近はこのような電池を開発することにおいて容量密度及びエネルギー効率を向上させるために、新しい電極と電池設計に対する研究開発へと進められている。

20

【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、エネルギー密度が数段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、原子当たり低い重さを持っている長所がある。また、リチウム - 硫黄電池の理論放電容量は1675mAh/g-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-MnO₂電池: 1,000Wh/kg、Na-S電池: 800Wh/kg) に比べてとても高いため、現在まで開発されている電池の中で最も見込みのある電池だ。

30

【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S₈構造を持っているが、還元反応 (放電) 時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) 時S-S結合がまた形成され、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、硫黄は環状の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) が生成されるようになる。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のが特徴である。

40

【0008】

50

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。

【 0 0 0 9 】

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 / C N T 複合体を製造する時は、不導体性硫黄の均一しないコーティング及び伝導性の問題点によって、電池駆動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 / C N T 複合体の製造後、比表面積減少及びリチウムポリスルフィド (L i t h i u m p o l y s u l f i d e) の溶出現象によって反応性が減少される問題点があった。

【 0 0 1 0 】

ここで、硫黄を C N T 内部に担持する時、反応性が高い相 (p h a s e) 形態の硫黄を担持しなければならなかった。

【 0 0 1 1 】

しかし、一般的方法で硫黄と C N T を加熱溶融 (m e l t - d i f f u s i o n) 方法で複合化すれば、斜方晶相 (o r t h o r h o m b i c p h a s e) を有する硫黄が C N T 内部に担持され、反応性が高くない問題があった。

【 0 0 1 2 】

したがって、工程化が容易であり、簡単な方法で相 (p h a s e) を変化して担持する工程技法の導入により、過電圧発生を減らし、内部反応性を高められる物質をコーティングできる方法を導入することが必要な実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】韓国公開特許第 2 0 1 4 - 0 0 9 1 2 9 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、多角的に研究した結果、反応性が高い - 単斜晶系硫黄相 (- m o n o c l i n i c s u l f u r p h a s e) を有する S / C N T 複合体を製造するために、カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で C N T を処理して改質した後、硫黄を担持すれば、相 (p h a s e) が変化された硫黄を担持するか、多相 (m u l t i - p h a s e) を有する硫黄を担持できることを確認して本発明を完成した。

【 0 0 1 5 】

したがって、本発明の目的は、反応性が高い - 単斜晶系硫黄相 (- m o n o c l i n i c s u l f u r p h a s e) を有する硫黄を C N T に担持することで、過電圧の発生を減らし、内部反応性を高められる物質がコーティングされた硫黄 - 炭素複合体及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

前記目的を達成するために、本発明は、

(a) カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材を攪拌処理した後で乾燥する段階；及び (b) 多孔性炭素材に硫黄を混合した後、加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含む硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、(a) カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材及び硫黄を混合し、攪拌処理した後で乾燥する段階；及び (b) 多孔性炭素材を加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含む硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

また、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、前記硫黄 - 炭素複合体中に含まれる硫

10

20

30

40

50

黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の割合が硫黄全体モル比を基準にして 90% 以上である、硫黄 - 炭素複合体を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、反応性が高い - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) を有する硫黄を CNT に担持させることで、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) の溶出を抑制しながら、従来の技術と違って過電圧の発生を減らし、内部反応性を高められるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【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。

【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】本発明の実施例及び比較例による硫黄 - 炭素複合体の XRD 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りチウム - 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】

20

【0021】

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。

【0022】

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する部分に対しては類似の図面符号を付した。また、図面に示す構成要素の大きさ及び相対の大きさは、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するか誇張したものである。

【0023】

30

本明細書及び請求範囲で使われた用語や単語は、通常又は辞典的意味に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されなければならない。

【0024】

本明細書で使われる用語「複合体 (composite)」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、より有効な機能を発現する物質を意味する。

【0025】

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用いる。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こるし、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。

40

【0026】

リチウム - 硫黄電池は、既存のリチウム二次電池に比べて数段高い理論エネルギー密度を有し、正極活物質で用いられる硫黄は、資源が豊かで安価であるため、電池の製造コストを下げる可以说是長所によって、次世代電池として脚光を浴びている。

【0027】

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

50

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全部を具現することが困難である。

【0028】

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改善に効果的であるため、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易くすることが電池の高容量及び高効率化に重要である。

【0029】

硫黄 - 炭素複合体の製造方法

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、
- 単斜晶系硫黄相 (*monoclinic sulfur phase*) の硫黄を硫黄 - 炭素複合体に担持させる硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【0030】

先ず、本発明の第1具現例による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、(a) カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材を攪拌処理した後で乾燥する段階；及び(b) 多孔性炭素材に硫黄を混合した後、加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含む。

【0031】

上記本発明の第1具現例による硫黄 - 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が混合された溶媒で、多孔性炭素材を攪拌処理した後で乾燥する(a) 段階を含む。

【0032】

上記多孔性炭素材は、正極活物質である硫黄が均一で安定的に固定化できる骨格を提供し、硫黄の電気伝導度を補完して電気化学反応が円滑に進められるようにする。

【0033】

上記多孔性炭素材は、一般に多様な炭素材質の前駆体を炭化させて製造されてもよい。上記多孔性炭素材は、内部に一定しない気孔を含み、上記気孔の平均直径は1ないし200 nm 範囲であり、気孔度または孔隙率は、多孔性総体積の10ないし90% 範囲であってもよい。もし、上記気孔の平均直径が上記範囲未満である場合、気孔の大きさが分子水準に過ぎず、硫黄の含浸が不可能であり、これと逆に上記範囲を超える場合、多孔性炭素の機械的強度が弱まって電極製造工程に適用するに好ましくない。

【0034】

上記多孔性炭素材の形態は、球状、棒型、針状型、板状型、チューブ型またはバルク型で、リチウム - 硫黄電池に通常用いられるものであれば、制限されずに使われてもよい。

【0035】

上記多孔性炭素材は、多孔性構造であるか、比表面積が高いもので、当業界で通常用いられるものであれば、いずれであっても関係ない。例えば、上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、ファーネスブラック、ランプブラック、サマー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*) 、多重壁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】

本発明の第1具現例による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、上記(a) 段階では、カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で多孔性炭素材を攪拌処理することで、

10

20

30

40

50

多孔性炭素材の表面を改質することができ、これを通じて、追って - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の硫黄が多孔性炭素材の表面に担持されるようにする。

【 0 0 3 7 】

上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)、メチレンカーボネート (methylene 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用してもよい。

【 0 0 3 8 】

上記揮発性溶媒は、沸点が低くて硫黄の溶解度が低いものを使用してもよく、具体的に、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を使用してもよい。

【 0 0 3 9 】

上記カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒は、混合された溶媒全体を基準にして、カーボネート系化合物が 0 . 1 ないし 1 0 重量 % で含まれるように混合することができる。上記カーボネート系化合物の含量が 1 0 重量 % を超えると、複合体の内部で溶出され、リチウム負極に移動すればリチウムとの副反応によってセルが早期退化する問題があり、0 . 1 重量 % 未満であれば、カーボネートを含むことによる効果が表れない問題がある。

【 0 0 4 0 】

上記攪拌処理は、当業界の通常の方法で攪拌することができるし、好ましくは、乳鉢で攪拌してもよい。

【 0 0 4 1 】

また、上記 (a) 段階では、攪拌された硫黄 - 炭素複合体を乾燥することができる。上記乾燥方法は、業界での通常の方法で乾燥することができるし、好ましくは 7 0 ないし 1 5 0 で 1 5 分ないし 1 時間乾燥することができる。

【 0 0 4 2 】

この後、本発明の第 1 具現例による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、多孔性炭素材に硫黄を混合した後、加熱溶融方法で硫黄を担持する (b) 段階を含む。

【 0 0 4 3 】

上記 (b) 段階で加熱溶融方法で硫黄を担持する場合、当業界での通常の方法で加熱溶融の熱処理をすることができ、好ましくは、1 3 0 ないし 1 8 0 で 1 0 分ないし 1 時間加熱溶融してもよい。

【 0 0 4 4 】

上記硫黄は、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 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) を使ってもよい。

【 0 0 4 5 】

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、上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、正極スラリー製造の際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 (electron pass) を阻む絶縁体の役目をしてセル性能を低下させることがある。逆に、上記重量比範囲を超える場合、硫黄同士で固まるようになって電子を受けにくくなるので、電極反応に直接参加しにくくなることもある。

【 0 0 4 6 】

また、上記硫黄は、上記多孔性炭素材の気孔内部だけでなく表面に位置し、この時上記多孔性炭素材の外部全体表面の 1 0 0 % 未満、好ましくは 1 ないし 9 5 %、より好ましく

10

20

30

40

50

は60ないし90%領域に存在することができる。上記硫黄が多孔性炭素材の表面で上記範囲内にある時、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の面で最大の効果を示すことができる。具体的に、上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、上記硫黄が多孔性炭素材表面の100%領域に位置する場合、上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ので、電極内で含まれる導電材と接触性が落ちるし、電子を伝達してもらうことができなくて反応に参加できなくなる。

【0047】

上記硫黄-炭素複合体は、構造体内で多様な大きさの気孔及び3次元的に相互繋がるし、規則正しく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、上記硫黄-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-炭素複合体の硫黄ローディング量は1~20mg/cm²になれる。

【0048】

上記(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5:5、好ましくは8:2ないし7:3であってもよい。もし、上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際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することになって、電子移動(electron pass)を阻む絶縁体の役目をするようになって、セル性能を低下することがある。逆に、上記重量比範囲を超える場合、硫黄同士が固まるようになって、電子を受けにくくなるので、電極反応に直接参加し難くなる。

【0049】

上記のような製造方法によって製造された本発明の硫黄-炭素複合体は、-単斜晶系硫黄相(-monoclinic sulfur phase)の硫黄を含む。従来の発明によって、炭素材に硫黄を溶融拡散(melt diffusion)させると、XRD分析結果、斜方晶系(orthorhombic)構造を有する相(phase)のみ観察される。しかし、本発明の製造方法のようにカーボネート系化合物をドーパントで使
用して、溶融拡散(melt diffusion)させるようになれば、硫黄が-単斜晶系硫黄相(-monoclinic sulfur phase)に変化し、硫黄-炭素複合体内に含まれる硫黄の中で-単斜晶系硫黄相(-monoclinic sulfur phase)に変化する割合は、硫黄全体モル比を基準にして90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上であってもよく、最も好ましくは、全部変化することがある。

【0050】

したがって、本発明は、カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒であって、多孔性炭素材を攪拌処理することにより、多孔性炭素材の表面を改質した後で熱処理して硫黄を担持することによって、硫黄が多孔性炭素材の表面に担持を通して、上記-単斜晶系硫黄相(-monoclinic sulfur phase)の形態を有する硫黄を多孔性炭素材に担持できるようになる。

【0051】

先ず、本発明の第2具現例による硫黄-炭素複合体の製造方法は、(a)カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材及び硫黄を混合して攪拌処理した後で乾燥する段階；及び(b)多孔性炭素材を加熱溶融方法で硫黄を担持する段階；を含む。

【0052】

上記本発明の第2具現例による硫黄-炭素複合体の製造方法は、カーボネート系化合物

10

20

30

40

50

と揮発性溶媒が混合された溶媒で、多孔性炭素材及び硫黄を混合して、攪拌処理した後で乾燥する(a)段階を含む。

【0053】

上記多孔性炭素材は、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円滑に進められるようにする。

【0054】

上記多孔性炭素材は、一般に多様な炭素材質の前駆体を炭化させて製造することができる。上記多孔性炭素材は、内部に一定しない気孔を含み、上記気孔の平均直径は1ないし200nm範囲であり、気孔度または孔隙率は、多孔性総体積の10ないし90%範囲であってもよい。もし、上記気孔の平均直径が上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、上記範囲を超える場合、多孔性炭素材の機械的強度が弱まって電極の製造工程に適用するに好ましくない。

10

【0055】

上記多孔性炭素材の形態は、球状、棒型、針状型、板状型、チューブ型またはバルク型であって、リチウム-硫黄電池に通常使われものであれば、制限されずに使われてもよい。

【0056】

上記多孔性炭素材は、多孔性構造であったり比表面積が高いものであって、当業界で通常使われるものであれば、いずれも関係ない。例えば、上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、ファーンズブラック、ランプブラック、サマー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)、多重壁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。

20

【0057】

上記硫黄は、無機硫黄(S_8)、 Li_2S_n ($n=1$)、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50、 $n=2$]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)を使用してもよい。

30

【0058】

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、上記重量比範囲未満である場合、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、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(electron pass)を阻む絶縁体の役目をして、セル性能を低下させることがある。逆に、上記重量比範囲を超える場合、硫黄同士が固まるようになり、電子を受けにくくて電極反応に直接参加し難くなることもある。

【0059】

また、上記硫黄は、上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、上記多孔性炭素材の外部全体表面の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。上記硫黄が多孔性炭素材の表面で上記範囲内にある時、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の面で最大の効果を示すことができる。具体的に、上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、上記硫黄が多孔性炭素材の表面の100%領域に位置する場合、上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、電極内で含まれる導電材と接触性が落ちて電子を伝達してもらえないため、反応に参加することができなくなる。

40

【0060】

上記硫黄-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

50

、規則正しく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できるようになれば、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、上記硫黄 - 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 - 炭素複合体の硫黄ローディング量は $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ になれる。

【0061】

上記 (a) 段階で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であってもよい。もし、上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で、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し、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性能を低下することができる。逆に、上記重量比範囲を超える場合、硫黄同士が固まって電子を受けにくくなるため、電極反応に直接参加し難くなることがある。

【0062】

本発明の第2具現例による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、上記 (a) 段階で、カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で多孔性炭素材及び硫黄を混合し、攪拌処理することで多孔性炭素材の表面を改質することができ、これを通して、追って - 単斜晶系硫黄相 (monoclinic sulfur phase) の硫黄が多孔性炭素材の表面に担持されるようにする。

【0063】

上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)、メチレンカーボネート (methylene 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用いることができる。

【0064】

上記揮発性溶媒は、沸点が低くて、且つ硫黄の溶解度が低いものを使用することができるし、具体的に、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を使用することができる。

【0065】

上記カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒は、混合された溶媒全体を基準にして、カーボネート系化合物が0.1ないし10重量%で含まれるように混合してもよい。上記カーボネート系化合物の含量が10重量%を超えれば、複合体の内部で溶出されてリチウム負極に移動するとリチウムとの副反応によってセルが早期退化する問題があり、0.1重量%未満であれば、カーボネートを含むことによる効果が表れない問題がある。

【0066】

上記攪拌処理は、当業界での通常の方法で攪拌してもよく、好ましくは乳鉢で攪拌してもよい。

【0067】

また、上記 (a) 段階では、攪拌された硫黄 - 炭素複合体を乾燥することができる。上記乾燥方法は、業界の通常の方法で乾燥することができるし、好ましくは70ないし150で15分ないし1時間乾燥することができる。

【0068】

その後、本発明の第2具現例による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、多孔性炭素材を加熱溶融方法で硫黄を担持する (b) 段階を含む。

【0069】

上記 (b) 段階で加熱溶融方法で硫黄を担持する場合、当業界の通常の方法で加熱溶融

10

20

30

40

50

の熱処理が可能であり、好ましくは130ないし180 で10分ないし1時間加熱溶融することができる。

【0070】

上記のような製造方法によって製造された本発明の硫黄 - 炭素複合体は、 - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の硫黄を含むようになる。従来の発明によって、炭素材に硫黄を単に溶融拡散 (melt diffusion) させれば、XRD分析結果、斜方晶系 (orthorhombic) 構造を有する相 (phase) のみ観察される。しかし、本発明の製造方法のようにカーボネート系化合物をドーパントで使用して溶融拡散 (melt diffusion) させれば、硫黄が - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) に変化し、硫黄 - 炭素複合体内に含まれる硫黄中 - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) に変化する割合は、硫黄全体モル比を基準90にして%以上、好ましくは95%以上、最も好ましくは99%以上であってもよい。

10

【0071】

したがって、本発明は、カーボネート系化合物と揮発性溶媒が混合された溶媒で多孔性炭素材を攪拌処理することで、多孔性炭素材の表面を改質した後、熱処理して硫黄を担持することにより、硫黄が多孔性炭素材の表面に担持を通して、上記 - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の形態を有する硫黄を多孔性炭素材に担持させるようになる。

20

【0072】

硫黄 - 炭素複合体

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、製造時にカーボネート系化合物をドーパントで使って溶融拡散 (melt diffusion) させることで、硫黄 - 炭素複合体の多孔性炭素材の内部及び外部表面の中で少なくとも一部に含まれた硫黄の相 (phase) が - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) に変化し、これによって、本発明の硫黄 - 炭素複合体は - 単斜晶系硫黄相 (- monoclinic sulfur phase) の硫黄を含むようになる。

【0073】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材；及び上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を含む。

30

【0074】

上記多孔性炭素材は、正極活物質である硫黄が均一で安定的に固定化できる骨格を提供し、硫黄の電気伝導度を補完して電気化学反応が円滑に進められるようにする。

【0075】

* 上記多孔性炭素材は、一般に様々な炭素材質の前駆体を炭化させることで製造されてもよい。上記多孔性炭素材は、内部に一定しない気孔を含み、上記気孔の平均直径は1ないし200nm範囲であり、気孔度または孔隙率は多孔性総体積の10ないし90%範囲であってもよい。もし、上記気孔の平均直径が上記範囲未満の場合、気孔の大きさが分子程度に過ぎないため硫黄の含浸が不可能であり、これと逆に、上記範囲を超える場合、多孔性炭素の機械的強度が弱まって電極の製造工程に適用するに好ましくない。

40

【0076】

上記多孔性炭素材の形態は、球状、棒型、針状型、板状型、チューブ型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る。

【0077】

上記多孔性炭素材は、多孔性構造であるか、比表面積が高いものであって、当業界で通常使われるものであれば、いずれも関係ない。例えば、上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、ファーネスブラック、ランプブラック、サマー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) 、多重壁カーボンナノチューブ (MWCNT) などのカーボンナノチューブ (CN

50

T) ; 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。

【0078】

上記硫黄は、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) を使用してもよい。

【0079】

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、上記重量比範囲未満である場合、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、セル性能を低下することができ。逆に、上記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士が固まって、電子を受けにくくなって、電極反応に直接参加し難くなること

10

【0080】

また、上記硫黄は、上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、上記多孔性炭素材の外部全体表面の 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% 領域に存在してもよい。上記硫黄が多孔性炭素材の表面に上記範囲内にある時、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の面で最大効果を表すことができる。具体的に、上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ある。もし、上記硫黄が多孔性炭素材表面の 100% 領域に位置する場合、上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落ちて電子を伝達してもらわないため、反応に参加することができなくなる。

20

【0081】

従来の発明によって、炭素材に硫黄を単に溶融拡散 (melt diffusion) すれば、XRD 分析結果、斜方晶系 (orthorhombic) 構造を有する相 (phase) のみ観察される。しかし、本発明の製造方法のように、カーボネート系化合物をドーパントで使って溶融拡散 (melt diffusion) させると、硫黄が - 単斜晶系硫黄相 (monoclinic sulfur phase) に変化し、硫黄 - 炭素複合体内に含まれる硫黄の中で - 単斜晶系硫黄相 (monoclinic sulfur phase) に変化する割合は、硫黄全体モル比を基準にして 90% 以上、好ましくは 95% 以上、より好ましくは 99% 以上であってもよく、最も好ましくは全部変化してもよい。

30

【0082】

上記硫黄 - 炭素複合体は、構造体内で様々な大きさの気孔及び 3 次元的に相互繋がって規則正しく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、硫黄 - 炭素複合体の内部に位置できるようになれば、ポリスルフィドの溶出時も 3 次元で絡まっている構造が維持され、正極構造が崩壊される現象を抑制することができる。その結果、上記硫黄 - 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 - 炭素複合体の硫黄ローディング量は $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ になってもよい。

40

【0083】

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。

【0084】

50

上記正極は、正極集電体の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。上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。

【0085】

具体的に、上記製造された硫黄 - 炭素複合体にさらに導電性を与えるために、上記正極組成物には導電材が加えられてもよい。上記導電材は、電子が正極内で円滑に移動できるようにするための役目をするもので、電池に化学的变化を引き起こすことなく、導電性に優れて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。

【0086】

上記炭素系物質では、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)、ファーンズブラック (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種を使用してもよい。

【0087】

上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；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使用してもよい。上記導電性材料は単独または混合して使用してもよい。

【0088】

また、上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、上記正極組成物にはバインダーがさらに含まれてもよい。上記バインダーは、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、なお電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

【0089】

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。

【0090】

上記バインダー樹脂の含量は、上記リチウム - 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、これに限定されることではない。上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。

【0091】

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、乾燥し易くて、バインダーをよく溶解させるし、正極活物質及び導電材は溶解せずに分散状態で維持

10

20

30

40

50

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 ($D = 2.07$) が高いため、硫黄がスラリーで沈むようになり、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。

【0092】

本発明による溶媒は、水または有機溶媒が可能であり、上記有機溶媒は、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。

【0093】

上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。

10

【0094】

上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。上記スラリーは、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してもよく、好ましくは10ないし300 μm 範囲内で適宜選択することができる。

【0095】

この時、上記スラリーをコーティングする方法でその制限はなく、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。

20

【0096】

上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してもよく、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、ホイール、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。

30

【0097】

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；上記正極と負極の間に介在される分離膜；及び上記負極、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を含んでもよい。

【0098】

上記負極は、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してもよい。上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。上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、チタナイトレートまたはシリコンであってもよい。上記リチウム合金は、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。

40

【0099】

50

また、リチウム - 硫黄電池を充・放電する過程において、正極活物質で用いられる硫黄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、該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してもよい。

【0100】

本発明の負極は、上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上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んでもよい。

10

【0101】

上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が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の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用される場合は、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0102】

上記分離膜気孔の直径は、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用される。現在、市販中の代表的な例は、セルガード系 (Celgard[®] 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。

20

【0103】

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んでもよく、この場合、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) をさらに含んでもよい。このようなゲル形成化合物の代表的例は、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。

30

【0104】

上記負極、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用される。

【0105】

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、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てもよい。

40

【0106】

上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と同じ幾つかの要因によって、 $0.2 \sim 2 \text{ M}$ 、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 未満で使えば、電解質の伝導度が低くなって

50

電解質性能が低下されてもよく、2 Mを超えて使えば、電解質の粘度が増加してリチウムイオン (Li^+) の移動性が減少されることがある。

【0107】

上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、ホルム酸メチル、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プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、上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

【0108】

上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、ポリアジテーションリシン (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用されてもよい。

20

【0109】

上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 の窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使われてもよい。

【0110】

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 (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、不燃性を付与するために、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 (Fluoro - ethylene carbonate)、PRS (Propene sultone)、FPC (Fluoro - propylene carbonate) などをさらに含んでもよい。

30

【0111】

上記電解質は、液状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の形態とも使うことができる。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

【0112】

以下、本発明を理解し易くするために、好ましい実施例を示すが、下記実施例は、本発明を例示することに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正ができることは当業者にとっても明らかであり、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。

【0113】

[実施例]

硫黄 - 炭素複合体の製造

50

【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 を混合して溶媒を用意した。以後、カーボンナノチューブ 0.5 g を上記溶媒に混合した後、乳鉢で 15 分間攪拌した後、110 のオープンで 30 分間乾燥した。乾燥したカーボンナノチューブと硫黄 1.5 g を乳鉢でミキシング (mixing) 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。

【0114】

【実施例 2】

プロピレンカーボネート 0.3 g とエタノール 6 g を混合して溶媒を用意した。以後、カーボンナノチューブ 0.5 g 及び硫黄 1.5 g を上記溶媒に混合した後、乳鉢で 15 分間攪拌した。以後、乾燥したカーボンナノチューブを乳鉢でミキシング (mixing) 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。

【0115】

【比較例 1】

カーボンナノチューブと硫黄 1.5 g を乳鉢でミキシング (mixing) 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。

【0116】

実施例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体を用いて、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、20 μ m 厚さ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。製造された電極を 50 のオープンで一晩で乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を製造した。

【0117】

実験例 1：硫黄 - 炭素複合体の熱重量分析 (TGA) 結果

実施例 1 ないし実施例 2 及び比較例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体に対し、TGA (Thermogravimetric analysis、Mettler - Toledo、TGA 2) 分析を行い、その結果を図 1 に示し、より拡大した結果を図 2 に示す。

【0118】

図 1 及び図 2 に示すように、実施例 1 ないし実施例 2 で製造された硫黄 - 炭素複合体が硫黄 (sulfur) を含んで、全ての成分の損失なしにただ相 (phase) だけ変わったことが分かった。

【0119】

実験例 2：硫黄 - 炭素複合体の X 線回折分析 (XRD) 結果

実施例 1 ないし実施例 2 及び比較例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体に対し、X 線回折分析 (X-ray Diffraction Spectroscopy、Mettler - Toledo、TGA 2) 分析を行い、その結果を図 3 に示す。

【0120】

図 3 に示すように、実施例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体に含まれた硫黄の相 (phase) は、 β -単斜晶系硫黄相 (β -monoclinic sulfur phase) に全て変換されたことが分かるし、実施例 2 で製造された硫黄 - 炭素複合体に含まれた硫黄の相 (phase) も β -単斜晶系硫黄相 (β -monoclinic sulfur phase) を含むことに対し、比較例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体の硫黄の相 (phase) は、 β -単斜晶系硫黄相 (β -monoclinic sulfur phase) なく、斜方晶相 (orthorhombic phase) であることが分かった。

【0121】

実験例 3：電池性能評価

実施例 1 ないし 2 及び比較例 1 で製造された硫黄 - 炭素複合体を利用して、硫黄 - 炭素

10

20

30

40

50

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 μm 厚さ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用いた。製造された電極を50 オープンで一晩で乾燥し、リチウム - 硫黄電池用正極を製造した。

【0122】

上記リチウム - 硫黄電池用正極を正極で使用し、分離膜でポリエチレンを使用し、負極として50 μm 厚さ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、上記コインセルは、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 (DECDME : DOL = 6 : 4 体積比) からなる有機溶媒に1M LiFSI、1% LiNO₃ を溶解して製造された電解質を使用した。

10

【0123】

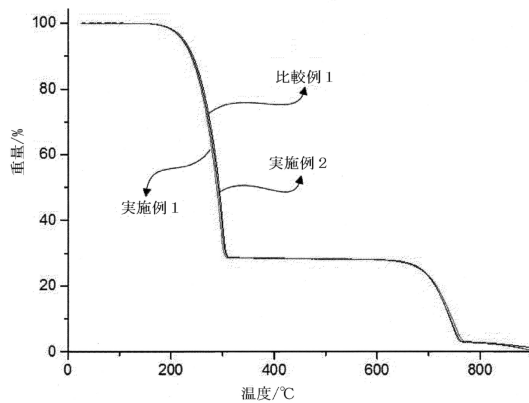
製造されたコインセルを充放電測定装置を利用して1.8から2.6Vまでの容量を測定した。具体的に、0.1 / 0.1、0.3 / 0.3、0.5 / 0.5 充放電でセルテストを行った。この時、得られた結果は図4に示す。

【0124】

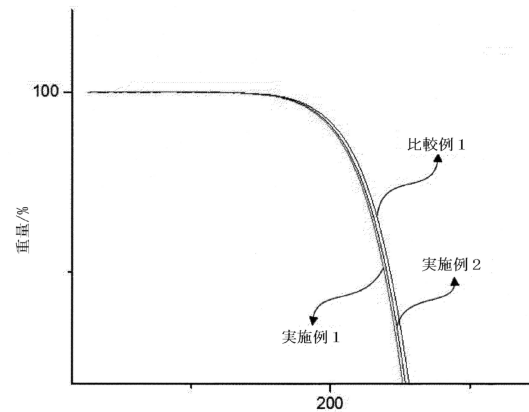
図4を参照すれば、実施例1及び実施例2の硫黄 - 炭素複合体で製造されたリチウム - 硫黄電池は、比較例1の複合体で製造されたリチウム - 硫黄電池に比べて放電容量及び寿命特性が改善されることが分かった。これを通して、本発明のように反応性が高い - 単斜晶系硫黄相 (monoclinic sulfur phase) の硫黄が複合体の内部にコーティングされ、不導体性の硫黄が均一にコーティングされ、内部反応性が高くなることが分かった。

20

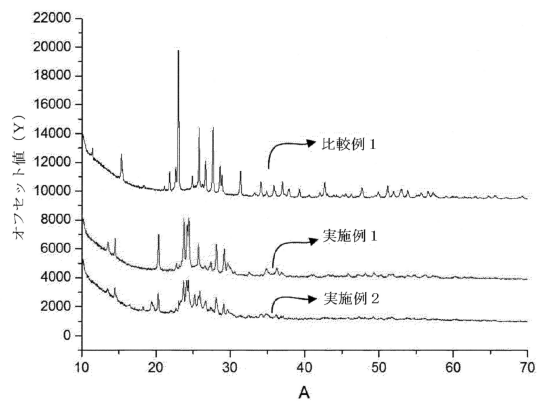
【図1】



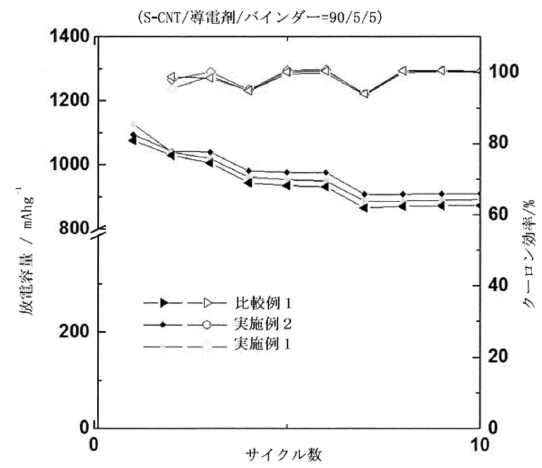
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 センフン・ハン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 クォンナム・ソン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・３４１２２・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 印出 亮太

- (56)参考文献 中国特許出願公開第１０６０２５２３１（ＣＮ，Ａ）
韓国公開特許第１０ - ２０１６ - ００２９４７５（ＫＲ，Ａ）
欧州特許出願公開第０３２０８８７１（ＥＰ，Ａ１）
Energy and Environmental Science, ２０１１年, Vol. 4, pp. 5053-5059

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|---------------------------------------|---------|---|-----------|
| C 01 B | 32 / 00 | - | 32 / 99 1 |
| C 01 B | 17 / 00 | - | 17 / 98 |
| H 01 M | 4 / 00 | - | 4 / 62 |
| J S T P l u s (J D r e a m I I I) | | | |
| J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I) | | | |
| J S T C h i n a (J D r e a m I I I) | | | |