

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7118139号
(P7118139)

(45)発行日 令和4年8月15日(2022.8.15)

(24)登録日 令和4年8月4日(2022.8.4)

(51)Int.Cl.

F I

H 01 M	4/36	(2006.01)	H 01 M	4/36
H 01 M	4/136	(2010.01)	H 01 M	4/136
H 01 M	4/58	(2010.01)	H 01 M	4/58
H 01 M	4/1397	(2010.01)	H 01 M	4/1397
C 01 B	32/00	(2017.01)	C 01 B	32/00

C

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21)出願番号	特願2020-515133(P2020-515133)
(86)(22)出願日	平成30年11月16日(2018.11.16)
(65)公表番号	特表2020-533768(P2020-533768A)
(43)公表日	令和2年11月19日(2020.11.19)
(86)国際出願番号	PCT/KR2018/014070
(87)国際公開番号	W02019/098733
(87)国際公開日	令和1年5月23日(2019.5.23)
審査請求日	令和2年3月13日(2020.3.13)
(31)優先権主張番号	10-2017-0153249
(32)優先日	平成29年11月16日(2017.11.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)
(31)優先権主張番号	10-2018-0022217
(32)優先日	平成30年2月23日(2018.2.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)

(73)特許権者	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
(74)代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(72)発明者	ウイ・テ・キム 大韓民国・テジョン・34122・ユソン ーク・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】

多孔性炭素材と、

前記多孔性炭素材の気孔表面及び外部表面に1ないし10nmの厚さでコーティングされた硫黄と、を含む硫黄 - 炭素複合体において、

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が0.250ないし0.400cm³/gであり、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が18.5ないし30m²/gであり、

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄と多孔性炭素材が7.5:2.5ないし9:1の重量比で含まれる、硫黄 - 炭素複合体。

【請求項2】

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が0.300ないし0.350cm³/gであり、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が19.5ないし30m²/gであり、

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の大きさが55nmないし100nmの範囲である、請求項1に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項3】

前記多孔性炭素材の直径が100nmないし50μm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、炭素ナノチューブ、炭素繊維及び活性炭素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

10

20

すれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体を含む、正極。

【請求項 6】

- (a) 1 nm ないし 1 μm の粒径を有する硫黄と多孔性炭素材を混合する段階と、
- (b) 混合された硫黄と多孔性炭素材を乾燥する段階と、
- (c) 乾燥された硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加する段階と、を含む硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 7】

(b) 段階の乾燥は、60 ないし 100°C のオーブンで 12 ないし 36 時間乾燥する、請求項 6 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。 10

【請求項 8】

(c) 段階のマイクロ波の印加は、500 ないし 2000 W の出力で印加する、請求項 6 または 7 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 9】

(c) 段階のマイクロ波の印加は、2 秒ないし 10 秒間の回数で 2 回ないし 10 回印加する、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が 0.250 ないし 0.400 cm³/g であり、

前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が 18.5 ないし 30 m²/g であり、

20

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の大きさが 55 ないし 100 nm 範囲の平均気孔を有する、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 11】

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が 0.04 ないし 0.20 cm³/g であり、

前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が 4.0 ないし 20 m²/g であり、

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の大きさは 40 ないし 100 nm 範囲の平均気孔を有する、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 12】

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄と多孔性炭素材が 7.5 : 2.5 ないし 4 : 6 の重量比で含まれる、請求項 6 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

30

【請求項 13】

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄と多孔性炭素材が 7.5 : 2.5 ないし 9 : 1 の重量比で含まれる、請求項 6 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 14】

請求項 5 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。

【請求項 15】

前記正極内の正極活性物質は硫黄化合物を含む、請求項 14 に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本出願は、2017年11月16日付け韓国特許出願第 10-2017-0153249 号、2018年2月23日付け韓国特許出願第 10-2018-0022217 号及び2018年11月15日付け韓国特許出願第 10-2018-0140659 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ますます高まっている。携帯電話、カムコーダ

50

一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段々具体化されている。

【0004】

電気化学素子は、このような側面で最も注目されている分野で、その中でも充・放電が可能な二次電池の開発は関心の的となっていて、最近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。

【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-鉛電池などの従来式電池に比べて作動電圧が高く、エネルギー密度が遙かに高いという長所で脚光を浴びている。

10

【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に使用し、リチウム金属を負極活物質に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富で、毒性がなく、低い原子の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)に比べて非常に高いため、現在まで開発されている電池の中で最も有望な電池である。

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結合が切れながらSの酸化数が減少し、酸化反応(充電)時にS-S結合がまた形成されながらSの酸化数が増加する酸化-還元反応を利用して電気エネルギーを貯蔵及び生成する。このような反応中、硫黄は環形のS₈で還元反応によって線形構造のリチウムポリスルフィド(Lithium polysulfide、Li₂S_x、x=8、6、4、2)に変換され、結局このような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。

30

【0008】

このようなりチウム硫黄電池は、正極活物質である硫黄と、放電の産物である硫化リチウム(Li₂S)の絶縁性、充/放電の中間産物であるポリスルフィドの溶出性などによって、容量が理論値に及ぶことができず、サイクル寿命が短いという問題がある。したがって、リチウム硫黄電池の性能を改善するために、硫黄正極の反応性及びサイクル安定性を向上させるための様々な研究が進められている。

40

【0009】

リチウム硫黄電池の正極活物質である硫黄/炭素複合体は、その形態、構造、比表面積、気孔の体積などによって、正極の反応性及びサイクル安定性に大きい影響を及ぼす。硫黄と炭素の接触範囲が極大化され、比表面積及び気孔の体積が大きいほど、電気伝導性及びリチウムイオン伝導性が確保されて高性能のリチウム-硫黄電池の駆動を期待することができる。

【0010】

したがって、前記条件を充たしながら、安価で大量生産が可能な硫黄/炭素複合体製造工程の開発が必要な実情である。

【0011】

これと係り、既存の硫黄/炭素複合体製造工程は、硫黄と炭素粉末の乾式混合後、加熱に

50

による硫黄の液相含浸過程を経るようになるが、硫黄と炭素粉末それぞれの粒子の大きさは数十～数百マイクロメートルの水準で、単純混合及び加熱を通じる製造時の硫黄／炭素が不均一に分布され、比表面積及び気孔の体積が低く、これを改善させることができる余地が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】韓国公開特許第2015-0043407号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らは多角的に研究した結果、ナノメートルサイズに粉碎された硫黄を炭素と混合した後、マイクロ波を利用して硫黄を液相含浸させると、硫黄／炭素が複合体全般に均一に分布され、硫黄が炭素表面に薄い厚さで均一にコーティングされるという事実を確認して本発明を完成した。

【0014】

したがって、本発明の目的は、マイクロ波を利用して硫黄を液相含浸させ、硫黄が炭素表面に薄い厚さで均一にコーティングさせて電極で使用する時、既存に比べて向上された初期放電容量及び高率容量が発現される硫黄－炭素複合体及びこの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記目的を達成するために、本発明は、

多孔性炭素材と、前記多孔性炭素材の内部及び表面の中の少なくとも一部にコーティングされた硫黄と、を含む硫黄－炭素複合体において、前記硫黄－炭素複合体の気孔の体積が $0.04\text{ないし}0.4\text{cm}^3/\text{g}$ であり、前記硫黄－炭素複合体の比表面積が $4.0\text{ないし}30\text{m}^2/\text{g}$ である、硫黄－炭素複合体を提供する。

【0016】

また、本発明は、

(a) $1\text{nm}\text{ないし}1\mu\text{m}$ の粒径を有する硫黄と多孔性炭素材を混合する段階と、

(b) 混合された硫黄と多孔性炭素材を乾燥する段階と、

(c) 乾燥された硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加する段階と、を含む硫黄－炭素複合体の製造方法を提供する。

【0017】

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

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、マイクロ波を利用して硫黄を液相含浸させ、硫黄が炭素表面に薄い厚さで均一にコーティングして複合体の比表面積を維持させ、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、既存に比べて向上された初期放電容量及び高率容量を発現させることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施例1及び比較例1による硫黄－炭素複合体を撮影したSEM写真である。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1による硫黄－炭素複合体の気孔の大きさを測定した結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1の硫黄－炭素複合体で製造されたリチウム二次電池の放電容量を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の実施例1及び比較例1の硫黄-炭素複合体で製造されたリチウム二次電池の寿命特性を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例2及び比較例2による硫黄-炭素複合体を撮影したSEM写真である。

【図6】本発明の実施例2及び比較例2による硫黄-炭素複合体の気孔の大きさを測定した結果を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例2及び比較例2の硫黄-炭素複合体で製造されたリチウム二次電池の放電容量を示すグラフである。

【図8】本発明の実施例2及び比較例2の硫黄-炭素複合体で製造されたリチウム二次電池の寿命特性を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0020】

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、添付の図面を参照にして詳しく述べる。しかし、本発明はいく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。

【0021】

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、図面で表示された構成要素の大きさ及び相対的な大きさは実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために縮小されたり誇張されたものであってもよい。

20

【0022】

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

【0023】

本明細書で使用されている用語「複合体（composite）」とは、二つ以上の材料が組み合わされて物理的・化学的に相互異なる相（phase）を形成しながら、より有効な機能を発現する物質を意味する。

【0024】

リチウム-硫黄電池は、正極活物質として硫黄を、負極活物質としてリチウム金属を使用する。リチウム-硫黄電池が放電した時、負極ではリチウムの酸化反応が起こり、正極では硫黄の還元反応が発生する。この時、還元された硫黄は負極から移動されてリチウマ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。

30

【0025】

リチウム-硫黄電池は、既存のリチウム二次電池に比べて遙かに高い理論エネルギー密度を有し、正極活物質に使用される硫黄は資源が豊富で安価であるため、電池の製造単価を下げることができる長所で次世代電池として脚光を浴びている。

【0026】

このような長所にもかかわらず、正極活物質の硫黄の低い電気伝導度及びリチウマイオンの伝導特性によって、実際の駆動においては理論的エネルギー密度全てを具現することが困難である。

40

【0027】

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。多くの方法の中で、硫黄-炭素複合体が正極の電気伝導性を改善するのに効果的なので、正極活物質として最も多く使用されているが、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マ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マイオンが容易に伝達されるようにすることが電池の高容量及び高効率

50

化に重要である。

【0028】

硫黄 - 炭素複合体

ここで、本発明では硫黄 - 炭素複合体と電解液との反応性及びリチウム二次電池の容量及び効率特性改善効果を確保するために、多孔性炭素材の内部及び表面に硫黄が薄くて均一にコーティングされた硫黄 - 炭素複合体を提供する。前記多孔性炭素材の内部は、多孔性炭素材の気孔内部を含む意味である。

【0029】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材と、前記多孔性炭素材の内部及び表面のうち、少なくとも一部にコーティングされた硫黄とを含むものであり、前記硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が $0.04\text{ないし}0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が $4.0\text{ないし}30\text{ m}^2/\text{g}$ であってもよい。

10

【0030】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の多孔性炭素材は、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完して電気化学反応が円滑に進められるようにする。

【0031】

前記多孔性炭素材の形態は、球形、棒形、針状、板状、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ことができる。

20

【0032】

前記多孔性炭素材は、多孔性構造であるか、または比表面積が高いもので、当業界で通常使われるものであれば、いずれも使用できる。例えば、前記多孔性炭素材では、グラファイト (graphite) ; グラフェン (graphene) ; デンカブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、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、サーマルブラックなどのカーボンブラック；単一壁炭素ナノチューブ (SWCNT) 、多重壁炭素ナノチューブ (MWCNT) などの炭素ナノチューブ (CNT) ; グラファイトナノ纖維 (GNF) 、カーボンナノ纖維 (CNF) 、活性炭素纖維 (ACF) などの炭素纖維；及び活性炭素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。

【0033】

前記多孔性炭素材粒子の直径は $100\text{ nm}\text{ないし}50\mu\text{m}$ のものを使用することができる。

30

【0034】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の硫黄は、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 [$(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2.5\text{ないし}50$ 、 $n \geq 2$] 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) を使用してもよい。

【0035】

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 $1\text{ないし}95\%$ 、より好ましくは $60\text{ないし}90\%$ の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効果を奏することができる。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。前記硫黄が多孔性炭素材表面の 100% 領域に位置する場合、前記多孔性炭素材が完全に硫黄で覆われて電解液の濡れ性が低下し、電極内に含まれる導電材と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。

40

【0036】

前記硫黄 - 炭素複合体は構造体内の多様な大きさの気孔及び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高い含量で硫黄を担持することができる。これにより、電

50

気化学反応で溶解性があるポリスルフィドが生成されても硫黄 - 炭素複合体の内部に位置するようになれば、ポリスルフィドの溶出時も 3 次元で絡まっている構造が維持されて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 ~ 20 mg/cm² になってもよい。

【0037】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、製造する時に 1 nm ないし 1 μm の粒径を有する硫黄粒子を使用することで多孔性炭素材の表面または気孔に 1 ないし 10 nm の厚さでコーティングされることができる。

10

【0038】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、硫黄と多孔性炭素材の重量比の範囲によって、硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積及び硫黄 - 炭素複合体の比表面積を調節することができる。

【0039】

先ず、本発明による硫黄 - 炭素複合体で前述した硫黄と多孔性炭素材の重量比は 7.5 : 2.5 ないし 4 : 6、好ましくは 7.5 : 2.5 ないし 6 : 4 であってもよい。前記硫黄の含量が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の製造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 (electron pass) を防ぐ絶縁体の役目をして、セルの性能を低下することになる。逆に、硫黄の含量が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し、特に、後述する気孔の体積、比表面積及び平均気孔サイズを充たさなくなる。

20

【0040】

一般に、多孔性炭素材は様々な炭素材質の前駆体を炭化させて製造され、このような多孔性炭素材は内部に約 100 nm ないし 50 μm 範囲の平均直径を有する気孔を持つようになる。

【0041】

しかし、本発明の硫黄 - 炭素複合体は、前記多孔性炭素材の内部及び外部表面の一部に硫黄がコーティングされ、具体的に硫黄が多孔性炭素材の気孔の内部にコーティングされるので、多孔性炭素材の気孔の大きさに変化が生じるようになる。

30

【0042】

既存の方式によって製造された硫黄 - 炭素複合体の場合、製造に使用される硫黄粒子の大きさが数十マイクロメートル水準で大きいので、このような硫黄粒子を多孔性炭素材の気孔の内部にコーティングしても、多孔性炭素材の気孔の内部に硫黄粒子が容易に進入することができず、むしろ気孔の入口を硫黄粒子が防いでしまう問題があった。よって、硫黄 - 炭素複合体の比表面積、気孔の大きさ及び気孔の体積を測定する時、むしろ小さくなる問題点が発生した。

【0043】

しかし、本発明の製造方法によって硫黄 - 炭素複合体を製造する場合は、1 マイクロメートル未満の粒子の大きさを有する硫黄を使用して多孔性炭素材の気孔内部に硫黄を薄く均一にコーティングすることができる。また、硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加することで、気孔の入口を防いでいる硫黄粒子があればそれを取り除いて、気孔の内部に入って薄くて均一にコーティングするようになる。

40

【0044】

したがって、本発明の硫黄 - 炭素複合体は、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が 0.250 ないし 0.400 cm³/g であってもよく、好ましくは 0.300 ないし 0.350 cm³/g であってもよい。

【0045】

50

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が 18.5 ないし 30 m²/g であってもよく、好ましくは 19.5 ないし 30 m²/g であってもよい。

【0046】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の平均気孔サイズが 55 ないし 100 nm であってもよい。

【0047】

また、本発明による硫黄 - 炭素複合体で前述した硫黄と多孔性炭素材の重量比は 7.5 : 2.5 ないし 9 : 1、好ましくは 7.5 : 2.5 ないし 8.5 : 1.5 であってもよい。
前記硫黄の含量が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、電子移動 (electron pass) を防ぐ絶縁体の役目をして、セルの性能を低下することがある。逆に、硫黄の含量が前記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士が集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し、特に、後述する気孔の体積、比表面積及び平均気孔サイズを充たすことができなくなる。

【0048】

しかし、本発明の製造方法によって硫黄 - 炭素複合体を製造する場合は、1マイクロメートル未満の粒子の大きさを有する硫黄を使用して多孔性炭素材の気孔内部に硫黄を薄くて均一にコーティングすることができる。また、硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加することで、気孔の入口を防いでいる硫黄粒子を取り除いて、気孔内部に入って薄くて均一にコーティングすることになる。

【0049】

よって、本発明の硫黄 - 炭素複合体は、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされて、硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が 0.04 ないし 0.20 cm³/g であってもよく、好ましくは 0.05 ないし 0.15 cm³/g であってもよい。

【0050】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が 4.0 ないし 20 m²/g であってもよく、好ましくは 4.5 ないし 10 m²/g であってもよい。

【0051】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされて、前記硫黄 - 炭素複合体の平均気孔サイズが 40 ないし 100 nm であってもよい。

【0052】

本発明の硫黄 - 炭素複合体が前記範囲の気孔の体積、比表面積及び平均気孔サイズを充たす場合、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされ、電極に適用すれば優れた放電容量及び寿命特性を有するようになる。前記範囲を充たすことができない場合は、硫黄が気孔内にほぼコーティングされてないか、または硫黄が気孔の入口を防いでしまったものであり、電極で使用する場合、使用者が要する放電容量及び寿命特性を充たすことができなくなる。

【0053】

硫黄 - 炭素複合体の製造方法

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、(a) 1 nm ないし 1 μm の粒径を有する硫黄と多孔性炭素材を混合する段階；(b) 前記混合された硫黄と多孔性炭素材を乾燥する段階；及び(c) 前記乾燥された硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加する段階；を通じて製造される。

【0054】

先ず、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、1 nm ないし 1 μm の粒径を有する硫黄と多孔性炭素材を混合する(a)段階を含む。

【0055】

10

20

30

40

50

前記（a）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7.5:2.5ないし4:6、好ましくは7.5:2.5ないし6:4であってもよい。前記硫黄の含量が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添加量が増加する。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し、電子移動（electron pass）を防ぐ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。逆に、硫黄の含量が前記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士が集まるようになって電子を受けにくいので、電極反応に直接参加しにくくなるし、特に、後述する気孔の体積、比表面積及び平均気孔サイズを充たすことができなくなる。

【0056】

10

また、前記（a）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7.5:2.5ないし9:1、好ましくは7.5:2.5ないし8.5:1.5であってもよい。前記硫黄の含量が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添加量が増加する。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し、電子移動（electron pass）を防ぐ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。逆に、硫黄の含量が前記重量比の範囲を超える場合、硫黄同士が集まるようになって電子を受けにくいので、電極反応に直接参加しにくくなるし、特に、後述する気孔の体積、比表面積及び平均気孔サイズを充たすことができなくなる。

【0057】

20

前記（a）段階で使用される前記硫黄は1nmないし1μmの粒径を有する硫黄であって、他の特徴は前述したとおりである。また、多孔性炭素材の特徴も前述した内容と同様である。

【0058】

次に、本発明の硫黄-炭素複合体の製造方法は、前記混合された硫黄と多孔性炭素材を乾燥する（b）段階を含む。

【0059】

前記乾燥方法は、60ないし100°Cのオーブンで12ないし36時間乾燥することができ、乾燥する前に前記（a）段階の混合時に使用した溶媒やボールミルなどなどを取り除く過程を行うことができる。

30

【0060】

次に、本発明の硫黄-炭素複合体の製造方法は、前記乾燥された硫黄と多孔性炭素材の混合物にマイクロ波を印加する（c）段階を含む。

【0061】

前記（c）段階のマイクロ波の印加は500ないし2000Wの出力で印加することができ、マイクロ波の印加は2秒ないし10秒間、2回ないし10回行うことができる。

【0062】

本発明の硫黄-炭素複合体の製造方法は、前記のようなマイクロ波の印加を通じて硫黄-炭素複合体の中で多孔性炭素材の気孔の入口を防いでいる硫黄粒子を取り除いて、全体的に薄くて均一に硫黄をコーティングすることができる。

40

【0063】

前記（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を7.5:2.5ないし4:6、好ましくは7.5:2.5ないし6:4で製造された硫黄-炭素複合体は、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、硫黄-炭素複合体の気孔の体積が0.250ないし0.400cm³/gであってもよく、好ましくは0.300ないし0.350cm³/gであってもよい。

【0064】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングにされることによって、前記硫黄-炭素複合体の比表面積が18.5ないし30m²/gであってもよく、好ましくは19.5ないし30m²/gであってもよい。

50

【0065】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の平均気孔サイズが 5.5 ないし 100 nm であってもよい。

【0066】

また、前記 (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を 7.5 : 2.5 ないし 9 : 1、好ましくは 7.5 : 2.5 ないし 8.5 : 1.5 で製造された硫黄 - 炭素複合体は、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、硫黄 - 炭素複合体の気孔の体積が 0.04 ないし 0.20 cm³/g であってもよく、好ましくは 0.05 ないし 0.15 cm³/g であってもよい。

【0067】

10

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が 4.0 ないし 20 m²/g であってもよく、好ましくは 4.5 ないし 10 m²/g であってもよい。

【0068】

また、硫黄が多孔性炭素材の気孔内部に薄くて均一にコーティングされることによって、前記硫黄 - 炭素複合体の平均気孔サイズが 4.0 ないし 100 nm であってもよい。

【0069】

正極

本発明で提示する硫黄 - 炭素複合体はリチウム二次電池、その中でもリチウム - 硫黄電池の正極活物質として好ましく使用可能である。

20

【0070】

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。

【0071】

具体的に、前記製造された硫黄 - 炭素複合体にさらに導電性を与えるために、前記正極組成物には導電材が追加されてもよい。前記導電材は、電子が正極内で円滑に移動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。

【0072】

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

【0073】

40

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

【0074】

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

【0075】

50

本発明に適用可能なバインダーは、当該業界で公知されている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；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。

10

【0076】

前記バインダー樹脂の含量は、前記リチウム二次電池用正極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されて電池容量が減少されることがある。

【0077】

リチウム二次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、バインダーをよく溶解させることができ、正極活物質及び導電材は溶解さ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り、コーティングする時、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て電池の作動に問題の発生する傾向がある。

20

【0078】

本発明による溶媒は水または有機溶媒が可能で、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。

【0079】

前記正極組成物の混合は、通常の混合器、例えばレイツミキサー、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

【0080】

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二次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 μm の範囲内で適宜選択することができる。

【0081】

この時、前記スラリーをコーティングする方法で制限はなく、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) 方法などを行つて製造することができる。

40

【0082】

前記正極集電体は一般的に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、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

50

アルミニウム集電体を使用することができる。このような正極集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体など様々な形態が可能である。

【0083】

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ていて、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。また、前記リチウム二次電池は、前記正極内の正極活物質に硫黄化合物を含むリチウム-硫黄電池であってもよい。

【0084】

前記負極は、負極活物質としてリチウムイオン (Li^+) を可逆的にインターカレーション (Intercalation) またはデインターファーレーション (Deintercalation) 可能な物質、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ファ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 および 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

【0085】

また、リチウム-硫黄電池を充・放電する過程において、正極活物質で使用さ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ることがある。このように、非活性硫黄 (Inactive sulfur) は、硫黄が色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。

20

【0086】

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。

30

【0087】

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もので、多孔性非伝導性また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、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/または負極に附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ある。

【0088】

前記分離膜の気孔の直径は、一般的に $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で、厚さは一般的に $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、このような分離膜では、ガラス電解質 (Glass electrolyte)、高分子電解質またはセラミック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用される。現在市販中の代表的な例では、セルガード系 (Celgard[®] 2400, 2300 Hoechst Celanese Corp. 製品)、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 製品または Pail RAI 社製品)、ポリエチレン系 (Tonen または Entek) などがある。

40

【0089】

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

50

場合は、有機溶媒の流動性を減らすために適切なゲル形成化合物（Gelling agent）をさらに含むこともできる。このようなゲル形成化合物の代表的な例では、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。

【0090】

前記負極、正極及び分離膜に含浸されている電解質はリチウム塩を含む非水系電解質であって、リチウム塩と電解液で構成されていて、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。

【0091】

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 LiS 10 CN、LiCl、LiBr、LiI、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiClO₄、LiAlCl₄、Li(Ph)₄、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(SFO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)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。

【0092】

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フィールドに公知された他の要因のような幾つかの要因によって、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おそれがあるし、2M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⁺)の移動性が減少することがある。

【0093】

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、テトラヒドロキシフラン(franic)、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、ピロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、前記有機溶媒は一つまたは二つ以上の有機溶媒の混合物であってもよい。

【0094】

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。

【0095】

前記無機固体電解質としては、例えば、Li₃N、LiI、Li₅NI₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、Li₂SiS₃、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂などのLiのチッ化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

【0096】

本発明の電解質には、充・放電特性、難燃性などを改善する目的で、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 sulfone)、FPC (Fluoro-propylene carbonate)などをさらに含んでもよい。

【0097】

10

前記電解質は、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形態で使用してもよい。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。

【0098】

以下、本発明を理解しやすくするために、好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは当業者にとって明白なことであり、このような変形及び修正が添付の特許請求範囲に属することも当然である。

【0099】

20

[実施例]

硫黄 - 炭素複合体の製造

[実施例1]

125mL容器に5mm直径のZrO₂ボール200g、硫黄7.8g、エタノール30gを入れて、200rpmで3日間ボールミルしてナノサイズの硫黄粒子に粉碎した。以後、前記粉碎された硫黄粒子とZrO₂ボール、エタノールが含まれた容器に炭素ナノチューブ3gを添加し、200rpmで3時間ボールミルして硫黄と炭素を混合した。前記硫黄と炭素の混合物をろ過してエタノールとZrO₂ボールを取り除いた後、80℃のオープンで24時間乾燥させた。以後、前記乾燥された硫黄と炭素の混合物に1000Wマイクロ波 (BP-110, Microwave Research and Applications) を3秒ずつ3回照射して硫黄 - 炭素複合体を製造した。

30

【0100】

[実施例2]

125mL容器に5mm直径のZrO₂ボール (RETSCH社) 200g、硫黄8.9g、エタノール30gを入れて、200rpmで3日間ボールミルしてナノサイズの硫黄粒子に粉碎した。以後、前記粉碎された硫黄粒子とZrO₂ボール、エタノールが含まれた容器に炭素ナノチューブ2gを添加し、200rpmで3時間ボールミルして硫黄と炭素を混合した。前記硫黄と炭素の混合物をろ過してエタノールとZrO₂ボールを取り除いた後、80℃のオープンで24時間乾燥させた。以後、前記乾燥された硫黄と炭素の混合物に1000Wマイクロ波 (BP-110, Microwave Research and Applications) を3秒ずつ3回照射して硫黄 - 炭素複合体を製造した

40

。

【0101】

[比較例1]

1L容器に5mm直径のZrO₂ボール270g、硫黄23.4g、炭素ナノチューブ7gを入れて、200rpmで3時間ボールミルして硫黄と炭素を混合した。以後、前記混合物を155℃のオープンで30分間加熱して硫黄 - 炭素複合体を製造した。

【0102】

[比較例2]

1L容器に5mm直径のZrO₂ボール270g、硫黄26.7g、炭素ナノチューブ6

50

gを入れて、200 rpmで3時間ボールミルして硫黄と炭素を混合した。以後、前記混合物を155°Cのオーブンで30分間加熱して硫黄-炭素複合体を製造した。

【0103】

実験例1：複合体の物性評価

(SEM分析結果)

実施例1及び比較例1で製造した硫黄-炭素複合体を走査電子顕微鏡(SEM、S-4800、HITACHI)で撮影し、これを図1に示す。

【0104】

図1に示すように、実施例1及び2の硫黄-炭素複合体は、炭素ナノチューブの表面に硫黄が数nm水準に薄くて均一にコーティングされていることに対して、比較例1及び2の硫黄-炭素複合体は、炭素ナノチューブの表面に硫黄が30ないし40nm以上コーティングされていることが分かった。

【0105】

また、実施例2及び比較例2で製造した硫黄-炭素複合体を走査電子顕微鏡(SEM、S-4800、HITACHI)で撮影し、これを図5に示す。

【0106】

図5に示すように、実施例2の硫黄-炭素複合体は、炭素ナノチューブの表面に硫黄が数nm水準に薄くて均一にコーティングされていることに対して、比較例2の硫黄-炭素複合体は、炭素ナノチューブの表面に硫黄が30ないし40nm以上コーティングされていることが分かった。

【0107】

(気孔構造比較)

実施例1ないし2及び比較例1ないし2で製造した硫黄-炭素複合体の気孔の大きさ、比表面積及び気孔の体積を窒素吸着装置(BELSorp、BEL)を利用して測定し、表1ないし2及び図2と図6に示す。

【0108】

【表1】

	比表面積 (m ² /g)	気孔の体積 (cm ³ /g)	平均気孔 (nm)
比較例1	18.01	0.235	52.3
実施例1	19.71	0.310	62.8

【0109】

【表2】

	比表面積 (m ² /g)	気孔の体積 (cm ³ /g)	平均気孔 (nm)
実施例2	5.73	0.063	43.7
比較例2	3.46	0.030	34.9

【0110】

前記表1及び図2の解釈を通じて、実施例1で製造された硫黄-炭素複合体の比表面積、気孔の体積及び平均気孔がいずれも増加したことが分かった。

【0111】

また、前記表2及び図6の解釈を通じて、実施例2で製造された硫黄-炭素複合体の比表面積、気孔の体積及び平均気孔がいずれも増加したことが分かった。

10

20

30

40

50

【0112】

実験例2：電池物性評価

(電池の製造)

実施例1ないし2及び比較例1ないし2で製造した硫黄-炭素複合体：バインダー(LiPAA/PVAを6.5:0.5で混合)：導電材(VGCF)を88:7:5の重量比で混合してスラリーを製造した後、20μm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。

【0113】

前記製造された電極を正極で、リチウム金属を負極で使用してコインセルを製造した。この時、前記コインセルは、2-Me-THF/DOL/DME(1:1:1)、LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)1M、LiNO₃0.1Mで製造した電解液を使用した。前記2-Me-THF/DOL/DMEは、溶媒としてそれぞれ2-メチルテトラヒドロフラン(2-methyl tetrahydrofuran)、ジオキソラン(dioxolane)及びジメチルエーテル(Dimethyl ether)を使用した。

【0114】

製造されたコインセルに対し、1.5から2.8Vまでの容量を測定して図3と図7及び表3と表4に示す。

【0115】

【表3】

20

区分	放電容量 [mA h/g]
実施例1	1, 209
比較例1	1, 144

【0116】

【表4】

30

区分	放電容量 [mA h/g]
実施例2	1, 037
比較例2	892

【0117】

図3及び表3に示すように、同一の硫黄：炭素の割合を有する比較例1と実施例1の場合、実施例1の初期放電容量が向上されたことが分かった。また、製造されたコインセルに対して0.1C rate CCで充電し、0.1C rate CCで放電を2.5回繰り返した後、0.2C充電/0.2C放電を3回繰り返し、以後は0.3C充電/0.5C放電するサイクルを30回繰り返して充放電効率を測定した。(CC: Constant Current)

【0118】

その結果を図4を通じて確認することができ、実施例1の寿命特性が比較例1に比べて向上されたことを確認することができる。

【0119】

また、図7及び表4に示すように、同一の硫黄：炭素の割合を有する比較例2と実施例2

50

の場合、実施例2の初期放電容量が向上されたことが分かった。

【0120】

また、製造されたコインセルに対して0.1C rate CCで充電し、0.1C rate CCで放電を2.5回繰り返した後、0.2C充電／0.2C放電を3回繰り返し、以後は0.3C充電／0.5C放電するサイクルを30回繰り返して充放電効率を測定した。（CC：Constant Current）

【0121】

その結果を図8を通じて確認することができ、実施例2の寿命特性が比較例2に比べて向上されたことを確認することができる。

10

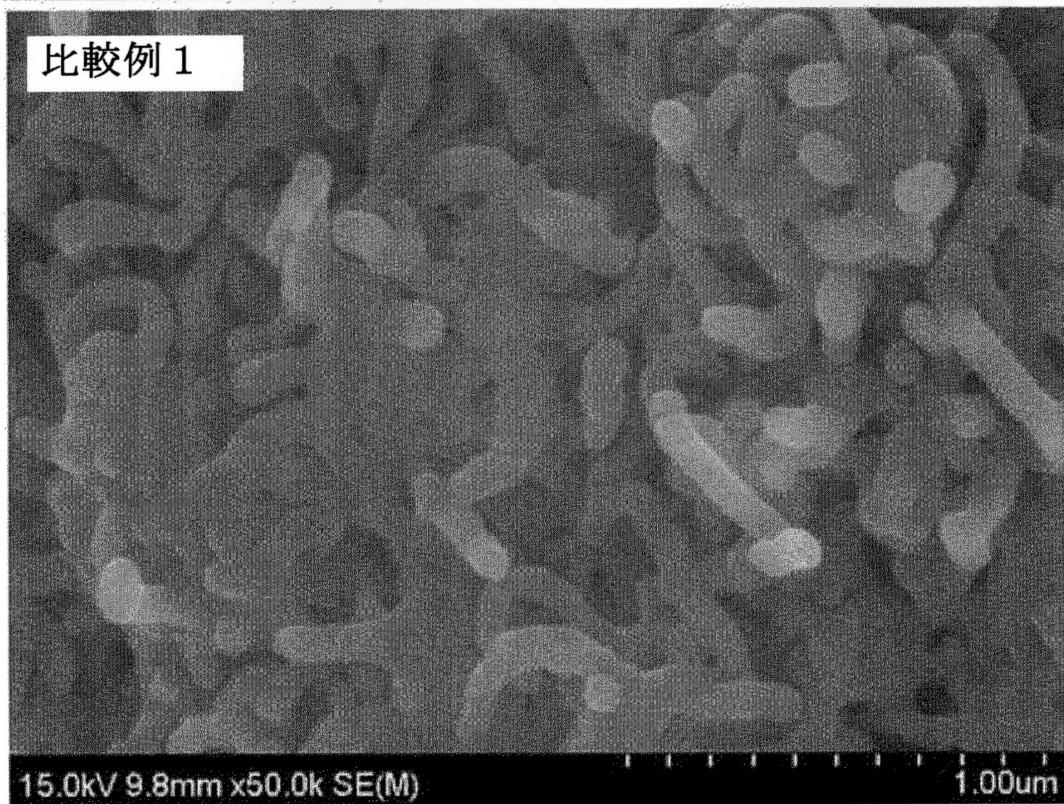
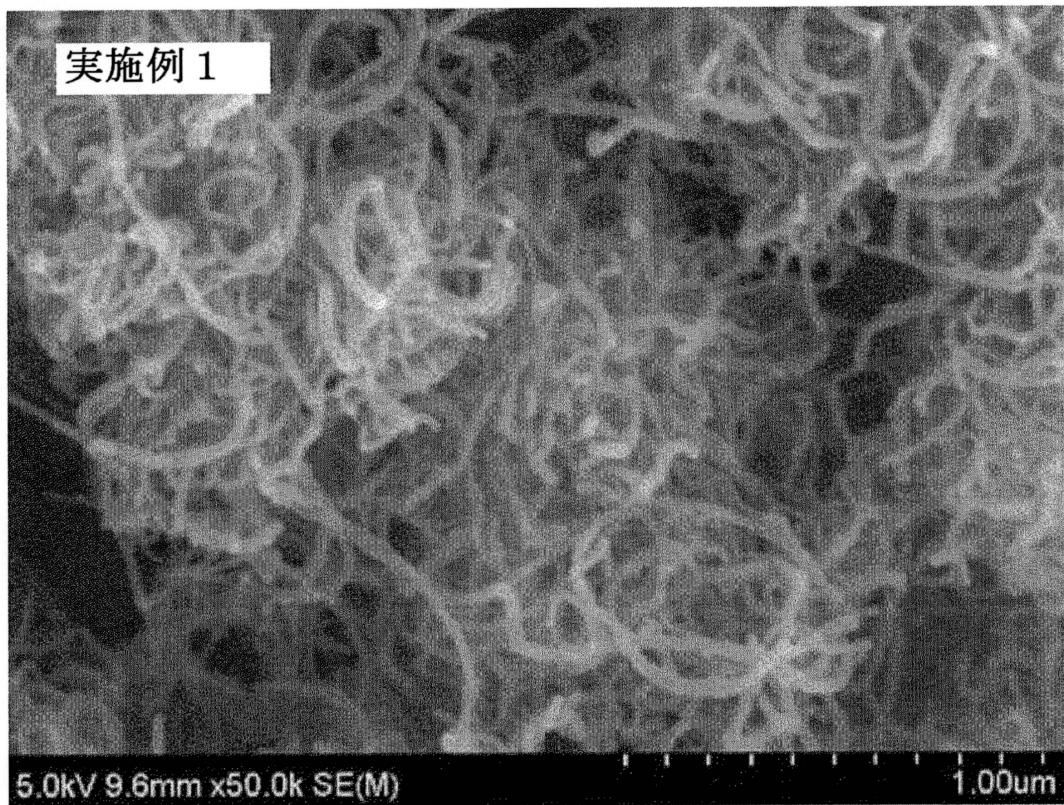
20

30

40

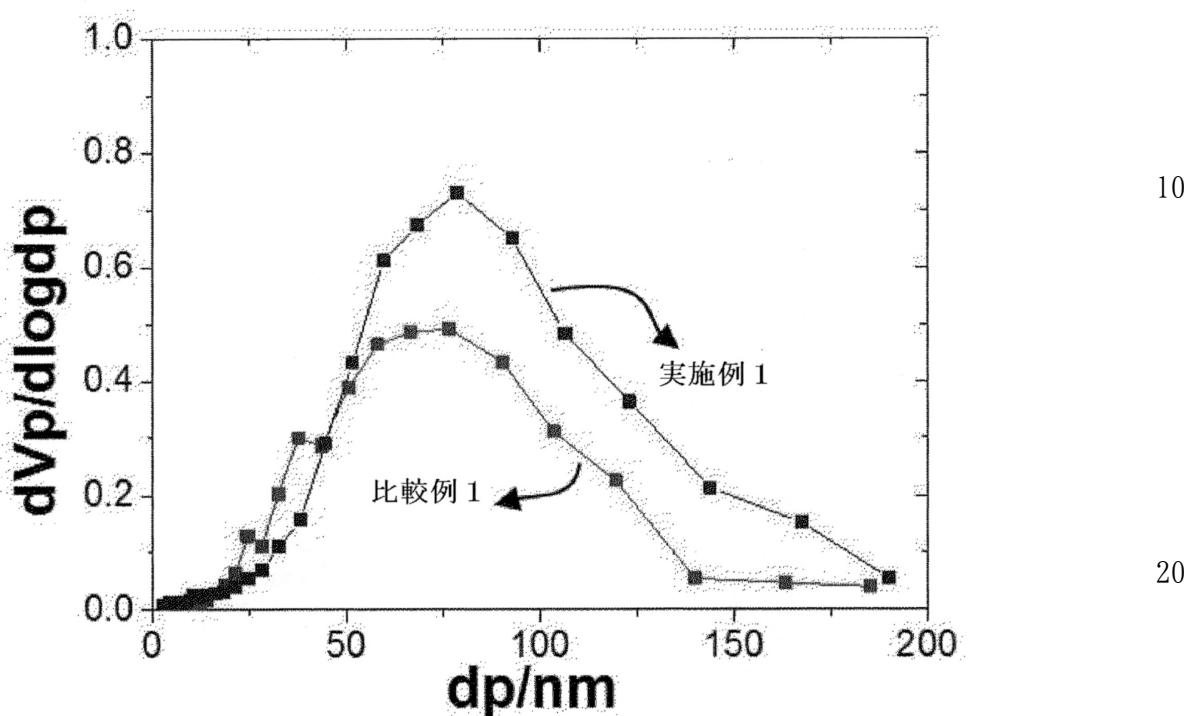
50

【図1】



50

【図2】

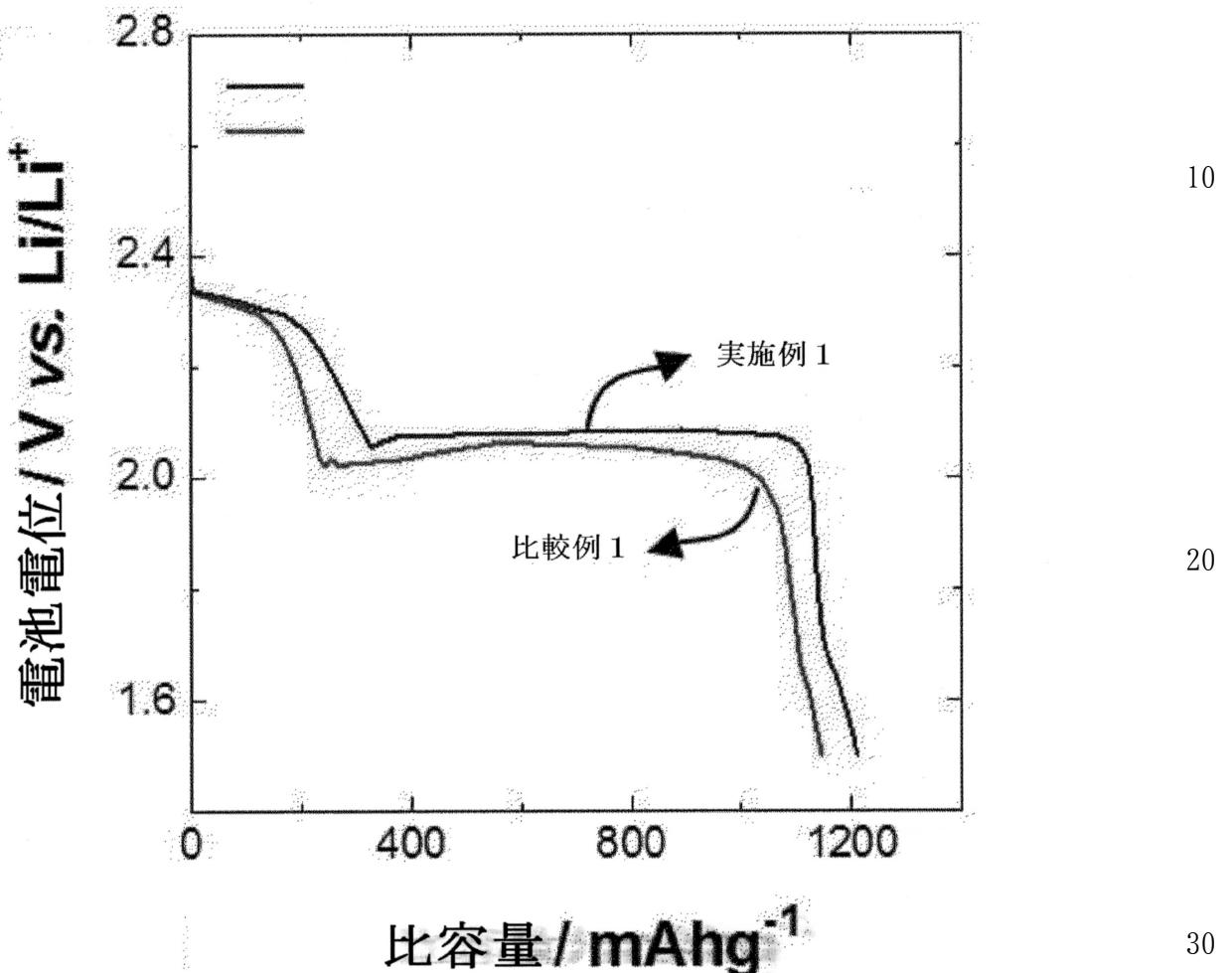


30

40

50

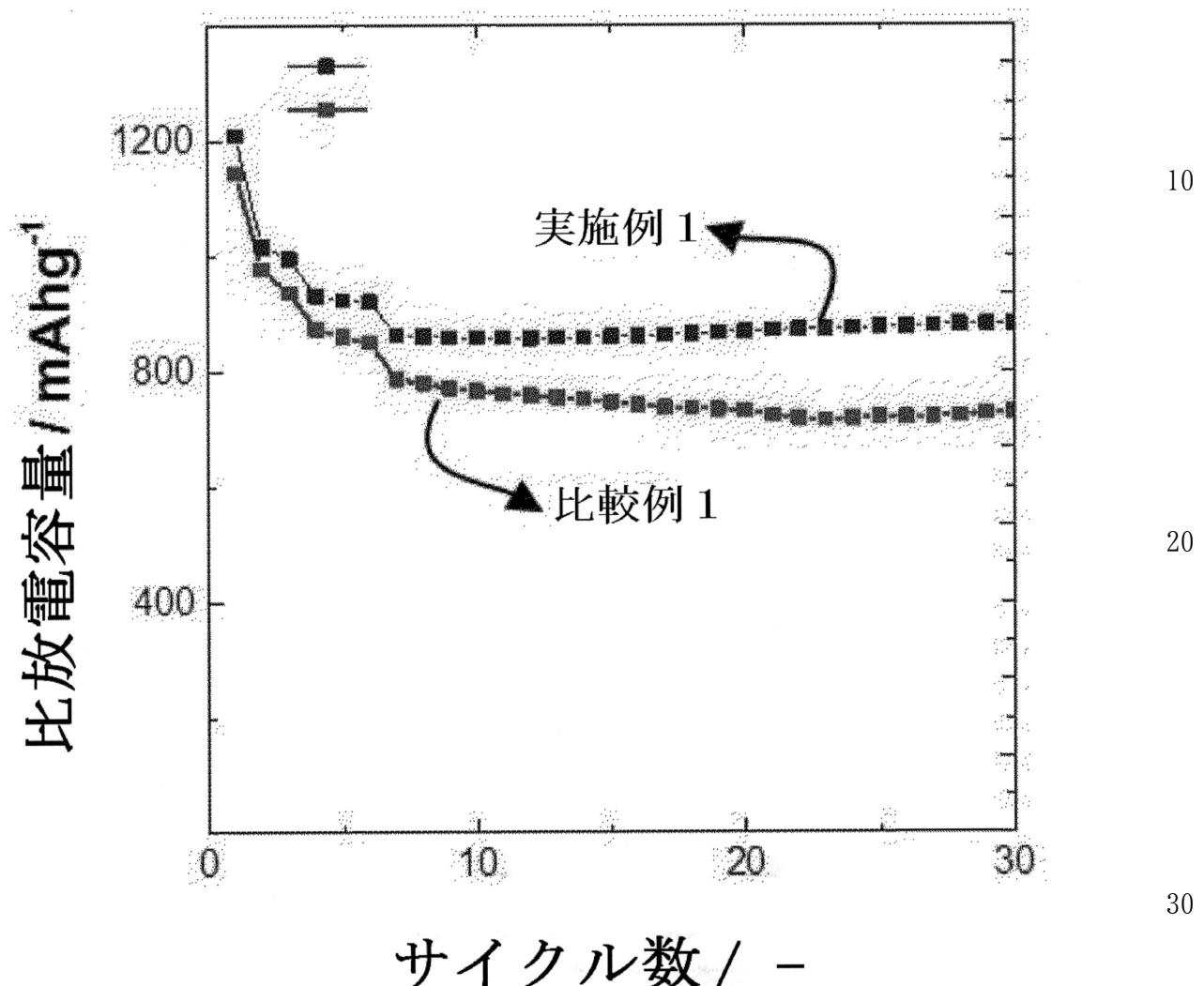
【図3】



40

50

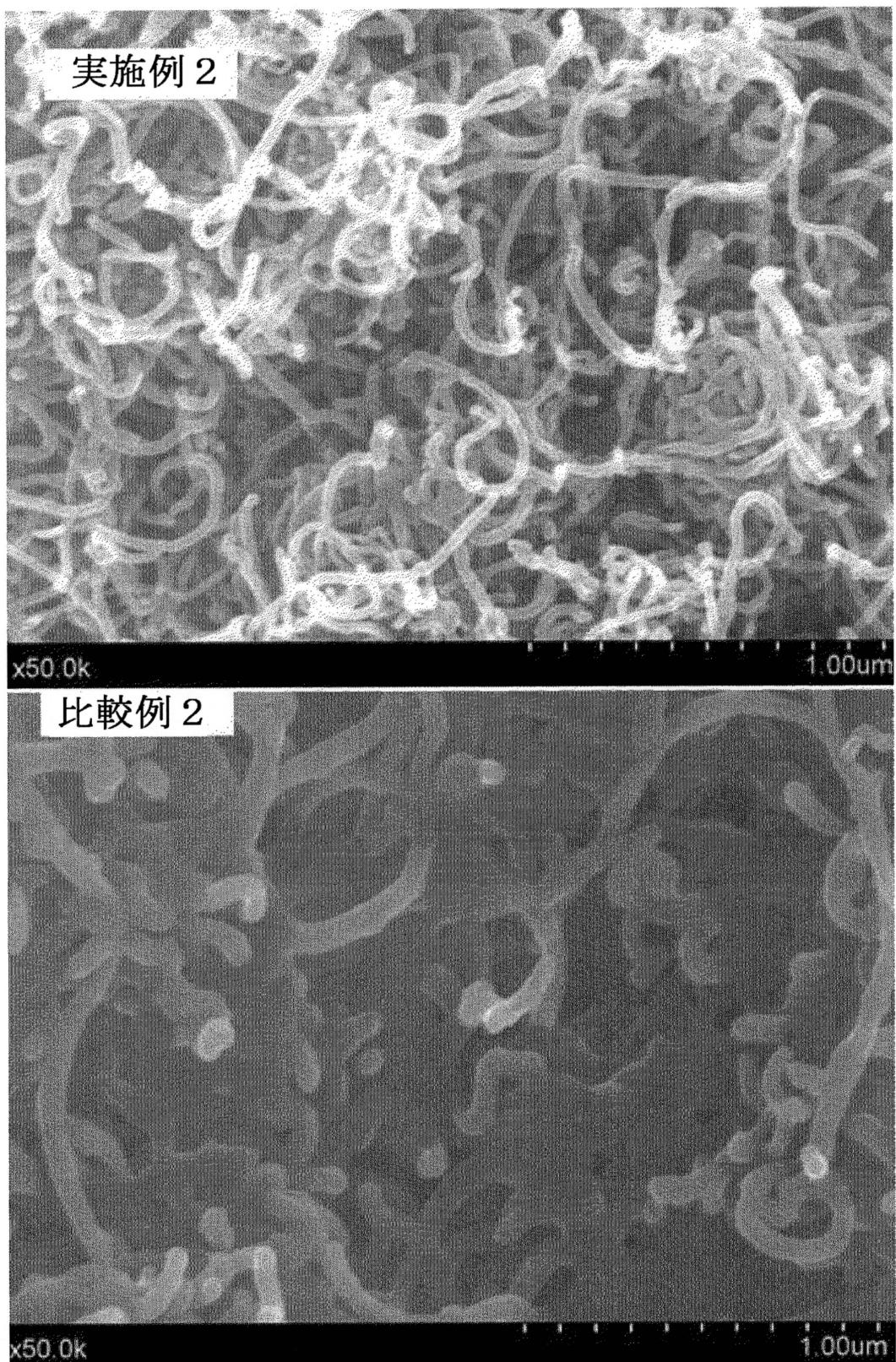
【図4】



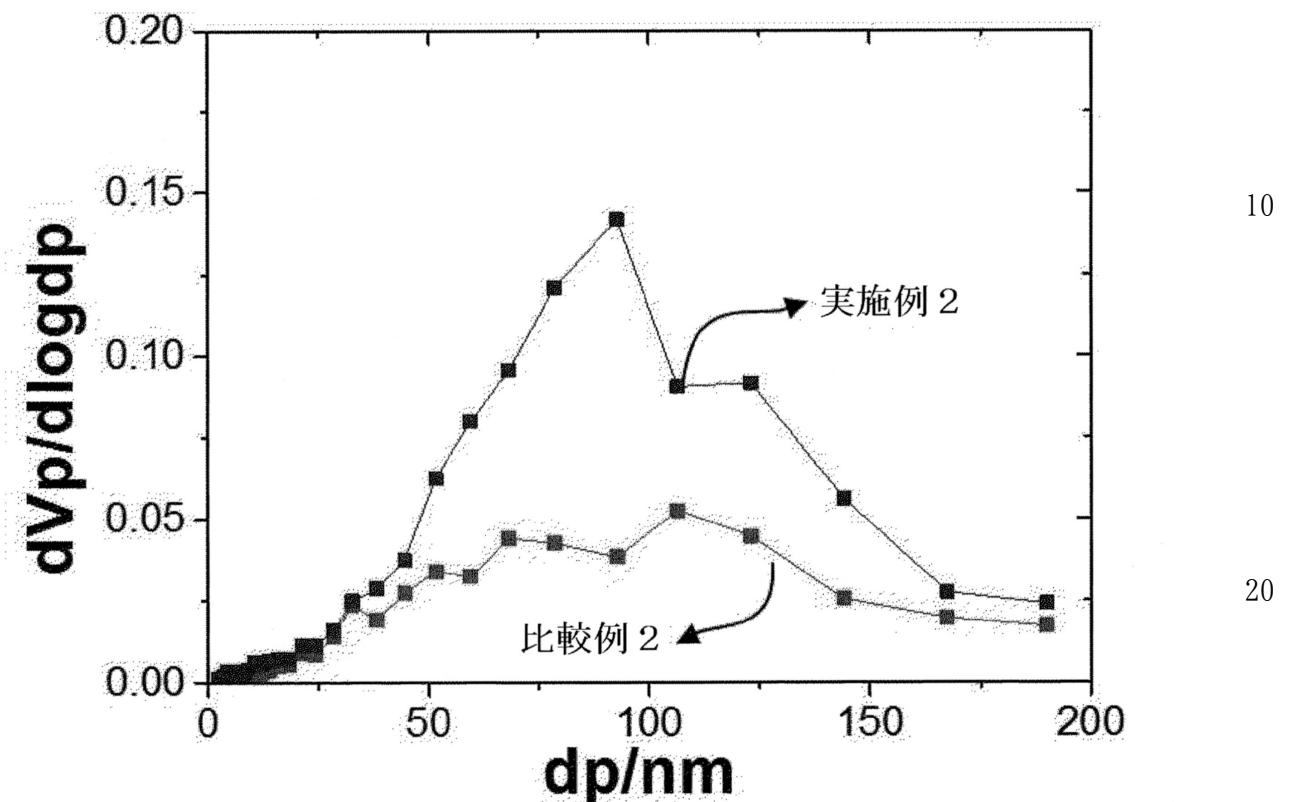
40

50

【図5】



【図6】

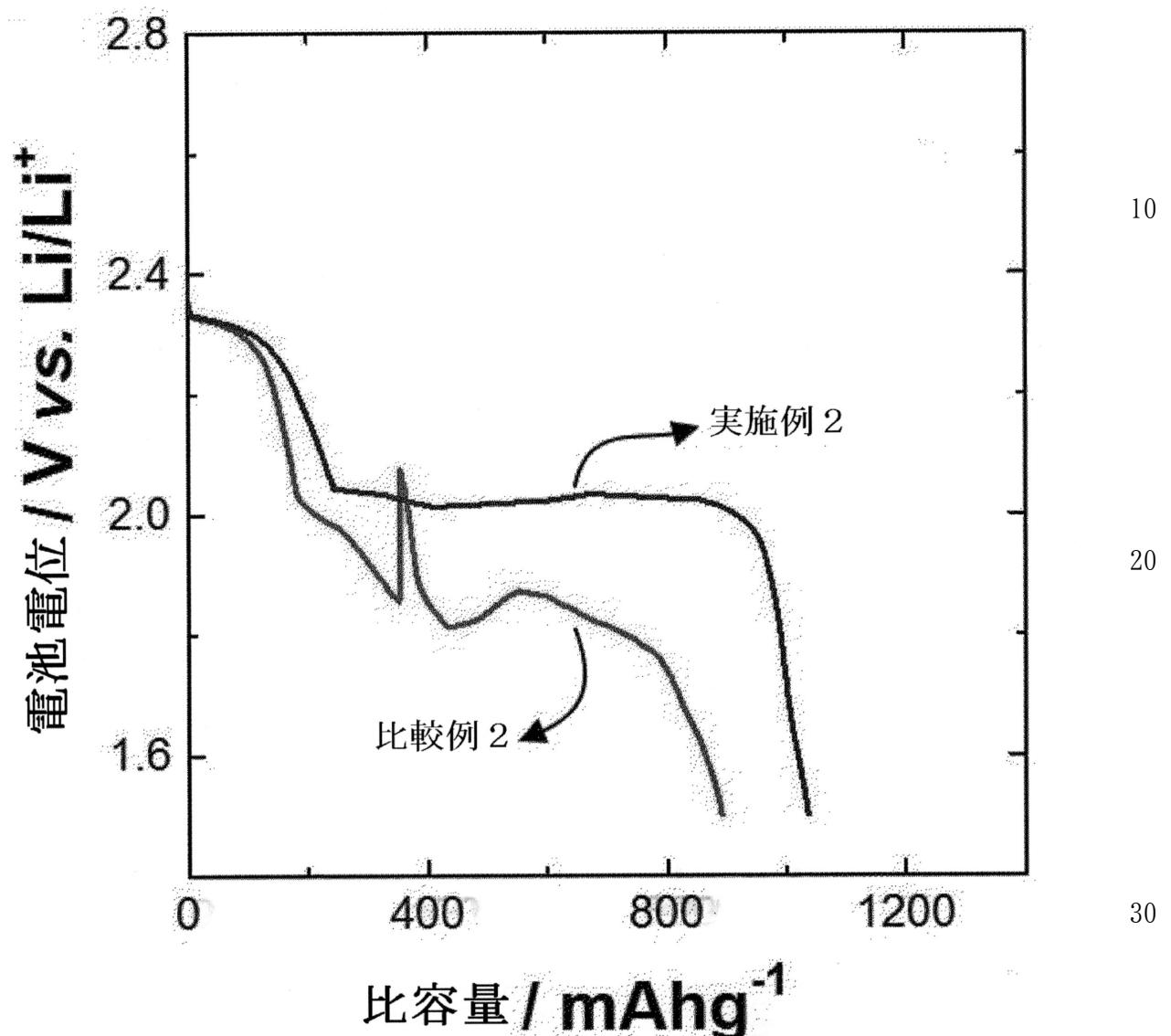


30

40

50

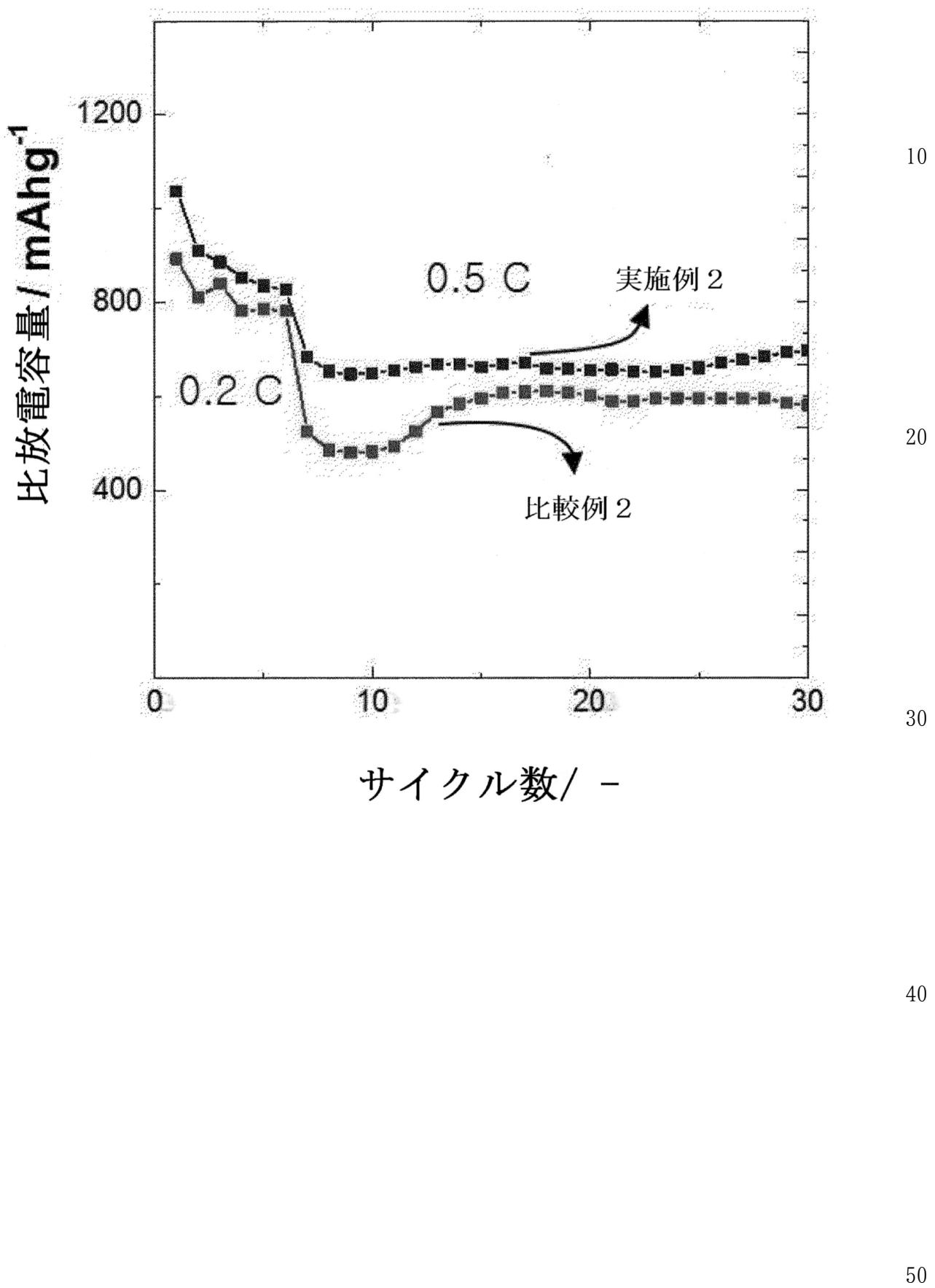
【図7】



40

50

【図8】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2018-0140659
(32)優先日 平成30年11月15日(2018.11.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

前置審査

(72)発明者 センフン・ハン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
(72)発明者 クオンナム・ソン
大韓民国・テジョン・34122・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 ドウ・キヨン・ヤン
大韓民国・テジョン・34122・ユソング・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 国際公開第2017/081182 (WO, A1)
米国特許出願公開第2017/0309949 (U.S., A1)
Acetylene Black/Sulfur Composites Synthesized by a Solution Evaporation Concentration
Crystallization Method and Their Electrochemical Properties for Li/S Batteries, energi
es, 2013年, 6, 3466-3480

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00