

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7167299号

(P7167299)

(45)発行日 令和4年11月8日(2022.11.8)

(24)登録日 令和4年10月28日(2022.10.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/168(2017.01)

C 0 1 B 32/168

H 0 1 M 4/136(2010.01)

H 0 1 M 4/136

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36

A

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/36

C

H 0 1 M 4/58

請求項の数 17 (全22頁)

(21)出願番号 特願2021-502687(P2021-502687)

(86)(22)出願日 令和1年9月6日(2019.9.6)

(65)公表番号 特表2021-517110(P2021-517110

A)

(43)公表日 令和3年7月15日(2021.7.15)

(86)国際出願番号 PCT/KR2019/011540

(87)国際公開番号 WO2020/060084

(87)国際公開日 令和2年3月26日(2020.3.26)

審査請求日 令和2年9月30日(2020.9.30)

(31)優先権主張番号 10-2018-0112639

(32)優先日 平成30年9月20日(2018.9.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2019-0109637

(32)優先日 令和1年9月4日(2019.9.4)

最終頁に続く

(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 ヨンドゥンポ - グ ヨ

イ - デロ 1 0 8 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 ミンス・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ウンキョン・チョ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫黄 - 炭素複合体、この製造方法、これを含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性炭素材；及び

前記多孔性炭素材の内部及び表面に担持された硫黄；を含む硫黄 - 炭素複合体であって、

前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積は7 ないし $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、気孔体積は 0.1 ないし $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であり、

前記多孔性炭素材が、カーボンナノチューブである、硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 2】

前記多孔性炭素材は、その表面上に親水性官能基を有さないことを特徴とする請求項 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熱重量分析結果、0 から 900 まで昇温した時の重量減少率が 1 % 以下で、ラマン測定時の D / G の比率が 0.8 ないし 1.5 であることを特徴とする請求項 2 に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 4】

前記硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材及び硫黄を 1 : 1 ないし 1 : 9 の重量比で含んでいることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 5】

前記硫黄 - 炭素複合体の直径は 0.1 ないし $20 \mu \text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 6】

(a) 官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基を取り除く段階；
 (b) 前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材を硫黄粉末と複合化して硫黄 - 炭素複合体を製造する段階；を含み、
 前記多孔性炭素材が、カーボンナノチューブであり、
 前記官能基が、親水性官能基であり、
 前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材は、ラマン測定時の D / G の比率が 0 . 8 ないし 1 . 5 である、硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

【請求項 7】

前記 (a) 段階の熱処理は、5 ないし 20 / min の速度で 500 ないし 1000 まで昇温させた後、1 ないし 5 時間行うことを特徴とする請求項 6 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

10

【請求項 8】

前記 (a) 段階の官能基はヒドロキシ基またはカルボキシ基であることを特徴とする請求項 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】

前記官能基で表面改質された多孔性炭素材は、多孔性炭素材を酸で処理して製造されたことを特徴とする請求項 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】

前記酸は、硝酸、硫酸及びこれらの混合溶液から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

20

【請求項 11】

前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材の熱重量分析結果、0 から 900 まで昇温した時の重量減少率が 1 % 以下であることを特徴とする請求項 6 から 10 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 - 炭素複合体の比表面積は 7 ないし 20 m² / g であることを特徴とする請求項 6 から 11 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 13】

前記硫黄 - 炭素複合体の気孔体積は 0 . 1 ないし 0 . 3 cm³ / g であることを特徴とする請求項 6 から 12 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体の製造方法。

30

【請求項 14】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム二次電池用正極。

【請求項 15】

前記リチウム二次電池用正極はリチウム - 硫黄電池用正極であることを特徴とする請求項 14 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 16】

正極；負極；前記正極と負極の間に介在される分離膜；及び電解液を含むリチウム二次電池であって、

40

前記正極は請求項 14 または 15 に記載の正極であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 17】

前記リチウム二次電池はリチウム - 硫黄電池であることを特徴とする請求項 16 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】

本出願は、2018 年 9 月 20 日付韓国特許出願第 10 - 2018 - 0112639 号及び 2019 年 9 月 4 日付韓国特許出願第 10 - 2019 - 0109637 号に基づく優

50

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、この製造方法、これを含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、電子機器分野と電気自動車分野の急発展によって二次電池の需要が増加している。特に、携帯用電子機器の小型化及び軽量化につれ、それに応えられる高エネルギー密度を有する二次電池に対する要求が高まっている。

【0004】

二次電池の中でリチウム - 硫黄電池は硫黄 - 硫黄結合を有する硫黄系化合物を正極活物質で使用し、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きる炭素系物質、またはリチウムと合金を形成するシリコンやスズなどを負極活物質で使用する二次電池である。具体的に、還元反応である放電時に硫黄 - 硫黄結合が切れて硫黄の酸化数が減少し、酸化反応である充電時に硫黄の酸化数が増加して硫黄 - 硫黄結合が再形成される酸化 - 還元反応を利用して電気的エネルギーを保存して生成する。

【0005】

特に、リチウム - 硫黄電池に正極活物質で使われる硫黄は理論エネルギー密度が 1.675 mAh/g で、既存のリチウム二次電池に使われる正極活物質に比べて5倍ほど高い理論エネルギー密度を有し、高出力、高エネルギー密度の発現が可能な電池である。これに加え、硫黄は安価で埋蔵量が豊かであるため需給が容易であり、環境にやさしいという利点のため携帯用電子機器のみならず、電気自動車のような中大型装置のエネルギー源として注目されている。

【0006】

しかし、硫黄は電気伝導率が $5 \times 10^{-30} \text{ S/cm}$ で電気伝導性がない不導体なので、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。ここで、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とともに複合化され、硫黄 - 炭素複合体で使用されている。

【0007】

表面が親水性基を有する官能基で表面が改質された炭素材は電気伝導率に優れる。そのため、前記炭素材を使用して硫黄 - 炭素複合体を製造すれば、効率的な電子伝達による反応性向上を期待することができると予想した。

【0008】

しかし、炭素材の親水性を有する官能基は、疎水性を有する硫黄との親和力が不良であるため炭素材に硫黄が均一に含浸されず、それによって電池の反応性及び寿命特性が不良という問題が発生した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】韓国公開特許第10 - 2014 - 0082994号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記問題を解決するために、本発明は官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材と、硫黄を複合化して硫黄 - 炭素複合体を製造し、このように製造された硫黄 - 炭素複合体の高い比表面積及び気孔体積によって多孔性炭素材の内部及び表面に硫黄が均一に担持されたことが分かるし、これを正極活物質で使用する時、優れる電気伝導性、放電効果及び寿命特性効果を示すことを確認して本発明を完成

10

20

30

40

50

した。

【 0 0 1 1 】

よって、本発明は硫黄 - 炭素複合体を提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は前記硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は前記硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム二次電池用正極、これを含むリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

前記目的を達成するために、

本発明は、多孔性炭素材；及び

前記多孔性炭素材の内部及び表面のうち、少なくとも一部に硫黄；を含む硫黄 - 炭素複合体であって、

前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積は $7 \text{ ないし } 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、気孔体積は $0.1 \text{ ないし } 0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、硫黄 - 炭素複合体を提供する。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、(a) 官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基を取り除く段階；

(b) 前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材を硫黄粉末と複合化して硫黄 - 炭素複合体を製造する段階；を含む硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は前記本発明の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム二次電池用正極を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、正極；負極；前記正極と負極の間に介在される分離膜；及び電解液を含むリチウム二次電池であって、

前記正極は前記本発明の正極であることを特徴とするリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材の内部及び表面に硫黄が均一に担持されることによって、リチウム二次電池の正極活物質で使用する時、電池の過電圧を改善させ、放電容量及び寿命特性を向上させることができる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、官能基で表面改質された多孔性炭素材の官能基を取り除くことができ、硫黄の担持を容易にするだけでなく、多孔性炭素材の気孔及び表面に硫黄を均一に担持させることがある。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】実施例 1 で製造した硫黄 - 炭素複合体の SEM 写真である。

【図 2】実施例 1 で製造した硫黄 - 炭素複合体の SEM 写真である。

【図 3】実施例 2 で製造した硫黄 - 炭素複合体の SEM 写真である。

【図 4】実施例 2 で製造した硫黄 - 炭素複合体の SEM 写真である。

【図 5】実施例 1 及び比較例 1 の多孔性炭素材の TGA グラフである。

【図 6】実施例 2 及び比較例 2 の多孔性炭素材の TGA グラフである。

【図 7】実施例 2 の多孔性炭素材のラマン (r a m a n) 測定グラフである。

【図 8】比較例 2 の多孔性炭素材のラマン (r a m a n) 測定グラフである。

【図 9】比較例 3 の多孔性炭素材のラマン (r a m a n) 測定グラフである。

【図 10】実施例 1 及び比較例 1 の硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率グラフである。

【図 11】実施例 2 及び比較例 2 の硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率グラフである。

10

20

30

40

50

【図 1 2】実施例 1 及び比較例 1 の硫黄 - 炭素複合体を正極活物質にして製造された電池の充・放電グラフである。

【図 1 3】実施例 2 及び比較例 2 の硫黄 - 炭素複合体を正極活物質にして製造された電池の充・放電グラフである。

【図 1 4】実施例 1 及び比較例 1 の硫黄 - 炭素複合体を正極活物質にして製造された電池の寿命特性を測定したグラフである。

【図 1 5】実施例 2 及び比較例 2 の硫黄 - 炭素複合体を正極活物質にして製造された電池の寿命特性を測定したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

10

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0022】

硫黄 - 炭素複合体

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 - 炭素複合体であって、

前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積は 7 ないし $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、気孔体積は 0.1 ないし $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、硫黄 - 炭素複合体に関する。

【0023】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の比表面積は 7 ないし $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは 8 ないし $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。前記硫黄 - 炭素複合体の比表面積が $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であれば、多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っていて硫黄が多孔性炭素材に均一に担持されていないことを意味し、これによって硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率が減少することがあり、 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超過すれば多孔性炭素材の内部に硫黄がまともに担持されていないことを意味する。

20

【0024】

また、本発明の硫黄 - 炭素複合体の気孔体積は 0.1 ないし $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは 0.1 ないし $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。前記硫黄 - 炭素複合体の気孔体積が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満であれば多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っていて硫黄が多孔性炭素材に均一に担持されていないことを意味し、これによって硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率が減少することがあり、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を超過すれば多孔性炭素材の内部に硫黄がまともに担持されていないことを意味する。

30

【0025】

本発明の硫黄 - 炭素複合体は、前記比表面積によって多孔性炭素材の表面及び内部のうち、少なくとも一部に硫黄が均一に担持されていて、前記気孔体積によって多孔性炭素材の内部に硫黄が均一に担持されたことを確認することができる。

【0026】

よって、本発明の硫黄 - 炭素複合体は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が均一に担持されていて、前記硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率を向上させることができ、これを電極活物質で含む電池の駆動特性、好ましくは放電容量及び寿命特性などを向上させることができる。

40

【0027】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の比表面積及び気孔体積は、親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基を取り除いた後、硫黄を担持することで得ることができる。

【0028】

すなわち、本発明の硫黄 - 炭素複合体の多孔性炭素材は、親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材である。

【0029】

親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材は、一般的に多孔性炭素材を酸で処理して製造されたものであってもよく、前記親水性官能基はヒドロキシ基またはカルボキシ基で

50

あってもよい。

【0030】

前記親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材は、親水性官能基によって優れる電気伝導率を示すことができる。しかし、多孔性炭素材の親水性官能基は疎水性を示す硫黄との親和力に優れないため、硫黄を均一に担持させることができないだけでなく、硫黄担持時に硫黄が多孔性炭素材の表面を覆って硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率が大きく減少されることがある。よって、前記親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材の電気伝導率に優れるとしても硫黄を均一に担持させることができないので、これを含む硫黄 - 炭素複合体を電極活物質で使用する場合、電池が正常に駆動されないことがある。

【0031】

ここで、本発明では親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材を使用し、前記多孔性炭素材を含む本発明の硫黄 - 炭素複合体は、上述した範囲の比表面積及び気孔体積を持って硫黄が多孔性炭素材に均一に担持されたことを意味し、それによって優れる電気伝導率を示すことができる。

【0032】

よって、本発明の硫黄 - 炭素複合体の前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材は、上述したように親水性官能基によって発生する硫黄の担持を均一にすることができない問題点を解決することができて、電気伝導率に優れる硫黄 - 炭素複合体を提供することができる。

【0033】

一例として、同量の硫黄を親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材及び親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材にそれぞれ担持させて製造された硫黄 - 炭素複合体は、同量の硫黄が担持されたとしても親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材は親水性官能基によって硫黄を均一に担持させることができず、電池の駆動を正常に作動させることができないが、熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材は官能基が存在しないので、硫黄を均一に担持させることができ、電気伝導率に優れ、電池の放電容量及び寿命特性などを向上させることができる。

【0034】

より具体的に、前記熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材の熱重量分析 (Thermogravimetric Analyzer、TGA) 結果、0 から 900 まで昇温した時、重量減少率が 1 % 以下である。熱処理によって官能基が取り除かれたので、熱重量分析の際に重量減少がとても微々たるものである。しかし、親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材は官能基を含んでいるので、2 % 以上の重量減少を表す。

【0035】

また、前記熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材は、ラマン (Raman) 測定時の D / G ピーク (peak) の比率 (ratio) が 0.8 ないし 1.5 である。前記の比率が 0.8 未満であれば 2000 以上の高温で熱処理が行われたことを意味し、前記高温によって黒鉛化反応が起きて、多孔性炭素材の損傷が発生する。前記の比率が 1.5 を超過すれば伝導性が大きく減少する。

【0036】

本発明の硫黄 - 炭素複合体に利用される多孔性炭素材は、絶縁体の硫黄に導電性を与えることができ、親水性官能基で表面改質できるものを使用する。

【0037】

具体的に、前記多孔性炭素材は、カーボンナノチューブ、グラフェン、黒鉛、非晶質炭素、カーボンブラック及び活性炭からなる群から選択される 1 種以上であってもよい。この中で、電気伝導率、比表面積及び硫黄担持量に優れる点でカーボンナノチューブ、黒鉛及びカーボンブラックが好ましい。

【0038】

前記カーボンナノチューブ (CNT) は、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) または多層カーボンナノチューブカーボンナノチューブ (MWCNT) であってもよい。前記カーボンナノチューブの直径は 1 ないし 200 nm であることが好ましく、1 ないし 1

10

20

30

40

50

00 nmであることがより好ましく、1ないし50 nmであることが最も好ましい。前記カーボンナノチューブの直径が200 nmを超過する場合、比表面積が小さくなって電解液との反応面積の減の問題点がある。

【0039】

前記黒鉛は、人造黒鉛及び天然黒鉛の中で一つ以上が使われることができる。天然黒鉛では、鱗状 (flake) 黒鉛、高結晶質 (high crystalline) 黒鉛、微晶質 (microcrystalline) (または陰微晶質 (cryptocrystalline)) ; 非晶質 (amorphous)) 黒鉛などがあり、人造黒鉛では、一次 (primary) あるいは電気黒鉛 (electrographite)、二次 (secondary) 黒鉛、黒鉛繊維 (graphite fiber) などがある。前記黒鉛粒子は、上述した黒鉛の種類を1種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0040】

前記黒鉛粒子は、充・放電時にリチウムイオンを可逆的にインターカレーション (intercalation) できるものであれば、結晶構造が特に制限されない。例えば、前記黒鉛粒子は、X線広角回折による面の間隔が0.335 nm以上0.337 nm未満、例えば0.335 nm以上0.337 nm未満であってもよい。

【0041】

また、前記黒鉛粒子の大きさは、シリコン系粒子の大きさと同等であるか、または小さい形態であることが混合の均一及び合剤密度向上の側面で好ましい。例えば、前記黒鉛粒子の平均粒径は20 µm以下であってもよく、具体的に例えば0.1ないし20 µm以下であってもよく、より具体的に0.1ないし10 µm、1ないし10 µm、または1ないし5 µmであってもよい。

20

【0042】

前記カーボンブラックは、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、オイル - ファーネスブラック、コロムビア炭素、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラックからなる群から選択された一つ以上であってもよい。このようなカーボンブラックの粒度は制限されないが、平均粒径が0.01ないし0.5 µmであることが電解液との反応面積確保の側面で好ましい。

【0043】

前記硫黄は、無機硫黄または元素硫黄 (elemental sulfur、S₈) が好ましい。

30

【0044】

本発明による硫黄 - 炭素複合体において、多孔性炭素材と硫黄は1 : 1ないし1 : 9の重量比で混合するのが好ましい。多孔性炭素材の含量が前記範囲を超過すれば活物質である硫黄の含量が低くなって電池容量の確保に問題が発生し、前記範囲未満であれば多孔性炭素材の含量が電気伝導率を与えるに足りないので、前記範囲内で適切に調節する。

【0045】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の複合化方法は本発明で特に限定せず、当業界で通常用いられる方法が利用されることができる。一例として、前記範囲の比表面積を有する多孔性炭素材と硫黄を単純混合した後、熱処理して複合化する方法が利用されることができる。

40

【0046】

前記硫黄は多孔性炭素材の内部及び表面のうち、少なくとも一部に担持されていて、表面よりは内部により多量の硫黄が担持されている。

【0047】

本発明で多孔性炭素材の内部は多孔性炭素材の気孔を意味する。

【0048】

本発明の硫黄 - 炭素複合体の直径は本発明で特に限定せず様々であるが、好ましくは0.1ないし20 µm、より好ましくは1ないし10 µmであってもよい。前記範囲を充たす時、高ローディングの電極を製造することができる。

50

【 0 0 4 9 】

硫黄 - 炭素複合体の製造方法

本発明は、硫黄 - 炭素複合体の製造方法に係り、

(a) 官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して官能基を取り除く段階；

(b) 前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材を硫黄粉末と複合化して硫黄 - 炭素複合体を製造する段階；を含む。

【 0 0 5 0 】

前記 (a) 段階は、官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して多孔性炭素材の官能基を取り除く段階である。

【 0 0 5 1 】

前記官能基は親水性官能基であり、好ましくはヒドロキシ基またはカルボキシ基であってもよい。

【 0 0 5 2 】

炭素粉末など炭素系物質を酸性溶液で処理して酸化させると、表面に酸素を含む官能基、つまり、ヒドロキシ基またはカルボキシ基などの官能基が生成されると知られている。前記官能基を含めば電気伝導率に優れる効果を示すことができる。

【 0 0 5 3 】

よって、前記官能基で表面改質された多孔性炭素材は、酸で処理して製造されたものであってもよい。前記酸は、硝酸、硫酸及びこれらの混合溶液から選択される 1 種以上のものである。あってもよい。

【 0 0 5 4 】

具体的に、酸に多孔性炭素材を担持した後、超音波処理または加熱処理の簡単な工程によって、官能基で表面改質された多孔性炭素材を製造することができる。

【 0 0 5 5 】

前記超音波処理は当業界で通常使用される超音波処理器によって行われ、処理温度は特に制限されないが、好ましくは 1 5 ないし 3 5 、好ましくは常温である。

【 0 0 5 6 】

また、加熱処理による場合は、オートクレーブ (A u t o c l a v e) のような耐熱耐圧性容器内で行われてもよく、加熱温度は好ましくは 9 0 ないし 1 2 0 である。このような混合溶液処理は 3 0 分ないし 4 時間行われ、好ましくは 1 ないし 3 時間行われる。

【 0 0 5 7 】

また、超音波処理と加熱処理を同時に行ったり、超音波処理後に加熱処理のようにこれらを順次行うことができる。

【 0 0 5 8 】

前記官能基で表面改質された多孔性炭素材を熱処理して多孔性炭素材の官能基を取り除く。

【 0 0 5 9 】

前記熱処理は 5 ないし 2 0 / m i n の速度で 5 0 0 ないし 1 0 0 0 まで昇温させた後、前記温度で 1 ないし 5 時間行ってもよい。

【 0 0 6 0 】

前記昇温速度が 5 / m i n 未満であれば官能基除去反応以外の副反応が起きることがあって、 2 0 / m i n を超過すれば超過された温度で反応が行われることがあるので適切ではない。

【 0 0 6 1 】

また、前記温度が 5 0 0 未満であれば官能基が十分に除去されないことがあって、 1 0 0 0 を超過すれば多孔性炭素材の黒鉛化が行われることがある。

【 0 0 6 2 】

また、昇温後の熱処理時間が 1 時間未満であれば官能基が十分に除去されないこともあって、 5 時間を超過すると官能基除去反応以外の副反応が起きることがある。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

前記熱処理を通じて官能基で表面改質された多孔性炭素材の官能基が取り除かれた多孔性炭素材を製造することができる。

【0064】

一般に、熱処理して製造された多孔性炭素材の場合、熱処理温度が約1500 以上である。前記温度で多孔性炭素材は、官能基を取り除くだけでなく、黒鉛化(graphitization)反応まで起きようになる。

【0065】

しかし、本発明では500ないし1000 の温度で熱処理することで多孔性炭素材の黒鉛化反応が起きないながら、官能基のみを取り除くことができる。よって、熱処理後も熱処理前の多孔性炭素材の性質はそのまま維持することができ、親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材のように高い電気伝導率を示すことができる。

10

【0066】

前記熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材の熱重量分析(Thermogravimetric Analyzer、TGA)結果、0 から900 まで昇温した時、重量減少率が1%以下である。熱処理を通じて官能基が取り除かれたので、熱重量分析時の重量減少がとても微々たるものである。しかし、親水性官能基で表面改質された多孔性炭素材は官能基を含んでいるので、2%以上の重量減少を示す。

【0067】

また、前記熱処理して官能基が取り除かれた多孔性炭素材は、ラマン(Raman)測定時にD/Gピーク(peak)の比率(ratio)が0.8ないし1.5である。前記の比率が0.8未満であれば2000 以上の高温で熱処理が行われたことを意味し、前記高温によって黒鉛化反応が起きて、多孔性炭素材の損傷が発生する。前記の比率が1.5を超過すれば伝導性が大きく減少する。

20

【0068】

前記(b)段階は、前記(a)段階で製造した官能基が取り除かれた多孔性炭素材を硫黄粉末と複合化して硫黄-炭素複合体を製造する段階である。

【0069】

前記官能基が取り除かれた多孔性炭素材及び硫黄は、1:1ないし1:9の重量比で複合化されることが好ましい。もし、硫黄の含量が前記範囲未満であれば、正極活物質で使われるには活物質の量が不足し、多孔性炭素材が前記範囲未満であれば、硫黄-炭素複合体の電気伝導率が十分ではなくなるので前記範囲内で適切に調節する。

30

【0070】

前記複合化方法は特に制限されず、乾式複合化またはスプレーコーティングなどのような湿式複合化など当業界で通常利用される方法を利用することができる。より具体的に、硫黄粉末と官能基が取り除かれた多孔性炭素材をボールミリングして粉碎した後、120ないし160 のオープンで20分ないし1時間おいて、熔融された硫黄が官能基が取り除かれた多孔性炭素材の内部及び表面に均一に担持されるようにする方法が利用されることができる。

【0071】

前記硫黄-炭素複合体の比表面積は7ないし20 m²/g、好ましくは8ないし15 m²/gである。前記硫黄-炭素複合体の比表面積が7 m²/g未満であれば、多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っていて硫黄が多孔性炭素材に均一に担持されていないことを意味し、これによって硫黄-炭素複合体の電気伝導率が減少することがあるし、20 m²/gを超過すれば、多孔性炭素材の内部に硫黄がまともに担持されていないことを意味する。

40

【0072】

また、本発明の硫黄-炭素複合体の気孔体積は0.1ないし0.3 cm³/g、好ましくは0.1ないし0.15 cm³/gである。前記硫黄-炭素複合体の気孔体積が0.1 cm³/g未満であれば、多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っていて硫黄が多孔性炭素材に均一に担持されていないことを意味し、これによって硫黄-炭素複合体の電気伝導率が減少することがあるし、0.3 cm³/gを超過すれば、多孔性炭素材の内部に硫黄がま

50

もに担持されていないことを意味する。

【0073】

リチウム二次電池用正極

また、本発明は、上述した本発明の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム二次電池用正極に関する。

【0074】

前記硫黄 - 炭素複合体は、リチウム二次電池用正極の正極活物質で使われるものであり、前記リチウム二次電池用正極は、好ましくはリチウム - 硫黄電池用正極であってもよい。

【0075】

前記正極は、集電体に正極組成物を塗布し、真空乾燥して形成されることができる。

10

【0076】

前記正極集電体は一般的に3ないし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、好ましくはアルミニウム集電体を使用することができ、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多様な形態が可能である。

【0077】

前記正極組成物は、上述した本発明の硫黄 - 炭素複合体を正極活物質で含み、さらに導電材及びバインダーを含むことができる。

20

【0078】

前記導電材は正極活物質にさらに導電性を付与し、電子を正極内で円滑に移動させるための役目をするので、電池に化学的变化を引き起こさずに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しないが、好ましくは炭素系物質を使用する。

【0079】

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、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る1種以上を使用することができる。

30

【0080】

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；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使うことができる。前記導電性材料は単独または混合して使用されることができる。

40

【0081】

また、前記バインダーは正極活物質に集電体に対する付着力を提供し、前記バインダーは溶媒によく溶解されなければならない、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だけでなく電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

【0082】

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 (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

50

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。

【００８３】

前記バインダー樹脂の含量は、前記正極組成物の総重量を基準にして０．５ないし３０重量％であってもよいが、これのみに限定されるものではない。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り、３０重量％を超過す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

【００８４】

前記正極組成物はスラリー状態で製造されて正極集電体上に塗布され、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させることができるが、正極活物質及び導電材は溶解させずに分散状態で維持させることが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、コーティング時に集電体に硫黄が殺到して導電ネットワークに問題が生じて電池作動に問題が発生するきらいがある。

【００８５】

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、及びテトラヒドロフランからなる群から選択される１種以上を含む有機溶媒が適用可能である。

20

【００８６】

前記正極組成物の混合は、通常の混合機、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。

【００８７】

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 の範囲内で適切に選択することができる。

【００８８】

30

この時、前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）、スピンコーティング（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。

【００８９】

40

リチウム二次電池

また、本発明は、正極；負極；前記正極と負極の間に介在される分離膜；及び電解液を含むリチウム二次電池に係り、前記正極は上述した本発明のリチウム二次電池用正極である。

【００９０】

また、本発明のリチウム二次電池は、好ましくはリチウム - 硫黄電池であってもよい。

【００９１】

前記負極は集電体とその一面または両面に形成された負極活物質層で構成されることができる。または、前記負極はリチウム板金であってもよい。

【００９２】

50

前記集電体は負極活物質を支持するためのもので、優れる導電性を有し、リチウム二次電池の電圧領域で電気化学的に安定したものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、パラジウム、焼成炭素、銅やステンレススチール表面にカーボン、ニッケル、銀などで表面処理したもの、アルミニウム - カドミウム合金などが使用されることができる。

【0093】

前記負極集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して負極活物質との結合力を強化することができ、フィルム、シート、ホイル、メッシュ、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態を使用することができる。

【0094】

前記負極活物質はリチウムイオンを可逆的にインターカレーション (Intercalation) またはデインターカレーション (Deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。

【0095】

前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはデインターカレーションすることができる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。

【0096】

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。

【0097】

前記リチウム合金は、例えば、リチウム (Li) とナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra)、アルミニウム (Al) 及びスズ (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。

【0098】

前述した正極と負極の間にはさらに分離膜が含まれることができる。前記分離膜は前記正極と負極を互いに分離または絶縁させ、正極と負極の間にリチウムイオンの輸送が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、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/または負極に加えられたコーティング層であってもよい。

【0099】

前記分離膜を成す物質は、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、その厚さは約5ないし約50 μm 、好ましくは約5ないし約25 μm であってもよい。

【0100】

前記電解液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、電解液としては非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使われる。

【0101】

前記リチウム塩は、リチウム - 硫黄電池用電解液に通常使われるものであれば制限されずに使用されることができる。例えば、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiSO_3CF_3 、 LiCl 、 LiClO_4 、 LiSO_3CH_3 、 LiB(Ph)_4 、 $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiFSI 、クロロポランリチウム、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどからなる群から1種以上が含まれることができる。

【0102】

また、前記電解液でリチウム塩の濃度は0.2ないし2 M、具体的に0.6ないし2 M

10

20

30

40

50

、より具体的に 0.7 ないし 1.7 M であってもよい。前記リチウム塩の濃度が 0.2 M 未満で使用すれば電解液の伝導度が低くなって電解液の性能が低下することがあって、2 M を超過して使用すれば電解液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。

【0103】

前記非水系有機溶媒はリチウム塩をよく溶解させなければならず、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(f r a n c)、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-ジオキサラン、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、ジオキサラン、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、ジオキサラン誘導体、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用されることができ、前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

【0104】

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、ポリアジテーションリシン(A g i t a t i o n l y s i n e)、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ることができ。

20

【0105】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されることができ。

【0106】

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(g l y m e)、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ることもできる。場合によっては、不燃性を与えるために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませてもよく、高温保存特性を向上させるために二酸化炭素ガスをさらに含ませてもよく、フルオロエチレンカーボネート(F E C : F l u o r o - e t h y l e n e c a r b o n a t e)、プロペンスルトン(P R S : P r o p e n e s u l t o n e)、フルオロプロピレンカーボネート(F P C : F l u o r o - p r o p y l e n e c a r b o n a t e)などをさらに含ませてもよい。

30

40

【0107】

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。液状電解質で使う場合は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜として多孔性ガラス、プラスチック、セラミックまたは高分子などからなる分離膜をさらに含む。

【0108】

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幾つか別の形態で変形されてもよく、本発明の範囲が以下で述べる実施例に限定されるもので解釈してはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

50

【0109】

<硫黄 - 炭素複合体製造>

実施例 1 .

酸で処理されたカーボンナノチューブ (C Nano、FT6120) 10 g をアルゴン雰囲気中で 1 時間パージング (purging) した。その後、10 /min の昇温速度で 850 まで昇温させた後、3 時間熱処理して官能基が取り除かれたカーボンナノチューブを製造した。

【0110】

前記官能基が取り除かれたカーボンナノチューブ及び硫黄を 25 : 75 の重量比で混合した後、155 の温度で 35 分間反応させてカーボンナノチューブの内部 (気孔) 及び表面に硫黄が担持された硫黄 - 炭素複合体を製造した (図 1 及び図 2)。

10

【0111】

実施例 2 .

カーボンナノチューブ (SUSN、HCNTS10) を使用したことを除いては、前記実施例 1 と同様に実施してカーボンナノチューブの内部 (気孔) 及び表面に硫黄が担持された硫黄 - 炭素複合体を製造した (図 3 及び図 4)。

【0112】

比較例 1 .

親水性官能基で表面改質されたカーボンナノチューブ (C Nano、FT6120) 及び硫黄を 25 : 75 の重量比で混合した後、155 の温度で 35 分間反応させてカーボンナノチューブの内部 (気孔) 及び表面に硫黄が担持された硫黄 - 炭素複合体を製造した。

20

【0113】

比較例 2 .

親水性官能基で表面改質されたカーボンナノチューブ (SUSN、HCNTS10) を使用したことを除いては、前記比較例 1 と同様に実施してカーボンナノチューブの内部 (気孔) 及び表面に硫黄が担持された硫黄 - 炭素複合体を製造した。

【0114】

比較例 3 .

酸で処理されたカーボンナノチューブ (SUSN、HCNTS10) 10 g をアルゴン雰囲気中で 1 時間パージング (purging) した。その後、10 /min の昇温速度で 2000 まで昇温させた後、3 時間熱処理して官能基が取り除かれたカーボンナノチューブを製造した。

30

【0115】

前記官能基が取り除かれたカーボンナノチューブ及び硫黄を 25 : 75 の重量比で混合した後、155 の温度で 35 分間反応させてカーボンナノチューブの内部 (気孔) 及び表面に硫黄が担持された硫黄 - 炭素複合体を製造した。

【0116】

実験例 1。カーボンナノチューブの熱重量分析測定

前記実施例 1、実施例 2、比較例 1 及び比較例 2 のカーボンナノチューブの熱重量分析 (Thermogravimetric Analyzer、TGA) を実施した。0 から 900 まで昇温し、この時の重量減少率を測定してカーボンナノチューブの官能基除去可否を確認した。

40

【0117】

その結果を図 5 及び図 6 に示す。

【0118】

比較例 1 及び 2 のカーボンナノチューブは、温度が増加するにつれそれぞれ 2 % 以上の重量損失を示してカーボンナノチューブが官能基を含んでいることが分かった。

【0119】

しかし、実施例 1 及び 2 のカーボンナノチューブは、温度が増加しても約 1 % 以下の重量減少率を示して、重量を維持する結果を示した。それによって実施例 1 及び 2 の熱処理

50

過程を通じてカーボンナノチューブの官能基が取り除かれたことが分かるし、約 2 ないし 4 重量 % の官能基が取り除かれたことを確認することができた。

【 0 1 2 0 】

実験例 2。カーボンナノチューブのラマン測定

前記実施例 2、比較例 2 及び比較例 3 のカーボンナノチューブのラマン (R a m a n) 分析を実施して前記カーボンナノチューブの D / G 比率 (r a t i o) を測定した。

【 0 1 2 1 】

その結果を図 7 ないし 9 に示す。

【 0 1 2 2 】

比較例 2 を 5 0 0 ないし 1 0 0 0 の温度で低温熱処理して官能基が取り除かれた実施例 2 のカーボンナノチューブは、D / G 比率 (r a t i o) が 1 . 0 3 で表れた。熱処理前の比較例 2 のカーボンナノチューブは D / G 比率 (r a t i o) が 0 . 9 4 で、熱処理前後の D / G 比率 (r a t i o) が大きく変わらないことを確認することができた。これによって、官能基除去過程にカーボンナノチューブの黒鉛化度合いがさほど変わらないことが分かる。

【 0 1 2 3 】

一方、比較例 2 を 2 0 0 0 の温度で高温熱処理した比較例 3 のカーボンナノチューブは、D / G 比率 (r a t i o) が 0 . 5 1 で表れた。これは前記温度でカーボンナノチューブの黒鉛化が進められ、G ピーク (p e a k) が増加した結果であると思われる。

【 0 1 2 4 】

これによって、本願発明の官能基を取り除く熱処理過程は、多孔性炭素材の黒鉛化の度合いをさほど変えず、官能基のみを選択的に取り除くことが分かった。

【 0 1 2 5 】

実験例 3。硫黄 - 炭素複合体の比表面積及び気孔体積測定

前記実施例 1、実施例 2 及び比較例 1、比較例 2 で製造した硫黄 - 炭素複合体の比表面積及び気孔体積を B e l s o r p 社の窒素吸着設備を利用して測定し、結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
比表面積	8 . 3 5 9 m ² / g	1 3 . 7 2 6 m ² / g	5 . 8 6 3 m ² / g	6 . 8 6 4 m ² / g
気孔体積	0 . 1 0 6 c m ³ / g	0 . 1 3 c m ³ / g	0 . 0 8 c m ³ / g	0 . 0 8 c m ³ / g

【 0 1 2 7 】

前記表 1 の結果で、官能基が取り除かれたカーボンナノチューブで製造された実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体は、官能基を含むカーボンナノチューブで製造された比較例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体より比表面積及び気孔体積が大きいことを確認した。

【 0 1 2 8 】

したがって、官能基が取り除かれたカーボンナノチューブを含む硫黄 - 炭素複合体は、高い比表面積及び気孔体積を有することによって前記カーボンナノチューブの気孔及び表面に硫黄を均一に担持していることが分かる。

【 0 1 2 9 】

実験例 4。硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率測定

H A N T E C H 社の粉体抵抗測定機を利用して前記実施例 1、実施例 2 及び比較例 1、比較例 2 で製造した硫黄 - 炭素複合体の電気伝導率を測定した。

【 0 1 3 0 】

その結果を図 1 0 及び図 1 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

官能基が取り除かれたカーボンナノチューブで製造された実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体は、官能基を含むカーボンナノチューブで製造された比較例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体より高い電気伝導率を示すことを確認した。

【 0 1 3 2 】

これは前記実験例 2 で確認したように、官能基が取り除かれたカーボンナノチューブを含む硫黄 - 炭素複合体は前記カーボンナノチューブの気孔及び表面に硫黄が均一に担持されていて高い電気伝導率を示すことができる。

10

【 0 1 3 3 】

一方、官能基を含むカーボンナノチューブを含む硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っているため、高い電気伝導率を示すことができなかった。

【 0 1 3 4 】

実験例 5。リチウム - 硫黄電池の充・放電及び寿命特性評価

前記実施例 1、実施例 2 及び比較例 1、比較例 2 で製造した硫黄 - 炭素複合体を正極活物質にしてそれぞれのリチウム - 硫黄電池（コインセル）を製造した。

【 0 1 3 5 】

導電材（Denka black）0.2 g とカルボキシメチルセルロース（CMC）5 g を入れてジルコニアボールと一緒に混合した。その後、硫黄 - 炭素複合体 3.6 g と水を一定量入れて再度混合した。最後に、スチレン - ブタジエンゴム（SBR）を 0.35 g 入れて再度混合してスラリーを製造した。

20

【 0 1 3 6 】

前記製造されたスラリーをアルミニウムホイルの上にスラリーを注いでブレードコーターで 200 μ m の厚さにコーティングした後、50 のオープンで乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を製造した。

【 0 1 3 7 】

アルゴン雰囲気グローブボックスでステンレススチールの下板に正極、分離膜（ポリエチレン（polyethylene））、リチウム負極、ガスケット、ステンレススチールコイン、スプリング、ステンレススチール上板を順次乗せて圧力を加えてコインセルを組み立てた。

30

【 0 1 3 8 】

電解液は、1 M LiFSI 1 wt % の LiNO_3 が溶解された DOL（1,3 - ジオキソラン（1,3 - dioxolane））：DEGDME（ジエチレングリコールジメチルエーテル（diethylene glycol dimethyl ether）） = 4 : 6（v/v）の混合液を打ち抜かれた正極の上に注液して使用した。

【 0 1 3 9 】

4 - 1。充・放電評価

前記実施例 1 ないし 2 及び比較例 1 ないし 2 のリチウム - 硫黄電池に対して、充・放電測定装置を用いて充・放電特性変化を試験した。得られた電池は、0.1 C / 0.1 C の充電 / 放電条件で初期容量を調べ、その結果を図 1 2 及び 1 3 に示す。

40

【 0 1 4 0 】

実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池は、比較例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池に対して放電容量及び過電圧が改善されたことを確認することができた。

【 0 1 4 1 】

実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体は硫黄を均一に担持している。前記均一に担持された硫黄によって硫黄還元反応（ $\text{S}_8 + 16 \text{Li} \rightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$ ）の反応性が向上され、それによって放電容量が増加し、過電圧が改善されたことを確認することができた。

【 0 1 4 2 】

50

一方、官能基を含むカーボンナノチューブを含む硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材の表面を硫黄が覆っているため、硫黄還元反応の反応性が改善されず、実施例 1 及び 2 より低い結果を示した。

【 0 1 4 3 】

4 - 2。寿命特性評価

前記実施例 1 ないし 2 及び比較例 1 ないし 2 のリチウム - 硫黄電池の寿命特性を評価した。

【 0 1 4 4 】

充・放電測定装置を使って初期 3 サイクル (c y c l e) の間、0 . 1 C / 0 . 1 C の充電 / 放電、その後 3 サイクル (c y c l e) の間、0 . 2 C / 0 . 2 C の充電 / 放電をし、以後 0 . 5 C / 0 . 5 C で充電 / 放電して 1 0 0 サイクル (c y c l e) の充・放電を繰り返して寿命特性を測定し、その結果を図 1 4 及び図 1 5 に示す。

10

【 0 1 4 5 】

実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池は 1 0 0 サイクル (c y c l e) の間に容量を維持する結果を示した。しかし、比較例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池は、1 0 0 サイクル (c y c l e) の間容量を維持できていない結果を示した。

【 0 1 4 6 】

よって、実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池は、比較例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池に対して寿命特性が改善されたことを確認することができた。

20

【 0 1 4 7 】

実施例 1 及び 2 の硫黄 - 炭素複合体のカーボンナノチューブは、官能基が取り除かれることによって硫黄を均一に担持しているため、それによってこれを含む電池の寿命特性が向上されることが分かる。

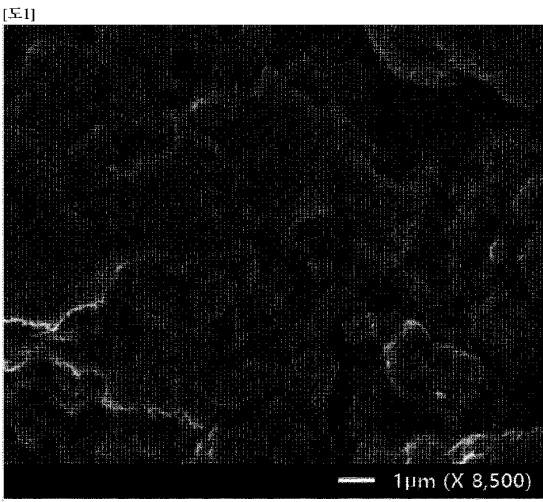
30

40

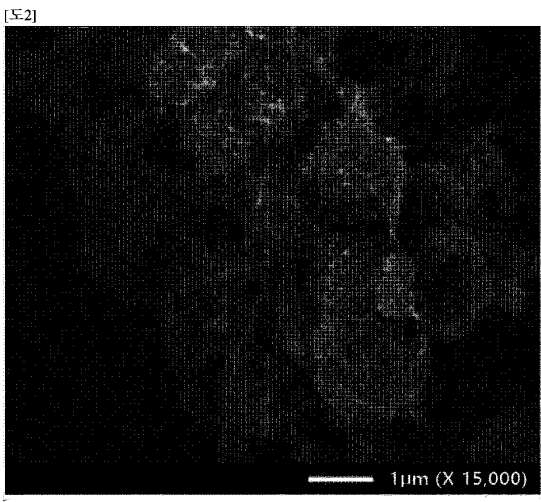
50

【図面】

【図 1】

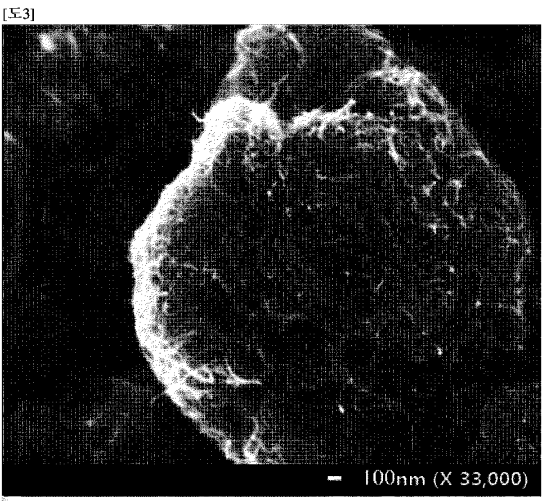


【図 2】

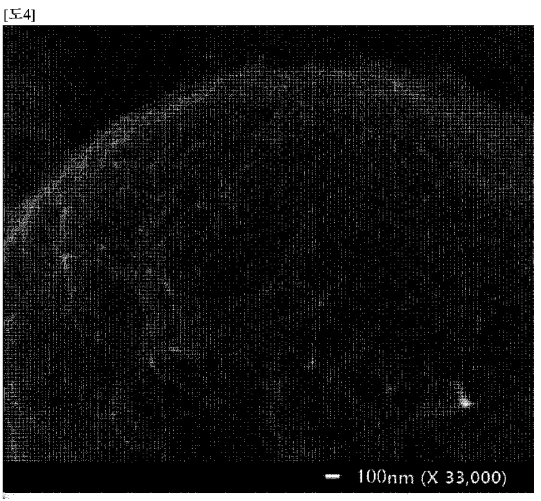


10

【図 3】



【図 4】



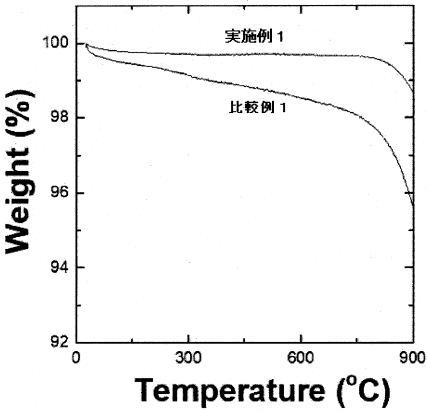
20

30

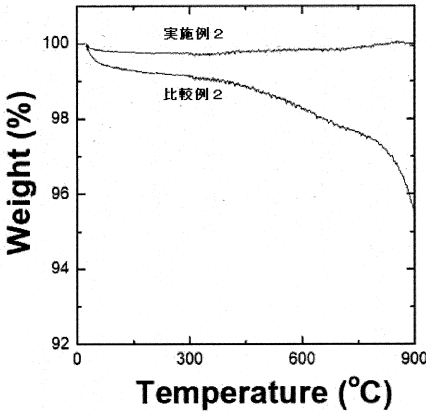
40

50

【図 5】

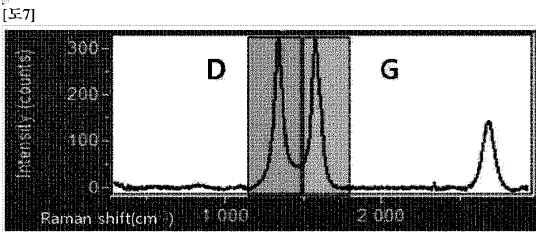


【図 6】

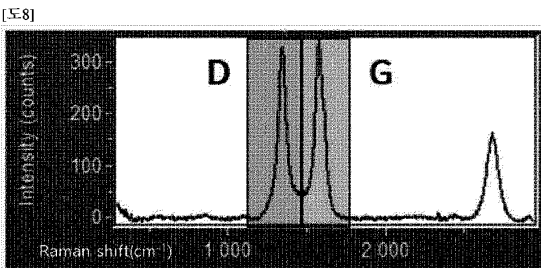


10

【図 7】



【図 8】



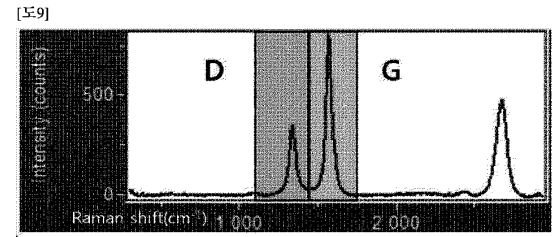
20

30

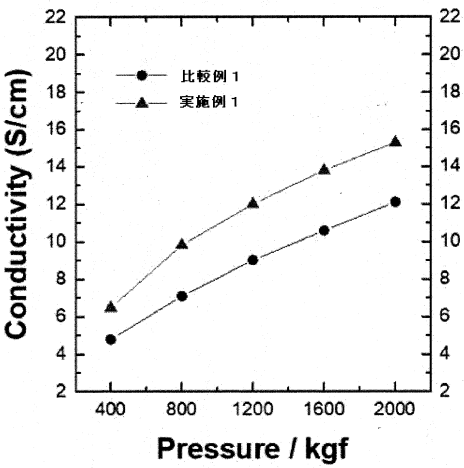
40

50

【図 9】

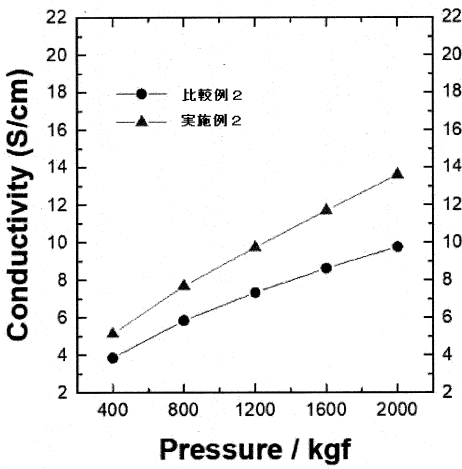


【図 10】

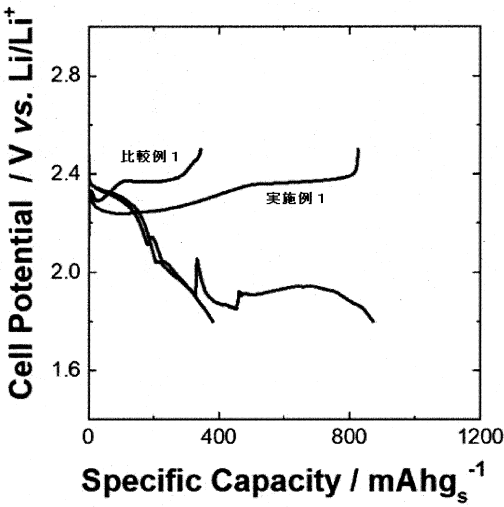


10

【図 11】



【図 12】



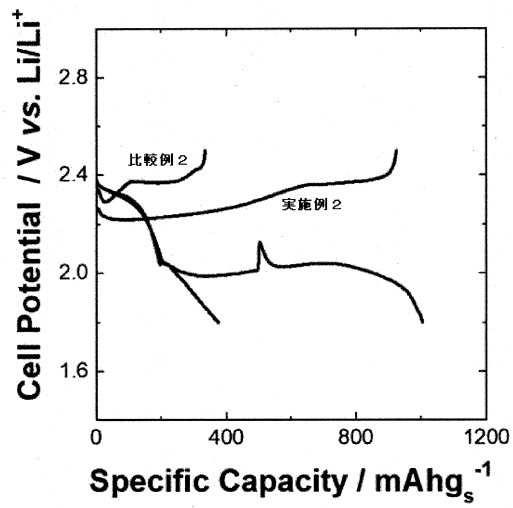
20

30

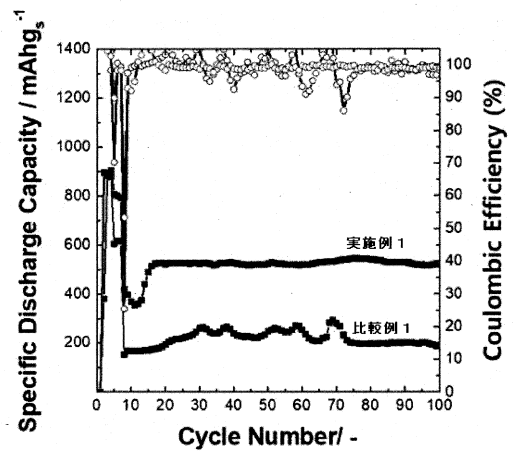
40

50

【図 1 3】

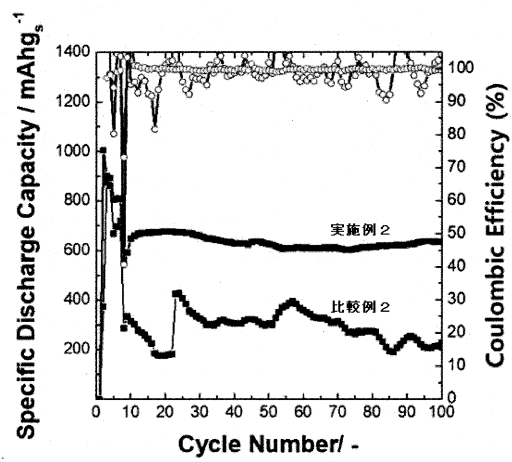


【図 1 4】



10

【図 1 5】



20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ン - グ・ムンジ - ロ・ 1 8 8 ・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 須藤 英輝

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 6 6 0 2 0 6 3 (C N , A)

特開 2 0 1 4 - 1 1 8 5 6 3 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 1 9 6 2 0 (J P , A)

Jing Gao et al. , Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode , Journal of Power Sources , 2018年03月 , vol.382 , pp.179-189

K.Balakumar and N.Kalaiselvi , High sulfur loaded carbon aerogel cathode for lithium-sulfur batteries , The Royal Society of Chemistry , 2015年03月 , vol.5 , pp.34008-34018

Kangke Jin et al. , Sulfur/Carbon Nanotube Composite Film as a Flexible Cathode for Lithium-Sulfur Batteries , THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C , 2013年 , vol.117 , pp.21112-21119

Xin-Bing Cheng et al. , Aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes with high sulfur content for lithium-sulfur batteries , Nano Energy , 2014年 , vol.4 , pp.65-72

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

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)