

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7050348号

(P7050348)

(45)発行日 令和4年4月8日(2022.4.8)

(24)登録日 令和4年3月31日(2022.3.31)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/38 Z

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/587(2010.01)

H 0 1 M 4/587

H 0 1 M 4/36 (2006.01)

H 0 1 M 4/36 A

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 4/36 E

請求項の数 8 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-115884(P2020-115884)

(22)出願日 令和2年7月3日(2020.7.3)

(65)公開番号 特開2021-27032(P2021-27032A)

(43)公開日 令和3年2月22日(2021.2.22)

審査請求日 令和2年7月3日(2020.7.3)

(31)優先権主張番号 10-2019-0095253

(32)優先日 令和1年8月6日(2019.8.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(73)特許権者 314000442

高麗大学校産学協力団

KOREA UNIVERSITY RE

SEARCH AND BUSINESS

FOUNDATION

大韓民国 0 2 8 4 1 ソウル ソンブクク

アナムロ 1 4 5

1 4 5 , Anam - ro Seong b

uk - gu Seoul 0 2 8 4 1 ,

Republic of Korea

(74)代理人 100121728

弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100165803

弁理士 金子 修平

(74)代理人 100170900

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質製造方法及び正極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 金属化合物及び炭素化合物を含む前駆体を合成する段階と、

(B) 前記前駆体を非活性雰囲気で炭化处理して金属 - 炭素複合体を生成する段階と、

(C) 前記金属 - 炭素複合体を硫黄雰囲気で硫化処理して金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体を生成する段階と、

(D) 前記金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体で金属粒子を除去して、金属硫化物 - 炭素複合体を生成する段階と、

(E) 前記金属硫化物 - 炭素複合体に硫黄粒子をマージして、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体を生成する段階と、

を含む正極活物質製造方法。

【請求項 2】

前記段階 (A) では、

前記金属化合物が溶解された第 1 溶液と前記炭素化合物が溶解された第 2 溶液を混合した後、洗浄及び乾燥して前記前駆体を合成する請求項 1 に記載の正極活物質製造方法。

【請求項 3】

前記段階 (B) では、

前記前駆体の前記金属化合物の金属が金属粒子に結晶化され、前記前駆体の前記炭素化合物の炭素が多孔性炭素材に黒鉛化されて、

複数の金属粒子を含む多孔性金属 - 炭素複合体を生成する請求項 2 に記載の正極活物質製

造方法。

【請求項 4】

前記段階（B）では、
前記前駆体の前記炭素化合物の炭素が前記金属の触媒作用によって黒鉛化される請求項 3 に記載の正極活物質製造方法。

【請求項 5】

前記段階（C）では、
前記複数の金属粒子の中で一部の金属粒子を金属硫化物で合成して、
金属硫化物及び複数の金属ナノ粒子を含む金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体を生成する請求項 3 に記載の正極活物質製造方法。

10

【請求項 6】

前記段階（D）では、
酸性溶液でエッチングして、前記複数の金属ナノ粒子を除去する請求項 5 に記載の正極活物質製造方法。

【請求項 7】

前記段階（E）で、
前記硫黄粒子の含量は、前記金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体の総重量を基準に 60 重量 % 乃至 75 重量 % である請求項 1 に記載の正極活物質製造方法。

【請求項 8】

前記段階（A）で、
前記前駆体は複数の内部気孔を含む球形構造を有する請求項 1 に記載の正極活物質製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は正極活物質製造方法及び正極活物質に係る。

【0002】

本発明は、韓国研究財団の（源泉）未来素材ディスカバリー事業（課題固有番号：2018058744、研究管理の専門機関：韓国研究財団、研究課題名：（3詳細）超イオン伝導体の固体電解質を適用研究、主管機関：高麗大学産学協力団、研究期間：2020.01.16～2021.01.15、寄与率：1/2）の一環として行われた研究から導き出されたものである。

30

【0003】

また、本発明は、韓国研究財団の（理工）中堅研究者支援 - 中堅研究（後続）（課題固有番号：2019070203、研究管理の専門機関：韓国研究財団、研究課題名：ハイパーイオン/電荷伝導型の素材のデザインと革新層ナノエンジニアリング、主管機関：高麗大学産学協力団、研究期間：2020.03.01～2021.02.28、寄与率：1/2）の一環として行われた研究から導き出されたものである。

【背景技術】

【0004】

次世代 2 次電池の中で 1 つに浮かび上がったリチウム - 硫黄電池の正極活物質である硫黄は低い伝導度によって炭素等の高伝導性基材（matrix）との複合体形成を通じた伝導度の向上が不可欠である。

40

【0005】

その中で、多孔性炭素との複合体は高い導電性を有しているが、多孔性構造の形成方法が複雑であり、気孔形状及び気孔度の差に応じて硫黄担持量が制限されるという短所を有する。

【0006】

また、単純に物理的な混合のみを通じてはリチウムと硫黄が反応して発生されるリチウムポリサルファイドのシャトルリング現象が発生して、電池性能を低下させる。

【0007】

50

さらに多い量の硫黄を担持するための方案として内部に空隙を有する炭素構造体を形成する研究が遂行されたことがあり、最近にはリチウムポリサルファイドシャトルリングを防止するために、金属カルコゲナイド等の化合物と炭素ナノ構造の複合化研究が遂行されているが、リチウム - 硫黄電池の正極物質である硫黄は固有の低い導電性とリチウムポリサルファイド溶出問題を有するので、その自体で電極活物質として使用されるには困難な問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】国際特許公開第2015/083314号

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は多孔性炭素複合体の製造が可能であり、多孔性炭素複合体と硫黄の複合体の製造の時、既存の硫黄電極又は炭素との機械的な混合体に比べて伝導性の増加及び硫黄の含量比が増加させることが可能な正極活物質製造方法、正極活物質、リチウム - 硫黄電池用正極、及びリチウム - 硫黄電池を提供することにある。

【0010】

また、本発明の目的は硫化コバルトナノ粒子が炭素複合体の内部に均一に分散されているので、リチウムポリサルファイドを効果的に吸着して溶出抑止力を増加させることが可能な正極活物質製造方法、正極活物質、リチウム - 硫黄電池用正極、及びリチウム - 硫黄電池を提供することにある。

20

【0011】

一方、本発明で達成しようとする技術的課題は以上で言及した技術的課題に制限されなく、言及しないその他の技術的課題は下の記載から本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者に明確に理解されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の実施形態に係る正極活物質製造方法は（Ａ）金属化合物及び炭素化合物を含む前駆体を合成する段階と、（Ｂ）前記前駆体を非活性雰囲気で炭化処理して金属 - 炭素複合体を生成する段階と、（Ｃ）前記金属 - 炭素複合体を硫黄雰囲気で硫化処理して金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体を生成する段階と、（Ｄ）前記金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体で金属粒子を除去して、金属硫化物 - 炭素複合体を生成する段階と、（Ｅ）前記金属硫化物 - 炭素複合体に硫黄粒子をマージして、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体を生成する段階と、を含む。

30

【0013】

また、前記段階（Ａ）では前記金属化合物が溶解された第１溶液と前記炭素化合物が溶解された第２溶液を混合した後、洗浄及び乾燥して前記前駆体を合成することができる。

【0014】

また、前記段階（Ｂ）では前記前駆体の前記金属化合物の金属が金属粒子に結晶化され、前記前駆体の前記炭素化合物の炭素が多孔性炭素材に黒鉛化されて、複数の金属粒子を含む多孔性金属 - 炭素複合体を生成することができる。

40

【0015】

また、前記段階（Ｂ）では、前記前駆体の前記炭素化合物の炭素が前記金属の触媒作用によって黒鉛化されることができる。

【0016】

また、前記段階（Ｃ）では、前記複数の金属粒子の中で一部の金属粒子を金属硫化物に合成して、金属硫化物及び複数の金属ナノ粒子を含む金属 - 金属硫化物 - 炭素複合体を生成することができる。

【0017】

50

また、前記段階（Ｄ）では、酸性溶液でエッチングして、前記複数の金属ナノ粒子を除去することができる。

【００１８】

また、前記段階（Ｅ）で、前記硫黄粒子の含量は、前記金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体の総重量を基準に６０重量％乃至７５重量％である。

【００１９】

また、前記段階（Ａ）で、前記前駆体は複数の内部気孔を含む球形構造を有することができる。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の実施形態に係る正極活物質製造方法、正極活物質、リチウム - 硫黄電池用正極、及びリチウム - 硫黄電池は多孔性炭素複合体の製造が可能であり、多孔性炭素複合体と硫黄の複合体を製造する時、既存の硫黄電極又は炭素との機械的な混合体に比べて伝導性の増加及び硫黄の含量比を増加させることが可能である。

【００２１】

一方、本発明で得ることができる効果は以上で言及した効果によって制限されなく、言及しないその他の効果は下の記載から本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者に明確に理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明の一実施形態に係る正極活物質製造方法を示した流れ図である。

【図２】図１に係る正極活物質製造方法の各段階での活物質構造を示したイメージである。

【図３】本発明の一実施形態に係る前駆体構造と、比較例１及び比較例２にしたがう前駆体構造を比較したイメージである。

【図４】本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質構造と、比較例３及び比較例４にしたがう正極活物質構造を比較したイメージである。

【図５】本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例３及び比較例４にしたがう正極活物質をリチウムポリスルフィド分散された溶液に分散した後、時間別の色変化を示したイメージである。

【図６】本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例３及び比較例４にしたがう正極活物質を含む上澄液の紫外線 - 可視光線分光結果を示したグラフである。

【図７Ａ - ７Ｅ】本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例３及び比較例４にしたがう正極活物質の結晶相分析及び物理化学的特性を示したグラフである。

【図８ - １２】本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例３及び比較例４にしたがう正極活物質を含むリチウム - 硫黄電池の電気化学的特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

以下、本発明の実施形態を添付された図面を参照してさらに詳細に説明する。本発明の実施形態は様々な形態に変形することができ、本発明の範囲が以下の実施形態に限定されることがと解釈されてはならない。本実施形態は当業界で平均的な知識を有する者に本発明をさらに完全に説明するために提供されることである。したがって、図面での要素の形状はより明確な説明を強調するために誇張される。

【００２４】

本発明が解決しようとする課題の解決方法を明確にするための発明の構成を本発明の好ましい実施形態に基づいて添付図面を参照して詳細に説明し、図面の構成要素に参照番号を付与することにおいて同一構成要素に対しては、たとえ他の図面上にあっても同一の参照番号を付与し、当該図面に対する説明の時、必要である場合、他の図面の構成要素を引用することができることを予め明らかにする。

【００２５】

一方、以下で複合体に使用される '@' は a t の意味を表現したものであり、例えば A @ B の場合、A が B m a t r i x に位置している意味として定義され、' / ' は複合化を表現したものであり、例えば / S は S が複合化されているものとして定義されることができる。

【 0 0 2 6 】

また、以下で説明する ' N G C N s ' は ' N - D o p e d G r a p h i t i c C a r b o n N a n o s h e l l ' として定義されることができる。

【 0 0 2 7 】

図 1 は本発明の一実施形態に係る正極活物質製造方法を示した流れ図であり、図 2 は図 1 に係る正極活物質製造方法の各段階での活物質構造を示したイメージである。

【 0 0 2 8 】

図 1 及び図 2 を共に参照すれば、本発明の一実施形態に係る正極活物質製造方法は前駆体合成段階 (S 1 0) 、炭化段階 (S 2 0) 、硫化段階 (S 3 0) 、金属粒子除去段階 (S 4 0) 、及び硫黄粒子マージ段階 (S 5 0) を含むことができる。

【 0 0 2 9 】

一方、本発明の一実施形態に係る正極活物質製造方法は前駆体合成段階 (S 1 0) で多孔性球形構造体 (H o l l o w s p h e r e) の前駆体を合成した後、これを炭化段階 (S 2 0) 、硫化段階 (S 3 0) 、及び金属粒子除去段階 (S 4 0) を経て構造体内のメゾ気孔のサイズ及び比率を増加させて、メゾ気孔に反応性活物質である硫黄が効率的に分散されることができる。

【 0 0 3 0 】

前駆体合成段階 (S 1 0) では金属化合物及び炭素化合物を含む前駆体を合成する。

【 0 0 3 1 】

ここで、金属化合物は金属粒子を含むことができ、炭素化合物は炭素粒子を含むことができる。

【 0 0 3 2 】

一方、金属化合物が溶解された第 1 溶液と炭素化合物が溶解された第 2 溶液を混合した後、洗浄及び乾燥して前駆体を合成することができる。

【 0 0 3 3 】

例えば、本発明の実施形態の前駆体合成段階 (S 1 0) で前駆体 (H o l l o w Z I F - 6 7) は次のように合成されることができる。

【 0 0 3 4 】

- 第 1 溶液 (0 . 0 5 M C o b a l t s u l f a t e メタノール溶液) 、第 2 溶液 (0 . 4 M 2 - m e t h y l i m i d a z o l e メタノール溶液) を各々準備する。

【 0 0 3 5 】

- 第 1 溶液と第 2 溶液を迅速に混合して 2 時間攪拌し、反応させる。

【 0 0 3 6 】

- 反応の後、溶液は沈殿させた後、エタノールを利用して洗浄の後、乾燥させて前駆体を合成する。

【 0 0 3 7 】

ここで、図 3 は本発明の一実施形態に係る前駆体構造と、比較例 1 及び比較例 2 にしたがう前駆体構造を比較したイメージである。

【 0 0 3 8 】

一方、図 3 (A) は本発明の一実施形態に係る前駆体構造のイメージであり、図 3 (B) は比較例 1 にしたがう前駆体構造のイメージであり、図 3 (C) は比較例 2 にしたがう前駆体構造のイメージである。

【 0 0 3 9 】

図 2 、図 3 を参照すれば、本発明の一実施形態に係って製造された前駆体 (Z I F - 6 7) はメタノールイオンとスルフェートイオンの存在によって合成過程で複数の気孔と中空を有する多孔性球形構造体 (H o l l o w s p h e r e) に合成されることができる。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

また、比較例 1 にしたがう前駆体は積層された板状 (s t a c k e d n a n o p l a t e s) 構造体に形成されることができ、比較例 2 にしたがう前駆体は 1 2 面体 (s o l i d d o d e c a h e d r o n) 構造体に形成されることができる。

【 0 0 4 1 】

下の [表 1] は実施形態に係る前駆体と比較例 1 及び比較例 2 にしたがう前駆体の物理的特性を比較した表である。

【 0 0 4 2 】

【 表 1 】

	実施形態 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{S}$ O_4^{2-}	比較例 1 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$	比較例 2 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3^-$
S h a p e	H o l l o w s p h e r e	s t a c k e d n a n o p l a t e s	s o l i d d o d e c a h e d r o n
S S A ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1 3 1 4 . 4	1 4 8 4 . 7	1 6 1 0 . 2 0
P o r e v o l u m e (M e s o / M a c r o , cm^3 g^{-1})	0 . 2 1 2 7	0 . 1 1 2 3	0 . 0 9 9 4
P o r e v o l u m e (M i c r o , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0 . 6 8 7 5	0 . 7 3 0 7	0 . 6 2 4
T o t a l P o r e v o l u m e ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0 . 9 0 0 2	0 . 8 4 3 0	0 . 7 2 3 4
M e a n P o r e s i z e (n m)	2 . 5 2 8 5	2 . 1 4 4	1 . 6 5 6 1

【 0 0 4 3 】

実施形態に係る前駆体 (多孔性球状) は溶液内での結晶の形成速度及び硫酸化イオンの存在による溶解及び再結晶過程を通じて空隙構造が自然に発生することになる。

【 0 0 4 4 】

即ち、実施形態に係る前駆体 (多孔性球状) は比較例 1 (板状前駆体) 及び比較例 2 (角型前駆体) に比べて大きい比表面積と気孔体積を有することができ、[表 1] のような結果を確認することができる。

【 0 0 4 5 】

炭化段階 (S 2 0) では前駆体を非活性雰囲気中で炭化処理して複数の金属粒子を含む金属 - 炭素複合体を生成することができる。

【 0 0 4 6 】

炭化段階 (S 2 0) は熱処理を通じて、前駆体の金属化合物の金属が金属粒子に結晶化さ

れ、前駆体の炭素化合物の炭素が多孔性炭素材に黒鉛化されることができる。

【0047】

ここで、炭化段階（S20）で、前駆体の中で一部の炭素は金属の触媒作用で黒鉛化されることができる。

【0048】

例えば、本発明の実施形態の炭化段階（S20）で金属-炭素複合体（Co@NGCNs）は次のように生成されることができる。-400乃至800の範囲で2時間アルゴン（100sccm）及び水素（0sccm乃至20sccm）混合ガスの連続的な流れの下で熱処理を遂行する。

【0049】

- これを通じて、複合的な気孔構造を有した炭素構造に5nm～50nmサイズ分布を有するコバルトナノ粒子が混合された金属-炭素複合体（Co@NGCNs）が合成される。

【0050】

硫化段階（S30）では金属-炭素複合体を硫黄雰囲気中で硫化処理して金属-金属硫化物-炭素複合体を生成することができる。

【0051】

硫化段階（S30）では結晶化された複数の金属粒子の中で一部の金属粒子を金属硫化物に合成して、金属硫化物及び複数の金属ナノ粒子を含む金属-金属硫化物-炭素複合体を生成することができる。

【0052】

即ち、図2に図示したように、硫化段階（S30）では複数の金属粒子（Co）の中で一部が硫化されて金属硫化物（CoS₂）に合成されることができる。

【0053】

例えば、本発明の実施形態では硫化段階（S30）で金属-金属硫化物-炭素複合体（Co/CoS₂@NGCNs）は次のように生成されることができる。

【0054】

- 管状型加熱炉の中央部分にコバルト-多孔性炭素複合体（Co@NGCNs）を位置させて、ガス流れの逆方向に10cm部分にその4倍の硫黄粉末を位置させる。

【0055】

- 300で2時間の間に硫化反応を遂行する。

【0056】

- これを通じて、その結果、硫化コバルト/コバルト硫化物-多孔性炭素複合体（Co/CoS₂@NGCNs）を得ることができる。

【0057】

金属粒子除去段階（S40）は金属-金属硫化物-炭素複合体で硫化されない残りの金属粒子を除去して、金属硫化物-炭素複合体を生成することができる。

【0058】

金属粒子除去段階（S40）は酸性溶液等の溶液を通じて金属粒子のみを選択的にエッチングして金属粒子を除去することができる。

【0059】

ここで、金属粒子が除去された領域はメゾ気孔として存在することができる。

【0060】

例えば、本発明の実施形態では金属粒子除去段階（S40）で金属硫化物-炭素複合体（CoS₂@NGCNs）は次のように生成されることができる。

【0061】

- 先に得られた硫化コバルト/コバルト-多孔性炭素複合体（Co/CoS₂@NGCNs）を1Mの塩酸に分散させる。

【0062】

- 反応時間は12時間以上にする。

【0063】

10

20

30

40

50

- 除去反応の後、硫化されないコバルト粒子が選択的に酸に溶解されて硫化コバルト - 多孔性炭素複合体 ($\text{CoS}_2 @ \text{NGCNs}$) を得ることができる。

【0064】

ここで、硫化されない金属 (コバルト) 粒子が除去されることによって金属硫化物 - 炭素複合体には複数の気孔 (メゾ気孔) が存在するので、これを通じて、リチウムポリサルファイドを効果的に吸着する空間を提供することができる。

【0065】

硫黄粒子マージ段階 (S50) では金属硫化物 - 炭素複合体に硫黄粒子をマージして、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体を生成することができる。

【0066】

これを通じて、生成された金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体で硫黄粒子の含量は、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体の総重量を基準に 60 重量% 乃至 75 重量% である。

【0067】

例えば、本発明の実施形態では硫黄粒子マージ段階 (S50) で金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体 ($\text{CoS}_2 @ \text{NGCNs} / \text{S}$) は次のように生成されることができる。

【0068】

- 先に得られた硫化コバルト - 多孔性炭素複合体 ($\text{CoS}_2 @ \text{NGCNs}$) と硫黄 (S) を特定の比率 (2 : 8、3 : 7) に混合する。

【0069】

- 混合された粒子はアルゴンガスを満たされた反応器に密封されて 155 で 12 時間反応させて硫黄の液化及び分散を誘導する。

【0070】

- 反応の後の複合体を 210 で 30 分間加熱して表面に残留している硫黄を除去する。

【0071】

このように生成された金属硫化物 - 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使用されることができ、単純に物理的混合されたことではなく、金属粒子が硫黄と結合して金属硫化物状態に存在するので、炭素構造体内で金属触媒の役割を遂行することができる。

【0072】

また、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体内に硫黄の比率を増加させることによって、リチウム - 硫黄電池で電気化学的酸化還元反応に参加する硫黄の反応性を増加させることができる。

【0073】

また、リチウム - 硫黄電池でリチウムと硫黄が反応して発生されるリチウムポリサルファイドのシャトルリング現象を抑制することができるので、電池性能を向上させることができる。

【0074】

以下では、図4及び図12を参照して、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質の特性を説明する。

【0075】

図4は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質構造と、比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質構造を比較したイメージである。

【0076】

ここで、図4(A)は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質構造を示したイメージであり、図4(B)は比較例3にしたがって製造された正極活物質構造を示したイメージであり、図4(C)は比較例4にしたがって製造された正極活物質構造を示したイメージである。

【0077】

図4を参照すれば、実施形態に係って製造された正極活物質は前駆体合成段階 (S10)、炭化段階 (S20)、硫化段階 (S30)、金属粒子除去段階 (S40)、及び硫黄粒

10

20

30

40

50

子合成段階（S50）を経て、比較例3にしたがって製造された正極活物質は前駆体合成段階（S10）、炭化段階（S20）、及び硫黄粒子マージ段階（S50）を経て製造され、比較例3にしたがって製造された正極活物質は前駆体合成段階（S10）、炭化段階（S20）、硫化段階（S30）、及び硫黄粒子マージ段階（S50）を経て製造される。
【0078】

図5は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質をリチウムポリサルファイド分散された溶液に分散した後、時間別の色変化を示したイメージであり、図6は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質を含む上澄液の紫外線 - 可視光線分光の結果を示したグラフである。

10

【0079】

図5を参照すれば、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質のリチウムポリサルファイドの吸着能力を確認するために、実施形態に係って製造された正極活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質をリチウムポリサルファイド分散された溶液に分散した後、時間別の色変化を観察した。

【0080】

また、図6を参照すれば、2時間後、実施形態と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質の紫外線 - 可視光線分光の結果を観察した。

【0081】

観察の結果、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質はリチウムポリサルファイドを効果的に吸着して透明になることができるが、活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質はリチウムポリサルファイドを完全に除去できないことを確認することができる。

20

【0082】

これは、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質（ $\text{CoS}_2 @ \text{NGCNs}$ ）は金属粒子が除去された領域（メゾ気孔）によって硫黄が効果的に分散されることができ、紫外線 - 可視光線分光の結果、硫化コバルト - 多孔性炭素複合体（ $\text{CoS}_2 @ \text{NGCNs}$ ）の場合、最も低い吸収度（ absorbance ）が観察されて、除去されない金属硫化物（ CoS_2 ）を通じてポリサルファイドが吸着されることができるので、リチウムポリサルファイドの除去効率が優秀であることができる。

30

【0083】

即ち、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質はリチウムポリサルファイドを効果的に吸着することによって、リチウム - 硫黄電池でリチウムと硫黄が反応して発生されるリチウムポリサルファイドが電解質に溶出されたことを抑制する役割をする。

【0084】

図7は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質の結晶相分析及び物理化学的特性を示したグラフである。

【0085】

図7Aを参照すれば、一実施形態に係って製造された正極活物質はX線回折分析（XRD）の結果、既存の公知されたZIF-67の結果と一致ことを確認することができる。

40

【0086】

また、図7Bを参照すれば、実施形態に係って製造された正極活物質は前駆体合成段階（S10）、炭化段階（S20）、硫化段階（S30）、金属粒子除去段階（S40）、及び硫黄粒子マージ段階（S50）を経て硫化コバルト - 炭素相が合成されたことを確認することができ、比較例3にしたがって製造された正極活物質は前駆体合成段階（S10）、炭化段階（S20）、及び硫黄粒子マージ段階（S50）を経て、コバルト - 炭素相が合成されたことを確認することができ、比較例4にしたがって製造された正極活物質は前駆体合成段階（S10）、炭化段階（S20）、硫化段階（S30）、及び硫黄粒子マージ段階（S50）を経てコバルト / 硫化コバルト - 炭素相が合成されたことを確認することができる。

50

【 0 0 8 7 】

また、図 7 C を参照すれば、比較例 3 と実施形態の X P S 分析結果、コバルト金属と表面に存在する僅かの酸化物が存在し、表面の炭素存在可否の確認及び窒素ドーピングが存在することを確認することができ、炭素格子内の窒素の状態（N - 4、N - 5、N - 6 状態）を確認することができる。

【 0 0 8 8 】

また、図 7 D を参照すれば、金属（コバルト）硫化物と表面の酸化物、水酸化物の存在可否を確認することができ、表面の炭素存在の可否確認及び窒素ドーピングの存在確認することができ、炭素格子内に窒素が N - 4、N - 5 及び N - 6 状態にドーピングされていることを確認することができる。

10

【 0 0 8 9 】

また、図 7 E を参照すれば、コバルト硫化物のラマン（R a m a n s p e c t r a）分析の結果、実施形態に係る前駆体が熱分解されて炭素構造を形成することを確認することができ、D、G、2 D、D + G バンドが全て検出されることによって、無秩序化になった炭素及び黒鉛化炭素等が混在していることと確認することができる。

【 0 0 9 0 】

以下では、本発明の一実施形態に係る正極活物質製造方法にしたがって製造された正極活物質がコーティングされたリチウム - 硫黄電池用正極に対して説明する。

【 0 0 9 1 】

上述した製造方法に製造された正極活物質（金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体、C o S ₂ @ N G C N s / S）を導電材、バインダー、溶媒、及びその外の物質をさらに含んで公知の製造方法を通じて正極組成物を製造し、正極組成物を集電体上にコーティングしてリチウム - 硫黄電池用正極を製造することができる。

20

【 0 0 9 2 】

この時、金属硫化物 - 硫黄 - 炭素複合体は正極組成物の総重量を基準に 5 0 重量 % 乃至 9 5 重量 % に含まれることができる。仮にその含量が範囲未満であれば、電極としての機能を遂行するのが難しく、これと逆に範囲を超過すれば、電池性能が低下するので、範囲内で適切に調節する。

【 0 0 9 3 】

以下、正極組成物を構成する導電材、バインダー、溶媒及びその外の物質に対して説明する。

30

【 0 0 9 4 】

正極活物質として不導体である硫黄に導電性を付与するために導電材が不可欠であり、このような導電材は電子が電極内で円滑に移動するようにするための役割をする。本発明で上述したうに正極活物質は炭素材を含むので、別の導電材添加は省略可能であるが、電子の電極内の移動を容易にする目的に追加することが可能である。

【 0 0 9 5 】

このような導電材としては電池に化学的変化を誘発しないながら、導電性が優秀であり、広い表面積を提供することができることであれば、特別な制限が無いが、K S 6 のような黒鉛係物質；スーパー - P（S u p e r - P）、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、ファーンエスブラック、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系物質と、フラーレン等の炭素誘導体と、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維と、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末等の金属粉末と、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロール等の伝導性高分子から選択される 1 種以上を使用することができる。

40

【 0 0 9 6 】

また、正極活物質を集電体によく付着させるためのバインダーは、溶媒に溶解する必要があり、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有しなければならない。

【 0 0 9 7 】

50

本発明に適用可能であるバインダーは当該業界で公知されたすべてのバインダーであり得、具体的にはポリビニリデンフルオライド (Polyvinylidene fluoride、PVdF) 又はポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene、PTFE) を含む弗素樹脂系バインダー；スチレン-スチレンゴム、アクリロニトリル-スチレンゴム、スチレン-イソプレンゴムを含むゴム系バインダーと、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と、ポリアルコール系バインダーと、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と、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とからなされた群から選択された1種以上の混合物であるか、或いは共重合体であるが、これに制限されないことは勿論である。

10

【0098】

バインダー樹脂の含量は、リチウム-硫黄電池用正極の総重量を基準に0.5~30重量%であるが、これのみに限定されることではない。バインダー樹脂の含量が0.5重量%未満である場合には、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でき、30重量%を超過する場合には正極で活物質と導電材の比率が相対的に減少されて電池容量が減少されることができる。

【0099】

また、リチウム-硫黄電池用正極組成物をスラリー状態に製造するための溶媒は乾燥が容易であり、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なく、分散状態に維持させることができることが最も好ましい。

20

【0100】

溶媒が正極活物質を溶解させる場合に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まれてコーティングの時、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が発生する傾向がある。

【0101】

本発明に係る溶媒は水又は有機溶媒が可能であり、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またはアセトニトリル、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。

【0102】

その他の本発明のリチウム-硫黄電池用正極組成物はバインダーの決着力を増加させるための添加剤を追加的にさらに含むか、又は有機溶媒の中で正極活物質、バインダー、及び導電材をよく分散させ、粘度を強化させるための界面活性剤を追加的にさらに含むことができる。

30

【0103】

一方、本発明の一実施形態として、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又はリチウム合金を含む負極と、正極と負極との間に介在される分離膜と、負極、正極、及び分離膜に含浸されており、リチウム塩を含む電解質を含むことができる。

【0104】

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) 又はデインターカレーション (Deintercalation) することができる物質、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、リチウム金属又はリチウム合金を使用することができる。リチウムイオン (Li^+) を可逆的にインターカレーション又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、非晶質炭素又はこれらの混合物である。リチウムイオン (Li^+) 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、酸化スズ、チタンナイトレート又はシリコンである。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からなされる群から選択される金属の合金である。

40

50

【0105】

本発明の負極は負極活物質の外にリチウムイオン伝導性物質からなされた前処理層及び前処理層上に形成されたリチウム金属保護層を追加的にさらに含むことができる。

【0106】

正極と負極との間に介在される分離膜は正極と負極を互いに分離又は絶縁させ、正極と負極との間にリチウムイオンの輸送を可能にすることと多孔性非導電性又は絶縁性物質からなされることができる。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として薄い薄膜又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/又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等の固体電解質が使用される場合には固体電解質が分離膜を兼ねてもよい。

10

【0107】

分離膜の気孔直径は一般的に0.01 μm 乃至10 μm であり、厚さは一般的に5 μm 乃至300 μm が好ましく、このような分離膜としては、ガラス電解質 (Glass electrolyte)、高分子電解質又はセラミック電解質等が使用されることができる。例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス繊維又はポリエチレン等に作られたシートや不織布、クラフト紙等が使用される。現在に市販中である代表的な例としてはセルガード系列 (Celgard R 2400、2300 Hoechst Celanese Corp. 製品)、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 製品又はPall RAI社製品)、ポリエチレン系列 (Tonen又はEntek) 等がある。

20

【0108】

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、この場合に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) をさらに含んでも良い。このようなゲル形成化合物の代表的な例としてはポリエチレンオキサイド、ポリピニリデンフルオリド、ポリアクリロニトリル等を挙げることができる。

【0109】

負極、正極及び分離膜に含浸されている電解質はリチウム塩を含有し、非水系有機溶媒、有機固体電解質、及び無機固体電解質等が使用される。

【0110】

本発明のリチウム塩は非水系有機溶媒によく溶解される物質として、例えば、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiB(Ph)₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiSO₃CH₃、LiSO₃CF₃、LiSCN、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、クロロボランリチウム、低級芳香族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、イミドからなる群から1つ以上が含まれることができる。

30

【0111】

リチウム塩の濃度は、電解質混合物の確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野に公知された他の要因のような様々な要因にしたがって、0.2 M乃至2 M、具体的に0.6 M乃至2 M、さらに具体的に0.7 M乃至1.7 Mである。0.2 M未満に使用すれば、電解質の伝導度が低くなって電解質性能が低下されることができ、2 Mを超過して使用すれば、電解質の粘度が増加してリチウムイオン (Li⁺) の移動性が減少されることができる。

40

【0112】

非水系有機溶媒はリチウム塩をよく溶解しなければならない、本発明の非水系有機溶媒として、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

50

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 - ジオクセン、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、リン酸ツリーエステル、ツリーメトキシメタン、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 - イミダゾールリディノン、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等の非量子性有機溶媒が使用されることができ、有機溶媒の混合物である。

【0113】

有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエッジテーションリシン (Agitation lysine)、ポリエステルサルファイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデン解離基を含む重合体等が使用されることができる。

10

【0114】

本発明の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 、 $Li_4SiO_4 - LiI - LiOH$ 、 $Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2$ 等のLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩等が使用されることができる。

【0115】

本発明の電解質には充放電特性、難燃性等の改善の目的で、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、ツリーエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n - グライム (Glyme)、ヘキサリン酸ツリーアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンアミン染料、N - 置換オキサリジノン、N、N - 置換イミダゾディーン、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等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、三フッ化エチレン等のハロゲン含有溶媒をさらに含むこともあり、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むこともあり、FEC (Fluoro - ethylene carbonate)、PRS (Propene sultone)、FPC (Fluoro - propylene carbonate)等をさらに含むことができる。

20

30

【0116】

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でも使用することができる。液状電解質で使用する場合に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、セラミック又は高分子等になされた分離膜をさらに含む。

【0117】

以下では、上述した構成を含み、特に、本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質を含むリチウム - 硫黄電池の電気化学的特性を説明する。

【0118】

図8乃至図12は本発明の一実施形態に係って製造された正極活物質と比較例3及び比較例4にしたがう正極活物質を含むリチウム - 硫黄電池の電気化学的特性を示したグラフである。

40

【0119】

まず、図8を参照すれば、0.1Cの電流密度下で定電流充放電試験の100サイクル遂行結果、実施形態 (硫化コバルト - 炭素複合体) の場合、903mAhg⁻¹の示すことを確認することができるので、これは合成段階で実施形態は他の物質 (比較例3、比較例4) に比べて放電容量特性が優秀であることを確認することができる。

【0120】

また、図9を参照すれば、実施形態 (硫化コバルト - 炭素複合体) の活物質を含む電極の1Cの電流密度下で定電流充放電試験の結果、300サイクルの後に500mAhg⁻¹

50

の放電容量を示すことを確認することができる。

【0121】

ここで、図8及び図9の測定結果での紫色データは実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）電極の充放電効率（Coulombic efficiency、%）を示すことであって、充電容量 / 放電容量 × 100（%）に計算され、100%に近いほど、高いサイクル可逆性を有することである。本発明では0.1Cの充放電速度では99%程度の、1Cの充放電速度では97%乃至98%程度の効率を示すので、他の物質（比較例3、比較例4）に比べて充放電効率が優秀であることを確認することができる。

【0122】

図10は実施形態、比較例3及び比較例4の各々に作られた電極の交流抵抗を測定した結果として、図10のa乃至cは各々OCV（開回路）、第1の放電サイクル後（1.8V）、第1の充電サイクルの後（2.8V）での交流抵抗を測定したことである。

10

【0123】

この時、第1の点の位置と、第1の半円の直径が小さいほど、低い交流抵抗を有することができる。

【0124】

物質固有の全体的な交流抵抗は図10のa（OCV、電気化学的反応の前）で実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）の電極は、固有のメゾ気孔の均一な分布によって硫黄と複合化した時、硫黄粒子がさらに均一に分散されているので、初期交流抵抗が低いことを確認することができる。

20

【0125】

一方、比較例3（コバルト - 炭素複合体）の電極でも類似な水準を示すが、比較例4（コバルト / 硫化コバルト - 炭素）電極の場合、硫化されたコバルトの体積膨張によるメゾ気孔の縮小によって硫黄粒子が均一に分散されないため、高い交流抵抗を示すことを確認することができる。

【0126】

ここで、実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）の電極は充放電を繰り返した時に引き起こされる効果がさらに克明に現われた。ポリサルファイド吸着能力がない比較例3（コバルト - 炭素複合体）とメゾ気孔が少ないので、硫黄を均一に分散させない比較例4（コバルト / 硫化コバルト - 炭素複合体）に比べて、実施形態の電極はリチウムポリサルファイドをよく吸着するコバルト硫化物の特徴と、コバルト金属粒子を除去して生成されたメゾ気孔の長所がよく調和されているので、優秀な電気導電性とポリサルファイド吸着能力を示して、可逆的充放電特性の向上されることを確認することができる。

30

【0127】

図11は第1の充放電サイクルでの実施形態、比較例3及び比較例4各々に作られた電極の電圧変化挙動が示している。

【0128】

ここで、delta-Vは電極の分極程度を示し、電気伝導性が悪い電極であるほど、充放電の時に電圧差が大きくなる。

【0129】

実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）の電極は他の比較例3及び比較例4の電極に比べて、電気伝導性が優秀であることを確認することができる。

40

【0130】

これは上述したように、実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）の電極は金属（コバルト）粒子が除去されて形成された多数のメゾ気孔によって硫黄が均一に分散されることができるので、硫黄の均一な分散によって優秀な電気導電性を有することができる。

【0131】

また、図12は実施形態、比較例3、及び比較例4の各々に作られた電極の循環電圧測定法（Cyclic voltammetry）の結果が示す。

【0132】

50

循環電圧定法法は一定の速度に電極に印加する電圧を異ならにすることに応じてその時に発生する電流のサイズを観察する方法として、電極の活性（反応可能な程度）が高いほど、ピークのサイズが大きく現れることを確認することができる。

【 0 1 3 3 】

ここで、電極の活性は、即ち反応可能な硫黄の量が多いということなので、3つのサンプルの中で実施形態（硫化コバルト - 炭素複合体）の電極の反応性が最も高いことを確認することができる。

【 0 1 3 4 】

これは上述したことと同様に硫黄の均一な分布によって不導体に近い硫黄がよく反応することができるメゾ気孔構造を有するためである。

10

【 0 1 3 5 】

一方、比較例 3 及び比較例 4 の電極は実施形態に比べて硫黄分散程度が均一ではないので、活性度が低下されることを確認することができる。

【 0 1 3 6 】

以上の詳細な説明は本発明を例示することである。また、前述した内容は本発明の好ましい実施形態を例として説明することであり、本発明は多様な他の組合、変更、及び環境で 사용할ことができる。即ち、本明細書に開示された発明の概念の範囲、前述した開示内容と均等な範囲及び / 又は当業界の技術又は知識の範囲内で変更又は修正が可能である。前述した実施形態は本発明の技術的思想を具現するための最善の状態を説明することであり、本発明の具体的な適用分野及び用途で要求される多様な変更も可能である。したがって、以上の発明の詳細な説明は開示された実施状態に本発明を制限しようとする意図ではない。添付された請求の範囲は他の実施状態も含むこととして解析されなければならない。

20

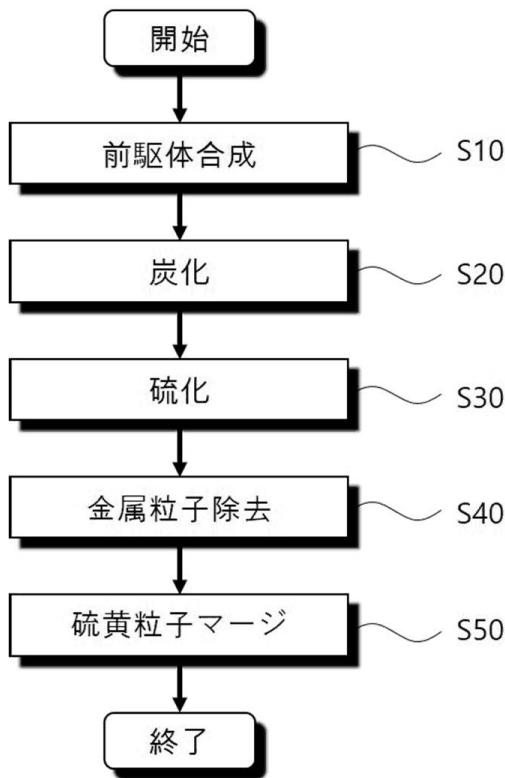
30

40

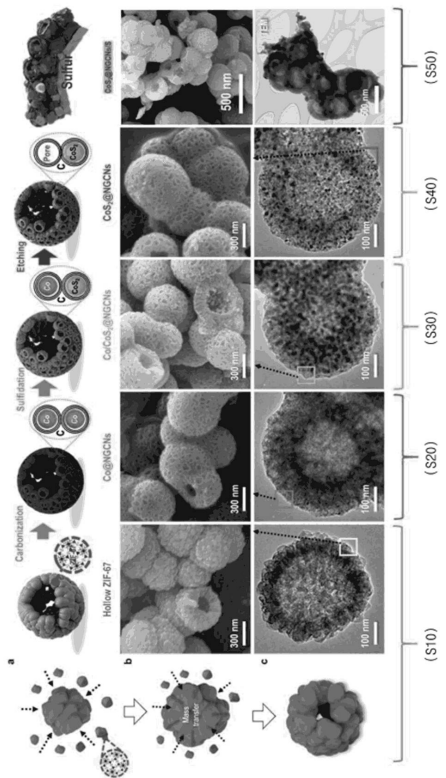
50

【図面】

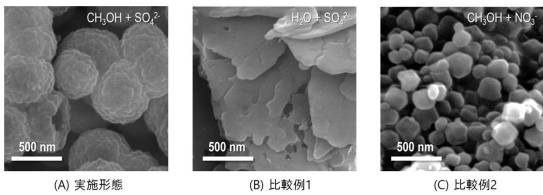
【図 1】



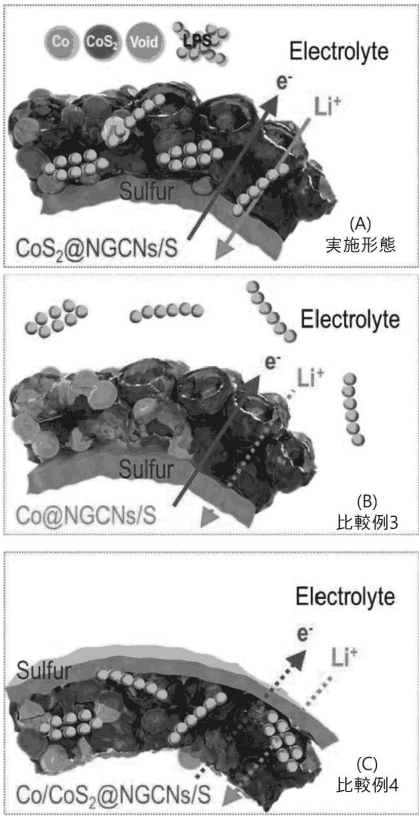
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

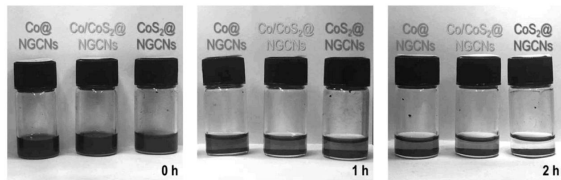
20

30

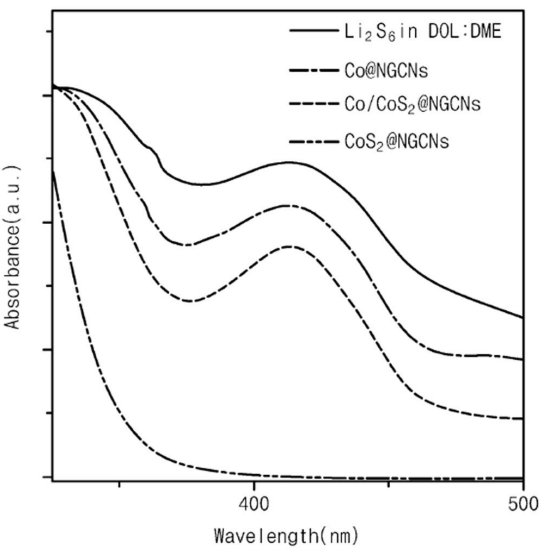
40

50

【 図 5 】

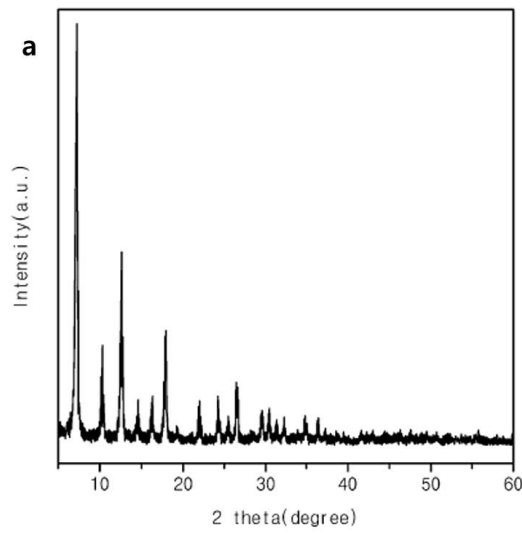


【 図 6 】

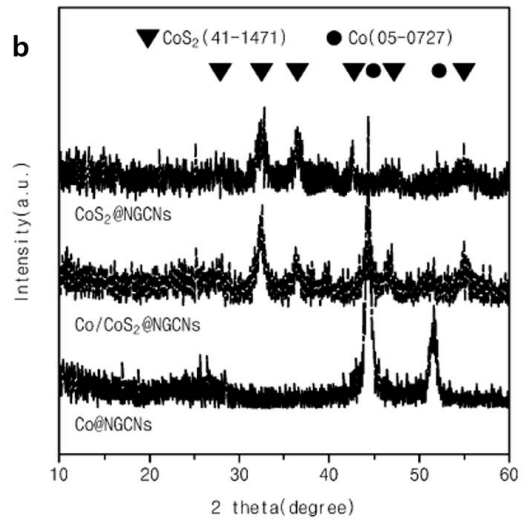


10

【 図 7 A 】



【 図 7 B 】



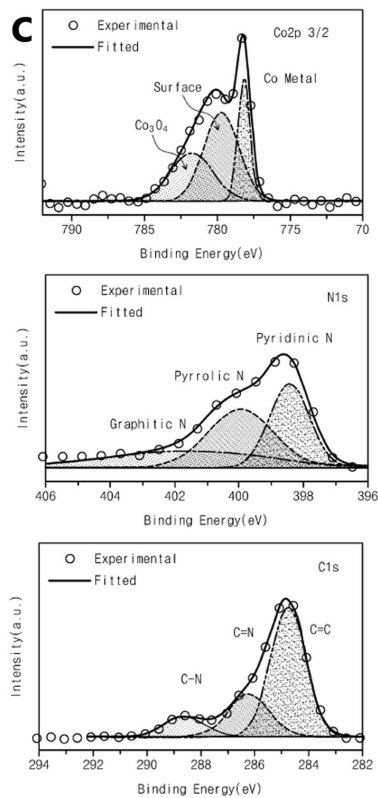
20

30

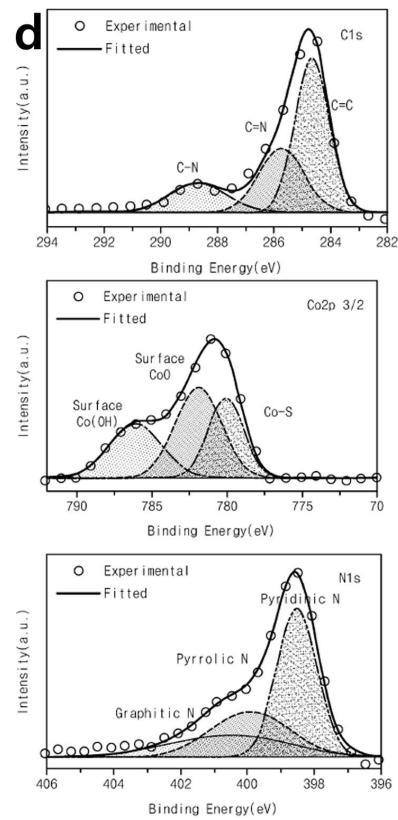
40

50

【図 7 C】



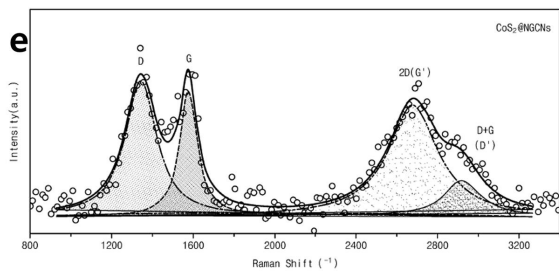
【図 7 D】



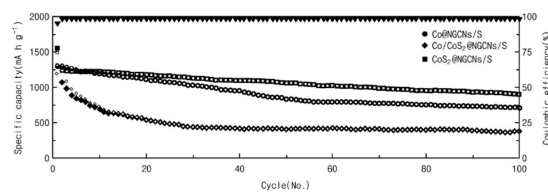
10

20

【図 7 E】



【図 8】

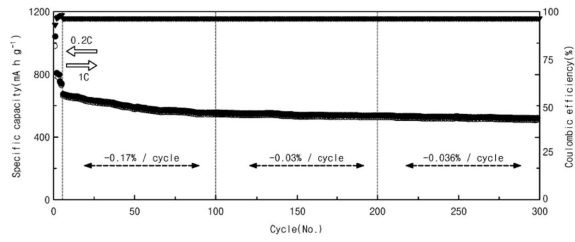


30

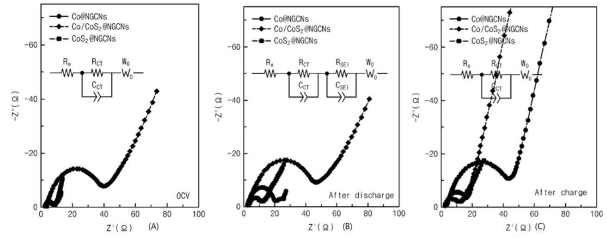
40

50

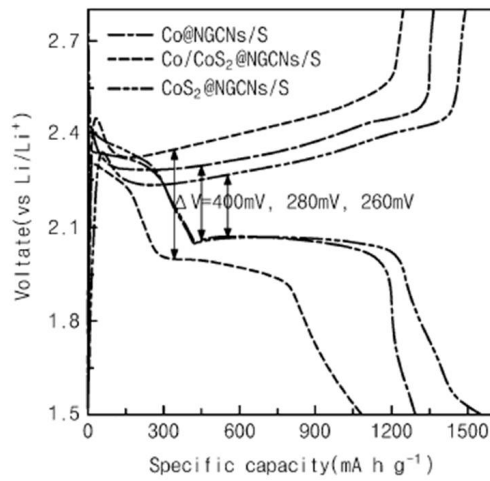
【 図 9 】



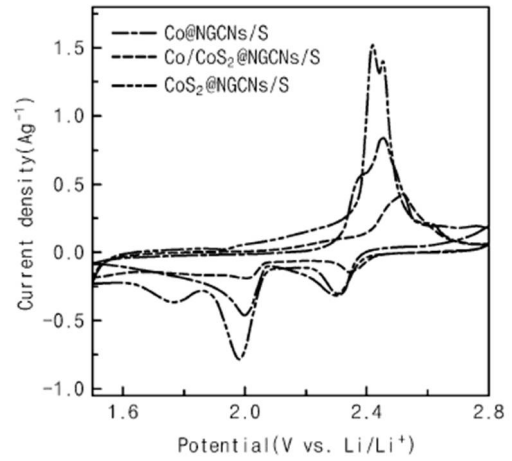
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 1 B 32/20 (2017.01)

F I

H 0 1 M 10/052

C 0 1 B 32/20

弁理士 大西 渉

(72)発明者 ギム ドンワン

大韓民国 0 6 6 0 3 ソウル ソチョ - グ ソチョジュンアン - ロ 2 4 - ギル 4 3、1 0 2 - ドン
6 0 8 - ホ

(72)発明者 ソ スンドク

大韓民国 0 2 8 4 1 ソウル ソンブク - グ アナム - ロ 1 4 5 サイエンス・ライブラリー 5 1
2 - ホ

審査官 福井 晃三

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 1 8 8 3 0 1 (J P , A)

特表 2 0 1 9 - 5 1 7 7 2 9 (J P , A)

特開 2 0 2 0 - 1 1 9 6 4 3 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 0 6 3 2 1 9 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 2 2 9 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

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

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

C 0 1 B 3 2 / 2 0