(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 2 일 (02.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/067793 A1

(51) 국제특허분류:
C01B 32/21 (2017.01) *H01M 4/38* (2006.01)
C01B 17/02 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/178* (2017.01)
H01M 4/583 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012627

(22) 국제출원일: 2019 년 9 월 27 일 (27.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0115677 2018 년 9 월 28 일 (28.09.2018) KR
10-2018-0115668 2018 년 9 월 28 일 (28.09.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **조은경 (CHO, Eunkyung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **조현아 (CHO, Hyunah)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

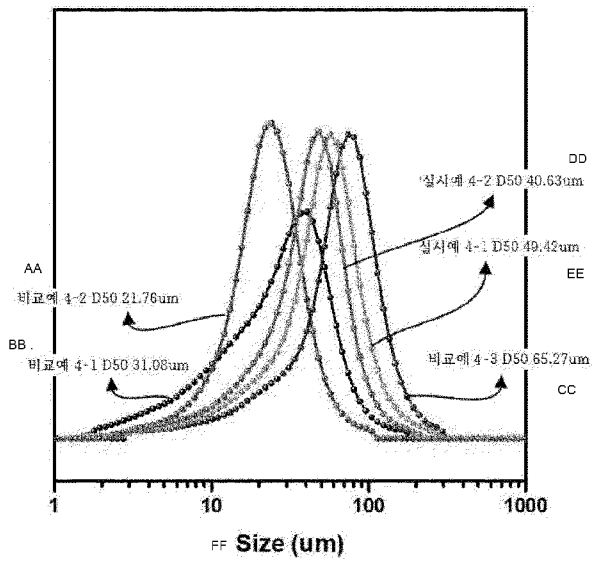
(74) 대리인: 김성호 (**KIM, Sung Ho**); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SULFUR-CARBON COMPOSITE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 황-탄소 복합체 및 그 제조방법



AA ... Comparative example 4-2 D50 21.76 ㎛
BB ... Comparative example 4-1 D50 31.08 ㎛
CC ... Comparative example 4-3 D50 65.27 ㎛
DD ... Example 4-2 D50 40.63 ㎛
EE ... Example 4-1 D50 49.42 ㎛
FF ... Size (㎛)

(57) **Abstract:** The present invention relates to a sulfur-carbon composite wherein the particle size of the sulfur-carbon composite is controlled to a specific range, and a manufacturing method therefor.

(57) **요약서:** 본 발명은 황-탄소 복합체의 입도를 특정범위로 조절하는 황-탄소 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

WO 2020/067793 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 황-탄소 복합체 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 출원은 2018년 9월 28일자 한국 특허 출원 제10-2018-0115668호 및 2018년 9월 28일자 한국 특허 출원 제10-2018-0115677호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 황-탄소 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[4] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충·방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 에너지 효율을 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발로 진행되고 있다.

[5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[6] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - Sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1675mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO_2 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[7] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(Anode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S_8 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이런 반응 중 황은 환형의 S_8에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li_2S_x, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬

설파이드(Lithium sulfide, Li_2S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[8] 이러한 리튬-황 전지는 기존의 전지보다 더 높은 에너지 밀도를 나타내고 있으나, 이러한 높은 에너지 밀도를 구현하기 위해서는 고용량(high loading) 전극의 제조가 필요하며 고용량(high loading) 전극에서 셀의 구동을 가능하게 하는 기술이 매우 중요하다.

[9] [특허문헌 1] 일본 공개 특허 2016-535716 "탄소 나노튜브 응집체를 포함한 탄소 나노튜브-황 복합체 및 그 제조 방법"

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명자들은 다각적인 연구를 수행한 끝에, 황-탄소 복합체의 입도 조절이 고용량(high loading) 전극의 구동에 중요한 영향을 미치며, 이때 복합체의 입도를 조절하는 방법은 여러 가지가 적용될 수 있다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[12] 따라서, 본 발명의 목적은, 전지의 양극재로 제조하는 경우, 전극 내 분포하는 황-탄소 복합체의 입도를 조절하여 전극 내에서 전해액의 입출입을 용이하게 하여 방전 시 과전압이 개선되고, 초기 반응성이 향상될 수 있도록 입도 분포가 조절된 황-탄소 복합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[13] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[14] (a) 다공성 탄소재에 황을 혼합하는 단계;

[15] (b) 상기 혼합된 다공성 탄소재 및 황을 열처리하는 단계;를 포함하는 황-탄소 복합체의 제조방법으로서,

[16] 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 황-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은

[18] 다공성 탄소재; 및 상기 다공성 탄소재의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 황을 포함하는 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 30 내지 70㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체를 제공한다.

[19] 또한, 본 발명은 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 양극을 제공한다.

[20] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[21] 본 발명에 따르면, 황-탄소 복합체의 입도를 조절함으로써, 전지로 제조하는 경우, 과전압이 개선되고, 초기 반응성이 향상될 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 실시예 4-1 내지 4-2 및 비교예 4-1 내지 4-3에서 제조한 황-탄소 복합체의 입도 분포를 나타낸 그래프이다.

[23] 도 2는 본 발명의 실시예 4-1 내지 4-2 및 비교예 4-1 내지 4-3에서 제조한 황-탄소 복합체로 제조된 전지의 초기 방전용량을 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.

[25] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 축척과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[26]

[27] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[28] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 "복합체(composite)"란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적·화학적으로 서로 다른 상(phase)를 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.

[29]

[30] 리튬 이차 전지는 양극과 음극에서 일어나는 산화-환원 반응을 통해 지속적인 에너지의 저장과 사용이 가능한 전지를 통칭하는 것으로서, 충-방전이 일어 날 때, 양극과 음극 물질 사이에서 전해질을 따라 이동하는 리튬 이온이 도선을 통해 이동하는 전자와 전기적인 중성을 이루며 전기 또는 화학에너지를 저장한다.

[31] 이 중에서도, 리튬-황 전지는 양극 활물질로 황을, 음극 활물질로 리튬 금속을 사용한다. 리튬-황 전지의 방전시 음극에서는 리튬의 산화 반응이 일어나고, 양극에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 이때 환원된 황은 음극으로부터 이동되어 온 리튬 이온과 결합하여 리튬 폴리설파이드로 변환되고 최종적으로 리튬 설파이드를 형성하는 반응을 수반한다.

[32] 리튬-황 전지는 기존의 리튬 이차 전지에 비해 월등히 높은 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하므로 전지의 제조단가를 낮출 수 있다는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.

[33] 이러한 장점에도 불구하고 양극 활물질인 황의 낮은 전기 전도도 및 리튬 이온

전도 특성으로 인해 실제 구동에 있어서는 이론적 에너지 밀도 전부를 구현하는데 어려움이 있다.

[34] 황의 전기 전도도를 개선하기 위해 탄소, 고분자 등 전도성 소재와의 복합체 형성, 코팅 등의 방법이 사용되고 있다. 여러 방법 중 황-탄소 복합체가 양극의 전기 전도성을 개선에 효과적이기 때문에 양극 활물질로 가장 많이 사용되고 있지만, 충방전 용량 및 효율 측면에서는 아직 충분치 않다. 리튬-황 전지의 용량과 효율은 양극으로 전달되는 리튬 이온의 양에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 황-탄소 복합체 내부로 리튬 이온의 전달이 용이하게 하는 것이 전지의 고용량 및 고효율화에 중요하다.

[35] 이러한 고용량(high loading) 전극의 개발에, 황-탄소 복합체의 입도 조절이 중요한 영향을 미치며, 이때 복합체의 입도를 조절하는 방법은 여러 가지가 적용될 수 있다

[36]

[37] **황-탄소 복합체의 제조방법**

[38] 이에 본 발명에서는 과전압이 개선되고, 초기 반응성이 향상된 고용량(high loading) 전극의 개발을 위하여, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 황-탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

[39]

[40] 먼저, 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법은, (a) 다공성 탄소재에 황을 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 혼합된 다공성 탄소재 및 황을 열처리하는 단계;를 포함하며, 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 한다.

[41]

[42] 상기 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법은, (a) 다공성 탄소재에 황을 혼합하는 단계를 포함한다.

[43] 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질인 황이 균일하고 안정적으로 고정화될 수 있는 골격을 제공하고 황의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.

[44] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며, 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.

[45] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차전지나 리튬-황 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.

[46] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[47]

[48] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계 전에, 다공성 탄소재를 분쇄하거나 또는 응집시켜, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있다(1단계 조절).

[49] 상기 분쇄는 어트리션 밀 (attrition mill), 볼 밀 (ball mill), 제트 밀 (jet mill), 또는 레조넌스 어쿠스틱 믹서 (resonance acoustic mixer) 등을 사용할 수 있다. 상기 분쇄는 처음 시작하는 탄소의 크기나 강도에 따라 조건을 조절하여 수행할 수 있다.

[50] 또한, 상기 응집은 고분자 탄화 또는 스프레이 건조(spray drying) 을 사용할 수 있다. 상기 응집은 스프레이 건조에서 사용하는 유량, 투입용액의 농도, 분사 온도, 분사 속도 등을 조절하여 수행할 수 있다.

[51] 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 40 내지 60㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[52] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)를 5 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 5 내지 10㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[53] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)를 100㎛ 이하의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[54]

[55] 상기 (a) 단계에서 사용되는 황은 무기 황(S_8), Li_2S_n($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머[$(C_2S_x)_n$, x=2.5 내지 50, $n \geq 2$]로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S_8)을 사용할 수 있다.

[56] 또한, 상기 황은 상기 다공성 탄소재의 기공 내부뿐만 아니라 표면에 위치하며 이때 상기 다공성 탄소재의 외부 전체 표면의 100% 미만, 바람직하게는 1 내지 95 %, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 % 영역에 존재할 수 있다. 상기 황이 다공성 탄소재의 표면에 상기 범위 내에 있을 때 전자 전달 면적 및 전해액의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 범위 영역에서 황이 다공성 탄소재의 표면에 얇고 고르게 함침되므로 충방전 과정에서 전자 전달

접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 만약, 상기 황이 다공성 탄소재의 표면의 100% 영역에 위치하는 경우, 상기 다공성 탄소재가 완전히 황으로 덮여 전해액의 젖음성이 떨어지고 전극 내 포함되는 도전재와 접촉성이 떨어져 전자 전달을 받지 못해 반응에 참여할 수 없게 된다.

[57] 상기 황-탄소 복합체는 구조체 내 다양한 크기의 기공 및 3차원적으로 상호 연결되며 규칙적으로 정렬된 기공들로 인해 황을 높은 함량으로 담지할 수 있다. 이로 인해 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 황-탄소 복합체 내부에 위치할 수 있게 되면, 폴리설파이드 용출 시에도 3차원으로 얽혀 있는 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지는 고로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 황 로딩량은 5 ~ 20 mg/cm^{2}가 될 수 있다.

[58]

[59] 상기 (a) 단계에서는 황과 다공성 탄소재를 혼합할 때, 황과 다공성 탄소재의 중량비는 9:1 내지 7:3, 바람직하게는 8:2 내지 7.5:2.5일 수 있다. 만약 상기 중량비 범위 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 증가함에 따라 양극 슬러리 제조시에 필요한 바인더 첨가량이 늘어난다. 이러한 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키기게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 또한, 황의 포함량이 적어 고황함량의 복합체를 제조하지 못함에 따라서, 황의 함량이 적은 황-탄소 복합체를 사용하여 황 로딩량이 높은 전극을 제조하기 위해서는 전극이 두꺼워지고 그에 따라 에너지 밀도가 높아지는 문제가 있다. 반대로 상기 중량비 범위를 초과하는 경우 황이 그들끼리 뭉치게 되고, 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.

[60]

[61] 상기 (a) 단계에서는 황과 다공성 탄소재를 혼합할 때, 황과 다공성 탄소재의 혼합 중량이 10 g 이상일 수 있다. 10g 이하의 소량으로 혼합하는 경우에는 황과 다공성 탄소재를 유발 등으로 쉽게 혼합을 할 수 있으나, 10g 이상의 대량으로 혼합하는 경우에는 유발 등으로 쉽게 혼합이 되지 않기 때문에 볼밀링 공정을 통하여 혼합을 해야 한다.

[62]

[63] 상기 (a) 단계에서는 황과 다공성 탄소재를 혼합할 때, 믹싱(mixing)할 수 있다. 본 발명에서, 다공성 탄소재에 황을 혼합하여, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[64] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 원하는 입도가 일어나도록 믹싱하는 방법은, 황과 탄소재의 혼합 과정 전에 탄소재를 먼저 원하는 입도로 분쇄한 후에 황과 탄소를 섞어주거나, 황과 탄소재의 혼합 과정에서 분쇄가 함께 일어나도록 고속 회전 믹서를 사용하거나, 볼 밀(ball mill)을 사용하여 믹싱과

함께 분쇄가 일어나도록 조절할 수 있다.

[65] 본 발명에 있어서, 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하기 위해서는, ball mill 방법을 사용하여 2-roll mill 장비를 사용하여 용기에 지르코니아 볼과 탄소, 황을 함께 넣고 예를 들어, 200rpm 조건에서 2-3시간 볼밀을 수행하여 분쇄 및 믹싱을 수행할 수 있다.

[66] 또한, attrition mill을 사용하여 탄소를 지르코니아 볼과 함께 500rpm 조건에서 분쇄한 후에 얻어진 탄소가 원하는 입도에 부합하면 그 탄소 취하여 탄소와 황을 함께, 예를 들어 Henschel mixer로 1500rpm 에서 30분간 혼합하여 믹싱을 수행할 수 있다.

[67] 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 40 내지 60㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[68] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)를 5 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 5 내지 10㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[69] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)를 100㎛ 이하의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[70]

[71] 이 후 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법은, (b) 상기 혼합된 다공성 탄소재 및 황을 열처리하는 단계를 포함한다.

[72] 상기 열처리는 130℃ 내지 170℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 열처리 시간은 특별한 제한은 없으나 15분 내지 2시간 진행할 수 있다. 상기 온도 범위가 170℃를 초과하면 황이 기화되는 문제가 있고, 130℃ 미만이면 황이 녹지 않아 고르게 분포되지 않는 문제점이 있다. 또한, 상기 열처리 시간이 15분 미만이면 확인 충분히 녹아서 함침되지 않는 문제가 있고, 2시간을 초과하면 일부의 황이 기화되거나 불균일하게 함침되는 문제가 있다.

[73]

[74] 본 발명에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하기 위하여, 상기 (b) 단계 후에, 황-탄소 복합체를 분쇄할 수 있다.

[75] 구체적으로, 상기 분쇄는 황이 녹지 않는 분쇄 방법이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 볼밀 (ball mill), attrition mill, 제트 밀 (jet mill)을 사용할 수 있다.

[76] 상기 분쇄는 예를 들어, ball mill 방법으로 roll-mill 장비를 사용하여 지르코니아 볼과 복합체를 함께 넣고 200rpm으로 2시간 조건으로 분쇄를 수행할 수 있다.

[77] 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 40 내지 60㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[78] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)를 5 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 5 내지 10㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[79] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)를 100㎛ 이하의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 100㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[80]

[81] 본 발명에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하기 위하여, 상기 (b) 단계 후에, (c) 상기 황-탄소 복합체에 바인더, 분산제 및 도전재를 혼합한 슬러리를 제조하는 단계;를 추가로 수행할 수 있다.

[82] 상기 (c) 단계는 배치(batch) 용기에서 수행될 수 있다. 상기 배치(batch) 용기는, 볼을 사용하여 믹싱을 하는 모든 장비를 구비할 수 있다. 일례로 내부에 임펠러가 구비될 수도 있다.

[83] 또한, 종래의 슬러리 제조시에는 200ml 이상의 큰 용기를 사용하는 경우 슬러리의 물성치가 떨어지기 때문에, 200ml 이하의 작은 용기를 사용하여 제조하였으나, 본 발명의 슬러리의 제조방법은 슬러리 제조 조건(밀링 볼의 양, mixing rpm)을 최적화 함에 따라서, 200ml 이상의 큰 용기를 사용할 수 있게 되었으며 100g 이상의 슬러리를 혼합할 수 있게 되었다.

[84] 이렇게 상기 배치 용기는 200ml 이상의 큰 용기를 사용할 수 있으며, 용량 상한선은 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 1000ml 이하인 것을 사용할 수 있다. 제조할 수 있는 슬러리의 양도 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 1000 g 이하로 슬러리를 제조할 수 있다.

[85] 상기 혼합 시에는 분산을 위하여 밀링 볼(ball)을 사용하거나 블레이드(blade)를 사용하여 분쇄할 수 있다.

[86] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법은, 회전 교반 방식으로 혼합을 하며, 설정되는 rpm을 높여 교반하는 것이 바람직하다. 구체적인 rpm 수치는 믹싱 스케일에 따라 달라질 수 있는데, 바람직하게는 상기 슬러리를 혼합할 때, 3단계로 나누어서 혼합(mixing)할 수 있다.

[87] 상기 3단계로 이루어지는 혼합 단계 중, 1단계는 바인더와 분산제를 혼합한 후, 이를 균일한 용액으로 제조하는 단계이고, 2단계는 상기 1단계에서 제조된 혼합용액 내 도전재를 분산 시키는 단계이고, 3단계는 상기 2단계에서 제조된 혼합용액 내에 복합체를 분산시키기 위한 단계이다. 상기 각 혼합 단계에서, 1단계에서는 500 내지 1000rpm으로, 2단계에서는 2000 내지 5000rpm으로, 3단계에서는 2000 내지 5500rpm으로 혼합(mixing)할 수 있다.

[88] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 제조방법에서 사용하는 밀링 볼은, 지르코니아(ZrO_2) 볼 또는 알루미나(Al_2O_3) 볼을 사용할 수 있다.

[89] 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 40 내지 60㎛의 범위로

조절할 수 있다.

[90] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)를 5 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 15 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[91] 또한, 상기와 같은 방법에 의하여, 본 발명의 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)를 80 내지 120㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 90 내지 120㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 100 내지 120㎛의 범위로 조절할 수 있다.

[92]

[93] **황-탄소 복합체**

[94] 본 발명의 황-탄소 복합체는, 제조 시에 다양한 단계에서, 다양한 조건으로 황-탄소의 입도를 조절함에 따라서, 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하게 된다.

[95]

[96] 본 발명의 황-탄소 복합체는, 다공성 탄소재; 및 상기 다공성 탄소재의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 황을 포함한다.

[97] 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질인 황이 균일하고 안정적으로 고정화될 수 있는 골격을 제공하고 황의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.

[98] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 ㎚ 범위이며, 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.

[99] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차 전지나 리튬-황 전지 등에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다.

[100] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[101] 상기 황은 무기 황(S_8), Li_2S_n($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머[$(C_2S_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$]로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

바람직하게는 무기 황(S_8)을 사용할 수 있다.

[102] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체에서 전술한 황과 다공성 탄소재의 중량비는 9:1 내지 7:3, 바람직하게는 8:2 내지 7.5:2.5일 수 있다. 만약 상기 중량비 범위 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 증가함에 따라 양극 슬러리 제조시에 필요한 바인더 첨가량이 늘어난다. 이러한 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키기게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 반대로 상기 중량비 범위를 초과하는 경우 황이 그들끼리 뭉치게 되고, 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.

[103] 또한, 상기 황은 상기 다공성 탄소재의 기공 내부뿐만 아니라 표면에 위치하며 이때 상기 다공성 탄소재의 외부 전체 표면의 100% 미만, 바람직하게는 1 내지 95 %, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 % 영역에 존재할 수 있다. 상기 황이 다공성 탄소재의 표면에 상기 범위 내에 있을 때 전자 전달 면적 및 전해액의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 범위 영역에서 황이 다공성 탄소재의 표면에 얇고 고르게 함침되므로 충방전 과정에서 전자 전달 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 만약, 상기 황이 다공성 탄소재의 표면의 100% 영역에 위치하는 경우, 상기 다공성 탄소재가 완전히 황으로 덮여 전해액의 젖음성이 떨어지고 전극 내 포함되는 도전재와 접촉성이 떨어져 전자 전달을 받지 못해 반응에 참여할 수 없게 된다.

[104]

[105] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 황-탄소 복합체는, 제조 시에 다양한 단계에서, 다양한 조건으로 황-탄소의 입도를 조절함에 따라서, 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 40 내지 60㎛의 범위를 가지거나, 45 내지 60㎛의 범위를 가지거나, 50 내지 60㎛의 범위를 가질 수 있다. 상기 범위 영역의 복합체 입도를 가지는 경우 전극 구조에서 형성하는 기공의 크기가 그보다 작은 입도의 복합체가 형성하는 기공의 크기에 비해 더 큰 기공을 형성할 수 있게 되어 전해액의 입출입이 더 용이해진다.

[106] 또한, 본 발명의 황-탄소 복합체는, 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)는 20㎛ 이하의 범위로 할 수 있고, 구체적으로는 5 내지 20㎛의 범위로 조절할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15㎛의 범위로, 더욱 바람직하게는 5 내지 10㎛의 범위일 수 있다. 미분이 많아지면 전극 형성을 위한 바인더의 양이 증대되어 저항이 생길 수 있고, 미분이 너무 적어지면 전극의 구조가 촘촘하지 않아 전극 전도도에 악영향을 미칠 수 있다.

[107]

[108] 또한, 본 발명의 황-탄소 복합체는, 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)는 100㎛ 이하의 범위로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)는 80 내지 100㎛의 범위를 가질 수 있다. 상기 범위 영역보다 클 경우에는

추후 전극을 압연하여 두께를 감소시킬 때 복합체가 전극 내부에서 깨지는 문제가 발생하게 된다. 또한 압연을 하지 않더라도 입도가 큰 복합체가 존재하면 전극의 불균일성이 떨어져 전극 성능에 영향을 미칠 수 있다

[109]

[110] 상기 황-탄소 복합체는 구조체 내 다양한 크기의 기공 및 3차원적으로 상호 연결되며 규칙적으로 정렬된 기공들로 인해 황을 높은 함량으로 담지할 수 있다. 이로 인해 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 황-탄소 복합체 내부에 위치할 수 있게 되면, 폴리설파이드 용출 시에도 3차원으로 얽혀 있는 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지는 고로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 황 로딩량은 5 ~ 20 mg/cm^2가 될 수 있다.

[111]

[112] <u>리튬 이차 전지용 양극</u>

[113] 본 발명에서 제시하는 황-탄소 복합체는 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서 바람직하게 사용이 가능하다.

[114]

[115] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포 및 건조하여 제작된다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물은 상술한 황-탄소 복합체를 도전재 및 바인더와 혼합한 후, 집전체에 도포하여 40 내지 70 ℃에서 4시간 내지 12시간 동안 건조하여 제조한다.

[116]

[117] 구체적으로 상기 제조된 황-탄소 복합체에 추가적인 도전성을 부여하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 도전재가 추가될 수 있다. 상기 도전재는 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성이 우수하고 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것이면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 탄소계 물질을 사용한다.

[118] 상기 탄소계 물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene)과 같은 흑연(Graphite)계, 활성탄(Active carbon)계, 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 써말 블랙(Thermal black), 컨택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 같은 카본 블랙(Carbon black)계; 탄소 섬유(Carbon fiber)계, 탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT), 풀러렌(Fullerene)과 같은 탄소 나노 구조체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 사용할 수 있다.

[119] 상기 탄소계 물질 이외에도, 목적에 따라 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[120]

[121] 또한 상기 양극 활물질에 집전체에 대한 부착력을 제공하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 바인더가 추가적으로 포함될 수 있다. 상기 바인더는 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다.

[122] 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부티디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌를 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더;로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[123] 상기 바인더 수지의 함량은 상기 극 총중량을 기준으로 0.5 ~ 30 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더 수지의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있다.

[124]

[125] 상기 양극 조성물을 슬러리 상태로 제조하기 위한 용매는 건조가 용이해야하며, 바인더를 잘 용해시킬 수 있되, 양극 활물질 및 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 용매가 양극 활물질을 용해시킬 경우에는 슬러리에서 황의 비중(D = 2.07)이 높기 때문에 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨 전지의 작동에 문제가 발생하는 경향이 있다.

[126] 본 발명에 따른 용매는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적용 가능하다.

[127]

[128] 상기 양극 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.

[129] 상기 양극 조성물을 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300 ㎛ 범위 내에서

적절히 선택할 수 있다.

[130] 이때 상기 슬러리를 코팅하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스핀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.

[131]

[132] 상기 양극 집전체로는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 전도성 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 이러한 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[133]

[134] **리튬 이차 전지**

[135] 본 발명의 일 실시예로서, 리튬 이차 전지는 상술한 양극; 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.

[136] 특히 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극 내에 황을 포함하는 리튬-황 전지일 수 있다.

[137]

[138] 상기 음극은 음극 활물질로서 리튬 이온(Li^+)을 가역적으로 인터칼레이션(Intercalation) 또는 디인터칼레이션(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다. 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.

[139] 또한, 리튬-황 전지의 경우, 충·방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(Inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더 이상 참여할 수 없는 상태의 황을 의미하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(Protective layer)으로서

역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

[140]

[141] 본 발명의 음극은 상기 음극 활물질 이외에 리튬 이온 전도성 물질로 이루어진 전처리층 및 상기 전처리층 상에 형성된 리튬 금속 보호층을 추가적으로 더 포함할 수 있다.

[142]

[143] 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 가지는 절연체로서 얇은 박막 또는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다. 또한 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[144] 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이 바람직하며, 이러한 분리막으로는, 유리 전해질(Glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 예컨대 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포, 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard® 2400, 2300 Hoechest Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.

[145]

[146] 고체 상태의 전해질 분리막은 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(Gelling agent)을 더 포함할 수도 있다. 이러한 겔 형성 화합물의 대표적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[147]

[148] 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있는 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[149] 본 발명의 리튬염은 비수계 유기용매에 용해되기 좋은 물질로서, 예컨대, LiSCN, LiCl, LiBr, LiI, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCH_3SO_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiClO_4$, $LiAlCl_4$, $Li(Ph)_4$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(SFO_2)_2$, $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.

[150] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 ~ 2 M, 구체적으로 0.6 ~ 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 ~ 1.7 M일 수 있다. 0.2 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li^+)의 이동성이 감소될 수 있다.

[151] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 잘 용해시켜야 하며, 본 발명의 비수계 유기용매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 하나 또는 둘 이상의 유기 용매들의 혼합물일 수 있다.

[152] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[153] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, 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_3PO4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[154] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[155] 상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리,

플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 분리막을 더 포함한다.

[156]

[157]

발명의 실시를 위한 형태

[158] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[159]

[160] [실시예]

[161] **황-탄소 복합체의 제조**

[162] [실시예 1] (탄소를 먼저 입도 조절)

[163] Specific surface area가 200 cm^2인 탄소나노튜브(엘지화학제) 200g을 attrition mill (M tech, attrition mill 5L 명)을 이용하여 5mm 크기의 지르코니아 볼을 사용하여 500rpm에서 5분간 분쇄하였다.

[164] 상기 분쇄된 탄소나노튜브 50g를 황(Aldrich社의 α-Sulfur) 150g과 blade mixing (Henschel mixer 사용) 공정으로 1500rpm에서 30분간 믹싱(mixing)하였다. 상기 믹싱 공정에서는 탄소의 분쇄 효과가 거의 없었다. 이 후, 155 ℃ 오븐에서 30 분간 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[165]

[166] [실시예 2] (황, 탄소 믹싱 시에 입도 조절)

[167] 상기 실시예 1과 동일한 탄소나노튜브 50g을 황(Aldrich社의 α-Sulfur) 150g과 볼밀링(ball milling) 공정으로 믹싱(mixing)하였다. 상기 볼밀링 공정은 5mm 크기의 지르코니아 볼을 사용하여, 200 RPM의 밀링 조건으로 2시간 동안 수행하였다.

[168] 이 후, 155 ℃ 오븐에서 30 분간 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[169]

[170] [실시예 3] (복합체 제조 후 입도 조절)

[171] 상기 실시예 1과 동일한 탄소나노튜브 50g을 황(Aldrich社의 α-Sulfur) 150g과 blade mixing (Henschel mixer 사용) 공정으로 믹싱(mixing)하였다. 상기 믹싱 공정에서는 탄소의 분쇄 효과가 거의 없었다. 이 후, 155 ℃ 오븐에서 30 분간 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다. 이후, 제조된 황-탄소 복합체를 5 mm 크기의 지르코니아 볼을 사용하여, 200RPM의 밀링 조건으로 2시간 동안 다시 볼밀링 공정은 수행하였다.

[172]

[173] [실시예 4-1] (슬러리 제조 단계의 입도 조절)

[174] 상기 실시예 1과 동일한 탄소나노튜브 50g을 황(Aldrich社의 α-Sulfur) 150g과

blade mixing (Henschel mixer 사용) 공정으로 믹싱(mixing)하였다. 상 상기 믹싱 공정에서는 탄소의 분쇄 효과가 거의 없었다. 이 후, 155 ℃ 오븐에서 30 분간 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[175] 부피가 500ml인 스테인레스 슬러리 용기에 상기 황-탄소 복합체: 바인더: 분산제: 도전재 =87:7:1:5의 중량비로 혼합하여 240g의 슬러리(고형분 25%)를 제조하였다. 상기 바인더로는 폴리 아크릴계 바인더를 사용하였고, 분산제로는 폴리바이닐계 분산제를 사용하였고, 도전재로는 Vapor grown carbon fibers (VGCF)를 사용하였다.

[176] 상기 용기에 슬러리: ZrO_2볼의 중량비가 2:1이 되도록 ZrO_2볼을 슬러리에 투입한 후, 지름 5cm의 임펠러를 사용하여 30분간 교반하였다. 교반 시, mixing rpm은 1단계에서 800rpm, 2단계에서 4000rpm, 3단계에서 5000rpm으로 각 단계별로 동일한 시간으로 교반하여, 양극 제조용 슬러리를 제조하였다.

[177]

[178] [실시예 4-2]

[179] 교반 시간을 30분에서 60분으로 늘린 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 슬러리(고형분 25%)를 제조하였다.

[180]

[181] [비교예 1]

[182] 실시예 3과 동일한 방법으로 복합체를 분쇄하여 D50을 10um로 더 많이 분쇄한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[183]

[184] [비교예 2]

[185] 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소재를 분쇄한 후 분급을 통하여 큰 입자를 제거하여 D_{50}이 25㎛인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[186]

[187] [비교예 3]

[188] 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소재를 분쇄한 후 분급을 통하여 큰 입자를 제거하여 D_{50}이 73㎛인 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[189]

[190] [비교예 4-1]

[191] 슬러리 입도를 확인하면서 교반 시간을 늘려 입도가 31㎛로 작아지는 지점에 이르를 때까지 교반 한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 슬러리(고형분 25%)를 제조하였다.

[192]

[193] [비교예 4-2]

[194] 슬러리 입도를 확인하면서 교반 시간을 늘려 입도가 22㎛로 작아지는 지점에

이르를 때까지 교반 한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 슬러리(고형분 25%)를 제조하였다.

[195]

[196] [비교예 4-3]

[197] 슬러리 입도를 확인하면서 교반 시간을 늘려 입도(D_{50})가 65㎛ 지점에 이르를 때까지 교반 한 것을 제외하고는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 슬러리(고형분 25%)를 제조하였다.

[198]

[199] **실험예 1: 슬러리 물성 평가**

[200] (입도 분포 측정)

[201] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 황-탄소 복합체를, microtrac사 bluewave 제품을 사용하여 입도 분포를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[202] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예1	비교예2	비교예3
D_{10}(㎛)	12.0	17.2	18.0	4.55	8.91	48.22
D_{50}(㎛)	37.25	56.4	51.0	10.05	25.52	72.78
D_{90}(㎛)	81.22	103.0	92.0	16.94	65.52	112.7

[203] 상기 표 1의 결과를 통하여, 황-탄소 복합체 제조 시, 입도 조절 조건에 의하여 황-탄소 복합체의 입도 분포의 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다.

[204]

[205] 또한, 상기 실시예 4-1 내지 4-2 및 비교예 4-1 내지 4-3에서 제조한 슬러리를, microtrac사 bluewave 제품을 사용하여 입도 분포를 측정하여 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[206] [표2]

	실시예 4-1	실시예 4-2	비교예4-1	비교예4-2	비교예4-3
D_{50}(㎛)	49.42	40.63	31.08	21.76	65.27

[207] 또한, 표 2의 결과를 통하여, 황-탄소 복합체를 포함하는 슬러리 제조 단계에서 밀링 시간에 의하여 황-탄소 복합체의 입도 분포의 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다.

[208]

[209] **실험예 2: 전지 성능 평가**

[210] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 황-탄소 복합체를 이용하여, 황-탄소 복합체: 도전재: 바인더=90:5:5의 중량비로 슬러리를 제조한 후 20 ㎛ 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅하여 전극을 제조하였다. 이때 도전재는

카본블랙을, 바인더로는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로오스를 사용하였다. 이후, 50℃ 오븐에서 overnight로 건조하여 전극을 제조하였다.

[211] 또한, 실시예 4-1 내지 4-2 및 비교예 5-1 내지 5-3에서 제조된 슬러리를 동일한 방법으로 집전체에 코팅하여 전극을 제조하였다.

[212]

[213] 상기 제조된 양극을 양극으로 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌을 사용하고, 음극으로서 45 ㎛ 두께의 리튬 호일을 사용하여 코인 셀을 제조하였다. 이때, 상기 코인 셀은 DOL/DME 용매 (1:1부피비)로 이루어진 유기 용매에 1 M LiTFSI, 3 중량% $LiNO_3$을 용해시켜 제조된 전해질을 사용했다.

[214]

[215] (충방전 특성 평가)

[216] 상기 제조된 코인셀에 대하여, 충방전 측정장치를 사용하여 충방전 특성 변화를 시험하였다. 얻어진 전지를 이용하여, 초기 방전/충전은 초기 2.5 사이클 동안은 0.1C/0.1C로 진행한 이후, 0.2C/0.2C 3사이클 진행 후, 0.5C/0.3C로 사이클 진행하였다.

[217] 상기 결과를, 측정하여 하기 표 3 및 도 2에 나타내었다. 하기 표 3 및 도 2에서 기공(porosity)는 전극 두께를 측정하여 실제 true density 및 무게를 이용하여 계산하였고, 로딩양(Loading)은 전극의 무게 및 면적을 사용하여 계산하였다.

[218]

[219] [표3]

	Specific capacity(mAh/g)	Porosity(%)	Loading(mAh/cm^2)
실시예 1	976	68	5.1
실시예 2	1044	68	5.9
실시예 3	1016	68	5.8
비교예 1	300	60	5.3
비교예 2	962	68	5.4
비교예 3	957	67	5.0

[220] 상기 표 3을 통하여 복합체의 입도가 셀의 성능에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.또한 실시예 4-1 내지 4-2 및 비교예 4-1 내지 4-3에서 제조된 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프를 도 2에 나타내었으며, 상기 도 2를 통하여 본 발명에서 따른 슬러리의 입도 한정에 따라서 셀의 성능이 향상됨을 알 수 있었다.

[221]

청구범위

[청구항 1] (a) 다공성 탄소재에 황을 혼합하는 단계; 및
(b) 상기 혼합된 다공성 탄소재 및 황을 열처리하는 단계;를 포함하는 황-탄소 복합체의 제조방법으로서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계 전에, 다공성 탄소재를 분쇄하거나 또는 응집시켜, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 분쇄는 어트리션 밀 (attrition mill), 볼 밀 (ball mill), 제트 밀 (jet mill) 또는 레조넌스 어쿠스틱 믹서 (resonance acoustic mixer)를 사용하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 응집은 고분자 탄화 또는 스프레이 건조(spray drying) 을 사용하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서, 다공성 탄소재에 황을 혼합할 때, 믹싱(mixing)하여, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 볼 밀링은 황과 탄소재의 혼합 과정 전에 탄소재를 먼저 원하는 입도로 분쇄한 후에 황과 탄소를 섞어주거나, 또는 황과 탄소재의 혼합 과정에서 분쇄가 함께 일어나도록 믹싱하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계 후에, 황-탄소 복합체를 분쇄하여, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 분쇄는 볼밀 (ball mill), attrition mill, 또는 제트 밀 (jet mill) 을 사용하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계 후에, (c) 상기 황-탄소 복합체에 바인더, 분산제 및 도전재를 혼합한 슬러리를 제조하는 단계;를 추가로 수행하여, 상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 30 내지 70㎛의 범위로 조절하는 것을

특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 (c) 단계는 내부에 임펠러가 구비된 배치(batch) 용기에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 (c) 단계는 밀링 볼(ball)을 사용하거나 블레이드(blade)를 사용하여 분쇄하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 12] 제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 밀링 볼은, 지르코니아(ZrO_2) 볼 또는 알루미나(Al_2O_3) 볼인 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 13] 제9항에 있어서,
상기 슬러리를 혼합할 때, 바인더와 분산제를 혼합하는 1단계, 1단계에서 제조된 혼합용액 내에 도전재를 분산 시키는 2단계 및 상기 2단계에서 제조된 혼합용액 내에 황-탄소 복합체를 분산시키는 3단계로 혼합(mixing)하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 슬러리를 혼합할 때,
상기 1단계는 500 내지 1000rpm으로,
상기 2단계는 2000 내지 5000rpm으로,
상기 3단계는 2000 내지 5500rpm으로 혼합(mixing)하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 상기 황과 다공성 탄소재를 9:1 내지 7:3의 중량비로 혼합하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 16] 제2항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 40 내지 60㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 17] 제5항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 45 내지 60㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 18] 제7항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 45 내지 60㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 19] 제9항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)를 40 내지 50㎛의 범위로 조절하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체의 제조방법.

[청구항 20] 다공성 탄소재; 및
상기 다공성 탄소재의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 황을 포함하는

황-탄소 복합체에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 30 내지 70㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 21] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 40 내지 60㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 22] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 45 내지 60㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 23] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{50} 기준)는 50 내지 60㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 24] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)는 5 내지 20㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 25] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)는 5 내지 15㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 26] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{10} 기준)는 5 내지 10㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 27] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 입도(D_{90} 기준)는 80 내지 100㎛의 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

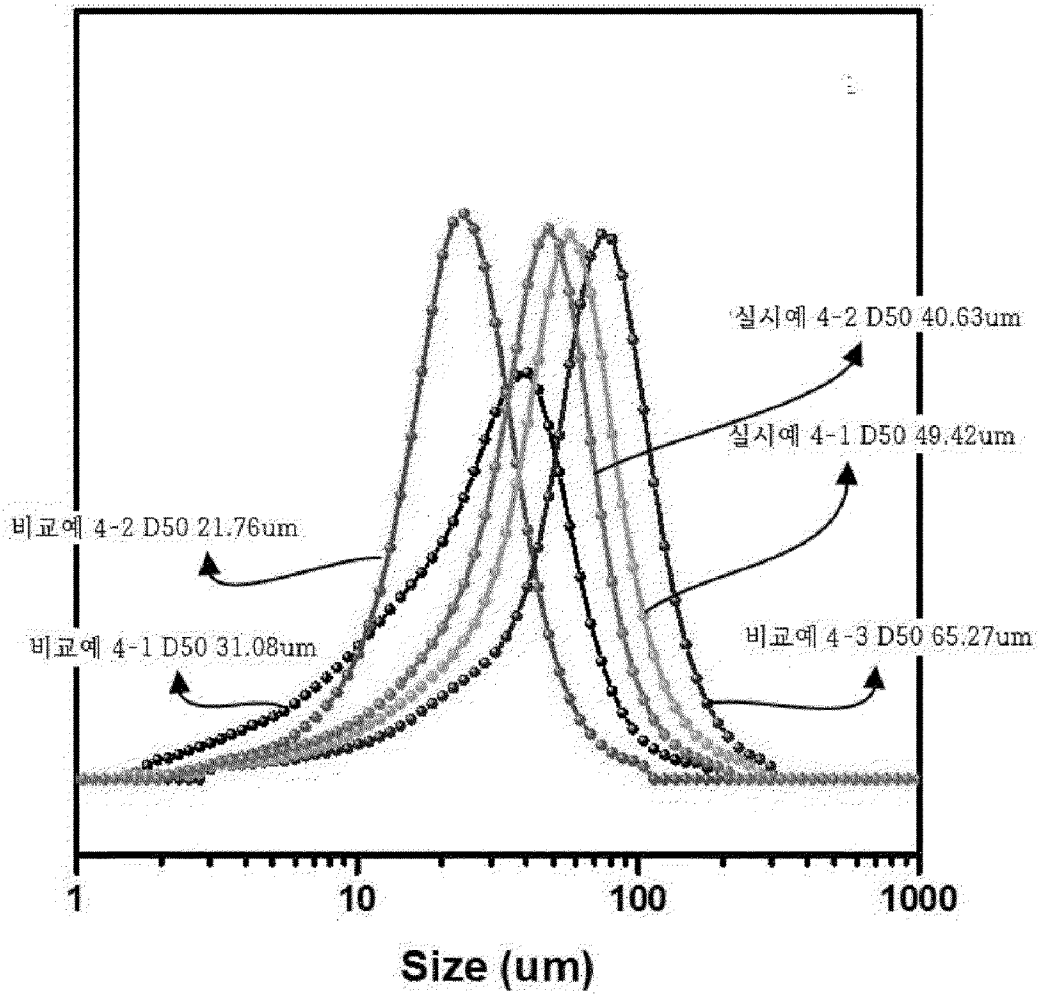
[청구항 28] 제20항에 있어서,
상기 황-탄소 복합체는 리튬 이차전지의 양극재로 사용하는 것을 특징으로 하는, 황-탄소 복합체.

[청구항 29] 제20항의 황-탄소 복합체를 포함하는 양극.

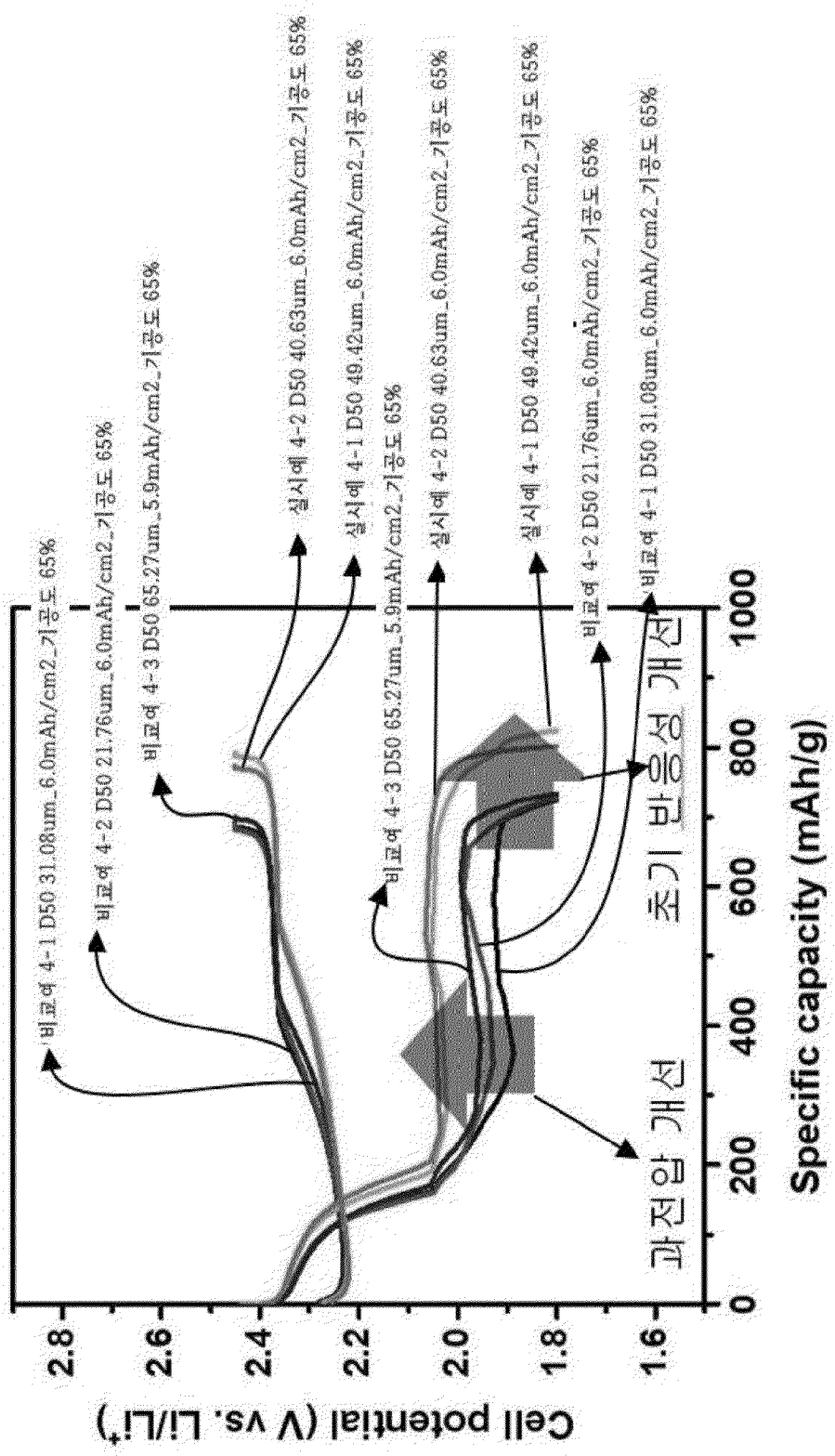
[청구항 30] 제29항의 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지.

[청구항 31] 제30항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 양극 내에 황을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

[도1]


실시예 4-2 D50 40.63um
실시예 4-1 D50 49.42um
비교예 4-2 D50 21.76um
비교예 4-1 D50 31.08um
비교예 4-3 D50 65.27um
1
10
100
1000
Size (um)

[도2]


비교예 4-1 D50 31.08um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
비교예 4-2 D50 21.76um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
비교예 4-3 D50 65.27um_5.9mAh/cm2_기공도 65%
실시예 4-2 D50 40.63um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
실시예 4-1 D50 49.42um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
비교예 4-3 D50 65.27um_5.9mAh/cm2_기공도 65%
실시예 4-2 D50 40.63um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
실시예 4-1 D50 49.42um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
비교예 4-2 D50 21.76um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
비교예 4-1 D50 31.08um_6.0mAh/cm2_기공도 65%
과전압 개선
초기 반응성 개선
Cell potential (V vs. Li/Li+)
Specific capacity (mAh/g)
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
0
200
400
600
800
1000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/012627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/21(2017.01)i, C01B 17/02(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 32/178(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 32/21; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 4/1397; H01M 4/58; H01M 4/583; C01B 17/02; H01M 4/36; H01M 4/38; C01B 32/178

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porosity, carbon material, sulfur, particle size, crush, composite, cathode, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0014793 A (LG CHEM, LTD.) 09 February 2015 See paragraphs [0002], [0021], [0040], [0042], [0055]-[0057], [0065], [0069]; and claims 1, 2, 4, 9, 15.	1-31
X	KR 10-2018-0017796 A (LG CHEM, LTD.) 21 February 2018 See the entire document.	1-31
X	KR 10-2017-0057423 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) 24 May 2017 See the entire document.	1-31
X	KR 10-2012-0039029 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES) 24 April 2012 See the entire document.	1-31
PX	KR 10-2019-0060262 A (LG CHEM, LTD.) 03 June 2019 See the entire document.	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 DECEMBER 2019 (30.12.2019)	**30 DECEMBER 2019 (30.12.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/012627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0014793 A	09/02/2015	KR 10-1669316 B1	25/10/2016
KR 10-2018-0017796 A	21/02/2018	CN 109643792 A	16/04/2019
		EP 3457474 A1	20/03/2019
		EP 3457474 A4	31/07/2019
		JP 2019-517719 A	24/06/2019
		WO 2018-030616 A1	15/02/2018
KR 10-2017-0057423 A	24/05/2017	CN 107078296 A	18/08/2017
		EP 3214674 A1	06/09/2017
		EP 3214674 A4	02/05/2018
		EP 3214674 B1	15/05/2019
		JP 6270004 B2	31/01/2018
		KR 10-1933329 B1	27/12/2018
		US 10270090 B2	23/04/2019
		US 2017-0317343 A1	02/11/2017
		WO 2016-068043 A1	06/05/2016
KR 10-2012-0039029 A	24/04/2012	CN 102498599 A	13/06/2012
		EP 2457278 A1	30/05/2012
		EP 2457278 B1	23/10/2013
		FR 2948233 A1	21/01/2011
		FR 2948233 B1	21/01/2011
		JP 2012-533862 A	27/12/2012
		JP 5726870 B2	03/06/2015
		US 2012-0119158 A1	17/05/2012
		US 8900484 B2	02/12/2014
		WO 2011-010010 A1	27/01/2011
KR 10-2019-0060262 A	03/06/2019	WO 2019-103326 A2	31/05/2019
		WO 2019-103326 A3	18/07/2019

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/012627

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C01B 32/21(2017.01)i, C01B 17/02(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01B 32/178(2017.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C01B 32/21; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 4/1397; H01M 4/58; H01M 4/583; C01B 17/02; H01M 4/36; H01M 4/38; C01B 32/178

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성(porosity), 탄소재(carbon material), 황(sulfur), 입도(particle size), 분쇄(crush), 복합체(composite), 양극(cathode), 리튬 이차 전지(lithium secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0014793 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.09 단락 [0002], [0021], [0040], [0042], [0055]-[0057], [0065], [0069]; 및 청구항 1, 2, 4, 9, 15 참조.	1-31
X	KR 10-2018-0017796 A (주식회사 엘지화학) 2018.02.21 전체 문헌 참조.	1-31
X	KR 10-2017-0057423 A (내셔널 유니버서티 코포레이션 요코하마 내셔널 유니버서티) 2017.05.24 전체 문헌 참조.	1-31
X	KR 10-2012-0039029 A (꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너지스 앨터네이티브즈) 2012.04.24 전체 문헌 참조.	1-31
PX	KR 10-2019-0060262 A (주식회사 엘지화학) 2019.06.03 전체 문헌 참조.	1-31

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 12월 30일 (30.12.2019)	2019년 12월 30일 (30.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/012627

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0014793 A	2015/02/09	KR 10-1669316 B1	2016/10/25
KR 10-2018-0017796 A	2018/02/21	CN 109643792 A	2019/04/16
		EP 3457474 A1	2019/03/20
		EP 3457474 A4	2019/07/31
		JP 2019-517719 A	2019/06/24
		WO 2018-030616 A1	2018/02/15
KR 10-2017-0057423 A	2017/05/24	CN 107078296 A	2017/08/18
		EP 3214674 A1	2017/09/06
		EP 3214674 A4	2018/05/02
		EP 3214674 B1	2019/05/15
		JP 6270004 B2	2018/01/31
		KR 10-1933329 B1	2018/12/27
		US 10270090 B2	2019/04/23
		US 2017-0317343 A1	2017/11/02
		WO 2016-068043 A1	2016/05/06
KR 10-2012-0039029 A	2012/04/24	CN 102498599 A	2012/06/13
		EP 2457278 A1	2012/05/30
		EP 2457278 B1	2013/10/23
		FR 2948233 A1	2011/01/21
		FR 2948233 B1	2011/01/21
		JP 2012-533862 A	2012/12/27
		JP 5726870 B2	2015/06/03
		US 2012-0119158 A1	2012/05/17
		US 8900484 B2	2014/12/02
		WO 2011-010010 A1	2011/01/27
KR 10-2019-0060262 A	2019/06/03	WO 2019-103326 A2	2019/05/31
		WO 2019-103326 A3	2019/07/18