

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 11월 30일 (30.11.2023) WIPO | PCT



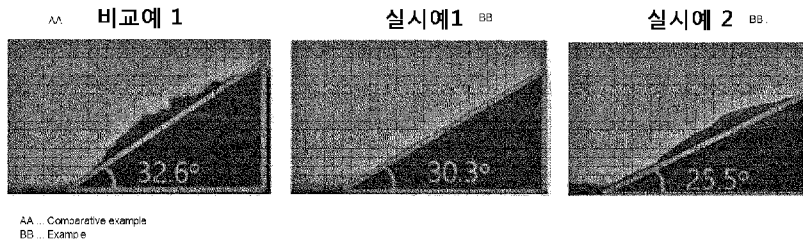
(10) 국제공개번호

WO 2023/229200 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/004326
- (22) 국제출원일: 2023년 3월 30일 (30.03.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2022-0065671 2022년 5월 27일 (27.05.2022) KR
10-2022-0135073 2022년 10월 19일 (19.10.2022) KR
10-2023-0042280 2023년 3월 30일 (30.03.2023) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이미진 (LEE, Mi-Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김민수 (KIM, Min-Su); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 손권남 (SOHN, Kwon-Nam); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한동협 (HAN, Dong-Hyeop); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 홍경식 (HONG, Kyung-Sik); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 신동석 (SHIN, Dong-Seok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SILICA-COATED SULFUR-CARBON COMPOSITE AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 실리카 코팅 황-탄소 복합체 및 이를 포함하는 리튬황 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a silica-coated sulfur-carbon composite, wherein the silica-coated sulfur-carbon composite comprises a sulfur-carbon composite and silica particles coated on at least a part of the surface of the sulfur-carbon composite. The silica-coated sulfur-carbon composite according to the present invention can be used as a positive electrode active material of a lithium-sulfur secondary battery as a non-limiting example.

(57) 요약서: 본 발명은 실리카 코팅 황-탄소 복합체에 관한 것으로서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체, 및 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 비제한적인 예로서 리튬-황 이차전지의 양극 활물질로서 사용될 수 있다.



WO 2023/229200 A1

명세서

발명의 명칭: 실리카 코팅 황-탄소 복합체 및 이를 포함하는 리튬황 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 황-탄소 복합체 및 이를 포함하는 리튬황 전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022년 5월 27일에 출원된 한국출원 제2022-0065671호에 기초한 우선권 및 2022년 10월 19일에 출원된 한국출원 제2022-0135073호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 이차전지는 대용량의 전력저장전지와 휴대전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대 전자기기의 고성능 에너지원으로 사용되고 있다.
- [4] 이차전지로서 리튬이온 이차전지는 니켈-망간전지 또는 니켈-카드뮴전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 큰 장점이 있으나, 과열에 의한 안정성 저하 및 저출력 특성 등과 같은 단점을 가지고 있다.
- [5] 특히, 이차전지의 응용 영역이 전기 자동차(EV), 에너지 저장 장치(ESS) 등으로 확대됨에 따라서 상대적으로 낮은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~250 Wh/kg)를 갖는 리튬이온 이차전지에 비해 이론상으로 높은 무게 대비 에너지 저장 밀도(~2,600 Wh/kg)를 구현할 수 있는 리튬황 전지 기술이 각광 받고 있다.
- [6] 리튬황 전지는 S-S 결합(sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 함유 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용한 전지 시스템을 의미한다. 상기 양극 활물질의 주재료인 황은 전세계적으로 자원량이 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자 당 무게를 가지고 있는 장점이 있다.
- [7] 리튬황 전지에서 사용하는 황은 전기 전도도가 5×10^{-30} S/cm로 전기 전도성이 없는 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어려운 문제가 있다. 이에 전지화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 탄소와 같은 도전체와 함께 황 함유 물질을 황-탄소 복합체로 복합화하여 양극 활물질로서 사용하고 있다.
- [8] 위와 같은 장점에도 불구하고, 황 함유 물질을 활물질로 사용하면 원료로 투입된 황의 총량 대비 전지 내 전기화학적 산화-환원 반응에 참여하는 황의 이용률이 낮아서 실제로는 이론 용량보다 낮은 전지 용량을 나타내는 문제가 있다.
- [9] 따라서, 황 함유 물질을 포함하는 리튬-황 전지의 이론 용량을 고려했을 때 아직까지 온전한 가능성이 완전히 발휘되고 있지는 않는 실정이다.
- [10] 이러한 문제점은 다양한 원인에 의해 발생할 수 있으며, 예컨대 황-탄소 복합체 내 황의 불균일한 주입에 의해 황-응집체가 존재하거나, 전극 제조 시 황-탄소 복합체 자체가 응집되어 균일하게 피딩(feeding)되지 않는 원인 등에 의한 것일 수 있다.

- [11] 일 예로, 리튬황 전지를 건식전극으로 제조할 때, 파우더 상태인 황-탄소 복합체를 균일하게 피딩하여 얇게 펼쳐 블레이드(blade)로 평탄화시켜 전극을 만드는 과정에서, 황-탄소 복합체의 유동성이 낮은 경우 균일한 피딩이 어려워 전극의 로딩 편차가 심해지게 되고 전극의 불량을 야기하게 되는 문제가 있다.
- [12] 이에 따라서, 위와 같이 우수한 특성을 가진 리튬황 전지의 실용화를 위해서는 황-탄소 복합체의 유동성을 높여서 위와 같은 문제가 개선될 필요가 있다.
- [13] 따라서, 리튬-황 전지용 건식 전극을 제조할 때, 예를 들어 블레이드를 사용하여 전극을 제조하기 위해 황-탄소 복합체를 고도로 균일하게 펴고 평평하게 하여 균일한 전극 로딩 및 전극 결합의 최소화를 달성하는 것이 필요하다. 이를 위해, 황-탄소 복합체의 응집체 형성을 감소시킬 수 있어야 한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 상술한 문제를 해결하고,
- [15] 성능이 향상되고 품질이 균일한 리튬-황 전지, 및 여기에 사용하기 위해 성능이 향상되고, 품질이 균일하며 결합이 적어 생산 수율을 높일 수 있는 전극을 제공하고자 한다.
- [16] 이를 위해 효율적으로 생산할 수 있고 균일하게 로딩할 수 있어 전극 결합을 최소화할 수 있는 전극, 예를 들어 양극을 제공하고자 한다.
- [17] 상술한 우수한 특성을 갖는 리튬-황 전지의 실용화를 위해서는 상기 문제점을 해결하기 위해 황-탄소 복합체의 유동성 개선이 필요할 수 있다.
- [18] 이에, 본 발명의 일 측면에 따르면 유동성이 개선된 황-탄소 복합체 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [19] 일 측면에 따르면, 본 발명은 황-탄소 복합체의 응집성이 개선된 실리카 코팅 황-탄소 복합체, 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [20] 다른 측면에 따르면, 본 발명은 황-탄소 복합체의 표면의 거칠기를 개선하여 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성을 개선하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [21] 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [22] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예들의 실리카 코팅 황-탄소 복합체가 제공된다.
- [23] 제1 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는, 황-탄소 복합체; 및 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자;를 포함한다.
- [24] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [25] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이 32° 이하일 수 있다.
- [26] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [27] 상기 실리카 입자의 평균 입자 크기(D_{50})는 10 내지 50 nm일 수 있다.
- [28] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [29] 상기 실리카 입자는 하기 화학식 1로 표현되는 나노입자일 수 있다.
- [30] [식 1]
- [31] $[\text{SiO}_2]_p[\text{SiO}(\text{OH})_2]_{1-p}$
- [32] 상기 식 1에서, 상기 p는 $0 < p \leq 1$ 인 수
- [33] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [34] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 상기 실리카 입자가 코팅된 두께는 20 nm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [35] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [36] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 하기 식 2의 특성을 갖는 것일 수 있다.
- [37] [식 2]
- [38] $0.0001 \leq \frac{[Mp/(Mp + Mc)]}{[So/St]} \leq 0.2$
- [39] 식 2에서,
- [40] Mp는 상기 실리카 입자의 질량이며,
- [41] Mc는 상기 황-탄소 복합체의 질량이며,
- [42] So는 상기 실리카 입자가 코팅된 영역의 면적이며,
- [43] St는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면적이다.
- [44] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [45] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 99.9:0.1 내지 80:20의 중량 비율로 포함하는 것일 수 있다.
- [46] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [47] 상기 황-탄소 복합체의 평균 입자 크기(D_{50})는 20 μm 내지 50 μm 일 수 있다.
- [48] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [49] 상기 황-탄소 복합체는, 다공성 탄소재; 및 상기 다공성 탄소재의 기공 내부 및 외부 표면 중 적어도 일부에 담지된 황 함유 화합물;을 포함할 수 있다.
- [50] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [51] 상기 다공성 탄소재에 존재하는 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm일 수 있다.
- [52] 제11 구현예에 따르면, 제9 구현예에 있어서,
- [53] 상기 황 함유 화합물은, 무기 황(S_8), 리튬폴리설파이드(Li_2Sn , $1 \leq n \leq 8$), 탄소 황 고분자($(\text{C}_2\text{S}_x)_m$, $2.5 \leq x \leq 50$, $2 \leq m$) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [54] 제12 구현예에 따르면, 제9 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [55] 상기 황-탄소 복합체는, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 1:9 내지 5:5의 중량 비율로 포함할 수 있다.
- [56] 제13 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [57] 상기 실리카 입자에 의해 형성된 코팅층의 최대 두께 대비 상기 황-탄소 복합체의 최대 평균 입경(D₅₀)의 비율이 100:1 내지 1000:1일 수 있다.
- [58] 제14 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [59] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체 총 중량을 기준으로,
- [60] 상기 실리카 입자 0.01 내지 20 중량%, 및 상기 황-탄소 복합체 80 중량% 내지 99.99 중량%를 포함할 수 있다.
- [61] 제15 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [62] 상기 황-탄소 복합체의 표면적의 60% 내지 100%가 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 것일 수 있다.
- [63]
- [64] 본 발명의 다른 측면에 따르면 하기 구현예의 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법이 제공된다.
- [65] 제16 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법은, 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계를 포함한다.
- [66] 제17 구현예에 따르면, 제16 구현예에 있어서,
- [67] 상기 코팅 단계 전에, 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계를 더 포함하고,
- [68] 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계는, 황 함유 화합물 및 다공성 탄소재를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [69] 제18 구현예에 따르면, 제16 구현예 또는 제17 구현예에 있어서,
- [70] 상기 코팅 단계 후에, 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 황-탄소 복합체를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [71] 제19 구현예에 따르면, 제16 구현예 내지 제18 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [72] 상기 코팅 단계는, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 고체 상태로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [73] 제20 구현예에 따르면, 제16 구현예 내지 제19 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [74] 상기 코팅 단계는, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 중량비율이 99.9:0.1 내지 80:20인 것일 수 있다.
- [75]
- [76] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면 하기 구현예들의 양극 활물질, 전극, 및 리튬 황 전지가 제공된다.
- [77] 제21 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [78] 제22 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 전극이 제공된다.

- [79] 제23 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 전해액을 포함하는 리튬황 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [80] 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 표면의 유동성이 개선된 효과가 있다. 황-탄소 복합체의 유동성 증가로 인해, 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 응집이 감소할 수 있다. 그 결과로서, 실리카 코팅 황-탄소 복합체가 전극 지지체 상에 균일하게 도포되어 전지의 성능을 향상시키는 효과가 있다.
- [81] 구체적으로, 종래의 표면 거칠기가 큰 특성을 갖는 황-탄소 복합체와 비교하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자를 포함하게 되어 표면 거칠기 (Roughness)가 높은 황-탄소 복합체 표면에 실리카 입자들이 삽입되어 황-탄소 복합체 표면의 거칠기가 감소하게 되고, 이로 인해 황-탄소 복합체에 우수한 입자 유동성을 부여할 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 응집체 형성이 감소되고, 전극 지지체 상에 균일하게 도포되어 균일한 로딩을 갖는 전극을 제조할 수 있다.
- [82] 또한, 이를 이용하여 제조되는 전극, 예컨대 양극은 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 개선된 유동성으로 인해 더 효과적으로 제조될 수 있으며, 결과적으로 리튬-황 전지의 생산성을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [83] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [84] 도 1은 본 명세서 내 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 위쪽에 도시된 SEM 이미지는 15000 배율을 갖는 이미지이며, 아래쪽에 도시된 SEM 이미지는 2000 배율을 갖는 이미지이다.
- [85] 도 2는 본 명세서 내 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각 측정 결과를 도시한 것이다.
- [86] 도 3은 본 명세서 내 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성을 확인한 사진을 도시한 것이다.
- [87] 도 4는 본 명세서 내 비교예 2에 따른 황-탄소 복합체, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 징크옥사이드(ZnO) 코팅 황-탄소 복합체의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 위쪽에 도시된 SEM 이미지는 10000 배율을 갖는 이미지이며, 아래쪽에 도시된 SEM 이미지는 2000 배율을 갖는 이미지이다.

[88] 도 5는 본 명세서 내 비교예 2에 따른 황-탄소 복합체, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 징크옥사이드(ZnO) 코팅 황-탄소 복합체의 안식각 측정 결과를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[89] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[90] 본 명세서에서, 어떤 구성이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[91] 본 명세서에 있어서, 용어 "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 이들 모두"를 의미한다.

[92] 본 명세서에 있어서, 용어 "복합체(composite)"는 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적·화학적으로 서로 다른 상(phase)을 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.

[93] 본 발명의 일 측면은, 리튬황 전지의 양극에서 양극 활물질을 담지하기 위한 담지체, 양극 활물질 자체, 또는 도전재로서 사용될 수 있는 실리카 코팅된 황-탄소 복합체를 제공하고자 한다. 다만, 본 발명의 일 측면에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 용도가 이에 한정되는 것은 아니다.

[94]

[95] 실리카 코팅 황-탄소 복합체

[96] 본 발명의 일 측면에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는,

[97] 황-탄소 복합체 및 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자를 포함한다.

[98] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 황-탄소 복합체는 상기 실리카 입자가 적어도 부분적으로 코팅된 외부 표면을 갖는 황-탄소 복합체를 포함할 수 있다. 바람직하기로는, 상기 황-탄소 복합체의 외부 표면 전부가 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 것일 수 있다.

[99] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체가 실리카 입자에 의해 코팅되면, 상기 실리카 입자는 그 자체로 더 이상 입자(particles)로서 구별되지 않을 수 있지만, 상기 황-탄소 복합체의 표면 상에 코팅층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 황-탄소 복합체의 입자 크기는 실리카 입자 하나의 입자 크기보다 큰 것이 바람직하다. 여기서, 상기 입자 크기는 당업계에 알려진 ISO 13320:2020에 따른 평균 입자 크기(D₅₀)를 의미할 수 있지만, 상기 입자 크기를 측정하는 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [100] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 입자는 하기 식 1에 따른 화학식을 갖는 나노입자일 수 있다.
- [101] [식 1]
- [102] $[\text{SiO}_2]_p[\text{SiO}(\text{OH})_2]_{1-p}$
- [103] 상기 식 1에서, 상기 p 는 $0 < p \leq 1$ 인 수이다.
- [104] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.3 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [105] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.5 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [106] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.6 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [107] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.7 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.8 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 p 는 $0.9 \leq p \leq 1$ 일 수 있다.
- [110] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 p 는 1일 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체는, 황-탄소 복합체 및 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자를 포함한다.
- [112] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자는 주변의 수분(H_2O)과 반응을 통해 황-탄소 복합체의 표면에 수산화기(-OH)를 부여할 수 있다. 즉, 상기 식 1은 주변의 수분의 양에 따라 다양할 수 있다. 이에 따라, 상기와 같이 표면의 적어도 일부가 실리카 입자에 의해 코팅된 황-탄소 복합체는 실리카 입자들이 삽입되어 거칠기(roughness)가 감소하고, 유동성이 개선된 특성을 나타낼 수 있으나, 본 발명의 기전이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [113] 본 명세서에서, 상기 유동성은 후술하는 바와 같이 안식각에 의해 측정될 수 있다. 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 거칠기는 당업계에 공지된 ISO-25718:2016에 따라 측정될 수 있으나, 거칠기의 측정 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [114] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 실리카 입자가 코팅되지 않은 황-탄소 복합체 대비 유동성이 개선됨으로써 안식각이 작아지는 특성을 가질 수 있다.
- [115] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각은 실리카 입자가 코팅되기 전의 황-탄소 복합체 대비 안식각이 5% 이상 낮아지는 특성을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각은 실리카 입자가 코팅되기 전의 황-탄소 복합체 대비 안식각이 6% 이상, 6.5% 이상, 7% 이상, 8% 이상, 9% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상, 25% 이상 또는 30% 이상 작아지는 특성을 가질 수 있다. 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이 코팅 전의 황-탄소 복합체의 안식각보다 낮아지는 현상이 황-탄소 복합체의 유동성 향상을 반영할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 안식각은 사용되는 특정 황-탄소 복합체에 따라 달라질 수 있다.
- [116] 본 명세서에서, 상기 안식각이 작아지는 것은 하기 식 3에 따라 계산될 수 있다.

- [117] [식 3]
- [118] 안식각 증감율(%) = $[(Ra-Rb)/Rb] \times 100$
- [119] Rb는 코팅 전의 황-탄소 복합체의 안식각이며,
- [120] Ra는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이다.
- [121] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 상기와 같이 유동성이 개선됨으로써, 안식각이 32° 이하를 나타낼 수 있다.
- [122] 본 명세서에 있어서, 상기 "안식각"은 당업계에서 시료의 안식각을 측정하기 위해 통상적으로 사용하는 방법에 따라 측정한 값을 나타낼 수 있으며, 상기 안식각을 측정하는 방법은 예를 들어 US 약전 1174 및 EP 약전 2.9.76에 기재된 안식각 측정법(Angle of Repose Method)을 들 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 안식각은 예를 들어 다음의 방법에 따라 측정될 수 있다. 먼저, 깔대기를 지면으로부터 7.5 cm 높이에 위치시키고 수평계를 이용하여 중심을 맞추고 고정 한 후, 깔대기의 하부를 막아 투입된 시료가 아래로 배출되지 않도록 한다. 깔대기 위로 측정 대상의 시료를 100g 담은 후, 깔대기 하부를 열어 시료가 자유낙하 하며 바닥에 위치한 원판(지름 13 cm)위에 수북히 쌓이도록 하였다. 그 다음, 쌓여있는 시료 더미의 안식각(θ)을 측정하였다.
- [123] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 안식각은 예를 들어 5° 내지 32°, 5° 내지 31.5°, 5° 내지 31°, 10° 내지 31°, 5° 내지 30.5°, 5° 내지 30°, 10° 내지 30°, 15° 내지 28°, 15.5° 내지 27°, 20° 내지 26.5° 또는 23° 내지 26°, 또는 5° 내지 30.3°, 또는 5° 내지 25.5°, 또는 5° 내지 23°, 또는 23° 내지 30.3°, 또는 23° 내지 25.5°, 또는 25.5° 내지 30.3° 일 수 있다.
- [124] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 하기 식 4를 만족하는 것일 수 있다.
- [125] [식 4]
- [126] $-3.16 \ln(N_{1Y} + 0.2) + 31 > \theta > -3.16 \ln(N_{1Y} + 0.2) + 25$
- [127] 식 4에 있어서,
- [128]
$$N_{1Y} = \frac{M_p}{M_p + M_c} * 100,$$
- [129] M_p = 실리카 입자의 질량
- [130] M_c = 황-탄소 복합체의 질량
- [131] θ = 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각 (US 약전 36의 '입자 유동성' <1174>에 따라 측정됨)
- [132]
- [133] 상기 식 4와 같이, 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 수득하기 위한 황-탄소 복합체의 특정 함량에 대해 사용된 실리카 입자의 함량에 따라 안식각이 결정될 수 있다. 상기 식 4를 만족하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 이상적으로 우수한 유동성 및 낮은 밀도를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 식 4를 만족하는 실리카 코팅 황-탄

소 복합체는 이를 이용한 전극, 예컨대 양극의 높은 용량 및/또는 성능, 이를 이용한 리튬-황 전지의 성능을 향상시키는데 유리한 효과를 나타낼 수 있다.

[134] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 하기 식 5A를 만족하는 것일 수 있다.

[135] [식 5A]

$$[136] \quad N_{1Y} < 7.4 \ln(S_{spec}) - 40$$

[137] 식 5A에 있어서,

$$[138] \quad N_{1Y} = \frac{M_p}{M_p + M_c} * 100,$$

[139] M_p = 실리카 입자의 질량

[140] M_c = 황-탄소 복합체의 질량

[141] S_{spec} = 다공성 탄소재의 비표면적

[142]

[143] 상기 식 5A와 같이, 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 중량에 기초한 실리카 입자의 중량은 다공성 탄소재의 비표면적에 따라 결정될 수 있다. 상기 다공성 탄소재의 비표면적이 큰 것은 다공성 탄소재의 외부 표면적이 큰 것일 수 있고, 따라서 황-탄소 복합체의 외부 표면 또한 큰 것일 수 있다. 황-탄소 복합체의 큰 외부 표면에 대한 코팅이 실리카 입자가 많이 사용될 수 있다는 것을 의미할 수 있다. 따라서, 다공성 탄소재의 비표면적이 클수록 사용되는 실리카 입자의 양이 증가할 수 있다. 또한, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체가 상기 식 5A를 만족할 때 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 유동성 및 낮은 밀도 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있다. 상기 다공성 탄소재의 비표면적은 당업계에 공지된 ISO 9277:2010에 따른 BET 측정법에 의해 측정될 수 있으며, 이러한 방법으로 측정할 때 실리카 코팅 황-탄소 복합체에서 황 함유 화합물의 대부분, 바람직하게는 전혀 남아 있지 않다. 따라서, 가장 바람직하게는 실리카 코팅 황-탄소 복합체에서 다공성 탄소 재료의 비표면적은 황-탄소 복합체 및/또는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 형성에 사용되지 않았을 수 있는 다공성 탄소재의 것과 거의 유사, 바람직하게는 동일할 수 있다.

[144] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 하기 식 5B를 만족하는 것일 수 있다.

[145] [식 5B]

$$[146] \quad 6.5 \ln(S_{spec}) - 41 < N_{1Y} < 7.3 \ln(S_{spec}) - 40$$

[147] 식 5B에 있어서,

$$[148] \quad N_{1Y} = \frac{M_p}{M_p + M_c} * 100,$$

[149] M_p = 실리카 입자의 질량

[150] M_c = 황-탄소 복합체의 질량

[151] S_{spec} = 다공성 탄소재의 비표면적

[152]

[153] 상기 식 5B와 같이, 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 중량에 기초한 실리카 입자의 중량은 다공성 탄소재의 비표면적에 따라 결정될 수 있다. 따라서, 실리카 입자의 양은 개선된 유동성을 갖는 실리카 코팅된 황-탄소 복합체를 제공하기 위해, 더 높은 비표면적을 갖는 다공성 탄소재를 포함하는 실리카 코팅된 황-탄소 복합체에 대한 하한을 가질 수 있다. 여기서, 상기 비표면적은 본 발명의 당업자에게 알려진 바와 같이 ISO 9277:2010에 따라 BET에 의해 측정될 수 있다. 상기 식 5B를 만족하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 우수한 유동성 및 낮은 밀도 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있다.

[154] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅되는 실리카 입자의 평균 입자 크기(D_{50})는 예를 들어 10 내지 50 nm, 또는 10 내지 40 nm, 또는 15 내지 40 nm, 또는 10 내지 15 nm 일 수 있다. 상기 실리카 입자의 평균 입자 크기(D_{50})가 이러한 범위를 만족하는 경우에 실리카 입자 코팅의 균일성 및 황-탄소 복합체의 응집성 개선의 측면에서 유리할 수 있다.

[155] 본 명세서에 있어서, 상기 평균 입자 크기(D_{50})는, 입자 크기에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입자 크기를 의미한다. 상기 입자 크기는 예를 들어, 실리카 입자가 코팅된 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 입도 분석기(PSA, particle size analyzer)를 통해 측정된 값일 수 있으나, 입자 크기의 측정 방법이 이에 제한되는 것은 아니다. 평균 입경 D_{50} 을 측정하기 위한 입도 분석기는 당업계에 공지된 ISO13320:2020에 따라 이용될 수 있으나, 상기 측정방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[156] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 상기 실리카 입자가 코팅된 두께는 예를 들어 20 nm 내지 5 μm , 40 nm 내지 5 μm 또는 40 nm 내지 1 μm 일 수 있다. 상기 실리카 입자가 코팅된 두께가 상술한 범위일 때 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 낮은 밀도를 구현하면서 유동성이 향상된 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 다시 말해, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 상기 코팅 두께가 상술한 범위일 때 우수한 유동성 및 낮은 밀도 사이에서 최적의 균형을 갖는 것일 수 있다. 상기 실리카 입자가 코팅된 두께는 시차주사현미경(SEM, scanning electron microscope)을 통해 확인될 수 있으나, 그 측정 방법이 이에 제한되는 것은 아니다.

[157] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 입자에 의해 형성된 코팅층의 최대 두께 대비 상기 황-탄소 복합체의 최대 평균 입경(D_{50})의 비율이 예를 들어 100:1 내지 1000:1일 수 있다. 상기 비율을 만족하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 우수한 유동성 및 낮은 밀도의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 평균 입경은 상술한 방법에 따라 측정할 수 있으며, 상기 코팅층의 두께 또한 상술한 방법에 따라 측정할 수 있으며, 상기 비율은 단위를 가지지 않는 값일 수 있다.

- [158] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 표면적의 60% 내지 100%가 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 상기 황-탄소 복합체의 표면적이 65% 내지 100%, 70% 내지 100%, 75% 내지 100%, 80% 내지 100%, 85% 내지 100%, 90% 내지 100%, 95% 내지 100% 또는 95% 내지 99%일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [159] 구체적으로, 상기 황-탄소 복합체는 외부 표면과 비표면적을 가질 수 있으며, 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 상기 황-탄소 복합체의 표면적은 상기 황-탄소 복합체의 외부 표면 전체 100%를 기준으로 측정된 값일 수 있다.
- [160] 보다 구체적으로, 상기 황-탄소 복합체의 외부 표면의 60% 내지 100%, 65% 내지 100%, 70% 내지 100%, 75% 내지 100%, 80% 내지 100%, 85% 내지 100%, 90% 내지 100%, 95% 내지 100% 또는 95% 내지 99%가 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 것일 수 있다. 상기 실리카 입자가 코팅된 황-탄소 복합체의 외부 표면의 면적은 예를 들어 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면에 대한 SEM 이미지 분석을 통해 측정될 수 있다. 구체적으로, 10 μm X 10 μm 의 면적에 대해 15,000배 배율로 측정될 수 있다. 상기 비표면적은 내부 면적과 유사한 값을 가질 수 있으며, 상기 비표면적은 당업계에 알려진 ISO 9277:2010에 따른 BET 법에 의해 측정될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [161] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체에 실리카 입자가 코팅된 두께는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체 전체 중량을 기준으로 실리카 입자의 중량비율 및 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체 전체 표면적 중에서 상기 실리카 입자가 코팅된 면적비율의 상관관계로부터 추정될 수 있다.
- [162] 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 하기 식 2의 특성을 갖는 것일 수 있다.
- [163] [식 2]
- [164]
$$0.0001 \leq \frac{[M_p/(M_p + M_c)]}{[S_o/S_t]} \leq 0.2$$
- [165] 식 2에서,
- [166] M_p 는 상기 실리카 입자의 질량이며,
- [167] M_c 는 상기 황-탄소 복합체의 질량이며,
- [168] S_o 는 상기 실리카 입자가 코팅된 영역의 면적이며,
- [169] S_t 는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면적이다.
- [170] 본 명세서에서, 상기 “실리카 입자가 코팅된 영역의 면적”은 황-탄소 복합체의 표면에 실리카 입자가 코팅된 면적을 측정하기 위한 방법에 따라 측정될 수 있으며, 예를 들어 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 측정될 수 있다.
- [171] 본 명세서에서, 상기 “실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면적”은 예를 들어 BET 법에 의해 측정된 비표면적 값일 수 있다. 예를 들어, BEL Japan사의 BELSORP-mini II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서 질소가스 흡착량으로부터 산

출되는 값일 수 있다. 상기 비표면적을 측정하는 방법은 당업계에 알려진 ISO 9277:2010에 따라 수행될 수 있으나, 측정방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [172] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 총 중량을 기준으로, 상기 실리카 입자 0.01 내지 20 중량%, 구체적으로 0.01 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 1 내지 10 중량%, 1 내지 5 중량% 또는 1 내지 3 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 총 중량을 기준으로, 상기 황-탄소 복합체 80 중량% 내지 99.99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99.99 중량%, 더욱 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%, 95 중량% 내지 99 중량% 또는 97 중량% 내지 99 중량% 포함할 수 있다. 상기 실리카 입자 및 황-탄소 복합체의 함량이 각각 상술한 범위일 때 우수한 유동성 및 개선된 밀도를 나타내는데 유리한 효과를 나타낼 수 있으며, 이를 이용한 전극 및 리튬-황 전지는 개선된 성능, 특히 용량 및/또는 수명을 나타내는데 유리할 수 있다.
- [173] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 99.9:0.1 내지 80:20의 중량 비율로 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 실리카 입자에 대한 황-탄소 복합체의 중량 비율은 예를 들어 99.9:0.1 내지 80:20의 범위에 있을 수 있다. 예를 들어, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 중량 비율은 99.9:0.1 내지 90:10 또는 99:1 내지 90:10, 또는 99:1 내지 95:5, 또는 97:3 내지 90:10, 또는 99:1 내지 97:3일 수 있다. 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 중량 비율이 상술한 범위일 때 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 낮은 밀도를 구현하면서 유동성이 향상된 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [174] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 리튬황 전지의 양극에 통상적으로 사용되는 황-탄소 복합체의 표면에 실리카 입자들이 삽입되어 거칠기가 감소한 것에 기술적 의의가 있다. 따라서, 상기 황-탄소 복합체의 구체적인 종류, 형상 등이 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 거칠기는 상술한 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [175] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 평균 입자 크기(D_{50})는 20 μm 내지 50 μm 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 평균 입자 크기(D_{50})를 측정하는 방법은 실리카 입자의 평균 입자 크기에서 설명한 바를 준용한다.
- [176] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 다공성 탄소재의 기공 내부 및 외부 표면 중 적어도 일부에 담지된 황 함유 화합물을 포함하는 복합체를 의미할 수 있다.
- [177] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황 함유 화합물은 다공성 탄소재의 기공 내부 표면 중 적어도 일부에 위치할 수 있다. 다공성 탄소재의 기공의 내부 표면은 다공성 탄소재의 비표면일 수 있다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 황 함유 화합물은 다공성 탄소재의 외부 표면의 적어도 일부에 위치할 수 있다.

- [178] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질인 황 함유 화합물이 균일하고 안정적으로 고정될 수 있는 골격을 제공하며, 황 함유 화합물의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다. 따라서, 황 함유 화합물은 다공성 탄소재의 기공 내부 표면과 같이 다공성 탄소재의 표면, 즉 다공성 탄소 재료의 기공의 외부 표면 및/또는 다공성 탄소 재료의 비표면에 직접 접촉할 수 있다. 상기 다공성 탄소재와 직접 접촉하는 황-함유 화합물은, 전기화학 반응이 일어날 수 있는 기술적 효과를 가질 수 있으며, 이는 상기 실리콘 코팅 황-탄소 복합체가 예를 들어 양극과 같이 전극에 사용되기에 적절한 효능을 가지도록 하며, 나아가 리튬-황 전지에 사용될 수 있도록 한다.
- [179] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조되는 것일 수 있다. 또한, 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm 범위, 예를 들어 1 내지 100 nm, 10 내지 80 nm 또는 20 내지 50 nm 일 수 있다. 상기 기공의 평균 직경은 당업계에 알려진 ISO 15901:2019에 따라 측정될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [180] 또한, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재의 기공도(또는 공극률이라고 함)는 다공성 탄소재 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 상기 다공성 탄소재의 기공도는 당업계에 공지된 ISO 15901:2019에 따른 방법에 따라 측정될 수 있으나, 측정방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [181] 상기 다공성 탄소재의 기공의 평균 직경 및 기공도가 상술한 범위일 때 황 함유 화합물의 함침이 가능할 뿐만 아니라, 황-탄소 복합체의 기계적 강도를 확보하여 전극의 제조공정에 적용할 수 있는 장점이 있을 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [182] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형 등과 같이 리튬황 전지의 양극에 통상적으로 사용될 수 있는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [183] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조를 갖는 것이라면 당업계에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재는 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연(graphite); 활성탄소 또는 이들 중 2 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [184] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재는 예를 들어 300 내지 2000 m²/g, 400 내지 1800 m²/g, 450 내지 1500m²/g 또는 500 내지 1200m²/g의 비표면적을 갖는 것일 수 있다. 상기 비표면적은 당업계에 공지된 ISO 15901:2019에 따른 BET 방법에 따라 측정될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 더 높은 비표면

적을 가질 수 있는 다공성 탄소재는 실리카 코팅된 황-탄소 복합체의 밀도를 감소시킬 수 있고 황 함유 화합물의 전기화학 반응을 향상시킬 수 있는 효과를 가질 수 있다. 그러나 상기 범위를 초과하는 비표면적을 가질 수 있는 다공성 탄소재는 기계적 물성이 열악하여 더 이상 전극 또는 리튬-황 전지에 사용하기 적합하지 않을 수 있는 문제가 있을 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[185] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재에 담지되는 황 함유 화합물은 리튬황 전지의 양극 활물질로서 사용될 수 있는 것이라면 그 종류에 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 황 함유 화합물은 무기 황(S_8), 리튬폴리설파이드(Li_2S_n , $1 \leq n \leq 8$), 탄소 황 고분자(C_2S_x) $_m$ ($2.5 \leq x \leq 50$, $2 \leq m$) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[186] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 황 함유 화합물은 무기 황(S_8)일 수 있다.

[187] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 1:9 내지 1:1의 중량 비율로 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 황-탄소 복합체 내 다공성 탄소재 및 황 함유 화합물의 중량 비율은 1:1.5 내지 1:7, 1:2 내지 1:5, 1:2.5 내지 1:4, 1:2.7 내지 1:3.5, 1:2.8 내지 1:3.5 또는 1:3일 수 있다. 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물의 중량 비율이 상술한 범위일 때 양극 활물질층의 저항 감소 및 전지 성능 향상의 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[188] 본 발명의 일 구현예에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 실리카의 농도는 다공성 탄소재의 비표면 대비 외부 표면에서 더 높을 수 있다.

[189] 구체적으로, 상기 다공성 탄소재의 기공의 내부 표면은 대부분 황-함유 화합물에 의해 담지된다. 결과적으로, 다공성 탄소재의 기공 내부의 표면(비표면)으로 들어갈 수 있는 실리카의 농도는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 외부 표면에 존재하는 실리카 농도보다 낮을 수 있다. 실리카 입자의 대부분이, 바람직하기로 모든 실리카 입자가 다공성 탄소재의 외부 표면을 코팅하는 경우 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 우수한 유동성 및 밀도 측면에서 유리한 효과를 나타낼 수 있다.

[190] 상기 실리카의 농도는 각각의 표면으로 나눈 실리카 입자의 중량에 의해 결정될 수 있다. 따라서, 다공성 탄소재의 기공 내부 표면의 실리카 입자의 농도는 실리카 입자의 중량을 다공성 탄소재의 비표면적으로 나눈 값으로 결정될 수 있다. 상기 다공성 탄소재의 외부 표면에서 실리카 입자의 농도는 다공성 탄소재의 외부 표면으로 나눈 실리카 입자의 중량에 의해 결정될 수 있다.

[191] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 다공성 탄소재의 표면은 실리카 코팅 황-탄소 복합체에서 황 함유 화합물의 양을 빼서 추정할 수 있다. 비표면적은 당업자에게 알려진 바와 같이 ISO 9277:2010에 따라 BET에 의해 결정될 수 있다. 다만, 비표면적 측정 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[192]

- [193] 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법
- [194] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법이 제공된다.
- [195] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법은, 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계를 포함한다.
- [196] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅 단계는, 상기 황-탄소 복합체 및 실리카 입자를 균일하게 혼합함으로써 수행할 수 있다.
- [197] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 99.9:0.1 내지 80:20의 중량 비율로 혼합하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자는 99.9:0.1 내지 90:10, 또는 99:1 내지 90:10, 또는 99:1 내지 95:5, 또는 97:3 내지 90:10, 또는 99:1 내지 97:3의 중량 비율로 혼합되는 것일 수 있다. 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 혼합 중량 비율이 상술한 범위일 때 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 낮은 밀도를 구현하면서 유동성이 향상된 효과를 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [198] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 상기 황-탄소 복합체 및 실리카 입자가 균일하게 분포할 수 있도록 수행될 수 있다.
- [199] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅 단계는, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 고체 상태로 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자는 분말상으로서, 분말 혼합기 내에 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 투입함으로써 고체 상태로 혼합하는 것일 수 있다.
- [200] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합은, 상기 황-탄소 복합체 및 실리카 입자가 고체 형태로 혼합되므로, 이들의 단순한 혼합을 가능하게 하는 것이라면 한정되지 않고 다양한 방법에 의해 혼합될 수 있다.
- [201] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 비드밀(beads mill) 또는 어쿠스틱 믹서(acoustic mixer)와 같은 혼합기에 상기 물질들을 투입하여 수행될 수 있다.
- [202] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 실리카 코팅의 균일성을 확보하기 위해 예를 들어 상기 혼합기에서 1,000 rpm 내지 2,000 rpm으로 교반하면서 60초 내지 60분 동안, 구체적으로 1,300 rpm 내지 2,000 rpm 또는 1,400 rpm 내지 2,000 rpm, 또는 1,500 rpm 내지 2,000 rpm, 또는 1,000 rpm 내지 1,500 rpm으로 교반하면서 15분 내지 60분, 또는 15분 내지 30분, 또는 60초 내지 30분, 또는 30분 내지 60분 동안 수행되는 것일 수 있으나, 상기 혼합 시간은 물질들의 함량에 따라 달라질 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [203] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 예를 들어 60초 내지 60분, 구체적으로 15분 내지 60분, 보다 구체적으로 15분 내지 30분 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 예를 들어

- 60초 내지 30분, 또는 30분 내지 60분 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [204] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은 균일한 혼합을 위해서, 예를 들어 혼합기 내에서 1,000 rpm 내지 2,000 rpm, 구체적으로 1,400 rpm 내지 2,000 rpm, 1,500 rpm 내지 2,000 rpm 또는 1,000 rpm 내지 1,500 rpm으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [205] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅을 위한 혼합은, 황-탄소 복합체의 형태 변형을 최소화하고, 실리카 입자의 균일한 코팅을 위해서, 예를 들어 상온 ($25\pm 1^\circ\text{C}$)에서 수행되는 것일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [206] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자에 관하여는 실리카 코팅 황-탄소 복합체에 관해 상술한 바를 원용한다.
- [207] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법은, 상기 실리카 입자를 코팅하는 단계 전에, 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [208] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계는, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [209] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계는, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 혼합하고 성형하는 단계를 포함할 수 있다.
- [210] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물의 혼합은 통상적으로 사용되는 혼합기를 이용하여 수행할 수 있으며, 이때 혼합 시간, 온도 및 속도 또한 원료의 함량 및 조건에 따라 선택적으로 조절하여 수행할 수 있다.
- [211] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기와 같이 혼합된 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 성형하는 단계는, 이들의 혼합물을 가열하는 것을 포함할 수 있다. 상기 가열은, 황 함유 화합물이 용융되는 온도라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 110°C 내지 180°C , 구체적으로 115°C 내지 180°C 의 온도로 가열하는 것일 수 있다.
- [212] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅 단계 후에, 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 황-탄소 복합체를 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [213]
- [214] 이와 같이 제조되는 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 표면의 적어도 일부가 실리카 코팅되어서 응집성이 개선된 황-탄소 복합체를 포함하므로 유동성이 향상되는 특성을 나타낼 수 있다.
- [215] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성을 개선하는 방법이 제공된다.
- [216] 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성을 개선하는 방법은, 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계를 포함한다.

- [217] 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계에 관하여는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법에 관하여 상술한 바를 인용한다.
- [218]
- [219] 양극 활물질 및 전극
- [220] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [221] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅-황 탄소 복합체 자체가 양극 활물질로서 사용될 수 있다.
- [222] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅-황 탄소 복합체를 필요에 따라 황 함유 화합물과 함께 양극 활물질로서 사용될 수 있다.
- [223] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 전극이 제공된다.
- [224] 구체적으로, 상기 전극은 다공성 탄소재를 포함할 수 있고, 각각의 다공성 탄소재는 실리카 입자에 의해 코팅된 것일 수 있다. 또한, 상기 다공성 탄소재는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체로부터 유래된 것일 수 있다.
- [225] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극은 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함할 수 있고, 이때 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 실리카 입자에 의해 코팅된 다공성 탄소재를 포함할 수 있다. 이때, 상기 실리카 입자는 다공성 탄소재 및/또는 황-탄소 복합체 사이에 있는 실리카 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 황-탄소 복합체 또는 다공성 탄소재의 존재는 상기 전극이 리튬-황 전지에 사용될 때 충전 상태인지 또는 방전 상태인지에 따라 다를 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극은 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면에 복수의 실리카 코팅-황 탄소 복합체를 포함하는 전극 활물질층;을 포함하는 것일 수 있다.
- [226] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전극은 리튬 이차전지에 사용하기 위한 음극 및 양극 중 적어도 하나로 이용되는 것일 수 있다. 예컨대, 상기 전극은 리튬-황 전지에 사용하기 위한 양극으로 이용되는 것일 수 있으나, 본 발명의 용도가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [227]
- [228] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬황 전지가 제공된다.
- [229] 상기 리튬황 전지는, 상술한 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해액을 포함한다.
- [230] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상술한 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 양극에 양극 활물질을 담지하기 위한 담지체, 양극 활물질 자체 또는 도전재로서 포함될 수 있다.

- [231] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상술한 실리카 코팅된 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 향상된 성능을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 실리카 코팅된 황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 향상된 용량을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 리튬-황 전지는 향상된 성능 및 용량을 가질 수 있다. 어떠한 이론에 얽매이지 않고, 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체는 전극, 예컨대 양극에서 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 분산성이 개선될 수 있고, 이에 따라 이를 이용한 리튬-황 전지가 성능 및 용량 측면에서 유리한 효과를 나타내는 것일 수 있다. 또한, 전극, 예컨대 양극 상에서 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 응집체의 형성이 최소화되므로, 상술한 효과가 나타나는 것일 수 있다.
- [232] 상기 기술된 바와 같은 실리카 코팅된 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지를 실리카 입자에 의해 코팅되지 않은 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 배터리와 비교하여 성능 개선이 측정될 수 있다.
- [233] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극, 음극, 양극 활물질, 음극 활물질 및 전해액은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 리튬황 전지에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [234] 예컨대, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [235] 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 음극 집전체는 음극 활물질을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [236] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질은 리튬 (Li^+)을 가역적으로 삽입(intercalation) 또는 탈삽입(deintercalation)할 수 있는 물질, 또는 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 합금 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬(Li)과 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al), 주석(Sn) 또는 이들 중 2 이상의 금속의 합금일 수 있다.
- [237] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 전해액은 리튬황 전지에 사용할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 예를 들어 리튬염 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 예를 들어 에테르계 화합물, 카보네이트계 화합물 또는 이들의 혼합 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 리튬염은 리튬황 전지용 전해액에 사용할 수 있는 것이라면 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 LiSCN , LiBr , LiI , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiSO_3CF_3 , LiCl , LiClO_4 , LiSO_3CH_3 , $\text{LiB}(\text{Ph})_4$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiFSI ,

클로로보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [238] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬황 전지는 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함할 수 있다. 상기 분리막은 상기 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수 있다.
- [239] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 분리막을 구성하는 물질은 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지, 실리카 물질 또는 이들 중 2 이상이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [240] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬황 전지의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 적층형, 코인형 등 다양한 형상일 수 있다.
- [241] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬황 전지를 제조하는 방법은, 전지 제조의 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 라미네이션(lamination) 스택(stack) 또는 접음(folding) 등의 공정이 적용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [242]
- [243] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [244]
- [245] **실험예 1. 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조**
- [246] 실시예 1
- [247] 황(S_8)-탄소(CNT) 복합체(황(S_8) 원료: H sulfur corp., 탄소(CNT) 원료: Nano C corp, S_8 70 wt%, CNT 30 wt%) 99 중량부 및 실리카 입자($[SiO_2]_x[SiO(OH)_2]_{1-x}$, $0.5 \leq x \leq 1$, D_{50} 15 nm) 1 중량부를 혼합기(Hanchel mixer)에 투입한 후 1,500 rpm으로 30분 동안 상온에서 균일하게 혼합하여, 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자가 코팅된, 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [248] 이때, 실리카 입자가 코팅된 두께는 40 nm 내지 5 μm (평균 2.5 μm)이었다.
- [249]
- [250] 실시예 2
- [251] 상기 황-탄소 복합체 97 중량부 및 실리카 입자($[SiO_2]_x[SiO(OH)_2]_{1-x}$, $0.5 \leq x \leq 1$, D_{50} 15 nm) 3 중량부를 혼합한 것 외에 실시예 1 과 동일한 방법에 따라서 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [252]
- [253] 실시예 3

- [254] 상기 황-탄소 복합체 90 중량부 및 실리카 입자($[\text{SiO}_2]_x[\text{SiO}(\text{OH})_2]_{1-x}$, $0.5 \leq x \leq 1$, D_{50} 15 nm) 10 중량부를 혼합한 것 외에 실시예 1 과 동일한 방법에 따라서 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [255]
- [256] 비교예 1
- [257] 실리카 입자를 황-탄소 복합체와 혼합하여 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계 없이, 상기 실시예 1에서 사용된 황-탄소 복합체 자체를 비교예 1로서 준비하였다.
- [258]
- [259] [실리카 입자의 평균 입자 크기(D_{50}) 측정]
- [260] 상기 실리카 입자의 평균 입자 크기(D_{50})는 입도 분석기(PSA, particle size analyzer)를 이용하여, 입자 크기에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입자 크기에 의해 측정하였다.
- [261]
- [262] [실리카 입자가 코팅된 두께의 측정]
- [263] 상기 실리카 입자가 코팅된 두께는 시차주사현미경(SEM, scanning electron microscope)을 통해 확인하였다.
- [264]
- [265] [실리카 코팅 황-탄소 복합체의 구조 확인]
- [266] 상기에서 준비된 실시예 1 및 실시예 2에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체 및 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체의 구조를 확인하기 위해 시차주사현미경(SEM, Jeol 사)으로 관찰한 결과들도 1에 나타내었다.
- [267] 도 1에서 15k 배율의 이미지를 상측에, 2k 배율의 이미지를 하측에 도시하였다.
- [268] 도 1에 따르면, 실리카 입자가 코팅되지 않은 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체의 다공성에 의해 거친 표면이 확인되는 반면, 실시예 1 및 실시예 2는 황-탄소 복합체의 표면에 실리카 입자가 코팅되어 매끄러운 표면을 형성한 것으로 확인되었다. 실시예 1 및 실시예 2에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체 중에서도 실리카 입자의 코팅량이 더 많은 실시예 2의 표면이 더욱 매끄러운 것으로 확인되었다.
- [269]
- [270] [실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성 확인]
- [271] 상기에서 준비된 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성을 확인하기 위해 다음의 안식각 측정 방법(angle of repose test)에 따라서 안식각을 측정하여 그 결과를 하기 표 1, 도 2 및 도 3에 나타내었다. 먼저, 깔대기를 지면으로부터 7.5 cm 높이에 위치시키고 수평계를 이용하여 중심을 맞추고 고정한 후, 깔대기의 하부를 막아 투입된 시료가 아래로 배출되지 않도록 하였다. 깔대기 위로 측정 대상의 시료를 100g 담은 후, 깔대기 하

부를 열어 시료가 자유낙하하며 바닥에 위치한 원판(지름 13 cm)위에 수북히 쌓이도록 하였다. 그 다음, 쌓여있는 시료 더미의 안식각(θ)을 측정하였다.

[272] 결과에는 실리카 입자가 코팅되지 않은 비교예 1에 따른 황-탄소 복합체에 대한 결과도 함께 나타내었다.

[273] 안식각 증감율(%) = $[(Ra-Rb)/Rb] \times 100$

[274] Rb는 코팅 전의 황-탄소 복합체의 안식각이며,

[275] Ra는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이다.

[276] [표1]

구분	비교예 1	실시에 1	실시에 2	실시에 3
안식각($^{\circ}$)	32.6	30.3	25.5	23
안식각 증감율	0	- 7%	- 22%	- 30%

[277] 표 1, 도 2 및 도 3에 따르면, 실리카 코팅된 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이 비교예 1 대비 감소되어 흐름성이 개선된 것으로 확인되었다.

[278] 특히, 표 1의 결과에 따르면, 실리카 입자의 함량이 많아진 실시예 2, 실시예 3에 따르면 안식각이 더욱 개선되는 것으로 확인되었다.

[279]

[280] **실험예 2. 징크옥사이드(ZnO) 코팅 황-탄소 복합체의 제조**

[281] 황-탄소 복합체를 실리카 입자 외에 다른 세라믹 입자를 이용하여 코팅하였을 때에도 황-탄소 복합체의 응집 현상을 억제하고, 흐름성을 개선할 수 있을지 비교 평가하기 위해 징크옥사이드(ZnO)를 이용하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[282]

[283] 비교예 2

[284] 실험예 2를 수행하기 위한 황(S_8)-탄소(CNT) 복합체(황(S_8) 원료: H sulfur corp., 탄소(CNT) 원료: Nano C corp, S_8 75 wt%, CNT 25 wt%)를 준비하였다.

[285]

[286] 비교예 3

[287] 상기 비교예 2에서 준비한 황-탄소 복합체 99 중량부 및 징크옥사이드(ZnO, Sigma Aldrich) 1 중량부를 혼합기(Hanchel mixer)에 투입한 후 1,500 rpm으로 30 분 동안 상온에서 균일하게 혼합하여, 상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 징크옥사이드가 코팅된 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[288]

[289] 비교예 4

[290] 상기 황-탄소 복합체 95 중량부 및 ZnO 5 중량부를 혼합한 것 외에 비교예 3과 동일한 방법에 따라서 징크옥사이드가 코팅된 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[291]

[292] [징크옥사이드 코팅 황-탄소 복합체의 구조 확인]

[293] 상기에서 준비된 비교예 2 내지 비교예 4에 따른 황-탄소 복합체의 구조를 확인하기 위해 시차주사현미경(SEM, Jeol 사)으로 관찰한 결과를 도 4에 나타내었다.

[294] 도 4에서 10k 배율의 이미지를 상측에, 2k 배율의 이미지를 하측에 도시하였다.

[295] 도 4에 따르면, 징크옥사이드가 코팅되지 않은 비교예 2에 따른 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체의 다공성에 의해 거친 표면이 확인되었다. 비교예 3 및 비교예 4의 경우 징크옥사이드와의 혼합으로 인해 황-탄소 복합체의 표면에 징크옥사이드가 일부 삽입되는 것으로 확인되었으나, 징크옥사이드가 표면에 균일하게 코팅되지 않고 응집되어 붙어있는 형상으로 다수 관찰되었다.

[296] 비교예 3 및 비교예 4의 표면 거칠기가 비교예 2 대비 일부 감소하는 것으로 관찰되었으나, 비교예 2 대비 표면 거칠기 감소 정도가 유의미하지 않은 것으로 관찰되었다.

[297]

[298] [징크옥사이드 코팅 황-탄소 복합체의 흐름성 확인]

[299] 상기에서 준비된 비교예 2 내지 비교예 4에 따른 황-탄소 복합체의 흐름성을 확인하기 위해 상기 실험에 1과 동일한 방법에 따라서 안식각을 측정하여 그 결과를 하기 표 2 및 도 5에 나타내었다.

[300] [표2]

구분	비교예 2	비교예 3	비교예 4
안식각(°)	22.0	23.5	23.0
안식각 증감율(%)	0	+ 6.8%	+4.5%

[301] 표 2 및 도 5의 결과에 따르면, 실리카 입자와는 달리 징크옥사이드의 경우 황-탄소 복합체 표면의 응집 현상을 억제하고, 이로써 흐름성을 개선하는 효과를 나타내지 못하는 것으로 확인되었으며, 오히려 황-탄소 복합체를 더욱 응집시키는 것으로 확인되었다. 또한, 징크옥사이드의 함량을 달리하였을 때에도 황-탄소 복합체의 응집성 개선에 여전히 영향을 미치지 못하는 것으로 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] 황-탄소 복합체; 및
상기 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 코팅된 실리카 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 안식각이 32° 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 입자의 평균 입자 크기(D₅₀)는 10 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 입자는 하기 화학식 1로 표현되는 나노입자인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체:
[식 1]
 $[\text{SiO}_2]_p[\text{SiO}(\text{OH})_2]_{1-p}$
상기 식 1에서, 상기 p는 $0 < p \leq 1$ 인 수이다.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 상기 실리카 입자가 코팅된 두께는 20 nm 내지 5 μm인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체가 하기 식 2의 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체:
[식 2]
$$0.0001 \leq \frac{[Mp/(Mp + Mc)]}{[So/St]} \leq 0.2$$

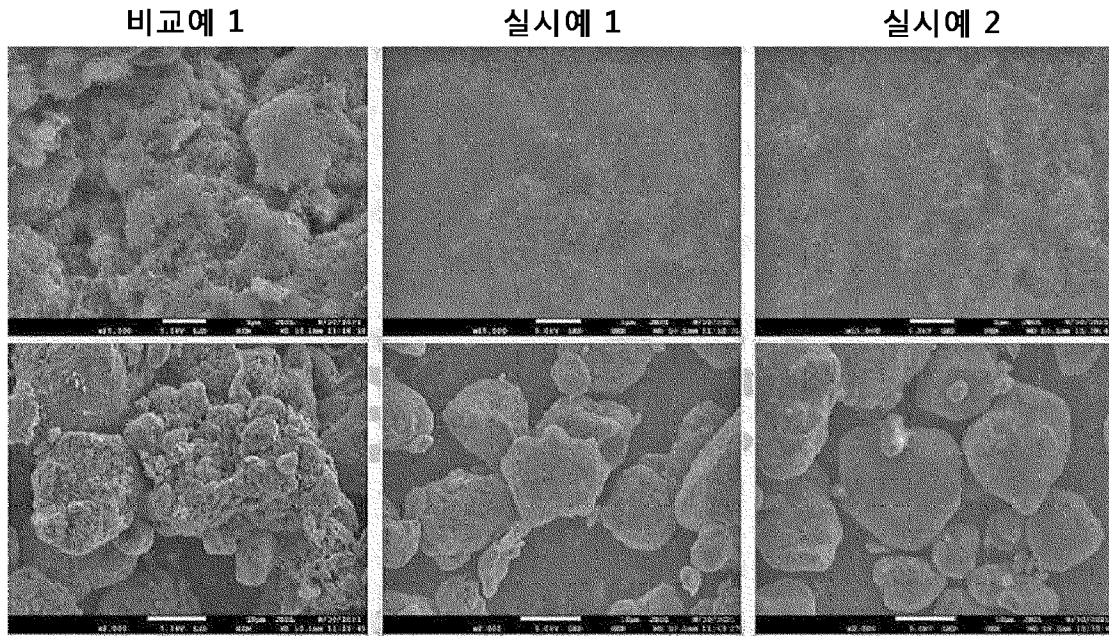
식 2에서,
Mp는 상기 실리카 입자의 질량이며,
Mc는 상기 황-탄소 복합체의 질량이며,
So는 상기 실리카 입자가 코팅된 영역의 면적이며,
St는 상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 표면적이다.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 중량 비율이 99.9:0.1 내지 80:20인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 평균 입자 크기(D₅₀)는 20 μm 내지 50 μm인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.

- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 황-탄소 복합체는, 다공성 탄소재; 및 상기 다공성 탄소재의 기공 내부 및 외부 표면 중 적어도 일부에 담지된 황 함유 화합물;을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 다공성 탄소재에 존재하는 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 황 함유 화합물은, 무기 황(S_8), 리튬폴리설파이드(Li_2S_n , $1 \leq n \leq 8$), 탄소 황 고분자(C_2S_x)_m ($2.5 \leq x \leq 50$, $2 \leq m$) 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 12] 청구항 9에 있어서,
상기 황-탄소 복합체는, 상기 다공성 탄소재 및 상기 황 함유 화합물을 1:9 내지 5:5의 중량 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 입자에 의해 형성된 코팅층의 최대 두께 대비 상기 황-탄소 복합체의 최대 평균 입경(D_{50})의 비율이 100:1 내지 1000:1인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카 코팅 황-탄소 복합체 총 중량을 기준으로,
상기 실리카 입자 0.01 중량% 내지 20 중량%, 및
상기 황-탄소 복합체 80 중량% 내지 99.99 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,
상기 황-탄소 복합체의 표면적의 60% 내지 100%가 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체.
- [청구항 16] 황-탄소 복합체의 표면의 적어도 일부에 실리카 입자를 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서,
상기 코팅 단계 전에, 상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계를 더 포함하고,
상기 황-탄소 복합체를 제조하는 단계는,
황 함유 화합물 및 다공성 탄소재를 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 16에 있어서,

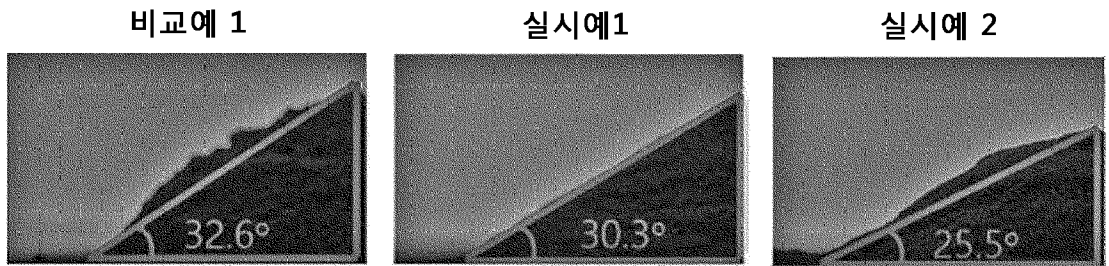
상기 코팅 단계 후에, 상기 실리카 입자에 의해 코팅된 황-탄소 복합체를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법.

- [청구항 19] 청구항 16에 있어서,
상기 코팅 단계는,
상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자를 고체 상태로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법.
- [청구항 20] 청구항 16에 있어서,
상기 코팅 단계는,
상기 황-탄소 복합체 및 상기 실리카 입자의 중량비가 99.9:0.1 내지 80:20인 것을 특징으로 하는 실리카 코팅 황-탄소 복합체의 제조방법.
- [청구항 21] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 청구항에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 22] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 청구항에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 23] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 청구항에 따른 실리카 코팅 황-탄소 복합체를 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극; 및
 전해액;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬황 전지.

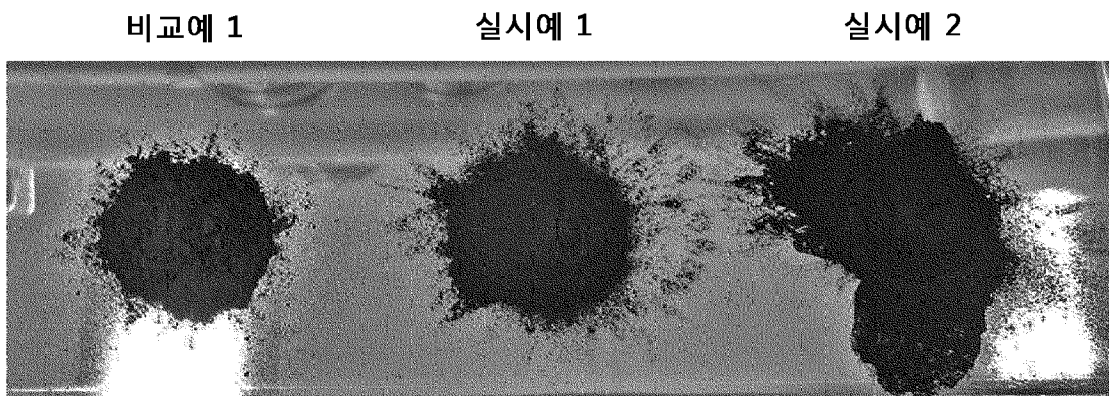
[도1]



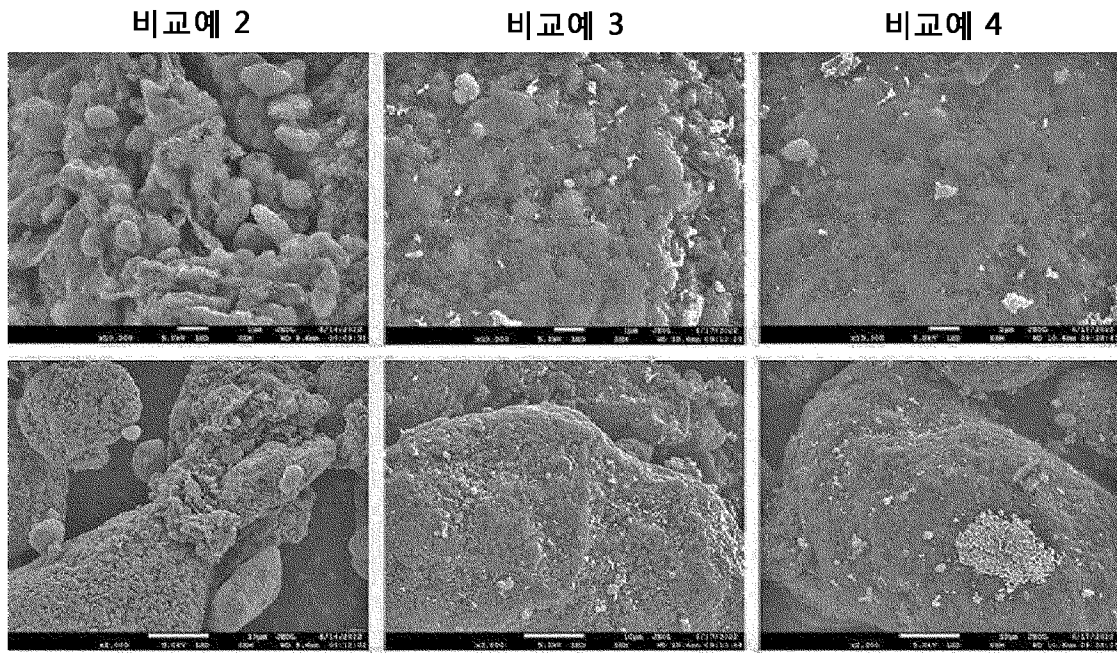
[도2]



[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/004326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)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) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/62(2006.01)		
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: 실리카(silica), 황-탄소(carbon-sulfur), 응집(coagulation), 안식각(repose angle), 유동성(liquidity), 리튬-황 전지(lithium sulfur battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105006553 A (CHINA JILANG UNIVERSITY) 28 October 2015 (2015-10-28) See abstract, paragraphs [0007]-[0041], and claim 1.	1-8,13-23
Y		9-12
Y	KR 10-2018-0048309 A (LG CHEM, LTD.) 10 May 2018 (2018-05-10) See claims 1, 5, 7 and 8.	9-12
A	RAJKUMAR, P. et al. Effect of silicon dioxide in sulfur/carbon black composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. Vacuum. 2019, vol. 161, pp. 37-48 (published online: 13 December 2018). See abstract, pages 38-39, and Figures 6-8.	1-23
A	CN 111224076 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS. CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 June 2020 (2020-06-02) See claims 1-10.	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 July 2023		Date of mailing of the international search report 07 July 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CAMPBELL, B. et al. SiO ₂ -coated sulfur particles with mildly reduced graphene oxide as a cathode material for lithium-sulfur batteries. <i>Nanoscale</i> . 2015, vol. 7, pp. 7051-7055. See abstract, and pages 7051 and 7035.	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/004326

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105006553	A	28 October 2015	CN	105006553	B	23 June 2017
KR	10-2018-0048309	A	10 May 2018	CN	109314228	A	05 February 2019
				CN	109314228	B	12 November 2021
				EP	3451425	A2	06 March 2019
				JP	2019-515463	A	06 June 2019
				JP	6704626	B2	03 June 2020
				KR	10-2006727	B1	02 August 2019
				US	10886530	B2	05 January 2021
				US	2019-0245203	A1	08 August 2019
				WO	2018-084449	A2	11 May 2018
				WO	2018-084449	A3	12 July 2018
CN	111224076	A	02 June 2020	CN	111224076	B	21 September 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/62(2006.01) 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: 실리카(silica), 황-탄소(carbon-sulfur), 응집(coagulation), 안식각(repose angle), 유동성(liquidity), 리튬-황 전지(lithium sulfur battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 105006553 A (CHINA JILANG UNIVERSITY) 2015.10.28 요약, 단락 [0007]-[0041], 청구항 1	1-8,13-23
Y		9-12
Y	KR 10-2018-0048309 A (주식회사 엔지화학) 2018.05.10 청구항 1, 5, 7, 8	9-12
A	RAJKUMAR, P. 등, Effect of silicon dioxide in sulfur/carbon black composite as a cathode material for lithium sulfur batteries, Vacuum, 2019년, 161권, 페이지 37-48 (온라인공개: 2018.12.13.) 요약, 페이지 38-39, Figure 6-8	1-23
A	CN 111224076 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2020.06.02 청구항 1-10	1-23
A	CAMPBELL, B. 등, SiO ₂ -coated sulfur particles with mildly reduced graphene oxide as a cathode material for lithium-sulfur batteries. Nanoscale, 2015년, 7권, 페이지 7051-7055 요약, 페이지 7051, 7035	1-23
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2023년07월07일 (07.07.2023)	2023년07월07일 (07.07.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 105006553 A	2015/10/28	CN 105006553 B	2017/06/23
KR 10-2018-0048309 A	2018/05/10	CN 109314228 A	2019/02/05
		CN 109314228 B	2021/11/12
		EP 3451425 A2	2019/03/06
		JP 2019-515463 A	2019/06/06
		JP 6704626 B2	2020/06/03
		KR 10-2006727 B1	2019/08/02
		US 10886530 B2	2021/01/05
		US 2019-0245203 A1	2019/08/08
		WO 2018-084449 A2	2018/05/11
		WO 2018-084449 A3	2018/07/12
CN 111224076 A	2020/06/02	CN 111224076 B	2021/09/21