

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



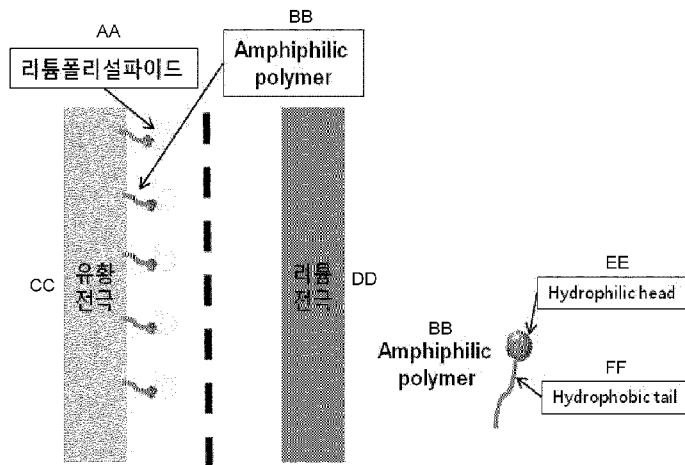
(10) 국제공개번호  
WO 2015/016496 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/1397 (2010.01)  
H01M 10/05 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006086
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 8일 (08.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0091784 2013년 8월 1일 (01.08.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 손병국 (SON, Byoungkuk); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장민철 (JANG, Minchul); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김민서 (KIM, Min Seo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 성다영 (SUNG, Da Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이승호 (LEE, Seong Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 19길 5, 삼보빌딩 6층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법

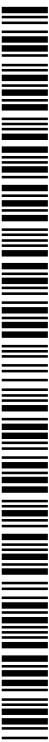


AA ... Lithium polysulfide  
BB ... Amphiphilic polymer  
CC ... Sulfur electrode

DD ... Lithium electrode  
EE ... Hydrophilic head  
FF ... Hydrophobic tail

(57) Abstract: The present invention relates to an anode for a lithium-sulfur battery and a manufacturing method therefor. More specifically, an anode for a lithium-sulfur battery according to one embodiment of the present invention comprises: an anode active portion including a sulfur-carbon composite; and an anode coating film provided to at least one part of the surface of the anode active portion and including an amphiphilic polymer having a hydrophilic part and a hydrophobic part.

(57) 요약서: 본 출원은 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부; 및 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에 구비되고, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자(amphiphilic polymer)를 포함하는 양극 코팅층을 포함한다.



WO 2015/016496 A1



(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, 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).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2013년 8월 1일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2013-0091784호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 최근까지, 음극으로 리튬을 사용하는 고에너지 밀도 전지를 개발하는데 있어 상당한 관심이 있어 왔다. 리튬 금속은, 예를 들어, 비-전기 활성 재료의 존재로 음극의 중량 및 부피를 증가시켜서 전지의 에너지 밀도를 감소시키는 리튬 삽입된 탄소 음극, 및 니켈 또는 카드뮴 전극을 갖는 다른 전기화학 시스템과 비교하여, 저중량 및 고에너지 밀도를 갖기 때문에, 전기화학 전지의 음극 활물질로서 매우 관심을 끌고 있다. 리튬 금속 음극, 또는 리튬 금속을 주로 포함하는 음극은, 리튬-이온, 니켈 금속 수소화물 또는 니켈-카드뮴 전지와 같은 전지 보다는 경량화되고 고에너지 밀도를 갖는 전지를 구성할 기회를 제공한다. 이러한 특징들은 프리미엄이 낮은 가중치로 지불되는, 휴대폰 및 랩-탑 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 디바이스용 전지에 대해 매우 바람직하다.
- [4] 이러한 유형의 리튬 전지용 양극 활물질들이 공지되어 있고, 이들은 황-황 결합을 포함하는 황 함유 양극 활물질을 포함하며, 황-황 결합의 전기화학적 절단(환원) 및 재형성(산화)으로부터 고에너지 용량 및 재충전능이 달성된다.
- [5] 상기와 같이 음극 활물질로 리튬과 알칼리 금속을, 양극 활물질로 황을 사용하는 리튬-황 전지는 이론 에너지 밀도가 2,800 Wh/kg(1,675 mAh)으로, 다른 전지 시스템에 비하여 월등히 높고, 황은 자원이 풍부하여 값이 싸며, 환경친화적인 물질이라는 장점 때문에, 휴대 전자기기로 주목을 받고 있다.
- [6] 그러나, 리튬-황 전지의 양극 활물질로 사용되는 황은 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어렵고, 산화-환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화될 뿐 아니라, 적절한 전해액을 선택하지 못하였을 경우에 황의 환원 물질인 리튬 폴리설파이드가 용출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있었다.
- [7] 이에, 전해액으로 녹아나는 리튬 폴리설파이드의 양을 최소화하고 부도체인 황 전극에 전기전도도 특성을 부여하기 위해 탄소와 황의 복합체를 양극으로 사용하는 기술이 개발되었으나, 여전히 리튬 폴리설파이드의 용출 문제를 해결하지 못하고 있는 실정이다.
- [8] 따라서, 리튬-황 전지의 방전시 리튬 폴리설파이드가 전해질로 녹아 나오는 것을 효과적으로 차단하여 사이클 특성을 향상시키는 기술에 대한 필요성이

높은 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [9] 본 출원은 상기 문제점을 해결하기 위하여, 리튬-황 전지의 방전시 리튬 폴리설퍼이드가 전해질로 녹아나오는 것을 효과적으로 차단하여 사이클 특성을 향상시키는 기술을 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본 출원의 일 실시상태는,  
 [11] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부; 및  
 [12] 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에 구비되고, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자(amphiphilic polymer)를 포함하는 양극 코팅층  
 [13] 을 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.  
 [14] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,  
 [15] 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극;  
 [16] 상기 리튬-황 전지용 양극;  
 [17] 상기 양극과 음극 사이에 구비되는 세퍼레이터; 및  
 [18] 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질  
 [19] 을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.  
 [20] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는,  
 [21] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부를 형성하는 단계; 및  
 [22] 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 양극 코팅층을 형성하는 단계  
 [23] 를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

- [24] 본 출원에 따르면, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 외부 코팅층을 구비시킴으로써, 상기 양친매성 고분자가 방전시 생성되는 리튬 폴리설퍼이드와 결합할 수 있고, 이에 따라 리튬 폴리설퍼이드가 전해액에 녹아나는 현상을 억제하여 리튬-황 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 출원의 일 실시상태로서, 리튬-황 전지의 방전시 용출되는 리튬 설퍼폴리설퍼이드가 양극의 양극 코팅층에 포함된 양친매성 고분자에 의하여 양극에서 황의 용출이 방지되는 것을 나타낸 것이다.  
 [26] 도 2는 본 출원의 일 실시상태로서, 실시예 1 및 비교예 1~2의 리튬-황 전지의 초기방전용량을 나타낸 도이다.  
 [27] 도 3은 본 출원의 일 실시상태로서, 실시예 1 및 비교예 1~2의 리튬-황 전지의

사이클별 방전용량을 나타낸 도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [29] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 양극 코팅층을 형성하는 경우, 친수성과 소수성을 동시에 갖는 양친매성 고분자가 황과 탄소를 결합시켜줄 뿐만 아니라 방전시 생성되는 리튬 폴리설파이드를 붙잡아 주므로 리튬 폴리설파이드가 전해액에 녹아나는 현상을 억제하여 리튬-황 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하고, 본 출원을 완성하기에 이르렀다.
- [30] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극은, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부; 및 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에 구비되고, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자(amphiphilic polymer)를 포함하는 양극 코팅층을 포함한다.
- [31] 상기 양친매성 고분자는 친수성(hydrophilicity) 부분과 소수성(hydrophobicity) 부분을 동시에 가지고 있는 물질이다. 상기 양친매성 고분자의 예로는, 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [32] 하나의 구체적인 예에서, 상기 양친매성 고분자는 양극 활성부의 표면의 적어도 일부분에 위치할 수 있다. 또한, 상기 양친매성 고분자는 양극 활성부의 표면의 전체 영역에 위치할 수 있다.
- [33] 또한, 상기 양친매성 고분자는 양극 활성부의 표면에 위치하고, 상기 양친매성 고분자의 소수성 부분이 황-탄소 복합체 쪽으로 배향되고, 친수성 부분은 바깥쪽으로 배향될 수 있다.
- [34] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 다공성 탄소에 황 입자를 도포하여 형성된 것이다.
- [35] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 황 입자를 녹여서 탄소와 혼합하여 형성된 것이다.
- [36] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 황-탄소 복합체의 탄소 및 황의 함량비는 중량을 기준으로 1:20 ~ 1:1일 수 있다.
- [37] 상기 탄소는 결정질 또는 비정질 탄소일 수 있고, 도전성 탄소라면 한정되지 않으며, 예를 들어, 그래파이트(graphite), 카본 블랙, 활성 탄소 섬유, 비활성 탄소 나노 섬유, 탄소 나노 튜브, 탄소 직물 등일 수 있다.
- [38] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 코팅층은 기공을 포함한다.
- [39] 상기 기공은 1nm 내지 10 $\mu$ m의 평균 직경을 가지는 기공일 수 있다.
- [40] 상기 양극 코팅층의 기공의 평균 직경이 1nm 이상인 경우에는, 상기 양친매성

- 고분자를 포함하는 양극 코팅층의 면적이 충분하여, 리튬-황 전지의 방전시 상기 황-탄소 복합체로부터 용출되는 리튬 폴리설파이드를 끌어당기는 특성이 우수하고, 리튬-황 전지의 사이클 특성 및 용량이 증가할 수 있다. 또한, 상기 양극 코팅층의 기공의 평균 직경이 10 $\mu$ m 이하인 경우에는, 리튬-황 전지의 충전시 양극 쪽으로 리튬 이온의 이동이 용이하여 충전 시간이 단축될 수 있다.
- [41] 상기 양극 코팅층의 기공도는 상기 리튬-황 전지용 양극의 총 부피에 대하여 50 내지 95%일 수 있다. 더 구체적으로 상기 양극 코팅층의 기공도는 상기 리튬-황 전지용 양극의 총 부피에 대하여 70 내지 95%일 수 있다.
- [42] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 코팅층의 두께는 10nm 내지 1 $\mu$ m이다.
- [43] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 코팅층은 상기 양극 활성부의 표면의 전면에 위치하는 것이다.
- [44] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 양극의 형태는 판형(plate type) 또는 봉형(rod type)이다.
- [45] 상기 리튬-황 전지용 양극의 형태가 판형(plate type)인 경우에는, 상기 양극 코팅층은 상기 양극 활성부의 표면 중 전해질에 노출되는 일 부분에 위치하는 것이 바람직하다.
- [46] 상기 리튬-황 전지용 양극의 형태가 봉형(rod type)인 경우에는, 상기 양극 코팅층은 상기 양극 활성부의 표면의 전 부분에 위치하는 것이 바람직하다.
- [47] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 코팅층의 양친매성 고분자의 함량은 상기 양극 활성부의 황-탄소 복합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부이다.
- [48] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 활성부는 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [49] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg 등을 들 수 있고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Tl 등을 들 수 있으며, 상기 IVA족 원소로는 Ge, Sn, Pb 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [50] 상기 양극 활성부는 양극 활물질, 또는 선택적으로 첨가제와 함께, 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기전도성 도전제 및 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키기 위한 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [51] 상기 도전제로는 특별히 한정하지 않으나, KS6와 같은 흑연계 물질, Super-P, 덴카 블랙, 카본 블랙과 같은 카본계 물질 등의 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [52] 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된

폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

- [53] 상기 바인더의 함량은 상기 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.5 중량% 미만이면, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 내 활물질과 도전체가 탈락하는 문제점이 있고, 30 중량%를 초과하면 양극에서 활물질과 도전체의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소할 수 있어 바람직하지 않다.
- [54] 본 출원은 전술한 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [55] 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터는 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다.
- [56] 상기 세퍼레이터를 이루는 물질은, 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지 및 세라믹 물질이 포함되나, 이에 한정되지 않고, 그 두께는 약  $5\mu\text{m}$  내지 약  $50\mu\text{m}$ , 상세하게는 약  $5\mu\text{m}$  내지 약  $25\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [57] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬염은  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{LiB(Ph)}_4$ ,  $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$  및  $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이다.
- [58] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 용매 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, 약 0.2M 내지 2.0M일 수 있다. 본 출원에 사용하기 위한 리튬염의 예로는,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CH}_3$ ,  $\text{LiB(Ph)}_4$ ,  $\text{LiC(SO}_2\text{CF}_3)_3$  및  $\text{LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.
- [59] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질로서 리튬 합금은 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금인 것이다.
- [60] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 용매는 단일 용매 또는 2 이상의 혼합 유기 용매인 것이다.
- [61] 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호 용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [62] 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트

중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설펍사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설펍사이드 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 메탈 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬 금속에 안정적인 SEI(Solid Electrolyte Interface)를 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

- [63] 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- [64] 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide),  $\gamma$ -부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설펍산, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펍사이드, 디메틸 설펍사이드, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등이 있다.
- [65] 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 퓨란, 2-메틸퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- [66] 본 출원은 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈을 제공한다.
- [67] 상기 전지 모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.
- [68] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 양극의 제조방법은, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부를 형성하는 단계; 및 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 양극 코팅층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [69] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극 활성부를 형성하는 단계는 볼밀 공정 또는 용융혼합공정을 이용할 수 있다.
- [70] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극 코팅층을 형성하는 단계는 양친매성 고분자를 포함하는 조성물을 이용하고, 딥 코팅, 다이 코팅, 콤마 코팅, 그라비아 코팅 또는 바 코팅 방법을 이용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [71] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 양친매성 고분자의 함량은 상기 황-탄소 복합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부일 수 있다.
- [72] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 양친매성 고분자를 포함하는 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있고, 상기 양친매성 고분자의 함량은 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 30 중량%일 수 있다.

## 발명의 실시를 위한 형태

- [73] 이하, 본 출원의 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 출원을 예시하기 위한 것이며, 본 출원의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [74] <실시예>
- [75] <실시예 1>
- [76] 전기전도성을 지니고 있는 도전성 탄소와 황을 30 : 70 중량%로 혼합하여 볼밀 공정을 통해 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [77] 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활물질 70.0 중량%, Super-P(도전재) 20.0 중량%, 및 PVDF(바인더) 10.0 중량% 조성물을 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅하여 양극을 제조하였다.
- [78] 상기 양극 상에 DI water에 5 중량%로 용해되어 있는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 수용액을 이용하여 오버코팅하였다.
- [79] 음극으로 약 150 $\mu$ m 두께를 갖는 리튬 호일을, 전해액으로 1M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>가 용해된 디메톡시에탄, 디옥솔란(5 : 5 부피비)의 혼합 전해액을 사용하고, 세퍼레이터로 16 마이크론 폴리올레핀을 사용하여 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [80] <비교예 1>
- [81] 상기 실시예 1에서, 상기 양극 상에 폴리비닐피롤리돈(PVP) 수용액을 오버코팅하는 공정 대신에, 상기 양극 슬러리 내 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 5 중량% 추가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [82] <비교예 2>
- [83] 상기 실시예 1에서, 상기 양극 상에 폴리비닐피롤리돈(PVP) 수용액을 오버코팅하는 공정을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [84] <실험예>
- [85] 상기 실시예 1 및 비교예 1~2에서 제조된 리튬-황 전지에 대해, 충방전 측정장치를 사용하여 충방전 특성 변화를 시험하였다. 얻어진 전지는 0.1C/0.1C 충전/방전, 0.2C/0.2C 충전/방전, 및 0.5C/0.5C 충전/방전으로 각각 50 사이클(cycle)의 충방전을 반복하여, 초기방전용량 및 사이클별 방전용량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1~2 및 도 2~3에 나타내었다. 보다 구체적으로, 하기 도 2는 상기 실시예 1 및 비교예 1~2의 리튬-황 전지의 초기방전용량을 나타낸 도이고, 하기 도 3은 상기 실시예 1 및 비교예 1~2의 리튬-황 전지의 사이클별 방전용량을 나타낸 도이다.
- [86] [표 1]

[87]

	0.1C		0.2C		0.3C	
	초기 용량 (mAh/g)	0.1C 용량대비 용량 %	초기 용량 (mAh/g)	0.1C 용량대비 용량 %	초기 용량 (mAh/g)	0.1C 용량대비 용량 %
실시예 1	1,080	100	970	90	935	87
비교예 1	1,050	100	900	86	880	76
비교예 2	1,100	100	990	90	800	88

[88]

[표 2]

[89]

	50 사이클 이후 용량 유지율(%)
실시예 1	87
비교예 1	86
비교예 2	75

[90]

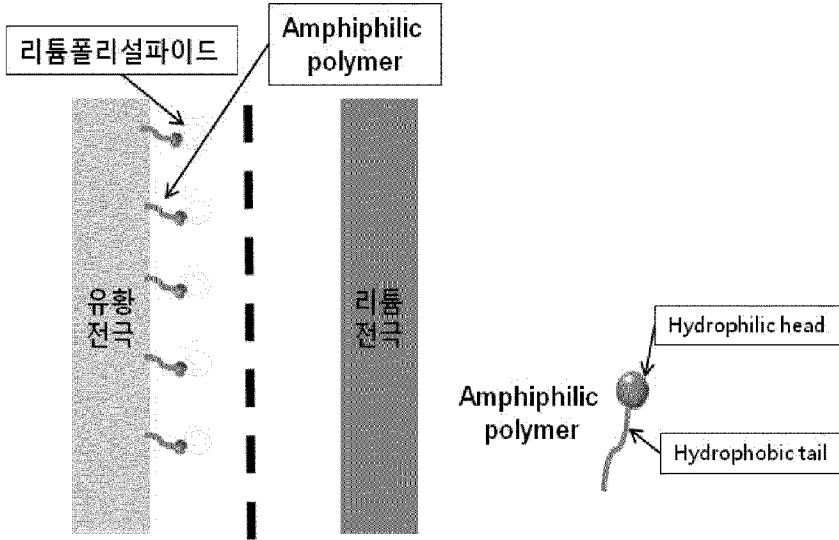
상기 결과와 같이, 본 출원에 따르면, 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 외부 코팅층을 구비시킴으로써, 상기 양친매성 고분자가 방전시 생성되는 리튬 폴리설파이드와 결합할 수 있고, 이에 따라 리튬 폴리설파이드가 전해액에 녹아나는 현상을 억제하여 리튬-황 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

## 청구범위

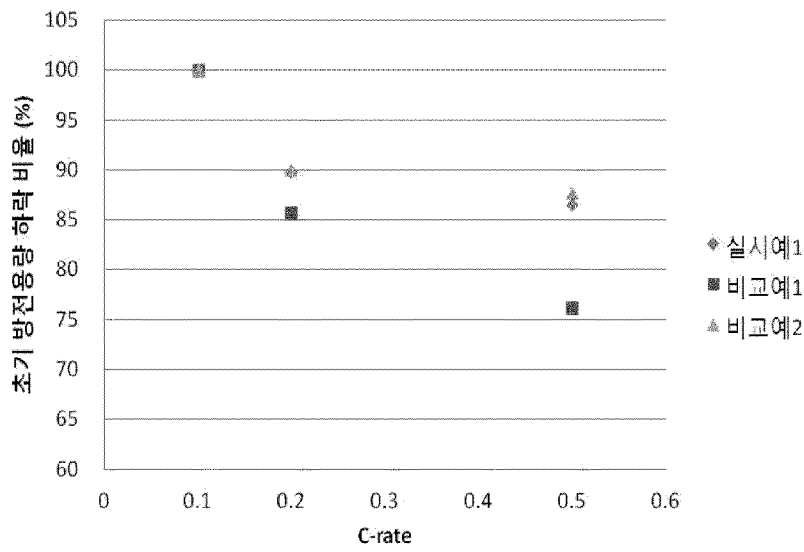
- [청구항 1] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부; 및 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에 구비되고, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자(amphiphilic polymer)를 포함하는 양극 코팅층을 포함하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 양친매성 고분자는 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 양친매성 고분자의 소수성 부분이 황-탄소 복합체 쪽으로 배향되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 양친매성 고분자의 함량은 상기 양극 활성부의 황-탄소 복합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 코팅층은 기공을 포함하고, 상기 기공의 평균 직경은 1nm 내지 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 양극 코팅층의 기공도는 상기 리튬-황 전지용 양극의 총 부피에 대하여 50 내지 95%인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 코팅층의 두께는 10nm 내지 1 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 코팅층은 상기 양극 활성부의 표면의 전 부분에 구비되는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 다공성 탄소에 황 입자를 도포하여 형성된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 황 입자를 녹여서 탄소와 혼합하여 형성된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 양극 활성부는 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.

- [청구항 12] 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항의 리튬-황 전지용 양극; 상기 양극과 음극 사이에 구비되는 세퍼레이터; 및 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지.
- [청구항 13] 청구항 12에 있어서, 상기 리튬염은 LiSCN, LiBr, LiI, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 및 LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.
- [청구항 14] 청구항 12에 있어서, 상기 리튬 합금은 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.
- [청구항 15] 청구항 12에 있어서, 상기 유기 용매는 단일 용매 또는 2이상의 혼합 유기 용매인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.
- [청구항 16] 청구항 12의 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈.
- [청구항 17] 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부를 형성하는 단계; 및 상기 양극 활성부의 표면의 적어도 일 부분에, 친수성 부분 및 소수성 부분을 포함하는 양친매성 고분자를 포함하는 양극 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 17에 있어서, 상기 양극 코팅층을 형성하는 단계는 양친매성 고분자를 포함하는 조성물을 이용하고, 딥 코팅, 다이 코팅, 콤마 코팅, 그라비아 코팅 또는 바 코팅 방법을 이용하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 18에 있어서, 상기 양친매성 고분자를 포함하는 조성물은 용매를 추가로 포함하고, 상기 양친매성 고분자의 함량은 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극의 제조방법.

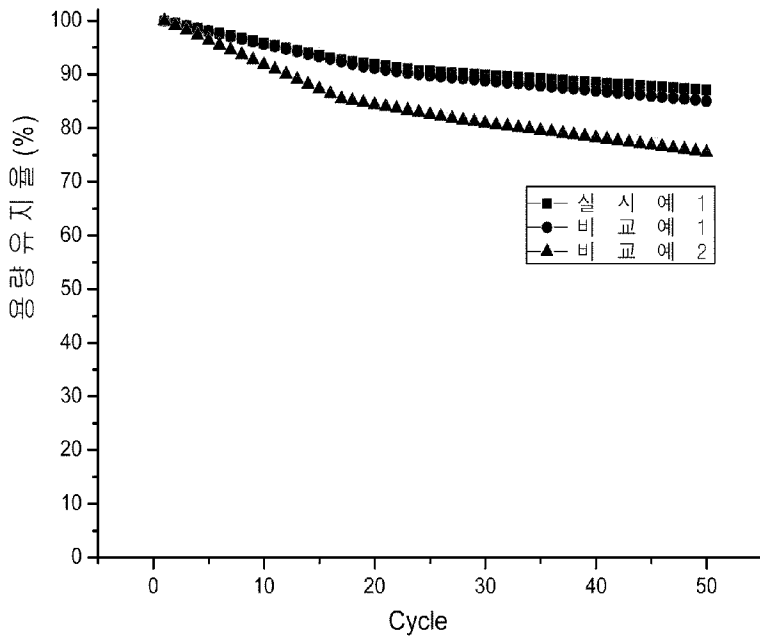
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/006086**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/1397(2010.01)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 4/136; H01M 4/60; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 10/052; H01M 4/04; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 4/1397

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) &amp; Keywords: carbon-sulfur composite, amphiphilic, polymer, coating layers

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2004-0013585 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 February 2004 See claims 1-24; and pages 3-6.	1-19
Y	KR 10-2012-0051549 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 22 May 2012 See claims 1-14; paragraphs [0021]-[0064], [0068]; and figures 1-2.	1-19
A	KR 10-2013-0013524 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 February 2013 See claims 1-23; and paragraphs [0059]-[0100].	1-19
A	KR 10-2010-0053758 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE et al.) 24 May 2010 See claims 1-7; paragraph [0014]; and figure 1.	1-19
A	US 2013-0065128 A1 (LI, Wei Yang et al.) 14 March 2013 See claims 1-20; paragraphs [0052], [0081]-[0088]; and figures 1-4.	1-19



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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

16 OCTOBER 2014 (16.10.2014)

Date of mailing of the international search report

17 OCTOBER 2014 (17.10.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/006086**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0013585 A	14/02/2004	CN 1331252 C CN 1495937 A JP 2004-071566 A KR 10-0454030 B1 US 2004-0029014 A1	08/08/2007 12/05/2004 04/03/2004 20/10/2004 12/02/2004
KR 10-2012-0051549 A	22/05/2012	US 2012-0119161 A1	17/05/2012
KR 10-2013-0013524 A	06/02/2013	KR 10-1265195 B1 US 2013-0029220 A1 US 8771878 B2	27/05/2013 31/01/2013 08/07/2014
KR 10-2010-0053758 A	24/05/2010	US 2010-0119947 A1	13/05/2010
US 2013-0065128 A1	14/03/2013	CN 103875097 A EP 2748882 A1 WO 2013-040067 A1	18/06/2014 02/07/2014 21/03/2013

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
H01M 4/136; H01M 4/60; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 10/052; H01M 4/04; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 4/1397

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: 황-탄소 복합체, 양친매성, 고분자, 코팅층

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2004-0013585 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.02.14 청구항 1-24; 및 페이지 3-6 참조.	1-19
Y	KR 10-2012-0051549 A (현대자동차주식회사) 2012.05.22 청구항 1-14; 단락 [0021]-[0064], [0068]; 및 도면 1-2 참조.	1-19
A	KR 10-2013-0013524 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.02.06 청구항 1-23; 및 단락 [0059]-[0100] 참조.	1-19
A	KR 10-2010-0053758 A (한국전자통신연구원 외 1명) 2010.05.24 청구항 1-7; 단락 [0014]; 및 도면 1 참조.	1-19
A	US 2013-0065128 A1 (LI, WEIYANG 외 4명) 2013.03.14 청구항 1-20; 단락 [0052], [0081]-[0088]; 및 도면 1-4 참조.	1-19

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  
 “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 2014년 10월 16일 (16.10.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 10월 17일 (17.10.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0013585 A	2004/02/14	CN 1331252 C CN 1495937 A JP 2004-071566 A KR 10-0454030 B1 US 2004-0029014 A1	2007/08/08 2004/05/12 2004/03/04 2004/10/20 2004/02/12
KR 10-2012-0051549 A	2012/05/22	US 2012-0119161 A1	2012/05/17
KR 10-2013-0013524 A	2013/02/06	KR 10-1265195 B1 US 2013-0029220 A1 US 8771878 B2	2013/05/27 2013/01/31 2014/07/08
KR 10-2010-0053758 A	2010/05/24	US 2010-0119947 A1	2010/05/13
US 2013-0065128 A1	2013/03/14	CN 103875097 A EP 2748882 A1 WO 2013-040067 A1	2014/06/18 2014/07/02 2013/03/21