

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6732298号
(P6732298)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月10日(2020.7.10)

(51) Int. Cl.	F I
CO1B 32/00 (2017.01)	CO1B 32/00
CO1B 32/16 (2017.01)	CO1B 32/16
CO1B 32/168 (2017.01)	CO1B 32/168
CO1B 32/21 (2017.01)	CO1B 32/21
CO1B 32/354 (2017.01)	CO1B 32/354

請求項の数 15 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-552157 (P2018-552157)
 (86) (22) 出願日 平成30年2月28日 (2018.2.28)
 (65) 公表番号 特表2019-513673 (P2019-513673A)
 (43) 公表日 令和1年5月30日 (2019.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/002496
 (87) 国際公開番号 W02018/164413
 (87) 国際公開日 平成30年9月13日 (2018.9.13)
 審査請求日 平成30年10月4日 (2018.10.4)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0029004
 (32) 優先日 平成29年3月7日 (2017.3.7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
 (73) 特許権者 516224101
 ソガン・ユニヴァーシティ・リサーチ・フ
 ァンデーション
 大韓民国・ソウル・121-742・マポ
 -グ・ベクボム-ロ・35
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素-硫黄複合体、この製造方法、これを含む正極及びリチウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3次元で相互繋がっていて、整列された気孔からなる階層型気孔構造を有する炭素凝集体；及び

前記炭素凝集体の外部表面及び内部のうち、少なくとも一部に導入された硫黄；を含み

前記炭素凝集体は、メソ気孔(2~50nm)及びマクロ気孔(>50nm)を含み、

前記マクロ気孔は、直径が500~600nmである、炭素-硫黄複合体。

【請求項2】

前記炭素凝集体は、炭素ナノチューブ(CNT)、グラファイトナノファイバー(GNF)、カーボンナノファイバー(CNF)及び活性炭素ファイバー(ACF)からなる群から選択された1種以上の円柱型炭素材が相互絡まれている構造を有する請求項1に記載の炭素-硫黄複合体。

【請求項3】

前記炭素凝集体は、平均粒径が1~500µmのものである請求項1に記載の炭素-硫黄複合体。

【請求項4】

前記炭素凝集体は、孔隙率が10ないし70%で、全体BET比表面積が50~1000m²/gである請求項1に記載の炭素-硫黄複合体。

【請求項5】

10

20

前記硫黄は、硫黄元素及び硫黄系化合物からなる群から選択された1種以上を含むものである請求項1に記載の炭素 - 硫黄複合体。

【請求項6】

前記炭素 - 硫黄複合体は、炭素凝集体：硫黄 = 9 : 1ないし1 : 9の重量比で含むものである請求項1に記載の炭素 - 硫黄複合体。

【請求項7】

- i) 鑄型粒子と円柱型炭素材が混合された分散液を準備する段階；
- ii) 前記分散液を噴霧乾燥して鑄型粒子 - 炭素複合体を製造する段階；
- iii) 前記鑄型粒子 - 炭素複合体を熱処理して炭素凝集体を製造する段階；及び
- iv) 前記炭素凝集体に硫黄を含浸させて炭素 - 硫黄複合体を製造する段階；

10

を含み、

前記炭素凝集体は、メソ気孔(2 ~ 50 nm)及びマクロ気孔(> 50 nm)を含み、

前記マクロ気孔は、直径が500 ~ 600 nmである、炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項8】

前記鑄型粒子は、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルフामチルスチレン、ポリ(1 - メチルシクロヘキシルメタクリレート)、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリクロロベンジルメタクリレート、ポリ(1 - フェニルシクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(1 - フェニルエチルメタクリレート)、ポリフルフリルメタクリレート、ポリ(1, 2 - ジフェニルエチルメタクリレート)、ポリペンタブロモフェニルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロロフェニルメタクリレートであって、これらの共重合体及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種である請求項7に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

20

【請求項9】

前記鑄型粒子の平均粒径は50 nm以上である請求項7に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項10】

前記分散液の分散媒は、水、アルコール、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)及びジメチルホルムアルデヒド(DMF)から選択された1種以上である請求項7に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

30

【請求項11】

前記噴霧乾燥は、常温/常圧での噴霧、加圧噴霧または静電噴霧方式で行うことである請求項7に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項12】

前記熱処理は、400 ~ 1200で行う請求項7に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

【請求項13】

請求項1ないし6のいずれかに記載の炭素 - 硫黄複合体を含む、リチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項14】

正極；負極；及び電解質；を含むリチウム - 硫黄電池において、
前記正極は、請求項13に記載の正極であるリチウム - 硫黄電池。

40

【請求項15】

前記鑄型粒子の粒径は300 nm ~ 800 nmである、請求項7から12のいずれか一項に記載の炭素 - 硫黄複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年03月07日付韓国特許出願第10 - 2017 - 0029004号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容

50

は、本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、炭素凝集体に硫黄が含浸された炭素 - 硫黄複合体、この製造方法、これを含む正極及びリチウム - 硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、電子製品、電子機器、通信機器などの小型軽量化が急速に進行されていて、環境問題と係って電気自動車の必要性が大きく台頭されることにつれ、これら製品の動力源として使用される二次電池の性能改善に対する要求も増加する実情である。その中で、リチウム二次電池は、高エネルギー密度及び高い標準電極電位のため、高性能電池として相当脚光を浴びている。

10

【0004】

特に、リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池は、S - S 結合 (Sulfur - Sulfur bond) を有する硫黄系物質を正極活物質として使用し、リチウム金属を負極活物質として使用する二次電池である。正極活物質の主材料である硫黄は、資源がとても豊富で、毒性がなく、原子当たり重さが低いという長所がある。また、リチウム - 硫黄電池の理論放電容量は $1675 \text{ mAh/g - sulfur}$ で、理論エネルギー密度が $2,600 \text{ Wh/kg}$ であって、現在研究されている他の電池システムの理論エネルギー密度 (Ni - MH 電池: 450 Wh/kg 、Li - FeS 電池: 480 Wh/kg 、Li - MnO₂ 電池: $1,000 \text{ Wh/kg}$ 、Na - S 電池: 800 Wh/kg) に比べて非常に高いので、現在まで開発されている電池の中で最も有望な電池である。

20

【0005】

リチウム - 硫黄電池の放電反応中に、負極 (Anode) ではリチウムの酸化反応が発生し、正極 (Cathode) では硫黄の還元反応が発生する。放電前の硫黄は環状の S₈ 構造を有しているが、還元反応 (放電) の際に S - S 結合が切れて S の酸化数が減少し、酸化反応 (充電) の際に S - S 結合が再度形成され、S の酸化数が増加する酸化 - 還元反応を利用して電気エネルギーを貯蔵及び生成する。このような反応中、硫黄は環状の S₈ で還元反応によって線形構造のリチウムポリスルフィド (Lithium polysulfide、Li₂S_x、x = 8、6、4、2) に変換されるようになり、結局、このようなリチウムポリスルフィドが完全に還元されると、最終的にリチウムスルフィド (Lithium sulfide、Li₂S) が生成されるようになる。それぞれのリチウムポリスルフィドに還元される過程によって、リチウム - 硫黄電池の放電挙動は、リチウムイオン電池とは違って段階的に放電電圧を示すことが特徴である。

30

【0006】

しかし、このようなリチウム - 硫黄電池の場合、硫黄の低い電気伝導度、充放電時のリチウムポリスルフィドの湧出及び体積膨脹問題と、これによる低いクーロン効率、及び充放電による急激な容量減少問題を解決しなければならない。

【0007】

従来は、リチウム - 硫黄電池の電極素材として多孔性炭素 - 硫黄複合素材が多く開発され、従来技術では多孔性炭素素材の気孔構造は、リチウムポリスルフィドの流出防止に有利なメソ気孔の単一構造で主に製作されたが、実際の電池への適用時、硫黄複合化及び硫黄の活用を容易にして電気化学特性を向上させる階層型気孔 (hierarchical porosity) 構造がリチウム - 硫黄電池に有利である。

40

【0008】

このような多孔性炭素構造体を製造するために、従来に鋳型 (template) の使用が提案されてきたし、このような鋳型としては、球形のシリカまたはラテックスポリマーナノ粒子の整列された凝集体に基づいたコロイダル結晶性アレイが使われている。また、整列されたメソポーラス M41S シリカ物質は、シリカ重合のための構造 - ディレクティング製剤 (structure-directing agent) として界面活性剤分子のミセルアレイを使用して製造されている。一方、最近は、ゼオライト、メソポーラ

50

ス物質及びコロロイダルクリスタルを利用した鋳型の複製によって、規則的に整列された多孔性を有する炭素を合成する努力があつたにもかかわらず、これら炭素構造体は、その気孔が規則的に整列された方式で分布されなかつた。

【0009】

このような階層型気孔構造の製作は、複雑な工程を必要とし、商業的観点での大量生産及び簡単な単一工程を通じたりチウム - 硫黄電池用階層型気孔型炭素素材の製作はまだ開発過程にある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記のように、階層的な多孔性 (hierarchical porosity) 構造物質を合成する方法は、非常に複雑な方法で製造され、収得率が低いという短所を有していて生産性が落ちる問題点がある。

【0011】

したがって、本発明の目的は、階層型気孔構造を有する炭素 - 硫黄複合体を提供しようとすることである。

【0012】

本発明の他の目的は、単一工程で階層型気孔構造を有する炭素凝集体と硫黄を複合化する簡素化された工程を提供しようとすることである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記目的を達成するために、本発明は3次元で相互繋がっていて、整列された気孔からなる階層型気孔構造を有する炭素凝集体；及び前記炭素凝集体の外部表面及び内部のうち、少なくとも一部に導入された硫黄；を含む炭素 - 硫黄複合体を提供する。

【0014】

また、本発明は、i) 鋳型粒子と円柱型炭素材が混合された分散液を準備する段階；ii) 前記分散液を噴霧乾燥して鋳型粒子 - 炭素複合体を製造する段階；iii) 前記鋳型粒子 - 炭素複合体を熱処理して炭素凝集体を製造する段階；及びiv) 前記炭素凝集体に硫黄を含浸させて炭素 - 硫黄複合体を製造する段階；を含む炭素 - 硫黄複合体の製造方法を提供する。

【0015】

また、本発明は前記炭素 - 硫黄複合体を含む正極を提供する。

【0016】

また、本発明は前記正極を含むリチウム - 硫黄電池を提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によって階層型気孔構造の炭素 - 硫黄複合体をリチウム - 硫黄電池の正極物質として使用すれば、マクロ気孔を含む階層型気孔構造によって比表面積が増加されて電子移動通路が確保され、電子伝導性が向上して電極容量を向上させる。

【0018】

また、正極活物質である硫黄が均一に担持されるだけでなく、硫黄の接触面積が拡張されるので、単位面積当たり高いローディング量であっても硫黄が電解液によってスウェリング (swelling) されても炭素と硫黄は分離されない。その結果、硫黄が電解質に流出されることを減少することができるし、電極安定性及び電池の性能を向上させることができる。

【0019】

また、炭素 - 硫黄複合体を製造する時、噴霧乾燥法を通じて単一工程 (one-step) で気孔サイズの調節が容易であり、簡単に大量生産できる長所がある。

【図面の簡単な説明】

【0020】

10

20

30

40

50

【図1】本発明による炭素 - 硫黄複合体の製造方法の手順図である。

【図2】本発明による実施例1で製造された階層型気孔構造の炭素ナノチューブ(CNT)凝集体の走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。

【図3】本発明による実施例1、2及び比較例1で製造されたCNT凝集体の比表面積データである。

【図4】本発明による実施例1、2及び比較例1で製造されたCNT凝集体の平均気孔サイズのデータである。

【図5】本発明による実施例1で製造された階層型気孔構造のCNT-S複合体のSEMイメージ及びX-線分光分析(EDX)の硫黄(S)元素マッピング結果のイメージである。

10

【図6】本発明による比較例1で製造された単純密集されたCNT-S複合体のSEMイメージである。

【図7】本発明による実施例1で製造された階層型気孔構造のCNT-S複合体のSEMイメージである。

【図8】本発明による実施例1、2及び比較例1のリチウム - 硫黄電池の容量特性とクーロン効率データである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0022】

炭素 - 硫黄複合体

本発明は、階層型気孔構造を有する炭素凝集体の外部表面及び内部のうち、少なくとも一部に硫黄が導入された炭素 - 硫黄複合体を提供する。

20

【0023】

本発明における階層型気孔(hierarchical porosity)構造とは、メソ気孔(2~50nm、mesopore)及びマクロ気孔(>50nm、macropore)を同時に有し、前記相互異なる大きさの気孔が3次的に相互繋がるように整列された構造を意味する。

【0024】

この時の3次元構造とは、2本以上が交差する交差点たちが3次元で分布することを意味する。

30

【0025】

また、3次元構造とは、2次元で絡まれたそれぞれの基本単位が再び3次元で絡まれ、最終的に3次元構造を有することを意味する。前記「絡まれ」は、2本以上が物理的接触を通じて相互交差していることを意味する。

【0026】

本発明では、円柱型炭素材が凝集して階層型気孔構造を有する凝集体を形成するものの、前記凝集体内で所定大きさ以上の鑄型粒子、好ましくは、マクロ気孔を必須的に含み、前記マクロ気孔がよく整列されて相互繋がった構造を有する。

【0027】

マクロ気孔は、円柱型形状を有する炭素材が相互凝集されて気孔をなし、後続の鑄型粒子を除去することによって形成される。このようなマクロ気孔は、50nm以上であることが好ましく、好ましくは、300~800nm、より好ましくは、400~700nm、最も好ましくは、500~600nmである。特に、マクロ気孔が一方向に整列されることによって電子トンネリング(tunneling)及び電子パス(path)が炭素 - 硫黄複合体の粒子表面及び内部でも可能である。

40

【0028】

このようなマクロ気孔以外に、メソ気孔が同時に存在することができる。前記メソ気孔は、50nm以下、好ましくは、3ないし50nmであることを意味する。例えば、円柱型炭素材の中で炭素ナノチューブ間形成される気孔は、4nm水準のメソ気孔に該当され

50

ることあるし、炭素ナノチューブ粒子間気孔は、10ないし50nm水準のメソ気孔に該当されることもある。

【0029】

また、円柱型炭素材断面の気孔及び複数の円柱型炭素材が絡まれ、これらの間に形成される空隙はメソ気孔に該当されてもよいが、これらの数値範囲は、それぞれの円柱型炭素材のサイズ及び製造工程上の差によって調節されてもよい。

【0030】

これらマクロ気孔及びメソ気孔が同時に存在することによって、硫黄の担持及び電解質の浸透を容易にするし、均一な硫黄担持効果及び電解質浸透を容易にして、高いC-rateでの容量特性の確保が可能である。

【0031】

前記円柱型炭素材は、球形の粒子やフレーク形態ではなく、一方向に成長したロッド型(rod type)または内部が空いている円筒状構造を有する炭素材質を意味する。球形の粒子ではないこのような円柱型構造を通じて、一方向に整列されるマクロ気孔を容易に形成することができる。すなわち、円柱型炭素材ではなく、球形の炭素材(例えば、カーボンブラックなど)が炭素凝集体を製造するための原料として考慮することができるが、この時、球形の炭素材を利用して3次元的に相互繋がるし、よく整列されたマクロ気孔の形成が容易ではない。前記円柱型炭素材は、ナノ構造を有することが好ましく、具体的には、炭素ナノチューブ(CNT)、グラファイトナノファイバー(GNF)、炭素ナノファイバー(CNF)または活性炭素ファイバー(ACF)を使用することができるし、好ましくは、炭素ナノチューブであってもよい。また、前記炭素ナノチューブは、単一壁炭素ナノチューブ(SWCNT)または多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT)いずれも使用可能であり、製造方式によって、球形タイプ、もつれた(entangled)タイプ及びバンドル(bundle)タイプからなる群から選択される、いずれか一つまたは二つ以上の形態を有する。

【0032】

前記炭素凝集体は、数多くの複数の円柱型炭素材が相互架橋されたり絡んで網構造からなる球形または楕円形の粒子であって、前記炭素凝集体を構成するそれぞれの円柱型炭素材断面の直径は、1ないし100nm、具体的に1ないし50nm、より具体的に1ないし10nmであってもよい。

【0033】

この時、複数の円柱型炭素材の集合である炭素凝集体の直径は、1ないし500 μ m、具体的に1ないし100 μ m、より具体的に1ないし50 μ mであってもよく、さらに具体的に1ないし10 μ mであってもよい。前記炭素凝集体の直径とは、凝集体断面の直径の中で最も大きい値を意味する。本発明の一実施例による炭素凝集体の直径は、4ないし7 μ mである。前記炭素凝集体の直径が1 μ m未満であると、階層型気孔分布が多様に分布しないので硫黄を含浸させるために比表面積を確保し難い問題点があり、直径が500 μ mを超えると、電極均一性が落ちて粒子間空隙が多く生じるため、硫黄の含有量が減少するようになるし、集電体との接触面積が減少するようになる。そのため、適切な空隙及び電極均一性を与えるためには、炭素凝集体の直径が500 μ m以下であることが好ましい。

【0034】

本発明による炭素凝集体は、相互異なる大きさの気孔が3次元的に相互繋がるし、特に、よく整列されたマクロ気孔を含むことにより、単純にメソ気孔のみを有するより高い孔隙率を有する。好ましくは、前記炭素凝集体は、凝集体の総体積を基準にして10ないし70%、より具体的に10ないし40%の孔隙率を含むことができる。前記範囲の孔隙率を有する炭素凝集体を使用することが炭素-硫黄複合体の形成に好ましい。

【0035】

また、前記高い水準の孔隙率は比表面積の増加を意味する。具体的に、本発明の炭素凝集体は、BET方式で測定された比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100

10

20

30

40

50

~ 500 m² / g、より好ましくは200 ~ 300 m² / gである。このような比表面積の範囲は、単純密集された炭素凝集体と比べてとても高い数値であり、これはマクロ気孔及びメソ気孔を同時に含むことに起因する。

【0036】

前述した炭素凝集体は、これの外部表面及び内部のうち、少なくとも一部に硫黄が取り入れられて炭素 - 硫黄複合体を形成する。

【0037】

使用できる硫黄は、リチウム - 硫黄電池で使用する多様な硫黄が使用されてもよく、硫黄元素 (Elemental sulfur、S₈)、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含む。前記硫黄系化合物は、具体的に、固体 Li₂S_n (n = 1) が溶解された陰極液 (Catholyte)、有機硫黄化合物及び炭素 - 硫黄ポリマー [(C₂S_x)_n、x = 2.5 ないし 5.0、n = 2] からなる群から選択されるものであってもよい。

【0038】

前記炭素 - 硫黄複合体は、構造体内で多様な大きさの気孔及び3次元的に相互繋がって規則的に整列された気孔によって硫黄を高い含量で担持することができる。これによって、電気化学反応で溶解性のあるポリスルフィドが生成されても、炭素 - 硫黄複合体の内部に位置できるようになれば、ポリスルフィド湧出時にも3次元で絡まれている構造が維持され、両極構造が崩壊する現象を抑制することができる。その結果、前記硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池は、高ローディング (high loading) でも高容量を具現することができるという長所がある。本発明による炭素 - 硫黄複合体の硫黄ローディング量は、1 ~ 7 mg / cm² になってもよい。

【0039】

前記炭素 - 硫黄複合体において、炭素凝集体と硫黄または硫黄化合物の重量比は、9 : 1 ないし 1 : 9、好ましくは、5 : 5 ないし 1 : 9 であってよい。硫黄または硫黄化合物の含量が前記範囲の未満であれば、炭素凝集体の含量が多くなり、炭素含量が増加することによって比表面積が増加し、スラリー製造の際にバインダー添加量を増加させなければならない。バインダー添加量の増加は、結局電極の面抵抗を増加させるようになり、電子移動を防ぐ絶縁体の役割をするようになるので、セルの性能を低下することがある。硫黄または硫黄化合物の含量が前記範囲を超えると、炭素凝集体と結合できなかった硫黄または硫黄化合物が、それら同士が団結するか、または炭素凝集体の表面に再湧出されて電子を受けにくくなるので、電極反応に直接参加しにくくなることがある。

【0040】

本発明による炭素 - 硫黄複合体は、炭素凝集体の階層型気孔が電子移動通路の役割をするので電子伝導性を高めてくれるし、電極容量を向上させ、硫黄のコンタクトサイト (contact site) の役割をすることができるため、硫黄が電解液によってスウェリング (swelling) されても炭素と硫黄の分離が起きないので、硫黄が電解質に流出されることを減少させることができるし、電池の性能を向上させることができる。

【0041】

炭素 - 硫黄複合体の製造方法

本発明による炭素 - 硫黄複合体は、前述したように、3次元的に気孔が相互繋がるし、規則的によく整列された気孔 (特に、マクロ気孔) を形成するために鋳型粒子を利用した製造方法によって製造する。鋳型粒子を利用した気孔構造の形成は知られているが、本発明では、その中でも工程が容易で、マクロ気孔及びメソ気孔を同時に形成できるように、噴霧工程を通じて炭素 - 硫黄複合体を製造する。

【0042】

図1は、本発明による炭素 - 硫黄複合体の製造方法の手順図である。本発明による炭素 - 硫黄複合体は、鋳型粒子と円柱型炭素材が混合された分散液を準備する段階 (s10) ; 前記分散液を噴霧乾燥して鋳型粒子 - 炭素複合体を製造する段階 (s20) ; 前記鋳型粒子 - 炭素複合体を熱処理して炭素凝集体を製造する段階 (s30) ; 及び前記炭素凝集体に硫黄を含浸させて炭素 - 硫黄複合体を製造する段階 (s40) ; を行って製造されて

もよい。以下、段階別に説明する。

【0043】

先ず、鑄型粒子と円柱型炭素材が混合された分散液を準備する(s10)。

【0044】

前記円柱型炭素材は、前述したロッド型または円筒状のナノ構造体であってもよく、好ましくは、炭素ナノチューブ(CNT)であってもよく、具体的に、単一壁炭素ナノチューブ(SWCNT)または多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT)いずれも使用可能である。

【0045】

前記鑄型粒子は、炭素凝集体に気孔、特に、マクロ気孔を形成させる一種の鑄型(template)として作用する。すなわち、鑄型粒子は、このようなナノ水準の粒径を有する鑄型粒子は、分散液内に分散され、ナノ粒子特有の特性によって自ら組み立てられて格子状で配列され、これら格子間隔の間に円柱型炭素材が詰められる。次いで、鑄型粒子は後続の熱処理工程を通じて除去されるし、この除去された位置で気孔を形成する。この時、前記円柱型炭素材の一方向に長い粒子状の特性によって、前記鑄型粒子が除去された後で形成された気孔は、よく整列されたマクロ気孔が形成されながら、3次元的に相互繋がった構造の階層型気孔構造を形成する。

10

【0046】

使用可能な鑄型粒子は、この分野において通常使用できるものであれば、いずれも使用されてもよく、特に、熱処理工程で除去することができれば使用可能である。

20

【0047】

本発明において、使用可能な鑄型粒子の非制限的例としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルファメチルスチレン、ポリ(1-メチルシクロヘキシルメタクリレート)、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリクロロベンジルメタクリレート、ポリ(1-フェニルシクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(1-フェニルエチルメタクリレート)、ポリフルフリルメタクリレート、ポリ(1,2-ジフェニルエチルメタクリレート)、ポリペンタプロモフェニルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロロフェニルメタクリレートであって、これらの共重合体及びこれらの組み合わせからなる群から選択されることができし、好ましくは、ポリスチレンを使用する。

30

【0048】

特に、前記鑄型粒子の除去を通じてマクロ気孔が形成されるという点で、本発明の炭素凝集体に形成されるマクロ気孔の大きさは、鑄型粒子の粒径によって気孔サイズが決められる。ここで、マクロ気孔の大きさを考慮し、前記鑄型粒子の粒径は50nm以上、好ましくは、300~800nm、より好ましくは、400~700nm、最も好ましくは500~600nmを有することを使用する。

【0049】

また、炭素凝集体の気孔度及び比表面積は、鑄型粒子の含量によって影響を受けるので、炭素材質100重量部に対して120ないし300重量部、好ましくは、135ないし200重量部で混合される。もし、その含量が前記範囲の未満であれば、密度を逆算する時、70重量%以上の硫黄を炭素材質の内部に含ませることができないし、前記範囲を超えると過量の気孔を含む構造自体の強度が弱くなるので、電極構造を維持し難い問題点がある。

40

【0050】

前記円柱型炭素材と鑄型粒子の分散液を製造するために使用される分散媒は、水、アルコール、ベンゼン、トルエン、ピリジン、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)及びジメチルホルムアルデヒド(DMF)から選択された1種以上のものであってもよいが、好ましくは、水を適用して水系分散液を製造することができる。

【0051】

50

この時、分散液の濃度は多様なパラメーターによって調節できる。しかし、噴霧装置に容易に適用し、分散媒除去が容易でありながら速く乾燥するために、分散液は円柱型炭素材を10ないし50g/lの濃度で含有する。さらに好ましくは、分散液は円柱型炭素材を10ないし30g/lの濃度で含む。

【0052】

以後、前記分散液を噴霧乾燥して鋳型粒子-炭素複合体を製造する(s20)。

【0053】

本発明の一実施例によって使用される前記噴霧乾燥方法は、前記前駆体分散液を噴霧装置内へ供給し、噴霧によって液滴を形成した後、前記液滴を乾燥して行うことができる。この時、前記噴霧乾燥装置は、噴霧装置(液滴発生装置)、反応器及び捕集部を含むことができるが、これに制限されない。

10

【0054】

この時、噴霧乾燥は、常温/常圧での噴霧、加圧噴霧または静電噴霧方式が使用されてもよく、本発明で特に限定しない。一例として、加圧噴霧は加圧噴霧器を通じて分散液を加圧噴霧して液滴を形成した後、拡散乾燥器を通じて粒子を製造する方式である。また、静電噴霧は高電圧発生器を利用して静電噴霧ノズルを通じて液滴を形成した後、拡散乾燥器を通じて粒子を製造する方式である。

【0055】

本発明によって、噴霧乾燥(Spray Drying)方法で製造すれば、単一工程で階層型気孔構造を製作することができるし、工程条件に応じて炭素凝集体の比表面積(Specific surface area)及び平均気孔サイズの制御が容易である。

20

【0056】

本発明の一実施例によれば、前記噴霧によって平均直径が0.5ないし100 μ mの液滴を形成することができるし、前記乾燥によって液滴に含まれた分散媒が除去されることができる。前記液滴の直径は、0.5ないし100 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは、5ないし30 μ mの範囲であってもよい。前記液滴の直径が0.5 μ m未満であれば、生成される炭素凝集体の大きさが小さすぎることがあるし、前記液滴の直径が100 μ mを超える場合は、生成される炭素凝集体の大きさが大きくなりすぎる問題点がある。

【0057】

前記乾燥工程は、液滴を構成する物質が粒子(すなわち、凝集体)に転換されるための温度以上であれば特に制限されないし、好ましくは、分散媒が十分に除去される50ないし180、より好ましくは60ないし150 範囲の温度範囲での熱処理によって行われることが好ましい。この時、前記乾燥温度は、使用する分散媒によって変わることがある。

30

【0058】

乾燥された鋳型粒子-炭素複合体は、粒子形態(粉末)で得られ、前記鋳型粒子を取り除くために回収器を通じて回収する。

【0059】

次に、前記鋳型粒子-炭素複合体を熱処理することによって、前記鋳型粒子を取り除いて階層型気孔構造を有する炭素凝集体を製造する(s30)。

40

【0060】

前記熱処理温度は、使用される鋳型粒子を取り除くことのできる温度範囲で選択可能であり、熱処理時間は特に制限されないが、前記鋳型粒子がいずれも除去されるに十分な時間範囲で適切に選択する。例えば、前記熱処理温度は600~1200、具体的に700~1100、より具体的に800~1000 の範囲であってもよいし、前記熱処理時間は1時間以上、具体的に1~10時間の範囲であってもよいが、これに制限されない。

【0061】

この時、熱処理は酸素を含まない還元雰囲気、すなわち、ヘリウム、ネオン、アルゴン

50

などの非活性気体、水素、窒素、または SF_6 気体を含む雰囲気で行われるものであってもよく、前記還元雰囲気での熱処理を通じて前記鑄型粒子を取り除くためのものであってもよいが、これに制限されない。

【0062】

前記製造された炭素凝集体は、粒子の大きさを均一にする前に、粒子の大きさを均一にするために必要な場合、乾式ボールミル方法、乾式ゼットミル方法、または乾式ダイノミル方法を使用して行うことができる。

【0063】

本発明で示す炭素凝集体の直径は、最大 $500\mu m$ であるため、前記範囲を維持できるように、前記ミリングを1回以上行うことができるし、具体的な方法は、該分野において通常使用する方法が使用されてもよい。

10

【0064】

次に、前記炭素凝集体に硫黄を含浸させて炭素-硫黄複合体を製造する(s40)。

【0065】

硫黄の含浸は本発明で特に限定することなく、公知の方法が使用されてもよい。

【0066】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、炭素凝集体と硫黄または硫黄化合物の粉末を均一に混合した後、混合物を加熱して熔融された硫黄または硫黄化合物を炭素凝集体に含浸させて行うことができる。

【0067】

この時、毛細管現象によって硫黄または硫黄化合物が周りにある炭素凝集体の内部へ流れ込んで含浸されることがある。

20

【0068】

前記加熱温度は、 $115\sim 180$ 以下、より具体的に $150\sim 160$ 以下であってもよい。一実施例によると、硫黄が炭素凝集体の間の空隙よりは、炭素凝集体の周りに均一にコーティングされたことをEDS(energy dispersive spectroscopy)分析を通じて確認することができる。

【0069】

前記加熱時間は、硫黄または硫黄化合物と炭素凝集体の含量によって調節することができるし、例えば、10秒以上、30秒以上であってもよく、2時間以下、1時間以下、30分以下、10分以下であってもよい。

30

【0070】

前記熔融温度が 115 未満の場合、硫黄または硫黄化合物の粒子が熔融されないため、硫黄または硫黄化合物が炭素凝集体にちゃんと含浸されないこともある。

【0071】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、有機溶媒に硫黄または硫黄化合物を溶かした後、炭素凝集体を添加して硫黄または硫黄化合物を成長させて行うことができる。

【0072】

前記有機溶媒は、エタノール、トルエン、ベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン及びメチレンクロリドからなる群から選択される一つまたは二つ以上の混合溶媒であってもよい。

40

【0073】

前記硫黄または硫黄化合物を含浸させる段階(S10)は、炭素凝集体と硫黄または硫黄化合物の粉末を混合した後、ボールミル方法で含浸させて行うことができる。

【0074】

前記混合方法は、一定時間パウダーミキサーに入れて行うことができる。この時、混合時間は10分以上、30分以上であってもよく、10時間以下、5時間以下、2時間以下であってもよい。

50

【0075】

リチウム - 硫黄電池用正極

本発明で示す炭素 - 硫黄複合体は、リチウム - 硫黄電池の正極活物質であって好ましく使用することができる。

【0076】

リチウム - 硫黄電池は、正極活物質として硫黄を含むが、これは充放電の際にリチウムポリスルフィドの湧出の問題がある。ここで、本発明による炭素 - 硫黄複合体は、構造体内で多様な大きさの気孔及び3次元的に相互繋がって規則的に整列された気孔によって、硫黄を高い含量で担持することができる。これにより、リチウムポリスルフィドが湧出する時も3次元で絡まれている構造が維持され、正極構造が崩壊する現象を抑制することができる。その結果、前記硫黄 - 炭素ナノチューブ複合体を含むリチウム - 硫黄電池は、高ローディング (high loading) でも高容量を具現できるという長所がある。

10

【0077】

前記正極は、正極集電体上に正極活物質層形成用組成物を塗布及び乾燥して製作される。前記正極活物質層形成用組成物は、上述した炭素 - 硫黄複合体、導電材、バインダー及び溶媒を混合して製造されてもよい。

【0078】

具体的に、前記製造された炭素 - 硫黄複合体にさらなる導電性を付与するため、前記正極組成物には導電材が追加されてもよい。前記導電材は、電子が正極内で円滑に移動できるようにする役割をするので、電池に化学的变化を引き起こさずに、導電性に優れて、広い表面積を提供することができるものであれば、特に制限されないが、好ましくは、炭素系物質を使用する。

20

【0079】

前記炭素系物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛、グラフェン (Graphene) のような黒鉛 (Graphite) 系、活性炭 (Active carbon) 系、チャンネルブラック (Channel black)、ファーネスブラック (Furnace black)、サーマルブラック (Thermal black)、コンタクトブラック (Contact black)、ランプブラック (Lamp black)、アセチレンブラック (Acetylene black) のようなカーボンブラック (Carbon black) 系；炭素繊維 (Carbon fiber) 系、炭素ナノチューブ (Carbon nanotube: CNT)、フラーレン (Fullerene) のような炭素ナノ構造体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択された1種を使用することができる。

30

【0080】

前記炭素系物質以外も、目的によって金属メッシュなどの金属性繊維；銅 (Cu)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、アルミニウム (Al) などの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使用することができる。前記導電性材料は単独または混合して使用されてもよい。

【0081】

また、前記正極活物質に集電体に対する付着力を提供するために、前記正極組成物にはバインダーがさらに含まれてもよい。前記バインダーは、溶媒によく溶解されなければならないし、正極活物質と導電材との導電ネットワークをよく構成しなければならないし、電解液の含浸性も適当に持たなければならない。

40

【0082】

本発明に適用可能なバインダーは、当該業界において公知された全てのバインダーであってもよく、具体的には、ポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene fluoride、PVdF) またはポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene、PTFE) を含むフッ素樹脂系バインダー；スチレン - ブタジエンゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、スチレン - イソプレンゴムを含むゴム系バインダー；カルボキシメチルセルロース (CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセル

50

ローズ、再生セルローズを含むセルローズ系バインダー；ポリアルコール系バインダー；ポリエチレン、ポリプロピレンを含むポリオレフィン系バインダー；ポリイミド系バインダー、ポリエステル系バインダー、シラン系バインダー；からなる群から選択された1種または2種以上の混合物や共重合体であってもよいが、これに制限されないことは勿論である。

【0083】

前記バインダー樹脂の含量は、前記リチウム - 硫黄電池用正極の総重量を基準にして0.5～30重量%であってもよいが、これのみに限定されない。前記バインダー樹脂の含量が0.5重量%未満の場合は、正極の物理的性質が低下されて正極活物質と導電材が脱落することがあるし、30重量%を超える場合は、正極で活物質と導電材の割合が相対的に減少され、電池容量が減少されてもよい。

10

【0084】

リチウム - 硫黄電池用正極組成物をスラリー状態で製造するための溶媒は、乾燥が容易でなければならないし、バインダーをよく溶解させるうえ、正極活物質及び導電材は溶解せずに、分散状態で維持できることが最も好ましい。溶媒が正極活物質を溶解させる場合には、スラリーで硫黄の比重(D=2.07)が高いので、硫黄がスラリーで沈むようになって、コーティングの際に集電体に硫黄が集中され、導電ネットワークに問題が生じ、電池の作動に問題が発生する傾向がある。

【0085】

本発明による溶媒は、水または有機溶媒が可能であり、前記有機溶媒は、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン群から選択される1種以上を含む有機溶媒が適用可能である。

20

【0086】

前記正極組成物の混合は、通常の混合器、例えばレイトスミキサー、高速せん断ミキサー、ホモミキサーなどを利用して、通常の方法で攪拌することができる。

【0087】

前記正極組成物を集電体に塗布し、真空乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を形成することができる。前記スラリーは、スラリーの粘度及び形成しようとする正極の厚さによって適切な厚さで集電体にコーティングすることができるし、好ましくは、10ないし300 μm の範囲内で適切に選択することができる。

30

【0088】

この時、前記スラリーをコーティングする方法として、その制限はないし、例えば、ドクターブレードコーティング(Doctor blade coating)、ディップコーティング(Dip coating)、グラビアコーティング(Gravure coating)、スリットダイコーティング(Slit die coating)、スピコーティング(Spin coating)、コンマコーティング(Comma coating)、バーコーティング(Bar coating)、リバースロールコーティング(Reverse roll coating)、スクリーンコーティング(Screen coating)、キャップコーティング(Cap coating)方法などを行って製造することができる。

40

【0089】

前記正極集電体としては、一般に3～500 μm の厚さで作ることができるし、電池に化学的変化を引き起こすことなく高い導電性を有するものであれば、特に制限しない。例えば、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタンなどの伝導性金属を使用することができるし、好ましくは、アルミニウム集電体を使用することができる。このような正極集電体は、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体など、多様な形態が可能である。

【0090】

リチウム - 硫黄電池

本発明の一実施例として、リチウム - 硫黄電池は、上述したリチウム - 硫黄電池用正極

50

；負極活物質としてリチウム金属またはリチウム合金を含む負極；前記正極と負極の間に介在される分離膜；及び前記負極、正極及び分離膜に含浸されていて、リチウム塩と有機溶媒を含む電解質を含むことができる。

【0091】

前記負極は、負極活物質としてリチウムイオン (Li^+) を可逆的にインターカレーション (Intercalation) またはデインターカレーション (Deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使用することができる。前記リチウムイオンを可逆的にインターカレーションまたはデインターカレーションできる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。前記リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成できる物質は、例えば、酸化スズ、チタンナイトレートまたはシリコンであってもよい。前記リチウム合金は、例えば、リチウムと Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al 及び Sn からなる群から選択される金属の合金であってもよい。

10

【0092】

また、リチウム - 硫黄電池を充放電する過程において、正極活物質として使用される硫黄が非活性物質に変化され、リチウム負極表面に付着されてもよい。このように、非活性硫黄 (Inactive sulfur) は、硫黄が様々な電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加することができない状態の硫黄を意味し、リチウム負極の表面に形成された非活性硫黄は、リチウム負極の保護膜 (Protective layer) として役割をする長所もある。したがって、リチウム金属と、このリチウム金属の上に形成された非活性硫黄、例えば、リチウムスルフィドを負極として使用することもできる。

20

【0093】

本発明の負極は、前記負極活物質以外にリチウムイオン伝導性物質からなる前処理層及び前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層をさらに含んでもよい。

【0094】

前記正極と負極の間に介在される分離膜は、正極と負極を相互分離または絶縁させ、正極と負極の間にリチウムイオンの輸送ができるようにするものであって、多孔性非伝導性または絶縁性物質からなることができる。このような分離膜は、高いイオン透過度及び機械的強度を有する絶縁体として薄い薄膜またはフィルムのような独立的部材であってもよく、正極及び/または負極に付け加えられたコーティング層であってもよい。また、電解質としてポリマーなどの固体電解質が使用される場合は、固体電解質が分離膜を兼ねることもある。

30

【0095】

前記分離膜の気孔直径は、一般的に $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で、厚さは一般的に $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、このような分離膜としては、ガラス電解質 (Glass electrolyte)、高分子電解質またはセラミックス電解質などが使用されてもよい。例えば、耐化学性及び疎水性のポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス繊維またはポリエチレンなどで作られたシートや不織布、クラフト紙などが使用される。現在市販中の代表的な例としては、セルガード系 (Celgard[®] 2400、2300 Hoechest Celanese Corp. 製品)、ポリプロピレン分離膜 (Ube Industries Ltd. 製品または Pall RAI 社製品)、ポリエチレン系 (Tonen または Entek) などがある。

40

【0096】

固体状態の電解質分離膜は、約 20 重量% 未満の非水性有機溶媒を含むこともできるし、この場合は、有機溶媒の流動性を減らすために、適切なゲル形成化合物 (Gelling agent) をさらに含んでもよい。このようなゲル形成化合物の代表的な例としては、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどを挙げることができる。

50

【0097】

前記負極、正極及び分離膜に含浸されている電解質は、リチウム塩を含有する非水系電解質であって、リチウム塩と電解液で構成されており、電解液としては、非水系有機溶媒、有機固体電解質及び無機固体電解質などが使用される。

【0098】

本発明のリチウム塩は、非水系有機溶媒に溶解されやすい物質であって、例えば、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 Li(Ph)_4 、 $\text{LiC(CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN(FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(SFO}_2)_2$ 、 $\text{LiN(CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド及びこれらの組み合わせからなる群から一つ以上が含まれてもよい。

【0099】

前記リチウム塩の濃度は、電解質混合物の正確な組成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野に公知された他の要因のような幾つかの要因によって、 $0.2 \sim 2 \text{ M}$ 、具体的に $0.6 \sim 2 \text{ M}$ 、より具体的に $0.7 \sim 1.7 \text{ M}$ であってよい。 0.2 M 未満で使用すると、電解質の伝導度が低くなって電解質性能が低下されることがあるし、 2 M を超えて使用すれば、電解質の粘度が増加してリチウムイオン(Li^+)の移動性が減少されることがある。

【0100】

前記非水系有機溶媒は、リチウム塩をよく溶解させなければならないし、本発明の非水系有機溶媒としては、例えば、*N*-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ホルム酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使用されてもよく、前記有機溶媒は、一つまたは二つ以上の有機溶媒の混合物であってよい。

【0101】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン(Agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などが使用されてもよい。

【0102】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されてもよい。

【0103】

本発明の電解質には、充放電特性、難燃性などの改善を目的として、例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、*n*-グライム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニン染料、*N*-置換オキサゾリジノン、*N,N*-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、

10

20

30

40

50

三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を付与するために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませてもよく、高温保存特性を向上させるために、二酸化炭酸ガスをさらに含ませてもよく、FEC (Fluoro-ethylene carbonate)、PRS (Propene sulfone)、FPC (Fluoro-propylene carbonate)などをさらに含ませてもよい。

【0104】

前記電解質は、液状電解質で使用してもよく、固体状態の電解質セパレーター形態でも使用することができる。液状電解質として使用する場合は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜として多孔性ガラス、プラスチック、セラミックまたは高分子などからなる分離膜をさらに含む。

10

【0105】

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本発明による実施例は、幾つか異なる形態で変形されてもよく、本発明の範囲が後述する実施例に限定されるものとして解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0106】

<実施例1>

step 1. 階層型気孔構造の炭素ナノチューブ - 硫黄 (CNT - S) 複合体の製造
多重壁炭素ナノチューブ (MWCNT、diameter: 10 ~ 20 nm) の水系分散液とポリスチレン (PS、diameter: 500 ~ 600 nm) コロイド (colloid) 溶液を CNT : PS = 1 g : 1 g の割合で混合して水系分散液を製造した。

20

【0107】

前記分散液を噴霧乾燥 (Labplant社、SD - Basic) した後、135 で乾燥して、ポリスチレン - 炭素ナノチューブ (PS - CNT) 複合体を製造した。PS - CNT 複合体を回収した後、アルゴン (Ar) 雰囲気、500 で2時間熱処理を行うことでPSを取り除いてCNT凝集体を製造した。

【0108】

得られたCNT凝集体1gに硫黄 (S) 粉末3gを混合し、155 で12時間含浸 (melt diffusion) させ、CNT - S複合体を製造した。

30

【0109】

step 2. リチウム - 硫黄電池正極の製造

CNT - S複合体 : デンカブラック (DB - 100) : カルボキシメチルセルロース (CMC) : スチレンブタジエンゴム (SBR) = 80 : 10 : 5 : 5 の重量比で混合した後、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に分散させ、正極活物質スラリーを製造した。前記製造された正極活物質スラリーをアルミニウム集電体 (20 μm) の一面にドクターブレード法を利用して塗布し、65 の対流オープンで24時間以上乾燥し、正極を製造した。乾燥された電極は、12 piの円形ディスク形態で切って、リチウム - 硫黄電池の正極として使用した。

40

【0110】

step 3. リチウム - 硫黄電池の製造

前記製造された正極を利用してCR2032コインセル半分の電池を製造した。負極としては、直径15mmのディスク形態のリチウム金属を使用し、分離膜としては直径18mmのポリプロピレン (PP) を使用し、1,3 - ジオキソラン (DOL) : ジメチルエーテル (DME) = 1 : 1 (v/v%)、1M LiTFSi、0.5M LiNO₃ を含む電解質を使用した。

【0111】

<実施例2>

CNTとPSを1g : 1.5gの割合で混合して、CNT凝集体を製造することを除いて、実施例1のstep1と同様の方法でCNT - S複合体を製造した。

50

【0112】

以後、実施例1のstep2及びstep3と同様の方法で正極及びリチウム - 硫黄電池を製造した。

【0113】

<比較例1>

step1。単純密集されたCNT-S複合体の製造

多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT、diameter:10~20nm)の水系分散液を実施例1と同様の条件で噴霧乾燥し、以後、実施例1と同様の方法で熱処理し、単純密集されたCNT凝集体を製造した後、硫黄を含浸させて単純密集されたCNT-S複合体を製造した。

10

【0114】

step2。リチウム - 硫黄電池正極の製造

実施例1と同様の方法で正極を製造した。

【0115】

step3。リチウム - 硫黄電池製造

実施例1と同様の方法でリチウム - 硫黄電池を製造した。

【0116】

<実験例1>CNT凝集体の構造、成分及び形態分析

図2は、前記実施例1で製造された階層型気孔構造のCNT凝集体の走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。SEMイメージを通じて4~7μm大きさのCNT凝集体を確認し、約500~600nm直径の内部マクロ気孔を確認した。

20

【0117】

図3は、実施例1、2及び比較例1で製造されたCNT凝集体のBET(Brunauer-Emmett-Teller)分析を通じて、階層型気孔構造の有無による比表面積の差を示したデータである。比較例1の単純密集されたCNT凝集体の比表面積は、約118m²/gであることにに対し、実施例1と実施例2の階層型気孔構造のCNT凝集体の比表面積は、それぞれ172m²/g、227m²/gで約1.5~2倍近く増加されたことを確認した。これは、鑄型粒子であるPSの含量が大きいほど、比表面積が増加して硫黄との複合体を形成する時、硫黄が安定的に含浸できる空間及び面積を提供できることを意味する。

30

【0118】

図4は、実施例1、2及び比較例1で製造されたCNT凝集体のBJH(Barrett-Joyner-Halenda)分析を通じて、平均気孔サイズを示したデータである。実施例1と実施例2の階層型気孔構造のCNT凝集体で4nmの気孔及び10~100nmの間の気孔が発達することを確認し、特に、鑄型粒子であるPSの含量が相対的に多い実施例2のCNT凝集体で4nmの気孔がさらに発達することを確認した。これは、図3のSEMイメージで確認できた500~600nm直径の内部マクロ気孔と共にメソ気孔が階層的に形成されたことが分かるし、鑄型粒子がマクロ気孔を提供するだけでなく、メソ気孔の形成にも影響を及ぼすことが分かる。

【0119】

<実験例2>CNT-S複合体の構造、成分及び形態分析

図5は、前記実施例1で製造された階層型気孔構造のCNT-S複合体のSEMイメージ及びX-線分光分析(EDX)の硫黄元素のマッピング結果イメージである。EDXを通じて階層型気孔構造のCNT凝集体に硫黄が均一に分布されていることを確認した。

40

【0120】

図6は、比較例1で製造された単純密集されたCNT-S複合体のSEMイメージで、図7は、実施例1で製造された階層型気孔構造のCNT-S複合体のSEMイメージである。図6で見られるように、硫黄複合化以後、単純密集されたCNT凝集体の場合、粒子の間に粒子内部へ複合化されなかった硫黄粒子を確認し、一方、図7で見られるように、階層型気孔構造のCNT凝集体の場合、粒子内部へ複合化されなかった硫黄を確認するこ

50

とができなかった。すなわち、階層型気孔構造は、硫黄が安定的に含浸されることがあることが分かる。

【0121】

<実験例3> リチウム - 硫黄電池の電気化学特性分析

前記実施例1、2及び比較例1で製造されたリチウム - 硫黄電池を対象として、充放電電圧範囲は1.5 ~ 2.8 V 律速は放電2 C、充電2 Cで容量特性とクーロン効率を測定し、その結果をそれぞれ下記表1及び図8に示した。

【0122】

【表1】

10

	初期容量 (Ah /g)	放電容量 (Ah /g)	150 cycle 後の容量 (Ah /g)	クーロン効率 (%)
実施例1	995	878	587	~100
実施例2	1034	917	681	~100
比較例1	415	363	232	96.8

20

【0123】

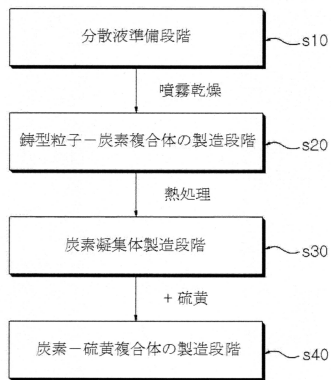
前記表1と図8を参考すれば、階層型気孔構造である実施例1と実施例2のCNT - S複合体を正極として含むリチウム - 硫黄電池は、単純密集された比較例1のCNT - S複合体を正極として含むリチウム - 硫黄電池に比べて初期容量及び放電容量が2.4 ~ 2.5倍程増加し、150サイクル後の容量も改善することを確認した。

【0124】

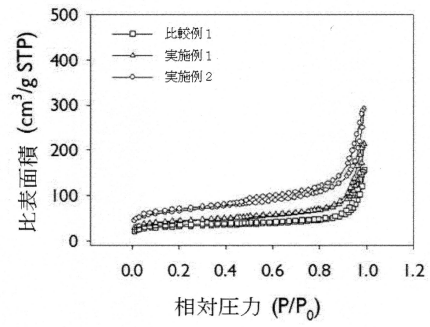
結果的に、本発明によるCNT - S複合体をリチウム - 硫黄電池の正極物質として使用すれば、階層型気孔構造によって電子移動通路が確保され、電子伝導性を高めてくれて、電池の充放電容量を向上させることを確認した。

30

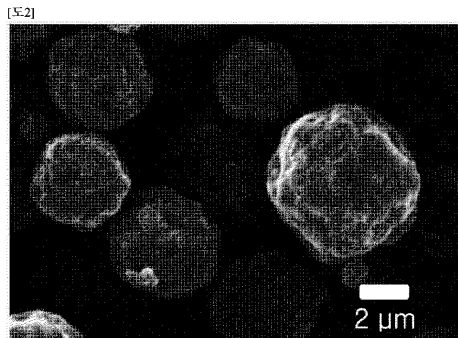
【図1】



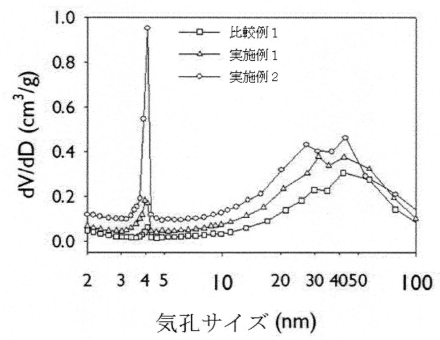
【図3】



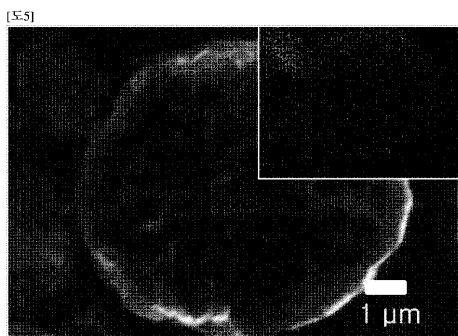
【図2】



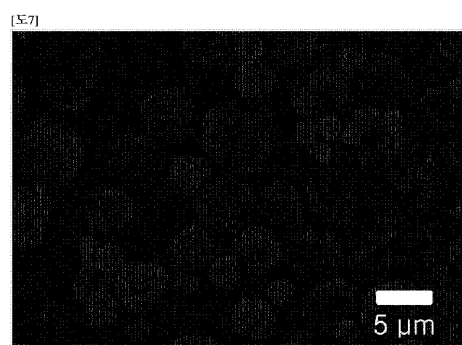
【図4】



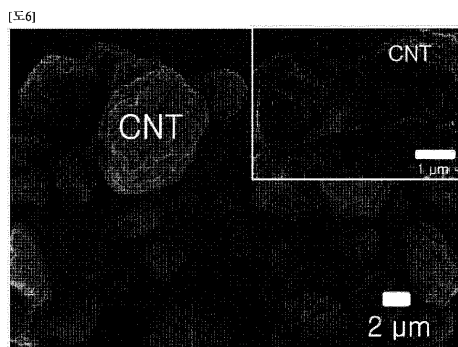
【図5】



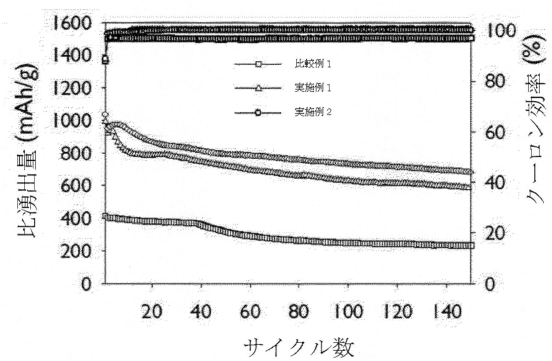
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 1 B	32/372	(2017.01)	C 0 1 B 32/372
H 0 1 M	4/587	(2010.01)	H 0 1 M 4/587
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M 4/36 A
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M 4/38 Z

(72)発明者 スンボ・ヤン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 ウンキョン・チョ
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 チュン・ヒョク・ムン
大韓民国・ソウル・0 8 1 0 5・ヤンチョン - グ・モクトナム - ロ・2 - ギル・6 0 - 7・1 0
3 - 6 0 3

(72)発明者 クォンナム・ソン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 トゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者 トンヒ・クオン
大韓民国・ソウル・0 4 1 3 7・マボ - グ・ベクボム - ロ・1 7 - ギル・2 0・ルーム・4 0 1

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 5 / 1 3 9 6 6 0 (W O , A 1)
米国特許出願公開第2 0 1 5 / 0 3 0 3 4 5 7 (U S , A 1)
XU, Terrence et al., Mesoporous Carbon-Carbon Nanotube-Sulfur Composite Microspheres
for High-Areal-Capacity Lithium -Sulfur Battery Cathodes, ACS Applied Materials & Inte
rfaces, 2 0 1 3 年1 0 月 3 日, 5, p.11355-11362

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2