

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7612853号
(P7612853)

(45)発行日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(24)登録日 令和6年12月27日(2024.12.27)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 4/136(2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M 4/1397(2010.01)	H 0 1 M	4/36	A
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M	4/1397	
H 0 1 M 4/137(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
請求項の数 12 (全25頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2023-521948(P2023-521948)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年7月8日(2022.7.8)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-545292(P2023-545292		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和5年10月27日(2023.10.27)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/009897	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2023/282680		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年4月11日(2023.4.11)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0090243	(72)発明者	ダ・ヨン・カン
(32)優先日	令和3年7月9日(2021.7.9)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(31)優先権主張番号	10-2022-0083460		・エナジー・ソリューション・リサーチ
(32)優先日	令和4年7月7日(2022.7.7)	(72)発明者	スンボ・ヤン
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム 硫黄電池用正極及びこれを含むリチウム 硫黄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体及び前記正極集電体の少なくとも一面に位置する正極活物質層を含むリチウム 硫黄電池用正極であって、

前記正極活物質層は正極活物質として表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含み、

前記炭素コーティング層は還元グラフェンオキシドを含み、

前記還元グラフェンオキシドは比表面積が $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、

前記還元グラフェンオキシドは正極活物質全体重量を基準にして 0.5 重量%ないし 3 重量%で含まれる、リチウム 硫黄電池用正極。

【請求項 2】

前記還元グラフェンオキシドは比表面積が $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ ないし $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項 3】

前記正極活物質は比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ ないし $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記正極活物質は気孔の体積が $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ないし $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 1 に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項 5】

前記正極活物質内の気孔の大きさは30 nmないし70 nmである、請求項1に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項6】

炭素コーティング層を含まない硫黄 炭素複合体の比表面積対前記正極活物質の比表面積の比は1ないし3である、請求項1に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項7】

前記正極活物質層は前記正極活物質の間を連結する炭素ブリッジをさらに含む、請求項1に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

【請求項8】

前記炭素ブリッジはしわが寄った構造体または繊維形状である、請求項7に記載のリチウム 硫黄電池用正極。

10

【請求項9】

分散媒に還元グラフェンオキシドを分散させて還元グラフェンオキシド分散液を製造する段階；

前記還元グラフェンオキシド分散液と硫黄 炭素複合体を混合及び乾燥して表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を製造する段階；

前記炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含む正極スラリー組成物を製造する段階；及び

前記正極スラリー組成物を正極集電体の少なくとも一面に塗布する段階を含み、
前記還元グラフェンオキシドは正極活物質全体重量を基準にして0.5重量%ないし3重量%で含まれる、リチウム 硫黄電池用正極の製造方法。

20

【請求項10】

前記分散媒は低級アルコールを含む、請求項9に記載のリチウム 硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項11】

還元グラフェンオキシドを含む先分散液を製造する段階；

硫黄 炭素複合体及びバインダーを含む混合物に前記先分散液を添加して正極スラリー組成物を製造する段階；及び

前記正極スラリー組成物を正極集電体の少なくとも一面に塗布する段階を含む、リチウム 硫黄電池用正極の製造方法であって、

30

前記還元グラフェンオキシドは正極活物質全体重量を基準にして0.5重量%ないし3重量%で含まれ、

前記リチウム 硫黄電池用正極は、前記正極集電体の少なくとも一面に位置する正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含む、リチウム 硫黄電池用正極の製造方法。

【請求項12】

請求項1に記載のリチウム 硫黄電池用正極；

負極；及び

電解質を含むリチウム 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本出願は2021年07月09日付韓国特許出願第10 2021 0090243号及び2022年07月07日付韓国特許出願第10 2022 0083460号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は本明細書の一部として組み込む。

【0002】

本発明はリチウム 硫黄電池用正極及びこれを含むリチウム 硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0003】

50

リチウム二次電池の活用範囲が携帯用電子機器及び通信機器だけでなく、電気自動車 (electric vehicle; EV)、電力貯蔵装置 (electric storage system; ESS) にまで拡大され、これらの電源として使用されるリチウム二次電池の高容量化に対する要求が高くなっている。

【0004】

いくつかのリチウム二次電池の中でリチウム 硫黄電池は、硫黄 硫黄結合 (sulfur sulfur bond) を含む硫黄系列物質を正極活物質で使用し、リチウム金属、リチウムイオンの挿入/脱挿入が起きる炭素系物質、またはリチウムと合金を形成するシリコンやスズなどを負極活物質で使用する電池システムである。

【0005】

リチウム 硫黄電池で正極活物質の主材料である硫黄は単位原子当たり低い重量を持ち、資源が豊かで需給が容易であり、安価で、毒性がなく、環境にやさしい物質であるという長所がある。

【0006】

また、リチウム 硫黄電池は正極でリチウムイオンと硫黄の変換 (conversion) 反応 ($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$) から出る理論放電容量が $1,675 \text{ mAh/g}$ に至って、負極でリチウム金属 (理論容量: $3,860 \text{ mAh/g}$) を使用する場合、 $2,600 \text{ Wh/kg}$ の理論エネルギー密度を示す。これは現在研究されている他の電池システム (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) 及びリチウムイオン電池 (250 Wh/kg) の理論エネルギー密度に比べてとても高い数値を持つので、現在まで開発されている二次電池の中で高容量、環境にやさしい、及び低価のリチウム二次電池として注目されていて、次世代電池システムで幾つかの研究が行われている。

【0007】

リチウム 硫黄電池において、正極活物質で使用される硫黄は電気伝導度が $5 \times 10^{30} \text{ S/cm}$ で、電気伝導性がない不導体なので、電気化学反応で生成された電子の移動が難しい問題がある。ここで、電気化学的反応サイトを提供することができる炭素材と一緒に複合化して硫黄 炭素複合体で使用されている。

【0008】

しかし、リチウム 硫黄電池の充・放電過程で生成されるリチウムポリスルフィド (lithium polysulfide、 Li_2S_x 、 $x = 8, 6, 4, 2$) の湧出問題とともに、正極活物質である硫黄及びこの放電生成物であるリチウムスルフィド (lithium sulfide、 Li_2S) の低い電気伝導性によって正極活物質である硫黄 炭素複合体の電気化学的反応性が減少する問題がある。

【0009】

これによってリチウム 硫黄電池は実際駆動時初期放電容量は高いが、サイクルが進められることによって、容量及び充・放電効率特性が急激に低下され、これによってエネルギー密度と寿命特性も減少するようになるので、十分な性能及び駆動安定性が確保されにくく、常用化されていない実情である。

【0010】

商用化可能な水準のエネルギー密度と寿命特性を持つリチウム 硫黄電池を具現するために、正極、具体的には正極活物質である硫黄 炭素複合体の電気化学的反応性を改善するための多様な技術が提案された。

【0011】

一例として、韓国公開特許第 2016-0046775号は硫黄 炭素複合体を含む正極活性部の一部の表面に両親媒性高分子からなる正極コーティング層を備えてリチウムポリスルフィドの湧出を抑制することでリチウム 硫黄電池のサイクル特性を向上させることができることを開示している。

【0012】

10

20

30

40

50

これらの特許で提示するコーティング層を通じてリチウムポリスルフィド湧出問題をある程度改善したが、正極の電気化学的反応性維持の側面ではその効果が十分ではない。また、製造工程が複雑で、使用される素材の値段が高くて商用化には適しない問題点がある。したがって、簡単な工程を通じて正極の電気化学的反応性を向上させて優れる性能及び駆動安定性を具現することができるリチウム 硫黄電池に対する開発が依然として必要な実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】韓国公開特許第2016 0046775号(2016年04月29日)、リチウム 硫黄電池用正極及びこの製造方法 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

ここで、本発明者らは前記問題を解決するために多角的に研究した結果、硫黄 炭素複合体の表面にアイランド形状の炭素コーティング層を導入する場合、電気化学的反応サイトが増加し、向上された電気化学的反応性を示すことを確認して本発明を完成した。

【0015】

したがって、本発明の目的は電気化学的反応性に優れるリチウム 硫黄電池用正極を提供することにある。 20

【0016】

また、本発明の他の目的は前記正極を含むリチウム 硫黄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

前記目的を達成するために、本発明は正極集電体及び前記正極集電体の少なくとも一面に位置する正極活物質層を含むリチウム 硫黄電池用正極であって、前記正極活物質層は正極活物質として表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含むリチウム 硫黄電池用正極を提供する。

【0018】

また、本発明は前記リチウム 硫黄電池用正極を含むリチウム 硫黄電池を提供する。 30

【発明の効果】

【0019】

本発明によるリチウム 硫黄電池用正極は、表面に不連続的なアイランド形状で分布されている多数の炭素コーティング層を含む硫黄 炭素複合体を正極活物質として含むことで、電気化学的反応サイトが増加して正極に優れる電気化学的反応性を示す。これによって、正極の容量発現を最大化することができ、高容量及び高エネルギー密度を持つリチウム 硫黄電池の具現が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の一例による正極活物質層の構成を簡略に示す図面である。 40

【図2】実施例3による正極を撮影した走査電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例6による正極を撮影した走査電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例2による正極を撮影した走査電子顕微鏡写真である。

【図5】実験例3によるリチウム 硫黄電池の容量特性評価結果を示すグラフである。

【図6】実験例3によるリチウム 硫黄電池の容量特性評価結果を示すグラフである。

【図7】実験例3によるリチウム 硫黄電池の寿命特性評価結果を示すグラフである。

【図8】実験例3によるリチウム 硫黄電池の寿命特性評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明をより詳しく説明する。 50

【 0 0 2 2 】

本明細書及び請求範囲に使用された用語や単語は通常的や辞書的な意味で限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に即して本発明の技術的思想に符合する意味と概念で解釈しなければならない。

【 0 0 2 3 】

本発明で使用した用語は、単に特定の実施例を説明するために使用されたもので、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は文脈上明らかに違うことを意味しない限り、複数の表現を含む。本発明において、「含む」または「持つ」などの用語は、明細書上に記載された特徴、数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するものであって、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、動作、構成要素、部品またはこれらを組み合わせたものなどの存在または付加可能性を予め排除しないものとして理解しなければならない。

10

【 0 0 2 4 】

本明細書で使用されている用語「複合体 (c o m p o s i t e) 」とは、2つ以上の材料が組み合わせられて物理的・化学的に互いに異なる相 (p h a s e) を形成しながら、より有効な機能を発現する物質を意味する。

【 0 0 2 5 】

本明細書で使用されている用語「ポリスルフィド」は、「ポリスルフィドイオン (S_x 、 $x = 8, 6, 4, 2$) 」及び「リチウムポリスルフィド ($Li_2 S_x$ または $Li S_x$ 、 $x = 8, 6, 4, 2$) 」をいずれも含む概念である。

20

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用されている用語「体積平均粒径 (m e a n v o l u m e d i a m e t e r ; M V) 」は体積で測定された算術平均粒度であり、「平均粒径 (D_{10}) 」は体積累積粒径分布の10%基準での粒径で、「平均粒径 (D_{50}) 」は体積累積粒径分布の50%基準での粒径としてそれぞれ定義することができ、レーザー回折法 (l a s e r d i f f r a c t i o n m e t h o d) を利用して測定することができる。

【 0 0 2 7 】

リチウム 硫黄電池は高い放電容量及び理論エネルギー密度を持つだけでなく、正極活物質で使用される硫黄は埋蔵量が豊かで安価であるため、電池の製造単価が低く、環境にやさしいという長所によって次世代二次電池として脚光を浴びている。

30

【 0 0 2 8 】

リチウム 硫黄電池において、正極活物質である硫黄は不導体であって、電気伝導性を補完するために伝導性物質である炭素材と複合化した硫黄 炭素複合体の形態で使用されている。

【 0 0 2 9 】

しかし、リチウム 硫黄電池は充・放電時に生成されるリチウムポリスルフィドの湧出によって電気化学反応に参加する硫黄の損失が発生し、硫黄の還元物質であるリチウムスルフィドの電気伝導性が非常に低いことによって正極活物質である硫黄 炭素複合体の電気化学的反応性が低下され、その結果、実際の駆動においては理論放電容量及び理論エネルギー密度全部を具現することができず、なお電池の性能及び駆動安定性の低下が加速化される問題がある。また、硫黄はリチウムスルフィドに変わって約80%の体積膨脹が起きようになるが、これによって正極内部の空隙の体積が減って電解質との接触が難しくなるので、正極活物質の電気化学的反応性がさらに減少される問題がある。

40

【 0 0 3 0 】

このために従来技術では硫黄のローディング量を高めたり、硫黄の担持体として高い比表面積の炭素材を使用したり、リチウムポリスルフィドの湧出を抑制するためのコーティング層を導入する方法などが提案されたが、リチウム 硫黄電池の性能が効果的に改善されず、なお電池の安定性に深刻な問題を引き起こしたり工程側面で非効率的であるという短所がある。

50

【0031】

ここで、本発明では硫黄 炭素複合体の表面に高い比表面積を持つ炭素材としてアイランド (i s l a n d) 形状の不連続的な炭素コーティング層を形成することで、電気化学的酸化・還元反応が発生することができる反応サイトを増加させて正極の電気化学的反応性を改善することによって、容量、出力及び寿命特性が向上されたりチウム 硫黄電池を具現することができるリチウム 硫黄電池用正極を提供する。

【0032】

具体的に、本発明によるリチウム 硫黄電池用正極は、正極集電体及び前記正極集電体の少なくとも一面に位置する正極活物質層を含み、前記正極活物質層は正極活物質として表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含む。この時、前記アイランド形状とは、炭素コーティング層が硫黄 炭素複合体の表面にアイランド (i s l a n d) のように不連続的に離隔して分布されている形態を意味するもので、離隔されて存在するそれぞれのアイランド形状の炭素コーティング層はその形状が特に限定されるものではなく、球形、円柱型、多角柱型、半球型、楕円形、不定形などのような多様な形状を持つことができる。

10

【0033】

図1に本発明の一例による正極活物質層の構成を簡略に示す。図1に示すように、本発明の正極活物質層に含まれる正極活物質は、硫黄 炭素複合体11は表面に不連続的なアイランド形状の炭素コーティング層13が分布している形態を持つ。本発明の場合、パウダー状態の高い比表面積の炭素材を別途分散剤を使用せずに分散媒に分散させた状態で硫黄 炭素複合体またはこれを含む正極スラリー組成物と混合することによって表面にアイランド形状で不連続的に分布する炭素コーティング層を含む硫黄 炭素複合体を正極、具体的に正極活物質層に正極活物質として含む。これによって、本発明による正極は正極活物質層に含まれる正極活物質が高い比表面積を持って酸化・還元を起こす反応サイトが増大されることで電気化学的反応性が向上され、優れる容量、出力及び寿命特性を持つリチウム 硫黄電池を具現することができる。

20

【0034】

本発明において、前記正極は正極集電体と前記正極集電体の一面または両面に形成された正極活物質層を含むことができる。

【0035】

前記正極集電体は正極活物質層を支持し、当該電池に化学的変化を引き起こさずに高い導電性を持つものであれば特に制限されるものではない。例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、パラジウム、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、銀などで表面処理したものの、アルミニウム カドミウム合金などが使用されることができる。

30

【0036】

前記正極集電体はその表面に微細な凹凸を形成して正極活物質との結合力を強化させることができ、フィルム、シート、ホイル、メッシュ、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態を使用することができる。

【0037】

前記正極活物質層は正極活物質として表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を含む。

40

【0038】

前記硫黄 炭素複合体は、多孔性炭素材及び前記多孔性炭素材の内部及び外部表面の少なくとも一部に硫黄を含む。前記硫黄の場合、単独では電気伝導性がないため伝導性物質と複合化して使用され、これによって硫黄 炭素複合体形態である。

【0039】

前記硫黄は硫黄元素 (S 8) 及び硫黄化合物からなる群から選択される1種以上を含むことができる。前記正極活物質は、無機硫黄、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、ジスルフィド化合物、有機硫黄化合物及び炭素 硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2 \sim 5$ ないし 50 、 n

50

2) からなる群から選択される1種以上を含むことができる。好ましくは、前記硫黄は無機硫黄である。

【0040】

前記硫黄は正極活物質層全体100重量%を基準にして60ないし90重量%、好ましくは65ないし80重量%で含まれることができる。前記正極活物質層内の硫黄の含量が60重量%未満の場合、電池のエネルギー密度を高めるに限界がある。

【0041】

前記多孔性炭素材は前述した硫黄が均一で安定的に固定されることができる骨格を提供するだけでなく、硫黄の低い電気伝導度を補完して電気化学的反応が円滑に進行されることができるようにする。

【0042】

前記多孔性炭素材は伝導性を持ち、多孔性構造であるか、比表面積が高い炭素系物質として当業界で通常使用されるものであれば、いずれもかまわない。例えば、前記多孔性炭素材は、グラファイト(graphite); グラフェン(graphene); デンカブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック; 単一壁炭素ナノチューブ(SWCNT)、多重壁炭素ナノチューブ(MWCNT)などの炭素ナノチューブ(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)、活性炭素ファイバー(ACF)などの炭素繊維; 天然黒鉛、人造黒鉛、膨脹黒鉛などの黒鉛及び活性炭素からなる群から選択された1種以上である。

【0043】

前記多孔性炭素材は多様な炭素材質の前駆体を炭化させて製造されたものであってもよく、表面及び内部に一定しない多数の気孔を含むことができる。前記気孔の平均直径は1ないし200nm範囲であり、気孔率は多孔性炭素材全体体積の10ないし90%範囲である。もし、前記気孔の平均直径が前記範囲未満の場合、気孔の大きさが分子水準に過ぎないため硫黄の含浸が不可能であり、これと逆に前記範囲を超える場合、多孔性炭素材の機械的強度が弱化されて正極の製造工程に適用するに好ましくない。

【0044】

前記多孔性炭素材は平均直径が100nmないし50 μ m、好ましくは10ないし50 μ mである。前記多孔性炭素材の平均直径が前記範囲未満の場合、硫黄が多孔性炭素材の気孔に担持されるのに問題があり得て、これと逆に前記範囲を超える場合、硫黄炭素複合体の伝導性が低下することがある。

【0045】

前記多孔性炭素材の形状は、球形、棒形、針状、板状、チューブ型またはバルク型でリチウム硫黄電池に通常使用されるものであれば、制限せずに使用されることができる。

【0046】

本発明の硫黄炭素複合体において、前記硫黄は前述した多孔性炭素材の内部及び表面の中で少なくともいずれか1ヶ所に位置し、この時、前記多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%未満、好ましくは1ないし95%、より好ましくは60ないし90%領域に存在することができる。前記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部表面で前記範囲内に存在する時、電子伝達面積及び電解質との濡れ性の面で最大の効果を示すことができる。具体的に、前記範囲領域で硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部の表面に薄くて均一に含浸されるので、充放電過程で電子伝達接触面積を増加させることができる。もし、前記硫黄が多孔性炭素材の内部及び外部全体表面の100%領域に位置する場合、前記多孔性炭素材が完全に硫黄で覆われて電解質に対する濡れ性が低下し、電子伝達を受けることができなくて電気化学反応に参加することができなくなる。

【0047】

前記硫黄炭素複合体は硫黄炭素複合体全体100重量%を基準にして前記硫黄を65ないし90重量%、好ましくは70ないし85重量%、より好ましくは72ないし80重量%で含むことができる。前記硫黄の含量が前述した範囲未満の場合、硫黄炭素複合

10

20

30

40

50

体内で多孔性炭素材の含量が相対的に多くなるにつれ、正極製造の際に使用されるバインダーの含量が増加する。このようなバインダー使用容量増加は、結局正極の面抵抗を増加させ、電子移動 (electron pass) を防ぐ絶縁体の役目をするようになって電池性能を低下させることができる。これと逆に、前記硫黄の含量が前述した範囲を超える場合、多孔性炭素材と結合することができなかつた硫黄がそれららどうして集まったり、多孔性炭素材の表面に再湧出されることによって電子を受けにくくなって、電気化学的反応に参加することができず、電池容量の損失が発生することがある。

【0048】

これによって、本発明の硫黄炭素複合体で前記多孔性炭素材と硫黄の重量比（多孔性炭素材の重量%：硫黄の重量%）は35：65ないし10：90、好ましくは30：70

10

ないし15：85である。

【0049】

前記硫黄炭素複合体は、前記硫黄と多孔性炭素材が単純混合されて複合化されたり、コアシェル構造のコーティング形態または担持形態を持つことができる。前記コアシェル構造のコーティング形態は硫黄または多孔性炭素材の中でいずれか一つが他の物質をコーティングしたもので、一例として多孔性炭素材の表面を硫黄で包むか、この逆になることができる。また、担持形態は多孔性炭素材の内部に硫黄が担持された形態である。前記硫黄炭素複合体は前記硫黄と多孔性炭素材の含量比を満たすものであれば、いかなる形態でも使用可能であり、本発明で限定しない。

【0050】

前記硫黄炭素複合体の製造方法は本発明で特に限定せず、当業界で通常使用される方法が用いられることができる。一例として、前記多孔性炭素材と硫黄を単純混合した後、熱処理して複合化する方法が利用されることができる。

20

【0051】

前記硫黄炭素複合体は正極活物質層全体重量を基準にして70ないし100重量%、好ましくは85ないし98重量%で含むことができる。前記硫黄炭素複合体の含量が前記範囲未満の場合、バインダーのような付加的な成分の相対的含有量が相対的に増えて、高容量、高エネルギー密度の電池を具現しにくく、これと逆に前記範囲を超える場合、バインダーの含量が相対的に足りないため正極の物理的性質が低下される問題がある。

【0052】

前記炭素コーティング層は前記硫黄炭素複合体表面にアイランド形状で分布し、還元グラフェンオキサイド (reduced Graphene Oxide; rGO) を含む。

30

【0053】

前記還元グラフェンオキサイドは比表面積が700 m²/g以上、好ましくは700ないし1500 m²/g、より好ましくは800ないし1000 m²/gである。

【0054】

前記還元グラフェンオキサイドは正極活物質全体重量を基準にして0.5ないし3重量%、好ましくは0.7ないし1.5重量%で含むことができる。前記還元グラフェンオキサイドの含量が前記範囲未満の場合、前記炭素コーティング層の量が少なすぎて目的とした効果を得ることができない。これと逆に、前記還元グラフェンオキサイドの含量が前記

40

範囲を超える場合、前記炭素コーティング層がとても広い範囲に形成され、初期抵抗がひどく上昇される問題が発生することがある。

【0055】

前記炭素コーティング層が持つアイランド形状の大きさは、これによって限定されるものではないが、一例として長方向の長さの平均が10ないし100 μm、好ましくは20ないし80 μm、より好ましくは30ないし70 μmである。この時、前記アイランド形状の炭素コーティング層での長方向の長さの測定方法は特に制限されず、リチウム二次電池技術分野で公知された方法が利用されることができる。前記アイランド形状の大きさが大きすぎる場合、硫黄炭素複合体の表面を防ぎすぎて、初期抵抗が急増することがあるし、前記アイランド形状が小さすぎる場合、硫黄炭素複合体に前記炭素コーティング層

50

を形成させた効果が足りないことがある。前記炭素コーティング層のアイランド形状の大きさが前記範囲を満たす場合、電池の駆動や性能が劣化することなく炭素コーティング層の形成による電気化学的反応性改善効果を確保することができる。

【0056】

前述したように、硫黄 炭素複合体の表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を含む本発明の正極活物質は、炭素コーティング層を含まない硫黄 炭素複合体（以下、純粋硫黄 炭素複合体という）に比べて向上された比表面積及び気孔の体積を示し、小さな気孔を含む。

【0057】

具体的に、前記正極活物質は比表面積が20ないし50 m^2/g 、好ましくは30ないし40 m^2/g である。また、前記正極活物質は気孔の体積が0.3ないし0.5 cm^3/g 、好ましくは0.35ないし0.45 cm^3/g である。これに加え、前記正極活物質は30ないし70 nm大きさの範囲の気孔を含むことができる。

10

【0058】

また、前記正極活物質は前記炭素コーティング層を含むことによって純粋硫黄 炭素複合体対比体積平均粒径及び平均粒径が減少する傾向がある。

【0059】

具体的に、前記正極活物質は体積平均粒径が30ないし70 μm 、好ましくは40ないし65 μm である。また、前記正極活物質は平均粒径 (D_{10}) が5ないし30 μm 、好ましくは10ないし20 μm であって、平均粒径 (D_{50}) は30ないし60 μm 、好ましくは40ないし55 μm である。

20

【0060】

一方、硫黄 炭素複合体の全体表面に連続的な炭素コーティング層を含む場合、炭素コーティング層に含まれる還元グラフェンオキシドの気孔がほとんどない面 (basal plane) が表面を覆うようになるので、最終的に製造される正極活物質 (炭素コーティング層で全面コーティングされた硫黄 炭素複合体) は純粋硫黄 炭素複合体に比べて比表面積が低い。

【0061】

これによって、硫黄 炭素複合体の表面に不連続的に形成された多数のアイランド形状の炭素コーティング層を含む本発明の正極活物質において、純粋硫黄 炭素複合体の比表面積対比本発明による正極活物質の比表面積の比 (本発明による正極活物質の比表面積 / 純粋硫黄 炭素複合体の比表面積) は1以上、好ましくは1ないし3、より好ましくは1.5ないし2.7である。

30

【0062】

本発明による正極活物質は硫黄 炭素複合体の表面に不連続的なアイランド形状で形成された炭素コーティング層を含むことによって平均粒径は減少し、比表面積と気孔の体積は増加して電気化学的反応が進められるサイトが増大されることで優れる電気化学的反応性を示し、これによってリチウム 硫黄電池の容量、出力及び寿命特性改善効果を確保することができる。

【0063】

図1を参照すれば、本発明の正極活物質層は前述した正極活物質とともに炭素ブリッジ15をさらに含むことができる。

40

【0064】

前記炭素ブリッジは前記硫黄 炭素複合体の表面に炭素コーティング層を形成することができなかった還元グラフェンオキシドが集まったものであり、前記正極活物質の間を連結するブリッジ (bridge) の役目をする。また、本発明の正極活物質層は前記炭素ブリッジを含むことによって別途導電材を含まない。

【0065】

前記炭素ブリッジは本発明の正極活物質層内の空隙、具体的には前記正極活物質の間に存在することができる形状であれば、いずれも可能である。一例として、前記炭素ブリッ

50

ジはしわが寄った構造体 (crumpled structure) や無定形、板状、片状、球形、または繊維型の中で選択された一つ以上の形状を持つことができる。

【0066】

本発明の正極活物質層は前記正極活物質以外に遷移金属元素、I I I A族元素、I V A族元素、これらの元素の硫黄化合物、及びこれらの元素と硫黄の合金の中で選択される一つ以上の添加剤をさらに含むことができる。

【0067】

前記遷移金属元素としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、AuまたはHgなどが含まれ、前記I I I A族元素としてはAl、Ga、In、Tlなどが含まれ、前記I V A族元素としてはGe、Sn、Pbなどが含まれることができる。

10

【0068】

前記正極活物質層は前述した正極活物質及び炭素ブリッジ、または選択的に前述した添加剤とともに、前記正極活物質を集電体によく付着させるためのバインダーをさらに含むことができる。

【0069】

前記バインダーは前記正極活物質を正極集電体に維持させ、正極活物質の間を有機的に連結させてこれらの間の結着力をより高めるものであって、当該業界で公知された全てのバインダーを使用することができる。

【0070】

例えば、前記バインダー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 (styrene butadiene rubber、SBR)、アクリロニトリルブチジエンゴム、スチレンイソプレング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 (carboxyl methyl cellulose、CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースを含むセルロース系バインダー；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；及びシラン系バインダー；からなる群から選択された1種、2種以上の混合物または共重合体を使用することができる。

20

30

【0071】

前記バインダーは正極活物質層全体重量を基準にして0.5ないし30重量%で含まれることができる。前記バインダーの含量が前記範囲未満であれば正極の物理的性質が低下されて正極内で正極活物質の脱離が発生することがあるし、前記範囲を超れば正極で正極活物質の割合が相対的に減少して電池容量が減少されることがあるので、上述した範囲内で適正含量を決めることが好ましい。

【0072】

本発明において、前記リチウム硫黄電池用正極の製造方法は特に限定されず、通常の技術者によって公知の方法またはこれを変形する多様な方法が利用可能である。

40

【0073】

一例として、前記リチウム硫黄電池用正極は上述した組成を含む正極スラリー組成物を製造した後、これを前記正極集電体の少なくとも一面に塗布することで正極活物質層を形成して製造されたものであってもよい。

【0074】

前記正極スラリー組成物は前述したところの正極活物質、バインダー、添加剤などを含み、以外も溶媒をさらに含むことができる。

【0075】

本発明の一具現例によると、前記正極スラリー組成物は分散媒に還元グラフェンオキไซด์を分散させて還元グラフェンオキไซด์分散液を製造する段階；前記還元グラフェン

50

オキシド分散液と硫黄 炭素複合体を混合及び乾燥して表面に多数のアイランド形状の炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体を製造する段階；及び前記炭素コーティング層を持つ硫黄 炭素複合体をバインダー、添加剤、溶媒と混合する段階を通じて製造することができる。

【0076】

本発明の他の一具現例によると、前記正極スラリー組成物は還元グラフェンオキシドを含む先分散液を製造した後、硫黄 炭素複合体、バインダー溶媒などを含む混合物に前記先分散液を添加（外添）して製造することができる。前記先分散液の製造時、還元グラフェンオキシドはバインダーに分散させることができる。

【0077】

前記還元グラフェンオキシド分散液の製造に使用される分散媒としては、エタノールのような低級アルコールが使用されることができる。

【0078】

前記溶媒としては、正極活物質、バインダー、添加剤を均一に分散させることができるものを使用する。このような溶媒としては、水系溶媒で水が最も好ましく、この時、水は蒸溜水（distilled water）、脱イオン水（deionized water）である。ただし、必ずこれに限定するものではなく、必要な場合、水と容易に混合可能な低級アルコールが使用されることができる。前記低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びブタノールなどがあり、好ましくは、これらは水と一緒に混合して使用されることができる。

【0079】

前記溶媒の含量は正極スラリー組成物の塗布を容易にすることができる程度の濃度を持つ水準で含有されることができ、具体的な含量は塗布方法及び装置によって変わる。

【0080】

前記正極スラリー組成物は必要に応じて該当技術分野でその機能の向上などを目的として通常利用される物質を必要に応じてさらに含むことができる。例えば、粘度調整剤、流動化剤、充填剤などを挙げるることができる。

【0081】

前記正極スラリー組成物の塗布方法は本発明で特に限定せず、例えば、ドクターブレード（doctor blade）、ダイキャスト（die casting）、コンマコーティング（comma coating）、スクリーンプリンティング（screen printing）などの方法を挙げるることができる。また、別途基材（substrate）の上に成形した後、プレッシング（pressing）またはラミネーション（lamination）方法によって正極スラリーを正極集電体上に塗布することもできる。

【0082】

前記塗布後、溶媒除去のための乾燥工程を遂行することができる。前記乾燥工程は溶媒を充分に取り除くことができる水準の温度及び時間で行い、その条件は溶媒の種類によって変わることがあるので、本発明に特に制限されない。一例として、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線及び電子線などの照射による乾燥法を挙げるることができる。乾燥速度は通常応力集中によって正極活物質層に亀裂が生じたり、正極活物質層が正極集電体から剥離されない程度の速度範囲内で、できるだけ早く溶媒を取り除くことができるように調整する。

【0083】

また、本発明は前記リチウム 硫黄電池用正極を含むリチウム 硫黄電池を提供する。

【0084】

前記リチウム 硫黄電池は、正極；負極及びこれらに介在される電解質を含み、前記正極として本発明によるリチウム 硫黄電池用正極を含む。

【0085】

前記正極は本発明によるもので、前述した内容にしたがう。

10

20

30

40

50

【0086】

前記負極は負極集電体及び前記負極集電体の一面または両面に塗布された負極活物質層を含むことができる。または、前記負極はリチウム板金であってもよい。

【0087】

前記負極集電体は負極活物質層を支持するためのもので、正極集電体で説明したとおりである。

【0088】

前記負極活物質層は負極活物質と選択的に導電材、バインダーなどをさらに含むことができ、前記導電材及びバインダーは前述した内容にしたがう。

【0089】

前記負極活物質は、リチウム (Li^+) を可逆的に挿入 (intercalation) または脱挿入 (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含むことができる。

【0090】

前記リチウムイオン (Li^+) を可逆的に挿入または脱挿入することができる物質は、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る。前記リチウムイオン (Li^+) と反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質は、例えば、酸化スズ、窒化チタン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 (Li) とナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、フランシウム (Fr)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra)、アルミニウム (Al) 及びスズ (Sn) からなる群から選択される金属の合金である。

【0091】

好ましくは、前記負極活物質はリチウム金属であってもよく、具体的に、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末の形態であってもよい。

【0092】

前記負極の製造方法は特に制限されず、当業界で通常使用される層または膜の形成方法を利用することができる。例えば、圧搾、コーティング、蒸着などの方法を利用することができる。また、集電体にリチウム薄膜がない状態で電池を組み立てた後、初期充電によって板金上に金属リチウム薄膜が形成される場合も本発明の負極に含まれる。

【0093】

前記電解質は前述した正極と負極の間に位置し、これを媒介にして前記正極と負極で電気化学的酸化または還元反応を起こすためのもので、リチウム塩及び非水系有機溶媒を含む。

【0094】

前記リチウム塩はリチウム二次電池に通常使用可能なものであれば制限せずに使用することができる。

【0095】

前記リチウム塩の具体的な例では、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiC_4BO_8 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CH_3 、 LiSO_3CF_3 、 LiSCN 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI)、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI)、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラフェニルホウ酸リチウム、及びリチウムイミドからなる群から一つ以上である。

【0096】

前記リチウム塩の濃度は、電解質の組成、リチウム塩の溶解度、溶解されたリチウム塩

10

20

30

40

50

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二次電池分野に公知された他の要因のような多くの要因によって、0.2ないし4 M、具体的に0.6ないし2 M、より具体的に0.7ないし1.7 Mである。前記リチウム塩の濃度が0.2 M未満で使用すれば、電解質の伝導度が低くなって電解質性能が低下されることがあるし、4 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の移動性が減少されることがある。

【0097】

前記非水系有機溶媒では、リチウム二次電池用電解質に通常使用されるものなどを制限なく使用することができる。例えば、前記有機溶媒は、エーテル、エステル、アミド、線形カーボネート、環形カーボネートなどをそれぞれ単独で、または2種以上混合して使用することができる。その中で、代表的にエーテル系化合物を含むことができる。

10

【0098】

一例として、前記エーテル系化合物は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールメチルエチルエーテル、

20

1, 3 ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランからなる群から選択される1種以上が使用されることができ、これに限定されるものではない。

【0099】

前記有機溶媒の中で、エステルとしてはメチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネイト、エチルプロピオネイト、プロピルプロピオネイト、
ブチロラクトン、バロラクトン、カプロラクトン、バロラクトン及び
カプロラクトンからなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0100】

前記線形カーボネート化合物の具体的な例では、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジブロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートからなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物などが代表的に使用されることができ、これに限定されるものではない。

30

【0101】

また、前記環形カーボネート化合物の具体的な例では、エチレンカーボネート(ethylene carbonate, EC)、プロピレンカーボネート(propylene carbonate, PC)、1, 2-ブチレンカーボネート、2, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネート、2, 3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート及びこれらのハロゲン化物からなる群から選択されるいずれか一つまたはこれらの中で2種以上の混合物がある。これらのハロゲン化物では、例えば、フルオロエチレンカーボネート(fluoroethylene carbonate, FEC)などがあり、これに限定されるものではない。

40

【0102】

また、上述した有機溶媒以外に、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランフラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-エチルフラン、2-プロピルフラン、2-ブチルフラン、2, 3-ジメチルフラン、2, 4-ジメチルフラン、2, 5-ジメチルフラン、ピラン、2-メチルピラン、3-メチルピラン、4-メチルピラン、ベンゾフラン、2-(2-ニトロビニル)フラン、チオフェン、2-メチルチオフェン、

50

2 エチルチオフェン、2 プロピルチオフェン、2 ブチルチオフェン、2, 3 ジメチルチオフェン、2, 4 ジメチルチオフェン及び2, 5 ジメチルチオフェンからなる群から選択される1種以上を含むことができる。

【0103】

前記電解質は前述した組成以外に該当技術分野で通常使用される硝酸系化合物をさらに含むことができる。一例として、硝酸リチウム(LiNO₃)、硝酸カリウム(KNO₃)、硝酸セシウム(CsNO₃)、硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂)、硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、亜硝酸リチウム(LiNO₂)、亜硝酸カリウム(KNO₂)、亜硝酸セシウム(CsNO₂)などを挙げることができる。

【0104】

前記電解質の注入は最終製品の製造工程及び要求物性に応じて、電池の製造工程中、適切な段階で行われることができる。すなわち、電池の組み立て前または組み立て最終段階などで適用されることができる。

【0105】

前記正極と負極の間にはさらに分離膜が含まれることができる。

【0106】

前記分離膜は前記正極と負極を互いに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ことで多孔性非伝導性または絶縁性物質からなることができ、通常リチウム二次電池で分離膜で使用されるものであれば、特に制限なく使用可能である。このような分離膜はフィルムのような独立的な部材であってもよく、正極及び/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。

【0107】

前記分離膜としては、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら電解質に対する含湿能力に優れるものが好ましい。

【0108】

前記分離膜は多孔性基材からなることができ、前記多孔性基材は通常二次電池に使用される多孔性基材であれば、いずれも使用可能であって、多孔性高分子フィルムを単独でまたはこれらを積層して使用することができ、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布またはポリオレフィン系多孔性膜を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0109】

前記多孔性基材の材質としては本発明で特に限定せず、通常電気化学素子で使用される多孔性基材であれば、いずれも使用可能である。例えば、前記多孔性基材は、ポリエチレン(polyethylene)、ポリプロピレン(polypropylene)などのポリオレフィン(polyolefin)、ポリエチレンテレフタレート(polyethyleneterephthalate)、ポリブチレンテレフタレート(polybutyleneterephthalate)などのポリエステル(polyester)、ポリアミド(polyamide)、ポリアセタール(polyacetal)、ポリカーボネート(polycarbonate)、ポリイミド(polyimide)、ポリエーテルエーテルケトン(polyetheretherketone)、ポリエーテルスルホン(polyethersulfone)、ポリフェニレンオキサイド(polyphenyleneoxide)、ポリフェニレンスルフィド(polyphenylenesulfide)、ポリエチレンナフタレン(polyethylenenaphthalate)、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride)、ポリ塩化ビニル(polyvinyl chloride)、ポリアクリロニトリル(polyacrylonitrile)、セルロース(cellulose)、ナイロン(nylon)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(poly(phenylene benzobisoxazole)及びポリアリレート(polyarylate)からなる群から選択された1種以上の材質を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0110】

前記多孔性基材の厚さは特に制限されないが、1ないし100 μm 、好ましくは5ないし50 μm である。前記多孔性基材の厚さ範囲が前述した範囲で限定されるものではないが、厚さが前述した下限より薄すぎる場合は、機械的物性が低下されて電池使用中に分離膜が容易に損傷されることがある。

【0111】

前記多孔性基材に存在する気孔の平均直径及び気孔率も特に制限されないが、それぞれ0.001ないし50 μm 及び10ないし95%である。

【0112】

本発明のリチウム 硫黄電池は形状によって円筒状、角形、コイン型、ポーチ型などに分類されることができ、サイズによってバルクタイプと薄膜タイプに分けることができる。これらの電池の構造と製造方法は、この分野に広く知られているので詳細な説明は省略する。

10

【0113】

また、本発明は前記リチウム 硫黄電池を単位電池で含む電池モジュールを提供する。

【0114】

前記電池モジュールは、高温安定性、長いサイクル特性及び高い容量特性などが要求される中大型デバイスの電源として利用されることができる。

【0115】

前記中大型デバイスの例では、電池的モーターによって動力を受けて動くパワーツール (power tool); 電気自動車 (electric vehicle; EV)、ハイブリッド電気自動車 (hybrid electric vehicle; HEV)、プラグインハイブリッド電気自動車 (plug in hybrid electric vehicle; PHEV) などを含む電気車; 電気自転車 (E bike)、電気スクーター (E scooter) を含む電気二輪車; 電気ゴルフカート (electric golf cart); 電力貯蔵用システムなどを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

20

【0116】

以下、本発明を理解しやすくするために好ましい実施例を提示するが、下記実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で多様な変更及び修正が可能であることは当業者にとって自明なことであり、このような変形及び修正が添付の特許請求範囲に属することも当然である。

30

【0117】

実施例及び比較例

[実施例1]

比表面積が1000 m^2/g である還元グラフェンオキサイドとバインダー (スチレンブタジエンゴム (SBR) / カルボキシメチルセルロース (CMC)、SBR : CMC = 7 : 3 (重量比)) を1 : 1の重量比で混合して先分散液を製造した後、硫黄 炭素複合体 (硫黄 : 多孔性炭素材 = 75 : 25 (重量比))、バインダー及び還元グラフェンオキサイドが94 : 5 : 1の重量比 (重量%) で配合された正極スラリー組成物を製造した。

40

【0118】

このように製造された正極スラリー組成物を20 μm 厚さのアルミニウムホイル上に250 μm 厚さで塗布した後、50 で12時間乾燥して正極を製造した。

【0119】

前記製造された正極と40 μm 厚さのリチウム金属負極を対面するように位置させた後、これらの間に分離膜を介在し、電解質70 μl を注入してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0120】

この時、分離膜では厚さ16 μm 、気孔率46%のポリエチレンを使用し、電解質では2-メチルフランとジメトキシエタンを33 : 77の体積比で混合した有機溶媒に0.7

50

5 M濃度のLiFSIと3重量%の硝酸リチウムを溶解させた混合液を使用した。

【0121】

[実施例2]

比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドとバインダー（スチレンブタジエンゴム（SBR）/カルボキシメチルセルロース（CMC）、SBR：CMC = 7：3（重量比））を1：1の重量比で混合して先分散液を製造した後、硫黄炭素複合体（硫黄：多孔性炭素材 = 75：25（重量比））、バインダー及び還元グラフェンオキシドが93.5：5：1.5の重量比（重量%）で配合された正極スラリー組成物を製造したことを除いては、前記実施例1と同様に遂行してリチウム硫黄電池を製造した。

【0122】

[実施例3]

比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドとバインダー（スチレンブタジエンゴム（SBR）/カルボキシメチルセルロース（CMC）、SBR：CMC = 7：3（重量比））を1：1の重量比で混合して先分散液を製造した後、硫黄炭素複合体（硫黄：多孔性炭素材 = 75：25（重量比））、バインダー及び還元グラフェンオキシドが92：5：3の重量比（重量%）で配合された正極スラリー組成物を製造したことを除いては、前記実施例1と同様に遂行してリチウム硫黄電池を製造した。

【0123】

[実施例4]

エタノールに比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドを分散させて還元グラフェンオキシド分散液（還元グラフェンオキシド：エタノール = 1：99（重量比））を製造した。

【0124】

前記還元グラフェンオキシド分散液に硫黄炭素複合体（硫黄：多孔性炭素材 = 75：25（重量比））を混合した後、乾燥させて表面に還元グラフェンオキシドを含む炭素コーティング層がコーティングされた硫黄炭素複合体を製造した。前記コーティングされた硫黄炭素複合体で還元グラフェンオキシドの含量は1重量%であった。

【0125】

正極活物質として前記で製造された硫黄炭素複合体95重量%及びバインダーとしてスチレンブタジエンゴム/カルボキシメチルセルロース（SBR：CMC = 7：3、重量比）5重量%を混合して正極スラリー組成物を製造した。

【0126】

このように製造された正極スラリー組成物を $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウムホイル上に $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚さで塗布した後、50で12時間乾燥して正極を製造した。

【0127】

前記製造された正極と $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属負極を対面するように位置させた後、これらの間に分離膜を介在し、電解質 $70\text{ }\mu\text{l}$ を注入してリチウム硫黄電池を製造した。

【0128】

この時、分離膜では厚さ $16\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率46%のポリエチレンを使用し、電解質では2メチルフランとジメトキシエタンを33：77の体積比で混合した有機溶媒に0.75 M濃度のLiFSIと3重量%の硝酸リチウムを溶解させた混合液を使用した。

【0129】

[実施例5]

エタノールに比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドを分散させて還元グラフェンオキシド分散液（還元グラフェンオキシド：エタノール = 1：99（重量比））を製造した。

【0130】

前記還元グラフェンオキシド分散液に硫黄炭素複合体（硫黄：多孔性炭素材 = 75：25（重量比））を混合した後、乾燥させて表面に還元グラフェンオキシドを含む炭素

10

20

30

40

50

コーティング層がコーティングされた硫黄 炭素複合体を製造した。前記コーティングされた硫黄 炭素複合体で還元グラフェンオキシドの含量は1.5重量%であった。

【0131】

正極活物質として前記で製造された硫黄 炭素複合体を使用したことを除いては、前記実施例4と同様に遂行してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0132】

[実施例6]

エタノールに比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドを分散させて還元グラフェンオキシド分散液(還元グラフェンオキシド:エタノール=1:99(重量比))を製造した。

【0133】

前記還元グラフェンオキシド分散液に硫黄 炭素複合体(硫黄:多孔性炭素材=75:25(重量比))を混合した後、乾燥させて表面に還元グラフェンオキシドを含む炭素コーティング層がコーティングされた硫黄 炭素複合体を製造した。前記コーティングされた硫黄 炭素複合体で還元グラフェンオキシドの含量は3重量%であった。

【0134】

正極活物質として前記で製造された硫黄 炭素複合体を使用したことを除いては、前記実施例4と同様に遂行してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0135】

[比較例1]

正極活物質で硫黄 炭素複合体(硫黄:多孔性炭素材=75:25(重量比))95重量%及びバインダーとしてスチレン ブタジエンゴム/カルボキシメチルセルロース(SBR:CMC=7:3、重量比)5重量%を混合して正極スラリー組成物を製造した。

【0136】

このように製造された正極スラリー組成物を $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのアルミニウムホイル上に $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚さで塗布した後、50℃で12時間乾燥して正極を製造した。

【0137】

前記製造された正極と $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚さのリチウム金属負極を対面するように位置させた後、これらの間に分離膜を介した後、電解質 $70\text{ }\mu\text{l}$ を注入してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0138】

この時、分離膜では厚さ $16\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率46%のポリエチレンを使用し、電解質としては2-メチルフランとジメトキシエタンを33:77の体積比で混合した有機溶媒に0.75M濃度のLiFSIと3重量%の硝酸リチウムを溶解させた混合液を使用した。

【0139】

[比較例2]

エタノールに還元グラフェンオキシド(比表面積: $1000\text{ m}^2/\text{g}$)を分散した後、硫黄 炭素複合体(硫黄:多孔性炭素材=75:25(重量比))還元グラフェンオキシドを含む炭素コーティング層が全体表面に連続的に形成された硫黄 炭素複合体を製造した。

【0140】

正極活物質として前記で製造された硫黄 炭素複合体を使用したことを除いては、前記比較例1と同様に遂行してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0141】

[比較例3]

エタノールに比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ である還元グラフェンオキシドを分散させて還元グラフェンオキシド分散液(還元グラフェンオキシド:エタノール=1:99(重量比))を製造した。

【0142】

前記還元グラフェンオキシド分散液に硫黄 炭素複合体(硫黄:多孔性炭素材=75

10

20

30

40

50

: 25 (重量比)を混合した後、乾燥させて表面に還元グラフェンオキไซด์を含む炭素コーティング層がコーティングされた硫黄 炭素複合体を製造した。前記コーティングされた硫黄 炭素複合体で還元グラフェンオキไซด์の含量は5重量%であった。

【0143】

正極活物質として前記で製造された硫黄 炭素複合体を使用したことを除いては、前記比較例1と同様に遂行してリチウム 硫黄電池を製造した。

【0144】

実験例1 .

実施例及び比較例で使用した正極活物質の比表面積、気孔の体積、気孔の大きさ、平均粒径を測定した。

【0145】

具体的に、比表面積測定機(モデル:BELSORP MINI、製造社:BEL Japan Inc.)を利用して窒素吸着及び脱着量を測定した。これを通じて等温吸着脱着曲線を得て、BET(Brunaure Emmett Teller)式を利用して比表面積を計算した。また、BJH(Barrett Joyner Halenda)計算で気孔の体積と気孔の大きさの分布を測定した。また、粒径分布測定装置を利用して体積平均粒径(MV)、平均粒径(D₁₀)及び平均粒径(D₅₀)を測定した。この時、得られた結果は表1及び2に示す。

【0146】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
比表面積 (m ² /g)	29.12	36.52	38.20	13.97	12.81	11.52
気孔の体積 (cm ³ /g)	0.33	0.45	0.45	0.11	0.10	0.08
気孔の大きさ (nm)	30 - 70	30 - 70	30 - 70	80 - 100	-	-

【0147】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
体積平均 粒径 (μm)	48. 5	48. 23	44. 31	64. 98	50. 49	48. 28	58. 67	52. 48	55. 37
平均粒径 (D_{10}) (μm)	18. 4	17. 52	14. 89	18. 28	14. 36	10. 57	20. 17	18. 17	18. 3
平均粒径 (D_{50}) (μm)	44. 1	43. 84	40. 64	56. 39	45. 35	41. 05	52. 31	48. 24	50. 82

10

20

【0148】

前記表 1 に記載したように、実施例の正極活物質は不連続的な炭素コーティング層を含むことによって炭素コーティング層を形成していない純粋硫黄 炭素複合体を含む比較例の正極活物質に比べて比表面積と気孔の体積は向上され、気孔の大きさは小さくなることを確認することができる。

【0149】

また、表 2 を通じて、実施例による正極活物質の場合、体積平均粒径と平均粒径が比較例による正極活物質より減少したことが分かる。

30

【0150】

実験例 2 .

実施例 3 及び 6 と比較例 2 で製造した正極を走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope ; SEM) で観察した。この時、走査電子顕微鏡では日立 (hitachi) 社の S 4800 を利用し、得られた結果は図 2 ないし 4 に示す。

【0151】

図 2 及び 3 を参照すれば、実施例 3 及び 6 による正極は硫黄 炭素複合体の表面に不連続的なアイランド形状の炭素コーティング層が形成された正極活物質を含むことによって還元グラフェンオキシドで覆われた表面と、硫黄 炭素複合体に含まれる多孔性炭素材の気孔が全て見えることを確認することができ、これらの間に炭素ブリッジ (点線表示領域) が存在することを確認することができる。

40

【0152】

一方、比較例 2 のように硫黄 炭素複合体の全体表面に連続的な炭素コーティング層が形成された正極活物質を含む場合、硫黄 炭素複合体の表面の気孔が炭素コーティング層に含まれる還元グラフェンオキシドで完全に覆われた形状になることを図 4 を通じて分かる。

【0153】

実験例 3 .

実施例及び比較例で製造された電池に対して充・放電測定装置を利用して容量及び寿命

50

特性を評価した。

【 0 1 5 4 】

具体的に、25 で0.1Cの電流密度で1.8Vになるまで放電し、0.1Cの電流密度で2.5Vで充電して電池の容量特性を評価した。この時、得られた結果は図5及び6に示す。

【 0 1 5 5 】

また、25 で0.1Cの電流密度で1.8Vになるまで放電し、0.1Cの電流密度で2.5Vまで充電する過程を3回繰り返した後、同一な電圧区間で0.2Cの電流密度で充電と放電を3回行い、0.3Cの電流密度で放電及び0.2Cの電流密度で充電を行いながら電池の寿命特性を評価した。この時、得られた結果は表3、図7及び8に示す。

10

【 0 1 5 6 】

【表3】

	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1145
実施例2	1162
実施例3	1178
実施例4	1162
実施例5	1183
実施例6	1169
比較例1	1050
比較例2	1038
比較例3	1045

20

30

【 0 1 5 7 】

図4及び5と前記表3を通じて、実施例による電池の場合、比較例に比べて容量特性に優れることを確認することができる。

【 0 1 5 8 】

具体的に、図5を参照すれば、比較例1の電池は初期放電容量が1050mAh/gである一方、実施例2及び5の電池の場合初期放電容量がそれぞれ1162mAh/g及び1183mAh/gで放電容量が向上されて容量及び出力特性に優れることが分かる。

40

【 0 1 5 9 】

また、炭素コーティング層が3重量%を超える場合(比較例3)、正極活物質の比表面積が減少して炭素コーティング層を形成しない場合(比較例1)に比べて反応性が低下されることがあることを図6を通じて確認することができる。

【 0 1 6 0 】

図7及び前記表3に示すように、実施例1ないし6による電池は比較例1による電池より向上された放電容量を示すだけでなく、その維持特性も優れることを確認することができる。

【 0 1 6 1 】

また、図8のように、比較例2の正極のように硫黄 炭素複合体全体表面に連続的な炭

50

素コーティング層が形成された正極活物質を含む場合、初期放電容量は比較例 1 と類似な水準であるが、硫黄 炭素複合体に含まれる多孔性炭素材の気孔構造を活用することができず、サイクルが進められるほど放電容量が急激に退化し、寿命特性が劣位することが分かる。

【符号の説明】

【 0 1 6 2 】

- 1 1 : 硫黄 炭素複合体
- 1 3 : 炭素コーティング層
- 1 5 : 炭素ブリッジ

10

20

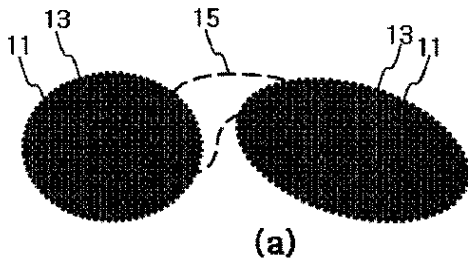
30

40

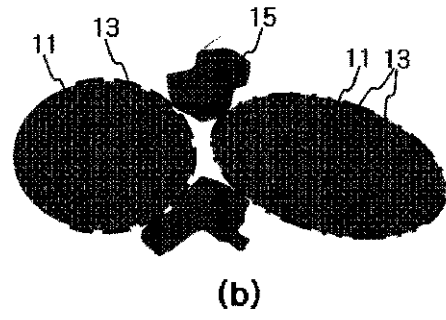
50

【図面】

【図 1 (a)】

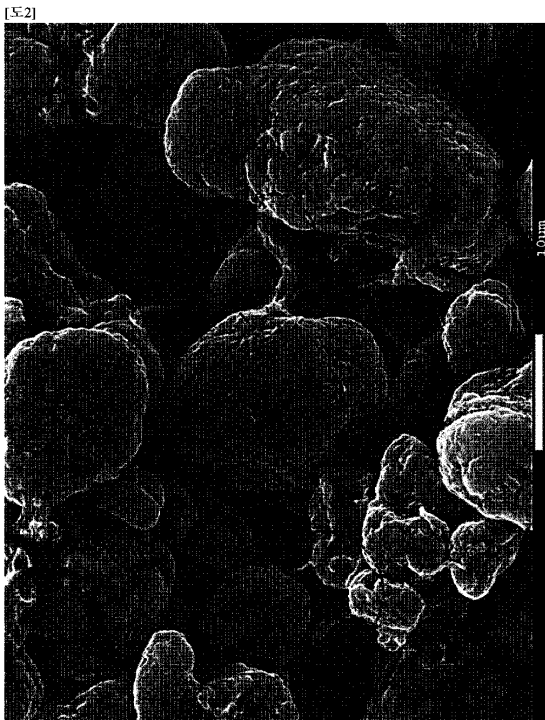


【図 1 (b)】

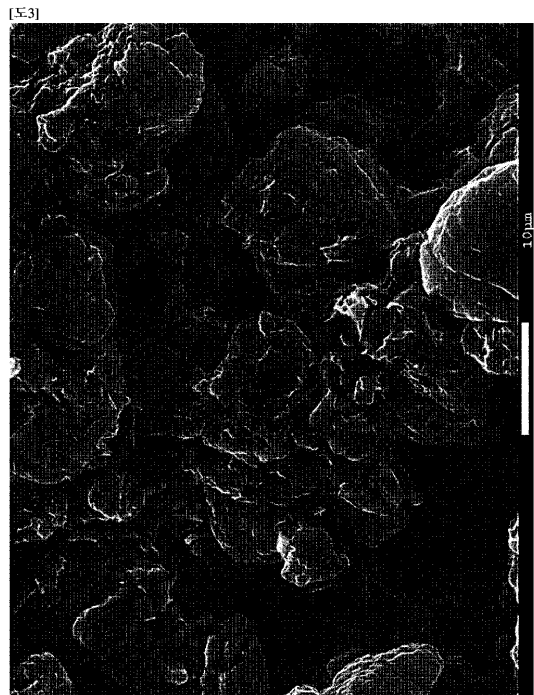


10

【図 2】



【図 3】



20

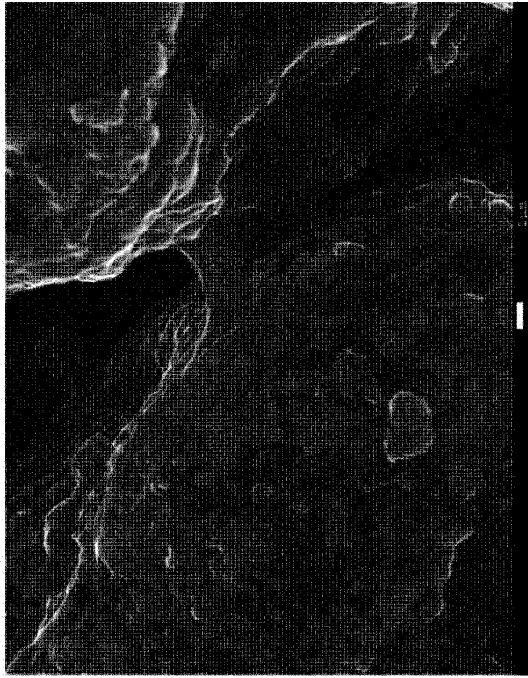
30

40

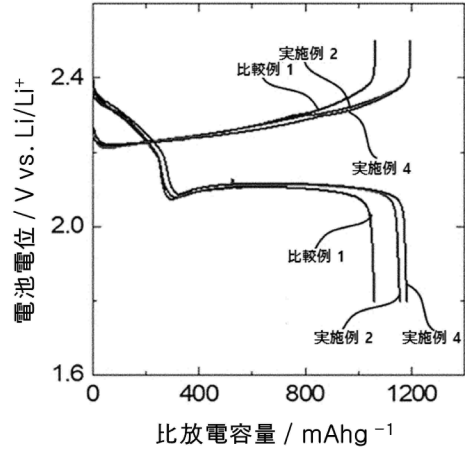
50

【図 4】

[E4]



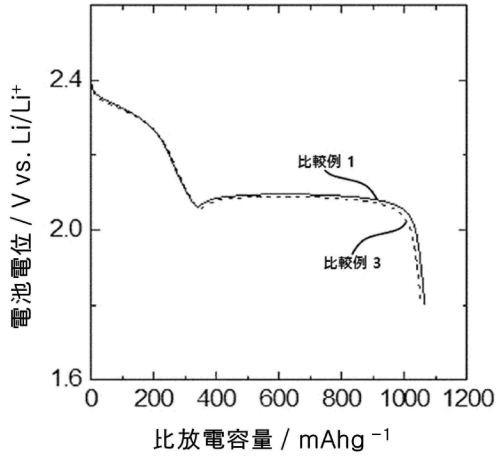
【図 5】



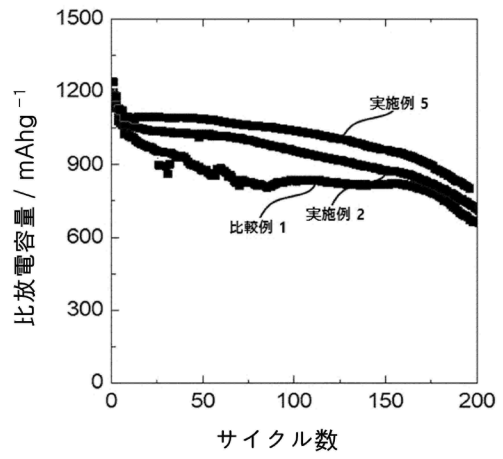
10

20

【図 6】



【図 7】

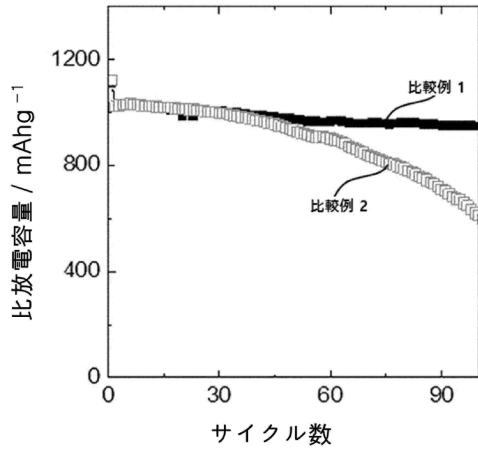


30

40

50

【図 8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 4/1399(2010.01)

F I

H 0 1 M 4/137

H 0 1 M 4/1399

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

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・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者

チャンフン・イ

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・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者

ミョンジュン・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・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 山下 裕久

(56)参考文献

国際公開第2 0 2 0 / 1 6 6 8 7 1 (W O , A 1)

韓国公開特許第1 0 - 2 0 2 0 - 0 0 6 4 3 3 2 (K R , A)

国際公開第2 0 2 0 / 0 0 9 3 3 2 (W O , A 1)

特表2 0 1 7 - 5 3 1 2 8 4 (J P , A)

国際公開第2 0 2 1 / 1 3 7 6 3 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 - 0 5 8 7