

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 9일 (09.01.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/009333 A1

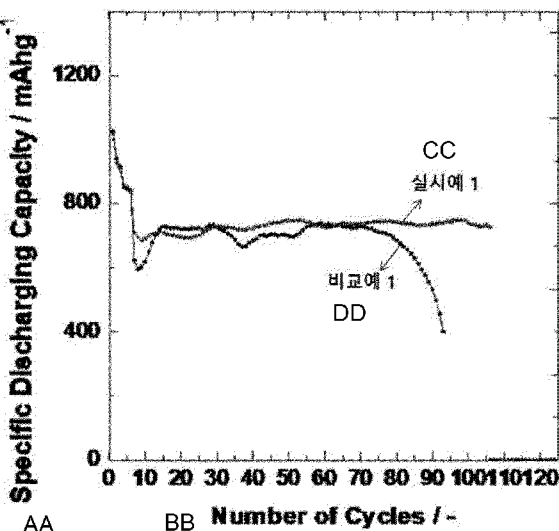
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/006705
- (22) 국제출원일: 2019년 6월 4일 (04.06.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0076514 2018년 7월 2일 (02.07.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김수현 (KIM, Soohyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손권남 (SOHN, Kwonnam); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SULFUR-CARBON COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY WHICH COMPRISE SAME

(54) 발명의 명칭: 황-탄소 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 리튬-황 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a sulfur-carbon composite, a method for producing same, and a positive electrode for a lithium-sulfur battery and a lithium-sulfur battery which comprise same, the sulfur-carbon composite comprising: a porous carbon material; a compound having the property of impregnation with an electrolyte; and sulfur, wherein the surface of the porous carbon material comprises a coating layer comprising the compound having the property of impregnation with an electrolyte.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 탄소재; 전해액 함침성을 갖는 화합물; 및 황을 포함하는 황-탄소 복합체로, 상기 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 리튬-황 전지에 관한 것이다.

AA ... Specific Discharging Capacity / mAhg⁻¹
BB ... Number of Cycles / -
CC ... Example 1
DD ... Comparative example 1

WO 2020/009333 A1

명세서

발명의 명칭: 황-탄소 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 리튬-황 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 7월 2일자 한국 특허출원 제10-2018-0076514호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 황-탄소 복합체, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 및 리튬-황 전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 최근 전자기기, 통신기기의 소형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 에너지원으로 사용하는 이차전지의 성능 및 수명 개선에 대한 요구가 커지고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차전지로 양극 활물질로 황계 화합물을 사용하는 리튬-황 전지가 주목받고 있다.
- [5] 리튬-황 전지는 황-황 결합을 포함하는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하며, 리튬 금속 또는 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질 또는 리튬과 합금을 형성하는 실리콘이나 주석 등을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다.
- [6] 리튬-황 전지는 방전시 양극(positive electrode)에서는 황이 전자를 받아들여 환원 반응이 진행되며, 음극(negative electrode)에서는 리튬이 이온화되면서 산화 반응이 발생된다. 구체적으로, 방전 전의 황은 환형의 S_8 에서 환원 반응(방전)시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전)시 황-황 결합이 다시 형성되면서 황의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장하고 생성한다.
- [7] 특히, 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1,675mAh/g이며, 이론 에너지 밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 리튬 이온전지(약 570Wh/kg)에 비해 약 5배 정도 높은 이론 에너지 밀도를 가지기 때문에 고용량, 고에너지 밀도 및 장수명의 구현이 가능한 전지이다. 또한, 양극 활물질의 주재료인 황은 낮은 원자당 무게를 가지며, 자원이 풍부하여 수급이 용이하며 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 환경친화적 물질이라는 이점 때문에 리튬-황 전지는 휴대용 전자기기 뿐만 아니라 전기 자동차와 같은 중대형 장치의 에너지원으로 사용할 수 있다는 이점으로 많은 연구가 진행되고 있다.
- [8] 리튬-황 전지에서 양극 활물질로 사용되는 황은 전기 전도도가 $5 \times 10^{-30} S/cm$ 로 전기 전도성이 없는 부도체이므로 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동이

어려운 문제가 있다. 이에 전기화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 탄소와 같은 도전재와 함께 황-탄소 복합체로 복합화하여 사용되고 있다.

- [9] 한편, 리튬-황 전지의 실제 구동시 사이클이 진행됨에 따라 초기 용량 및 사이클 수명이 급격히 감소하여 충분한 성능이 확보되지 않기 때문에 상용화되고 있지 못한 실정이다. 이는 양극 활물질인 황이 환원 반응으로 인해 체적이 팽창하거나 환원 반응시 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드가 전해액으로 용출되어 황이 손실되므로 더 이상 전지의 충·방전 반응에 참여하지 못하기 때문이다. 이에 황-탄소 복합체의 안정성 및 전기화학적 반응성을 개선하기 위한 다양한 기술이 제안되었다.
- [10] 그러나, 상기 황-탄소 복합체를 양극 활물질로 포함하는 리튬-황 전지의 양극의 기공도를 낮게 유지하기 위해서는 양극을 압연하며, 압연시 양극 활물질과 집전체 간의 접착력이 낮아지는 문제가 발생하며, 리튬 폴리설파이드의 용해 및 전해액의 젖음성(wetting) 문제가 발생하여 초기 및 고율 충·방전시 반응성이 크게 낮아져 전지의 성능이 저하되는 문제가 발생하여 상기의 문제점을 여전히 해결하지 못한 상황이다.
- [11] 따라서, 저기공도의 전극에서도 집전체에 대한 양극 활물질의 접착력이 우수하고, 전해액의 함침성이 높아 전해액의 이동 경로를 형성할 수 있는 황-탄소 복합체의 개발이 필요한 상황이다.

[12]

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] 대한민국 공개특허 제10-2015-0015644호

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명은 저기공도의 양극을 포함하는 리튬-황 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 황-탄소 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [18] 또한, 본 발명은 저기공도의 양극 제조시, 집전체에 대한 양극 활물질의 접착력이 우수한 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지용 양극을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20]

과제 해결 수단

- [21] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [22] 본 발명은 다공성 탄소재; 전해액 함침성을 갖는 화합물; 및 황을 포함하는 황-탄소 복합체로,

- [23] 상기 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체를 제공한다.
- [24] 또한, 본 발명은 (a) 전해액 함침성을 갖는 화합물로 다공성 탄소재를 코팅하는 단계; 및
- [25] (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 전해액 함침성을 갖는 화합물로 코팅된 다공성 탄소재와 황을 혼합 및 성형하는 단계;를 포함하는 황-탄소 복합체 제조방법을 제공한다.
- [26] 또한, 본 발명은 양극 집전체; 및
- [27] 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질층;을 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로,
- [28] 상기 양극 활물질층은 상기 본 발명의 황-탄소 복합체, 도전제 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.
- [29] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지로,
- [30] 상기 양극은 상기 본 발명의 양극인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지를 제공한다.

[31]

발명의 효과

- [32] 본 발명의 황-탄소 복합체는 다공성 탄소재 표면에 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 구비하여 전해액 이동 경로를 형성하여 리튬 이온의 이동을 용이하게 함으로써, 저기공도의 양극을 포함하는 리튬-황 전지의 성능 및 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 양극 집전체에 대한 접착력을 향상시킬 수 있다.

[33]

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 60%의 기공도를 갖는 전극에서, 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력 결과를 나타낸 그래프이다.
- [35] 도 2는 65%의 기공도를 갖는 전극에서, 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력 결과를 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 3은 72%의 기공도를 갖는 전극에서, 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력 결과를 나타낸 그래프이다.
- [37] 도 4는 전극 기공도에 따른 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력 결과를 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 5는 본 발명의 실험예 2에 따른 코인 셀의 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- [39] 도 6 및 도 7은 본 발명의 실험예 2에 따른 코인 셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[40]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [41] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [42]
- [43] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 “복합체(composite)”란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적·화학적으로 서로 다른 상(phase)를 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.
- [44] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 “전해액 함침성” 또는 “전해액 함침력”은 전해액을 담아 유지할 수 있는 능력을 의미하며, 전해액을 장기간 균질하게 함침하는 것이라는 점에서, 해당 물질 또는 성분이 일시적으로 접촉하거나 취해지는 것과 구별된다.
- [45]
- [46] 리튬-황 전지는 여러 이차전지 중에서 높은 방전용량 및 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 매장량이 풍부하여 저가이고, 환경 친화적이라는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.
- [47] 그러나, 리튬-황 전지에서 황은 환형의 S_8 에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li_2S_x , $x = 8, 6, 4, 2$)로 변환되며, 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(lithium sulfide, Li_2S)가 생성되게 된다. 이러한 황의 환원 반응의 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드 중에서, 황의 산화수가 높은 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , 보통 $x > 4$)는 극성이 강한 물질로 친수성 유기 용매를 포함하는 전해액에 쉽게 녹아 양극의 반응 영역 밖으로 용출되어 더 이상 전기화학 반응에 참여하지 못하게 된다. 또한, 황이 방전 생성물인 리튬 설파이드(Li_2S)로 변하면서 약 80%의 부피 팽창이 일어나게 되는데 이에 따라 양극 내부의 공극 부피가 줄어들며, 전해액과의 접촉이 어려워지는 문제가 있다. 이에 더해서 전지 구동시 부동태층(Solid Electrolyte Interphase; SEI) 형성 또는 불순물과의 반응에 의해 전해액이 분해되어 소모되는 문제가 발생한다.
- [48] 이와 같은 황과 전해액의 손실 및 양극의 큰 체적 변화와 함께 전기화학적 반응에 참여하는 황의 양이 낮아 리튬-황 전지는 전술한 장점에도 불구하고 실제 구동에 있어서는 이론 용량 및 에너지 밀도 전부를 구현하지 못할 뿐만 아니라 일정 사이클 이후에는 초기 용량 및 사이클 특성의 저하가 가속화되는 문제가 있다.
- [49] 황의 전기 전도도를 개선하기 위해 탄소, 고분자 등 전도성 소재와의 복합체 형성, 코팅 등의 방법이 사용되고 있다. 여러 방법 중 황-탄소 복합체가 양극의 전기 전도성 개선에 효과적이기 때문에 양극 활물질로 가장 많이 사용되고 있지만, 충·방전 용량 및 효율 측면에서는 아직 충분치 않다.
- [50] 또한, 압연하여 제조된 저기공도의 전극을 포함하는 리튬-황 전지는 리튬 이온의 이동이 용이하지 않아 초기 및 고율 충·방전시 반응성이 크게 저하되는 문제점이 있다. 이와 더불어 상기 압연하여 제조된 저기공도의 전극은 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 약하여 양극 활물질층이 전극에서 탈리되는

현상이 발생하여 전극 제조가 어려운 문제점이 있다.

[51] 이에 본 발명에서는 다공성 탄소재의 표면에 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하여 황과 탄소재 사이에 전해액을 함침시킬 수 있는 기능을 부여하여 황-탄소 복합체 내에 전해액의 이동 경로를 형성하여 리튬 이온의 이동을 용이하게 함으로써, 저기공도의 양극을 포함하는 리튬-황 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 저기공도 양극에서도 집전체에 대한 접착력이 우수한 황-탄소 복합체를 제공하고자 하였다.

[52]

[53] 즉, 본 발명은 다공성 탄소재; 전해액 함침성을 갖는 화합물; 및 황을 포함하는 황-탄소 복합체로,

[54] 상기 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체에 관한 것이다.

[55] 본 발명의 다공성 탄소재는 표면에 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함한다. 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물을 통해 함침된 전해액이 황-탄소 복합체의 내부 즉, 황과 탄소재 사이에 안정적으로 계면을 유지함으로써 활물질 내부로의 전해액 접근성을 향상시키고, 전해액의 도움으로 인한 황의 전기화학적 반응성을 높일 수 있다. 특히, 저기공도를 갖는 양극을 포함하는 리튬-황 전지에서도 상기 전해액 함침성을 갖는 고분자로 인해 황-탄소 복합체 내에 전해액의 이동 경로를 형성하여 리튬 이온의 이동을 용이하게 함으로써 리튬-황 전지의 반응성 유지 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 코팅층으로 인하여 저기공도의 양극에서도 집전체에 대한 양극 활물질의 접착력을 향상시킬 수 있어 저기공도 전극을 제조하기 위한 압연 과정에서 양극 활물질의 탈리와 같은 문제점을 해결할 수 있으므로, 저기공도 양극 제조를 용이하게 할 수 있다.

[56] 본 발명에서 저기공도는 기공도가 68% 이하인 것을 의미한다.

[57] 상기 황-탄소 복합체는 상기 코팅층이 형성된 다공성 탄소재와 황이 혼합된 상태인 것을 의미한다.

[58] 본 발명에서 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물은 전해액 또는 양극 슬러리 제조시 사용되는 용매와 상호 혼용되지 않는 것으로, 상기 화합물은 고분자, 올리고머 및 단분자 형태로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 형태를 가질 수 있다.

[59] 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물이 고분자 형태일 경우, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로알킬, 플루오로에틸렌프로필렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[60] 또한, 상기 전해액은 리튬염 및 용매를 포함하며, 본 발명에서 상기 고분자가

함침능력을 지닌 전해액의 용매는 에테르계 화합물 및 카보네이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [61] 상기 에테르계 화합물은 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 1,3-디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [62] 상기 카보네이트계 화합물은 환형 카보네이트 화합물 또는 선형 카보네이트 화합물일 수 있다.
- [63] 상기 환형 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 이들의 할로젠화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [64] 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물은 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [65] 상기 리튬염은 리튬-황 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiSO₃CF₃, LiCl, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiFSI, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬 등으로 이루어진 군으로부터 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [66] 또한, 상기 전해액에서 리튬염의 농도는 0.2 내지 2 M, 구체적으로 0.6 내지 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 내지 1.7 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.2 M 미만으로 사용하면 전해액의 전도도가 낮아져서 전해액 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [67] 상기 에테르계 화합물 또는 카보네이트계 화합물을 용매로 포함하는 전해액에 대한 상기 전해액 함침성을 갖는 고분자의 전해액 함침 능력은 200% 이상, 바람직하게는 260 내지 600%일 수 있다. 이때 전해액 함침 능력은 상기 전해액

함침성을 갖는 화합물을 막으로 제조한 후 상기 전해액에 침지 전후의 중량 차이를 계산하여 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물을 적당한 용매, 바람직하게는 에탄올 및 아세톤의 혼합 용매에 녹여 캐스팅 후 건조하여 화합물 막을 제조한다. 제조된 화합물 막을 25 °C에서 48시간 동안 침지시켜 코팅된 화합물에 전해액이 포화 함침되도록 하였으며, 이때의 중량을 침지 후의 중량으로 하였다.

- [68] 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물은 황-탄소 복합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 화합물이 0.5 중량% 미만으로 포함되면 다공성 탄소재 상에 코팅층의 형성이 불충분하여 저기공도 양극을 포함하는 리튬-황 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 없고, 저기공도 양극에서 집전체에 대한 양극 활물질의 접착력이 증대되지 않으며, 5 중량%를 초과하여 포함되면 양극 활물질로서의 기능 및 전지 성능에 악영향을 미칠 수 있다.
- [69] 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질인 황이 균일하고 안정적으로 고정될 수 있는 골격을 제공하며, 황의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.
- [70] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm 범위이며, 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.
- [71] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬-황 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [72] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 다공성 탄소재는 탄소나노튜브일 수 있다.
- [73] 상기 황은 무기 황(S₈), Li₂S_n(n≥1), 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole), 1,3,5-트리티오시아누익산(1,3,5-trithiocyanic acid) 등과 같은 디설파이드

화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S_8)을 사용할 수 있다.

[74] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체에서 전술한 코팅층을 포함하는 다공성 탄소재와 황의 중량비는 1:9 내지 5:5, 바람직하게는 2:8 내지 3:7일 수 있다. 만약 황이 상기 중량비 범위 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 증가함에 따라 양극 슬러리 제조시에 필요한 바인더 첨가량이 늘어난다. 이러한 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 반대로 상기 황이 중량비 범위를 초과하는 경우 황이 그들끼리 뭉치게 되고, 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.

[75] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 황-탄소 복합체 총 중량에 대하여 황 50 내지 90 중량%, 다공성 탄소재 6 내지 45 중량% 및 전해액 함침성을 갖는 화합물 0.5 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 상기 황-탄소 복합체 내 상기 함량이 상기 범위 내에 해당하는 경우 앞서 설명한 저기공도 양극을 포함하는 리튬-황 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 집전체에 대한 양극 활물질의 접착력을 증대시킬 수 있다.

[76] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체에서 상기 황은 상기 다공성 탄소재의 기공 내부 및 외부 표면 중 적어도 어느 한 표면에 위치하며 이때 상기 다공성 탄소재의 내부 및 외부 전체 표면의 100% 미만, 바람직하게는 1 내지 95%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90% 영역에 존재할 수 있다. 상기 황이 다공성 탄소재의 표면에 상기 범위 내에 있을 때 전자 전달 면적 및 전해액의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 범위 영역에서 황이 다공성 탄소재의 표면에 얇고 고르게 함침되므로 충·방전 과정에서 전자 전달 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 만약, 상기 황이 다공성 탄소재의 전체 표면의 100% 영역에 위치하는 경우, 상기 다공성 탄소재가 완전히 황으로 덮여 전해액의 젖음성이 떨어지고 전극 내 포함되는 도전재와 접촉성이 떨어져 전자 전달을 받지 못해 반응에 참여할 수 없게 된다.

[77]

[78] 또한, 본 발명은 상기 황-탄소 복합체 제조방법에 관한 것이다.

[79] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체 제조방법은

[80] (a) 전해액 함침성을 갖는 화합물로 다공성 탄소재를 코팅하는 단계; 및

[81] (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 전해액 함침성을 갖는 화합물로 코팅된 다공성 탄소재와 황을 혼합 및 성형하는 단계;를 포함할 수 있다.

[82]

[83] 상기 (a) 단계는 다공성 탄소재의 표면에 전해액 함침성을 갖는 화합물로

코팅층을 형성하는 단계로, 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물이 용해된 용액에 다공성 도전재를 투입하고 교반한 후 필터링, 건조하는 공정을 통하여 수행될 수

- 있으나, 해당 기술분야에 알려진 방법이면 어느 방법이든 무방하다.
- [84] 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물이 용해된 용액의 용매는 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 그 종류를 특별히 한정하지는 않으나, 바람직하게는 에탄올 및 아세톤의 혼합용매일 수 있다.
- [85] 상기 (b)단계는 전해액 함침성을 갖는 화합물로 코팅된 다공성 탄소재와 황을 혼합하고 가열하여 성형하는 공정을 통하여 수행될 수 있으나, 해당 기술분야에 알려진 방법이면 어느 방법이든 무방하다.
- [86] 상기 혼합은 전술한 재료 간의 혼합도를 높이기 위한 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 교반 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 이때 혼합 시간 및 속도 또한 원료의 함량 및 조건에 따라 선택적으로 조절될 수 있다.
- [87] 상기 가열 온도는 황이 용융되는 온도이면 무방하고 구체적으로 120 내지 180°C, 바람직하게는 150 내지 180°C 일 수 있다. 상기 가열 온도가 120°C 미만인 경우 황이 충분히 용융되지 않아 황-탄소 복합체의 구조가 제대로 형성되지 않을 수 있고, 180°C를 초과하는 경우 코팅된 화합물이 잔류하지 못해 목적인 효과를 얻기 어렵다. 이에 더해서, 상기 가열 시간은 황의 함량에 따라 조절될 수 있다.
- [88] 상기 (b)단계를 통하여 상기 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체를 제조할 수 있다.
- [89] 상기 본 발명의 황-탄소 복합체는 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물이 다공성 탄소재의 표면에 코팅층을 형성하고 있으며, 상기 코팅층을 포함하는 다공성 탄소재와 황을 혼합하여 제조한 것이다. 그렇기 때문에 본 발명의 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체 제조 후 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물을 코팅하는 경우보다 보다 높은 농도의 전해액 함침성을 갖는 고분자를 코팅할 수 있어 이를 포함하는 리튬-황 전지는 과전압이 발생하지 않는 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 황-탄소 복합체 제조 후 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물을 코팅하는 경우에는 내부에 함침된 황이 전해액 함침성을 갖는 화합물이 용해된 용액에 의해 외부로 용출될 수 있으나, 본 발명의 황-탄소 복합체는 상기의 문제가 발생하지 않아 안정성을 지니고 있다.
- [90]
- [91] 또한, 본 발명은 양극 집전체; 및
- [92] 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질층;을 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로,
- [93] 상기 양극 활물질층은 상술한 본 발명의 황-탄소 복합체, 도전제 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.
- [94] 상기 양극은 저기공도를 갖는 것으로, 상기 양극의 기공도는 68% 이하, 바람직하게는 50 내지 68% 일 수 있다. 상기의 기공도를 가짐으로써 부피당 에너지 밀도를 높일 수가 있으며 전해액의 최소 함침량이 감소하므로 질량당 에너지밀도를 높일 수 있다.
- [95] 상술한 본 발명의 황-탄소 복합체를 사용함으로써 양극 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력은 2gf/cm 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2gf/cm 내지

15gf/cm 일 수 있다.

- [96] 일반적으로, 저기공도의 양극 제조시 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 불량하여 전극 제조가 용이하지 못하며, 양극 활성이 우수하지 못하다. 그러나, 본 발명에서는 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체를 사용함으로써, 저기공도의 양극에서도 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 증대시킬 수 있으며, 이로 인하여 리튬-황 전지의 특성을 향상시킬 수 있다. 만약, 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하지 않는 황-탄소 복합체를 사용한다면, 저기공도 양극에서 양극 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력이 매우 불량하여 상기의 효과를 달성할 수 없다.
- [97] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께이며, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 구체적으로 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용할 수 있다. 또한, 상기 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [98] 상기 도전재로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 슈퍼 P(Super-P), 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 카본 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 나노튜브나 풀러렌 등의 탄소 유도체; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [99] 상기 도전재의 함량은 상기 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다.
- [100] 상기 바인더는 양극 활물질을 양극 집전체에 유지시키고, 양극 활물질들 사이를 유기적으로 연결해주는 기능을 가지는 것으로서, 에컨대 폴리비닐리덴 플로라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(ethylene propylene diene rubber; EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [101] 상기 바인더의 함량은 상기 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 바인더의 함량이 0.5 중량% 미만이면, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 내 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하면 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소할 수 있다.
- [102] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질이 슬러리 형태로 제조되어 형성된 것이며, 슬러리를 제조하기 위한 용매에 상기 바인더를 용해시킨 다음, 도전재를

분산시킨다. 슬러리를 제조하기 위한 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 대표적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다. 다음으로 양극 활물질인 상기 황-탄소 복합체를, 또는 선택적으로 첨가제와 함께, 상기 도전제가 분산된 용매에 다시 균일하게 분산시켜 양극 슬러리를 제조한다. 슬러리에 포함되는 용매, 황-탄소 복합체, 또는 선택적으로 첨가제의 양은 본 출원에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 슬러리의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다.

- [103] 이후 상기 양극 집전체에 상기 슬러리를 도포한 후 압연하여 리튬-황 전지용 양극을 제조할 수 있으며, 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있다.
- [104] 상기 슬러리를 도포한 후, 압연하기 이전에 슬러리를 건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 건조는 약 80°C의 온도에서 이루어질 수 있다.
- [105] 상기 건조 후, 압연하여 양극을 제조하며, 상기 압연은 당 업계에서 공지된 방법으로 이루어질 수 있으며, 예를 들어 롤프레싱 방법을 통해 이루어질 수 있다.
- [106]
- [107] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 상기 양극은 상술한 본 발명의 양극일 수 있다.
- [108] 상기 음극은 집전체와 그의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층으로 구성될 수 있다. 또는 상기 음극은 리튬 금속판일 수 있다.
- [109] 상기 집전체는 음극 활물질의 지지를 위한 것으로, 우수한 도전성을 가지고 리튬 이차전지의 전압영역에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [110] 상기 음극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [111] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션(Intercalation) 또는 디인터칼레이션(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.
- [112] 상기 리튬이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [113] 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는

- 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트, 또는 실리콘일 수 있다.
- [114] 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) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.
- [115] 전술한 양극과 음극 사이에는 추가적으로 분리막이 포함될 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.
- [116] 상기 분리막을 이루는 물질은 예를 들어 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 유리 섬유 여과지 및 세라믹 물질이 포함되나, 이에 한정되지 않고, 그 두께는 약 5 내지 약 50 μm , 바람직하게는 약 5 내지 약 25 μm 일 수 있다.
- [117] 상기 전해액은 양극과 음극 사이에 위치하며, 본 발명의 리튬-황 전지는 상술한 전해액을 사용한다.
- [118] 본 발명에 따른 리튬-황 전지는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [119] 상기 리튬-황 전지의 형상은 특별히 제한되지 않으며 원통형, 적층형, 코인형 등 다양한 형상으로 할 수 있다.

[120]

발명의 실시를 위한 형태

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

[122]

[123] <리튬-황 전지용 양극 제조>

[124] 실시예 1.

- [125] 전해액 함침성을 갖는 고분자인 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(시그마 알드리치)을 아세톤 및 에탄올의 혼합 용매에 황-탄소 복합체 총 중량 대비 1.25 %로 용해시킨 용액에 탄소나노튜브 0.5 g을 투입한 후 25°C 에서 교반하고 12 시간 동안 건조하여 다공성 탄소재의 표면에 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코팅층을 형성하였다. 이때 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌:다공성 탄소재의 중량비는 1:20이었다. 이때 다공성 탄소재는 탄소나노튜브의 전체 중량을 의미한다.

- [126] 상기에서 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌이

코팅된 다공성 탄소재 0.5 g, 황 2 g을 고르게 혼합한 후, 155°C에서 30 분 동안 열처리하여 황:다공성 탄소재: 고분자=75:23.75:1.25 중량비로 포함된 황-탄소 복합체를 제조하였다.

- [127] 이렇게 제조된 황-탄소 복합체를 이용하여 황-탄소 복합체:도전재:바인더=90:5:5의 중량비로 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조한 후 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅 후 80°C의 온도로 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- [128] 이때 도전재는 카본블랙을, 바인더로는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로오스를 사용하였다.

[129]

[130] **실시예 2.**

- [131] 전해액 함침성을 갖는 고분자로 폴리비닐리덴 플루오라이드(시그마 알드리치)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

[132]

[133] **비교예 1.**

- [134] 코팅층을 형성하지 않은 탄소나노튜브를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

[135]

[136] **비교예 2.**

- [137] 탄소나노튜브 1g 및 황 3g을 고르게 혼합한 후, 155°C에서 30분 동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [138] 이후 전해액 함침성을 갖는 고분자인 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(시그마 알드리치)을 아세톤 및 에탄올의 혼합 용매에 상기 황-탄소 복합체 대비 1.25 %로 용해시킨 용액에 탄소나노튜브 0.5 g을 투입한 후 25 °C에서 교반하고 12 시간동안 건조하여 황-탄소 복합체 표면에 고분자 코팅층을 형성하였다.

- [139] 이렇게 제조된 황-탄소 복합체를 이용하여 황-탄소 복합체:도전재:바인더=90:5:5의 중량비로 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조한 후 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅 후 80°C의 온도로 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

- [140] 이때 도전재는 카본블랙을, 바인더로는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로오스를 사용하였다.

[141]

[142] **실험예 1. 리튬-황 전지용 양극의 접착력 측정**

- [143] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조한 리튬-황 전지용 양극을 각각 롤프레싱 갭(gap)을 다르게 압연하여 60%, 65% 및 72%의 기공도를 갖는 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.

[144] 상기 60%, 65% 및 72%의 기공도를 갖는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 리튬-황 전지용 양극의 접착력을 측정하였으며, 상기 접착력 측정은 Peel test 장비를 사용하여 전극을 90도 방향으로 당겨서 양극 활물질층이 떨어질 때의 힘을 계산하여 전극 접착력을 측정하였다.

[145] 상기 접착력은 양극 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력을 의미한다.

[146] 결과를 하기 표 1 및 도 1 내지 4에 나타내었다.

[147] [표1]

(단위 : gf/cm)

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
60%	2.95	3	1.75
65%	3.25	3	1.52
72%	1.15	0.82	0.95

[148]

[149] 그 결과, 기공도가 68% 이하인 저기공도인 60% 및 65%에서, 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함하는 실시예 1 및 2의 양극 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력은 비교예 1 보다 우수한 결과를 보였으며, 기공도 65%에서는 비교예 1 보다 약 2배 정도 우수한 결과를 보였다.

[150] 반면, 기공도가 68% 이상인 72%에서는 비교예 1과 실시예 1이 유사한 값을 보였으며, 실시예 2는 비교예 1 보다 우수하지 못한 결과를 보였다.

[151] 상기 결과로부터, 본 발명의 황-탄소 복합체는 저기공도 양극에서 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 증대시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[152]

[153] **실험예 2. 리튬-황 전지의 충·방전 특성 평가**

[154] 상기 기공도가 68%인 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 양극을 사용하였으며, 분리막으로 폴리에틸렌을 사용하고, 음극으로서 150 μm 두께의 리튬 호일을 사용하여 리튬-황 전지 코인 셀을 제조하였다. 이때, 상기 코인 셀은 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르 유기 용매에 1 M LiFSI, 1 % LiNO₃을 용해시켜 제조된 전해액을 사용하여 코인 셀을 제조하였다.

[155] 제조된 코인 셀을 충·방전 측정 장치(LAND CT-2001A, 우한(Wuhan), 중국)를 이용하여 1.8에서 2.5 V까지의 용량을 측정했다. 구체적으로 0.1C/0.1C 로 초기 충전/방전을 하고, 이후 0.3C/0.5C로 충전/방전하는 사이클을 120 회 반복하여 방전 용량을 측정했다.

[156] 그 결과, 비교예 1 보다 실시예 1의 코인 셀 용량이 우수하였다(도 5).

[157] 또한, 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함하는 실시예 1 및 2의 코인 셀은 사이클이 진행되더라도 일정한 방전 용량을 유지하였으나, 비교예 1 및 2의 코인

셀은 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다(도 6 및 7).

- [158] 따라서, 본 발명의 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 성능이 우수하며, 특히 수명 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

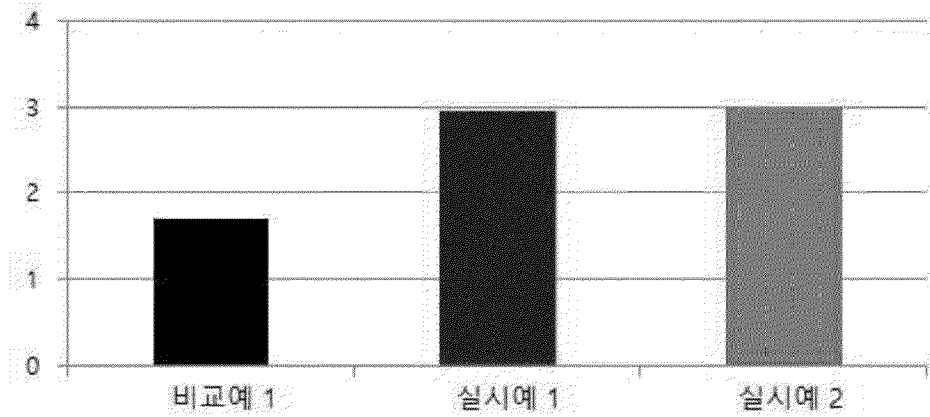
청구범위

- [청구항 1] 다공성 탄소재; 전해액 함침성을 갖는 화합물; 및 황을 포함하는 황-탄소 복합체로,
상기 다공성 탄소재의 표면은 전해액 함침성을 갖는 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 상기 코팅층이 형성된 다공성 탄소재와 황이 혼합된 상태인 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물은 고분자, 올리고머 및 단분자 형태로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로알킬, 플루오로에틸렌프로필렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 전해액은 용매로 에테르계 화합물 및 카보네이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 화합물의 전해액 함침성은 200% 이상인 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 전해액 함침성을 갖는 화합물은 황-탄소 복합체 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 황-탄소 복합체.
- [청구항 8] (a) 전해액 함침성을 갖는 화합물로 다공성 탄소재를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 전해액 함침성을 갖는 화합물로 코팅된 다공성 탄소재와 황을 혼합 및 성형하는 단계;를 포함하는 황-탄소 복합체 제조방법.
- [청구항 9] 양극 집전체; 및
상기 양극 집전체 상에 양극 활물질층;을 포함하는 리튬-황 전지용 양극으로,
상기 양극 활물질층은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 황-탄소 복합체, 도전재 및 바인더를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 양극의 기공도는 68% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 양극 집전체에 대한 양극 활물질층의 접착력은 2gf/cm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 양극.
- [청구항 12] 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을

포함하는 리튬-황 전지로,
상기 양극은 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항의 양극인 것을 특징으로
하는 리튬-황 전지.

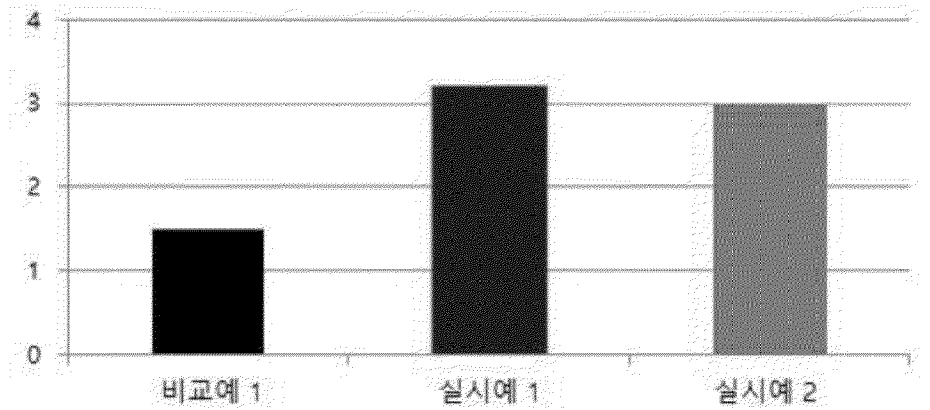
[도1]

접착력(gf/cm) - Porosity 60%



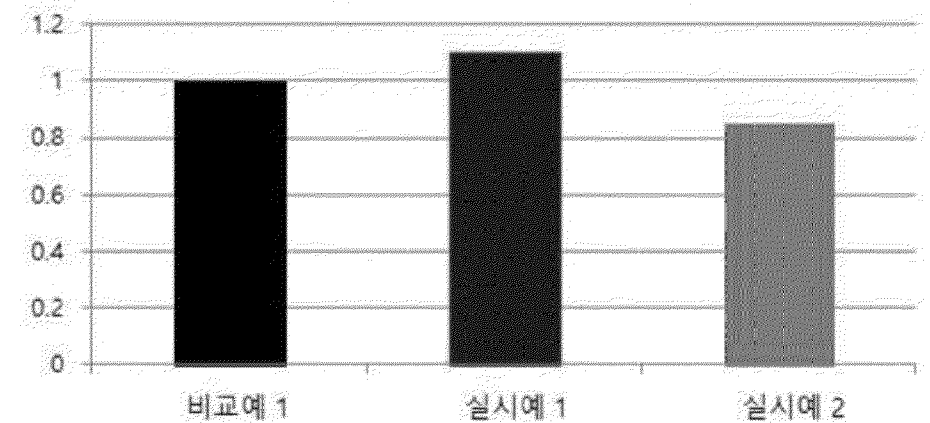
[도2]

접착력(gf/cm) - Porosity 65%

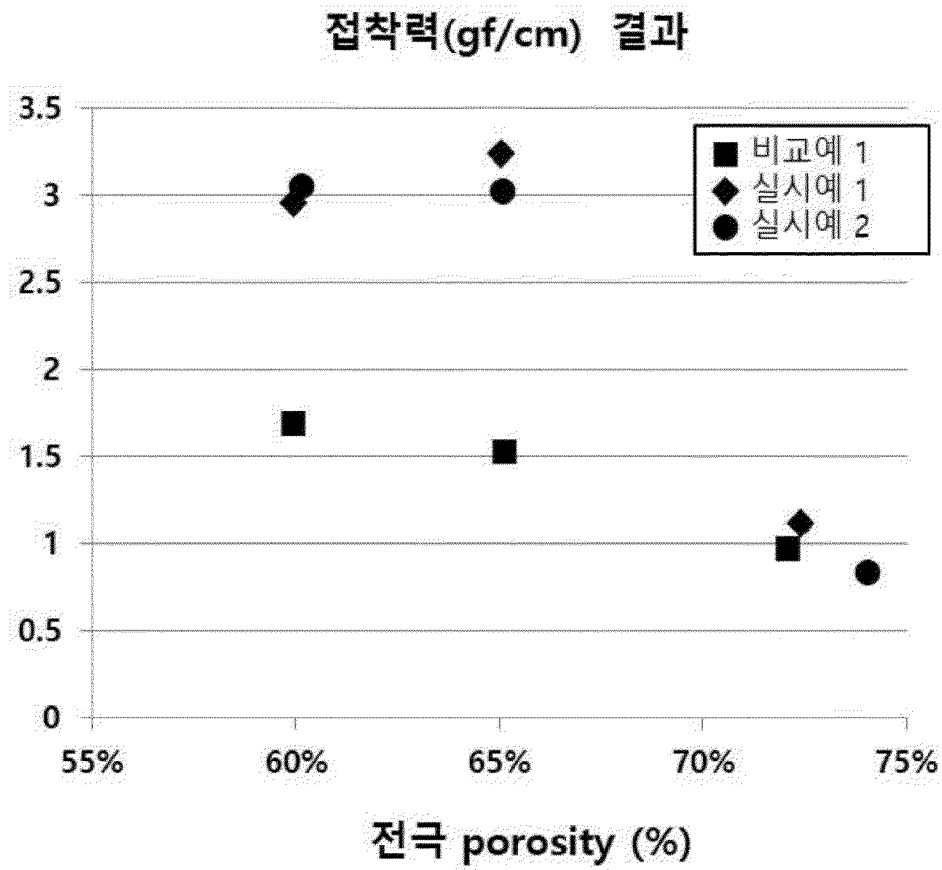


[도3]

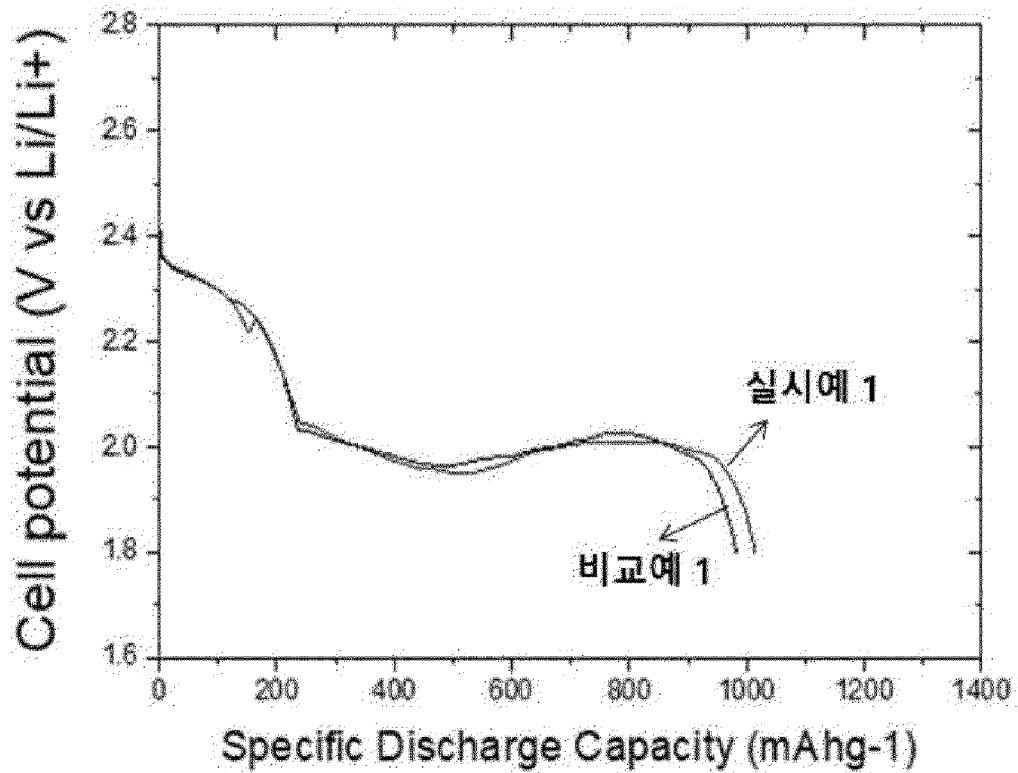
접착력(gf/cm) - Porosity 72%



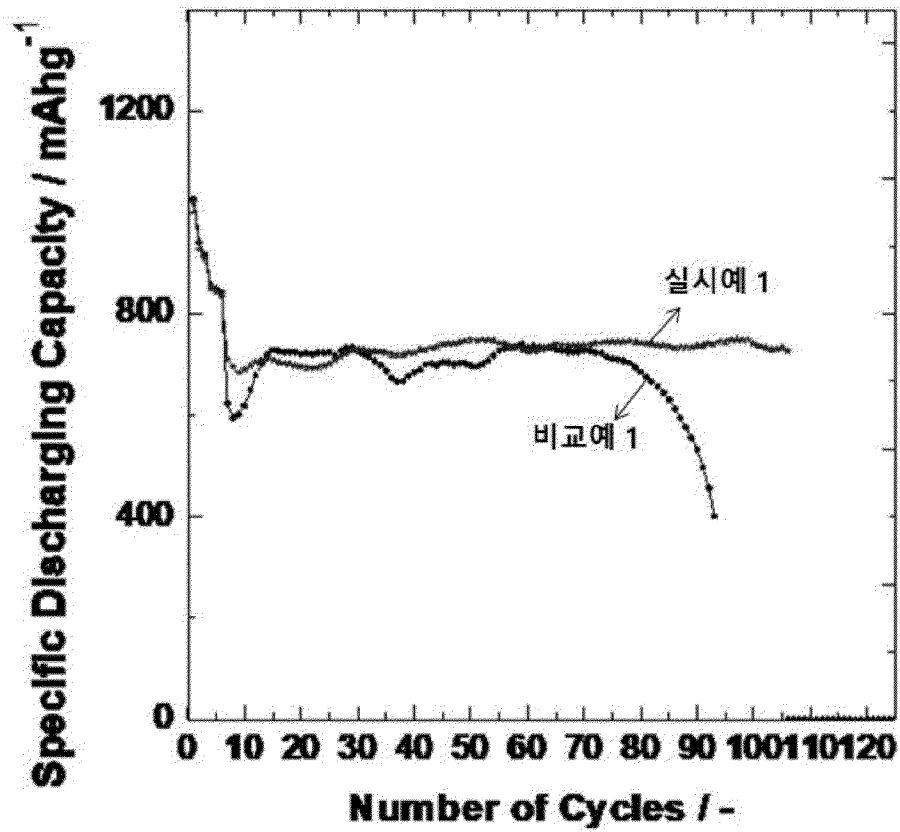
[도4]



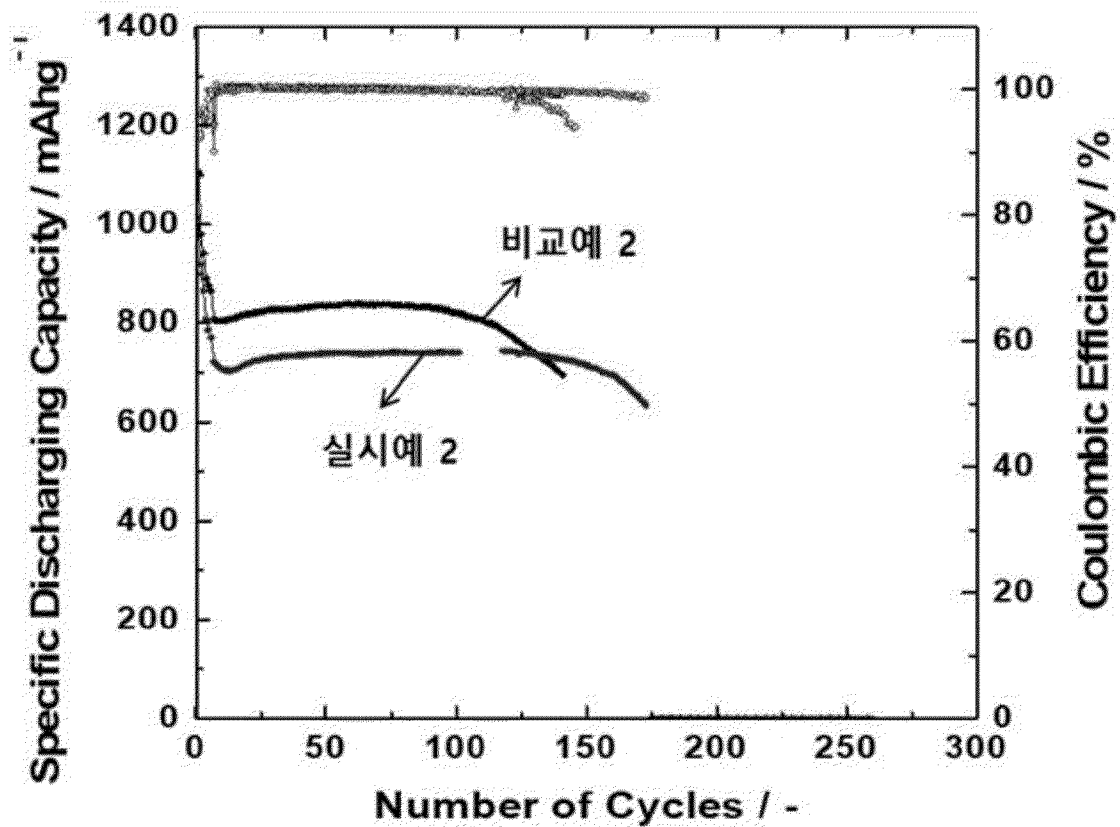
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0569(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 4/36; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/136; H01M 4/1397; H01M 4/60; H01M 4/62; H01M 4/38; H01M 10/0569

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: carbon, sulfur, electrolyte, impregnation, polymer, 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.
Y	KR 10-2004-0013585 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 February 2004 See pages 2, 4 and claims 1-2, 8, 14.	1-11
Y	KR 10-2015-0016091 A (LG CHEM, LTD.) 11 February 2015 See claims 1, 17 and figure 1.	1-11
A	KR 10-2005-0038899 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 April 2005 See claim 1.	1-11
A	KR 10-2015-0017580 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 17 February 2015 See claims 1-6.	1-11
A	KR 10-2016-0051056 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 See the entire document.	1-11
PX	KR 10-2019-0050424 A (LG CHEM, LTD.) 13 May 2019 See paragraph [0038] and claims 1-12.	1-5,7-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 SEPTEMBER 2019 (06.09.2019)

Date of mailing of the international search report

09 SEPTEMBER 2019 (09.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/006705

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.: **12**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/006705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0013585 A	14/02/2004	CN 1331252 C	08/08/2007
		CN 1495937 A	12/05/2004
		JP 2004-071566 A	04/03/2004
		KR 10-0454030 B1	20/10/2004
		US 2004-0029014 A1	12/02/2004
KR 10-2015-0016091 A	11/02/2015	CN 105431969 A	23/03/2016
		CN 105431969 B	29/12/2017
		EP 3018736 A1	11/05/2016
		EP 3018736 B1	08/05/2019
		JP 2016-528692 A	15/09/2016
		JP 6246361 B2	13/12/2017
		KR 10-1725723 B1	26/04/2017
		KR 10-2016-0046775 A	29/04/2016
		US 10170766 B2	01/01/2019
		US 2016-0164103 A1	09/06/2016
		US 2019-0097239 A1	28/03/2019
		WO 2015-016496 A1	05/02/2015
KR 10-2005-0038899 A	29/04/2005	KR 10-0551007 B1	13/02/2006
KR 10-2015-0017580 A	17/02/2015	CN 104347843 A	11/02/2015
		CN 104347843 B	01/01/2019
		DE 102013224737 A1	05/03/2015
		JP 2015-035411 A	19/02/2015
		JP 6320727 B2	09/05/2018
		KR 10-1526677 B1	05/06/2015
		US 2015-0044550 A1	12/02/2015
KR 10-2016-0051056 A	11/05/2016	KR 10-1790833 B1	26/10/2017
KR 10-2019-0050424 A	13/05/2019	WO 2019-088475 A1	09/05/2019

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 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 10/42; H01M 4/13; H01M 4/136; H01M 4/1397; H01M 4/60; H01M 4/62; H01M 4/38; H01M 10/0569 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: 탄소(carbon), 황(sulfur), 전해액(electrolyte), 함침(impregnation), 고분자(polymer), 리튬-황 전지(lithium sulfur battery)		
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 페이지 2, 4 및 청구항 1-2, 8, 14 참조.	1-11
Y	KR 10-2015-0016091 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.11 청구항 1, 17 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2005-0038899 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.04.29 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2015-0017580 A (현대자동차주식회사) 2015.02.17 청구항 1-6 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0051056 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 전체 문헌 참조.	1-11
PX	KR 10-2019-0050424 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.13 단락 [0038] 및 청구항 1-12 참조.	1-5, 7-9
<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 “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 2019년 09월 06일 (06.09.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 09월 09일 (09.09.2019)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371 

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

- 2. 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

- 3. 청구항: 12
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

- 1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

- 2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

- 3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

- 4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0013585 A	2004/02/14	CN 1331252 C	2007/08/08
		CN 1495937 A	2004/05/12
		JP 2004-071566 A	2004/03/04
		KR 10-0454030 B1	2004/10/20
		US 2004-0029014 A1	2004/02/12
KR 10-2015-0016091 A	2015/02/11	CN 105431969 A	2016/03/23
		CN 105431969 B	2017/12/29
		EP 3018736 A1	2016/05/11
		EP 3018736 B1	2019/05/08
		JP 2016-528692 A	2016/09/15
		JP 6246361 B2	2017/12/13
		KR 10-1725723 B1	2017/04/26
		KR 10-2016-0046775 A	2016/04/29
		US 10170766 B2	2019/01/01
		US 2016-0164103 A1	2016/06/09
		US 2019-0097239 A1	2019/03/28
		WO 2015-016496 A1	2015/02/05
KR 10-2005-0038899 A	2005/04/29	KR 10-0551007 B1	2006/02/13
KR 10-2015-0017580 A	2015/02/17	CN 104347843 A	2015/02/11
		CN 104347843 B	2019/01/01
		DE 102013224737 A1	2015/03/05
		JP 2015-035411 A	2015/02/19
		JP 6320727 B2	2018/05/09
		KR 10-1526677 B1	2015/06/05
US 2015-0044550 A1	2015/02/12		
KR 10-2016-0051056 A	2016/05/11	KR 10-1790833 B1	2017/10/26
KR 10-2019-0050424 A	2019/05/13	WO 2019-088475 A1	2019/05/09