

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7695385号
(P7695385)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類	F I			
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	A	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C	
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/62	Z	
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M	4/13		
請求項の数 10 (全17頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2023-561381(P2023-561381)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年10月31日(2022.10.31)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2024-513448(P2024-513448		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6年3月25日(2024.3.25)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/016848	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2023/075554		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和5年5月4日(2023.5.4)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和5年10月5日(2023.10.5)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0147385	(72)発明者	イン - テ ・ バク
(32)優先日	令和3年10月29日(2021.10.29)		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
		(72)発明者	・ ケム ・ リサーチ ・ パーク
			ヨン - フィ ・ キム
			大韓民国 ・ テジョン ・ 3 4 1 2 2 ・ ユソ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫黄 - 炭素複合体を含む正極及びこれを含むリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質を含み、
 前記硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材料及び硫黄を含み、
 前記多孔性炭素材料は、B E T比表面積が $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、
 前記多孔性炭素材料は、1次粒子の粒径 (D_{50}) が 500 nm 以上 $8 \mu \text{m}$ 未満であり、
 前記多孔性炭素材料は、下記の式 1 の $S p a n$ 値が 2.0 以下あり、
 前記硫黄 - 炭素複合体は、下記の式 2 の $S C P$ 値が 0.9 を超える、リチウム - 硫黄電池用正極であって、
 式 2 において、A は炭素 - 硫黄複合体の質量に対する硫黄の質量の比率であり、B は炭素材料の総体積 (見かけ体積) に対する炭素材料内の気孔体積の比率である、リチウム - 硫黄電池用正極。

[式 1]

$$S p a n = (1 \text{ 次粒子の粒径 } (D_{90}) - 1 \text{ 次粒子の粒径 } (D_{10})) / 1 \text{ 次粒子の粒径 } (D_{50})$$

[式 2]

$$S C P = \text{硫黄含量の比率 } (A) \div \text{炭素材料の気孔体積の比率 } (B)$$

【請求項 2】

前記多孔性炭素材料は、1次粒子の粒径 (D_{50}) が $1 \mu \text{m}$ 以上 $8 \mu \text{m}$ 未満である、請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 3】

前記多孔性炭素材料は、1次粒子のBET比表面積が $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記多孔性炭素材料は、全体気孔100vol%に対して3nm未満の気孔径を有する気孔が40vol%以上である、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 5】

前記多孔性炭素材料は、前記Span値が1.9以下ある、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 6】

前記多孔性炭素材料が炭素材料100wt%に対して95wt%以上の活性炭を含む、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 7】

前記正極活物質が正極活物質100wt%に対して前記硫黄 - 炭素複合体を70wt%以上で含む、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 8】

前記硫黄 - 炭素複合体は、硫黄と炭素材料とが単純混合されて複合化されている状態、コア - シェル構造のコーティング形態を有する状態、及び炭素材料の内部気孔に硫黄が充填されている状態のうちのいずれか一つ以上を有する、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 9】

前記正極は、正極集電体、及び前記正極集電体の少なくとも一面に形成された正極活物質層を含む、

前記正極活物質層がバインダー樹脂及び導電材をさらに含む、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用正極。

【請求項 10】

正極、負極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及び電解液を含み、前記電解液は、環状エーテル、直鎖状エーテル及びフッ化エーテルのうちの1種以上を含み、前記正極は、請求項1～9のいずれか一項に記載のリチウム - 硫黄電池用正極である、リチウム - 硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高エネルギー密度を有し、ポリスルフィド（多硫化物）の溶出が抑制されて低い初期不可逆特性が改善されたリチウムイオン二次電池及び該電池のための正極に関する。

【0002】

本出願は、2021年10月29日付け出願の韓国特許出願第10 - 2021 - 0147385号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

従来のカソライト（catholyte）システムを活用するリチウム - 硫黄（Li - S）電池は、 Li_2S_x 形態の中間生成物であるポリスルフィド（polysulfide：多硫化物）の生成を通じたカソライト型（catholyte type）反応に依存するため、硫黄（sulfur）の高い理論放電容量（ $1,675\text{ mAh/g}$ ）を十分に活用できず、ポリスルフィドの溶出による電池劣化により電池の寿命特性が低下するという問題がある。

【0004】

近年、ポリスルフィドの溶出を抑制するSSE（sparingly solvati

10

20

30

40

50

ng electrolyte) システムが提案されており、BET比表面積が $1,500 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 以上である高比表面積の炭素材料を適用した場合、理論容量の90%以上を活用できることが確認されている。しかし、低い寿命特性及び出力特性を改善する必要がある。

【0005】

これにより、 400 Wh/kg 以上、 600 Wh/L 以上の高いエネルギー密度を有する電池システムを構築するためには、 4.0 mAh/cm^2 以上、60vol%以下の気孔度でも駆動可能な電解質及び正極活物質システムが必要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明は、 400 Wh/kg 以上、 600 Wh/L 以上の高いエネルギー密度を有する電池システム用正極活物質を提供することを目的とする。

【0007】

また、本発明は、前記正極活物質を含むリチウムイオン二次電池を提供することを他の目的とする。

【0008】

また、本発明の他の目的及び長点が特許請求の範囲に記載された手段または方法及びその組み合わせによって実現できることは容易に理解できるであろう。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明の第1態様は、リチウム - 硫黄電池用正極に関し、前記正極は、硫黄 - 炭素複合体を含む正極活物質を含み、前記硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材料及び硫黄を含み、前記炭素材料は、BET比表面積が $1,600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、1次粒子の粒径(D_{50})が 500 nm 以上 $8 \mu\text{m}$ 未満である。

【0010】

本発明の第2態様では、第1態様において、前記炭素材料は1次粒子の粒径(D_{50})が $1 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 未満である。

【0011】

本発明の第3態様では、第1または第2態様において、前記炭素材料は1次粒子のBET比表面積が $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

30

【0012】

本発明の第4態様では、第1～第3態様のいずれか一つにおいて、前記炭素材料は全体気孔100vol%に対して 3 nm 未満の気孔径を有する気孔が40vol%以上である。

【0013】

本発明の第5態様では、第1～第5態様のいずれか一つにおいて、前記炭素材料は下記の式1のSpan値が2.0以下である。

【0014】

[式1]

$$\text{Span} = (1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{90}) - 1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{10})) / 1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{50})$$

40

【0015】

本発明の第6態様では、第1～第5態様のいずれか一つにおいて、前記硫黄 - 炭素複合体は下記の式2のSCP値が0.85を超える。

【0016】

[式2]

$$\text{SCP} = \text{硫黄含量の比率} (A) \div \text{炭素材料の気孔体積の比率} (B)$$

【0017】

式2において、Aは炭素 - 硫黄複合体の質量に対する硫黄の質量の比率であり、Bは炭素材料の総体積(見かけ体積)に対する炭素材料内の気孔体積の比率である。

50

【0018】

本発明の第7態様では、第1～第6態様のいずれか一つにおいて、前記炭素材料が炭素材料100wt%に対して95wt%以上の活性炭を含む。

【0019】

本発明の第8態様では、第1～第7態様のいずれか一つにおいて、前記正極活物質が正極活物質100wt%に対して前記硫黄-炭素複合体を70wt%以上含む。

【0020】

本発明の第9態様では、第1～第8態様のいずれか一つにおいて、前記硫黄-炭素複合体は、硫黄と炭素材料とが単純混合されて複合化されている状態、コア-シェル構造のコーティング形態を有する状態、及び炭素材料の内部気孔に硫黄が充填されている状態のうち

10

【0021】

のいずれか一つ以上を有する。
本発明の第10態様では、第1～第9態様のいずれか一つにおいて、前記正極活物質がバインダー樹脂及び導電材をさらに含む。

【0022】

本発明の第11態様は、リチウム-硫黄電池に関し、該電池は、正極、負極、前記正極と負極との間に介在された分離膜及び電解液を含み、前記電解液は、環状エーテル、直鎖状エーテル及びフッ化エーテルのうち1種以上を含み、前記正極は第1～第10態様のいずれか一つに記載のリチウム-硫黄電池用正極である。

【発明の効果】

20

【0023】

本発明による硫黄-炭素複合体を適用したリチウム-硫黄電池は、初期不可逆容量が減少し、出力特性及び寿命特性を改善することができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明をより具体的に説明する。

【0025】

本明細書及び特許請求の範囲において使用された用語や単語は通常的及び辞書的な意味に限定して解釈されるものではなく、発明者自らは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できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されるものである。

30

【0026】

本明細書の全体において、ある部分が他の構成要素を「含む」または「備える」としたとき、これは、特に断りのない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含む得ることを意味する。

【0027】

また、本明細書の全体で使われる用語「約」、「実質的に」などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示されるとき、その数値でまたはその数値に近接した意味として使われ、本願の理解を補助するために正確または絶対的な数値が言及された開示の内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使われる。

40

【0028】

本明細書の全体において、「A及び/またはB」の記載は「A、B、またはこれらの両方」を意味する。

【0029】

本発明において「比表面積」は、BET法によって測定したものであり、具体的には、BEL Japan社のBELSORP-mini IIを用いて液体窒素温度(77K)下での窒素ガス吸着量から算出され得る。

【0030】

本明細書で使用される用語「ポリスルフィド(多硫化物)」は、「ポリスルフィドイオン(S_x^{2-} 、 $x=8、6、4、2$)」及び「リチウムポリスルフィド(Li_2S_x また

50

は LiS_x^- 、 $x = 8、6、4、2$)」の両方を含む概念である。

【0031】

本明細書で使用される用語「複合体 (composite)」とは、二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 (phase) 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。

【0032】

本明細書で使用される用語「気孔度 (porosity)」は、ある構造体において総体積に対して気孔が占める体積の比率を意味し、その単位として % を使用し、空隙率、多孔度などの用語と相互交換して使用し得る。

【0033】

本発明において、「 D_n ($n = 10、50$ または 90)」は、粒子の体積累積粒度分布の $n\%$ ($n = 10、50$ または 90) 基準での粒子の大きさを意味する。前記粒径 D_n ($n = 10、50$ または 90) はレーザー回折法を用いて測定され得る。例えば、粒子を分散媒中に分散させた後、市販のレーザー回折粒度測定装置 (例えば、Microtrac MT 3000) に導入し、約 28 kHz の超音波を出力 60 W で照射した後、体積累積粒度分布グラフを得、その後、体積累積量の $n\%$ ($n = 10、50$ または 90) に相当する粒子の大きさを求めることで測定され得る。

【0034】

本発明は、電気化学素子用正極活物質及びこれを含む正極に関する。本発明において、前記電気化学素子は、電気化学反応をするあらゆる素子を含み得る。具体的な例としては、すべての種類の一次電池、二次電池、燃料電池、太陽電池、またはスーパーキャパシタ素子などのキャパシタ (capacitor) などが挙げられる。特に、前記電気化学素子は二次電池二次電池であり得るし、前記二次電池はリチウムイオン二次電池であり得る。前記リチウムイオン二次電池はリチウム - 金属電池、リチウム - 硫黄電池、全固体電池、リチウムポリマー電池などが挙げられ、中でもリチウム - 硫黄電池であることが望ましい。

【0035】

本発明による正極活物質は、硫黄 - 炭素複合体を含み、前記硫黄 - 炭素複合体は多孔性炭素材料を含み、前記多孔性炭素材料は特定範囲の BET 比表面積及び粒子の大きさを有する。

【0036】

リチウム - 硫黄電池は、多くの二次電池の中でも高い放電容量及び理論エネルギー密度を有するだけでなく、正極活物質として使用される硫黄は埋蔵量が豊富であって安価であるため、電池の製造コストを下げることができ、環境に優しいという長所から次世代二次電池として脚光を浴びている。

【0037】

リチウム - 硫黄電池における正極活物質である硫黄は不導体であるため、低い電気伝導度を補完するため、伝導性物質である炭素材料と複合化した硫黄 - 炭素複合体が一般に使われている。

【0038】

しかし、従来の硫黄 - 炭素複合体の場合、リチウム - 硫黄電池の電気化学的酸化・還元反応の際に形成されるリチウムポリスルフィドが電解質に流出して硫黄の損失が発生し、これによって電気化学反応に関与する硫黄の量が急激に減少し、実際の駆動時には理論放電容量及び理論エネルギー密度を両方とも実現することができない。また、硫黄は、完全放電時にリチウムスルフィド (Li_2S) に変化しながら約 80% の体積膨張が生じ、これにより正極内部の空隙体積が減少して電解質との接触が難しくなるという問題がある。さらに、リチウムポリスルフィドは、正極と負極との間を移動するシャトル (shuttle) 現象によって完全に還元されずに電子を消耗する循環反応をするようになって、充放電効率と寿命が低下するという問題がある。

【0039】

10

20

30

40

50

そのため、従来技術では、硫黄のローディング量を高めるか、炭素材料の種類または混合方法を変更するか、若しくはリチウムポリスルフィドの溶出抑制のためのコーティング層を導入するなどの方法が提案されているが、リチウム - 硫黄電池の性能が効果的に改善されず、さらには電池の安定性に深刻な問題を引き起こすかまたは工程の面で非効率的であるという短所がある。

【0040】

そこで、本発明は、硫黄 - 炭素複合体の電気化学的反応性、安定性及び電気伝導性を向上させ、それを含むリチウム - 硫黄電池の容量及び寿命特性の改善効果を確保するため、BET比表面積及び粒子の大きさが特定の範囲に制御された多孔性炭素材料を含む硫黄 - 炭素複合体を含む正極を提供する。

10

【0041】

具体的には、本発明による正極活物質は、硫黄 - 炭素複合体を含み、前記硫黄 - 炭素複合体は、多孔性炭素材料及び硫黄を含み、前記多孔性炭素材料の気孔には前記硫黄が担持されている。前記炭素材料は、BET比表面積が $1,600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超え、1次粒子の粒径 (D_{50}) が 500 nm 以上、望ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、 $8 \mu\text{m}$ 未満である。

【0042】

前記炭素材料は、硫黄が均一且つ安定的に固定化可能な骨格を提供する担持体の役割をし、硫黄の低い電気伝導度を補完して電気化学反応が円滑に行われるようにする。特に、硫黄 - 炭素複合体は、硫黄の担持体の役割をする炭素材料のBET比表面積が大きく、適正な粒径 (D_{50}) を有することから、硫黄の担持量が多いながらも不可逆容量が少なく、エネルギー密度が高い。すなわち、電気化学的反応の際の硫黄の利用率を高めることができる構造を有する。

20

【0043】

従来の硫黄 - 炭素複合体においても、硫黄の担持量を増加させ、反応性を改善するために、高比表面積を有する炭素材料の使用が提案されている。しかし、炭素材料の粒径と硫黄の利用率との関係を明確に理解できていないため、高容量のリチウム - 硫黄電池を実現することは困難である。

【0044】

そこで、本発明では、硫黄の担持体である炭素材料のBET比表面積及び粒径 (D_{50}) を特定の範囲に制御することで、炭素材料の内部及び外部表面に硫黄を均一に分散させる一方、不可逆容量を低減して硫黄の電気化学的反応性を増大させることができる。また、炭素材料を使用することで、硫黄 - 炭素複合体の電気化学的反応性、安定性及び電気伝導性が改善され、これによりリチウム - 硫黄電池の容量及び寿命特性が向上するだけでなく、充放電時に硫黄の損失または体積変化が生じても最適の充放電性能を発揮する。

30

【0045】

本発明の硫黄 - 炭素複合体において、硫黄の担持体として用いられる炭素材料は、一般に多様な炭素材料の前駆体を炭化させることで製造され得る。

【0046】

前記炭素材料は、表面及び内部に一定でない多数の気孔を含み得る。前記炭素材料は、BET比表面積が $1,600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える。望ましくは、 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、または $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり得る。一方、前記炭素材料は、1次粒子の粒径 (D_{50}) が 500 nm 以上 $8 \mu\text{m}$ 未満、望ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 未満である。1次粒子の粒径 (D_{50}) が $8 \mu\text{m}$ を超えると、物質移動に対する制限によってリチウムイオンが移動し難く、炭素中心に位置した硫黄を効率的に使い難い。1次粒子の粒径が 500 nm 未満であると、微細不純物が吸着し易く、電極スラリーの製作過程で多量の溶媒を要するため固形分が増加し難く、電池駆動後の不可逆容量の比率が増加するという問題がある。

40

【0047】

一方、本発明の一実施形態において、前記炭素材料の気孔は、最長径を基準にしてその直径が $0.5 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の範囲であり得る。一方、非導電性硫黄を微細且つ均一分

50

散担持して効果的に使用するという観点から、炭素材料の気孔のうちの3 nm未満の気孔径を有する気孔が炭素材料の全体気孔100 vol%に対して40 vol%以上であることが望ましい。

【0048】

前記炭素材料は、球状、棒状、針状、板状、チューブ状またはバルク状でリチウム - 硫黄二次電池に通常用いられるものであれば制限なく使用可能である。

【0049】

前記炭素材料としては、多孔性及び導電性を有する炭素系物質であって当業界で通常用いられるものであれば制限なく使用され得る。例えば、グラファイト；グラフェン（graphene）；デカブラック、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、ファーネスブラック、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；単層カーボンナノチューブ（SWCNT）、多層カーボンナノチューブ（MWCNT）などのカーボンナノチューブ（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）、活性炭繊維（ACF）などの炭素繊維；天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛などの黒鉛；カーボンナノリボン；カーボンナノベルト、カーボンナノロッド；及び活性炭（activated carbon）からなる群より選択された1種以上を含み得る。望ましくは、前記炭素材料は活性炭を含み得る。

10

【0050】

本発明の一実施形態において、前記炭素材料は1次粒子の粒径分布がSpan値2.0以下のものを含み得る。前記Spanは、粒径 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} の値から算出した粒径分布の幅を意味し、下記の式1によって算出される。

20

【0051】

[式1]

$$\text{Span} = (1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{90}) - 1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{10})) / 1 \text{ 次粒子の粒径} (D_{50})$$

【0052】

粒径分布が広い場合は前記Span値が大きく算出され、粒径分布が狭い場合は前記Span値が小さく算出されるため、前記Span値を通じて粒径分布の状態を把握可能である。前記粒径分布がSpan値2.0以下を満たす場合、粒径分布が均一であるため、過剰に大きい粒子や小さい粒子が混入されることを抑制することができる。さらに、これにより充放電過程で電極素材が破壊されるかまたは電極が膨張する現象を抑制するなど、電池の安定性を確保して電池性能の向上を図ることができる。

30

【0053】

本発明の一実施形態において、前記炭素材料100 wt%に対して95 wt%以上、望ましくは99 wt%以上の活性炭を含み得る。例えば、前記炭素材料は活性炭のみから構成され得る。

【0054】

上述したように、前記炭素材料は、 $1,600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるBET比表面積を有し、粒径(D_{50})が500 nm以上8 μm 未満または1 μm 以上8 μm 未満であることが望ましい。上記の範囲を満たさない場合、電極内の硫黄の利用率を高めるための構造を形成する際に問題が生じるおそれがある。

40

【0055】

本発明において、前記硫黄 - 炭素複合体は硫黄を含む。前記硫黄は、単独では電気伝導性を有しないため、上述した炭素材料と複合化して使用される。

【0056】

前記硫黄は、無機硫黄(S_8)、 Li_2S_n ($n = 1, 2, 5$ - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリチオシアヌル酸などの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($(C_2S_x)_n$ 、 $x = 2.5 \sim 5.0$ 、 $n = 2$)からなる群より選択される1種以上であり得る。望ましくは、無機硫黄(S_8)を含み得る。

【0057】

50

本発明の一実施形態において、前記正極活物質は、正極活物質 100 wt % に対して、上述した特徴を有する硫黄 - 炭素複合体が 50 wt % 以上、70 wt % 以上、90 wt % 以上または 95 wt % 以上であり得る。本発明の一実施形態において、前記正極活物質は前記硫黄 - 炭素複合体のみからなり得る。

【0058】

本発明において、前記硫黄 - 炭素複合体における硫黄の含量は、下記の式 2 による SCP 値が 0.85 を超えるものである。

【0059】

[式 2]

$$SCP = \text{硫黄含量の比率 (A)} \div \text{炭素材料の気孔体積の比率 (B)}$$

10

【0060】

式 2 において、A は炭素 - 硫黄複合体の質量に対する硫黄の質量の比率（硫黄の質量 / 硫黄 - 炭素複合体の質量）であり、B は炭素材料の総体積（見かけ体積、炭素のみの体積 + 気孔の体積）に対する炭素材料内の気孔体積の比率（炭素材料内の気孔体積 / 炭素材料の見かけ体積）であり、SCP の単位はない。

【0061】

本発明の一実施形態において、炭素の真密度は 2.0 g / cm^3 （炭素材料中の気孔体積を除く）であり、炭素の単位体積は $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であり得る。

【0062】

前記 SCP 値とは、特定の気孔構造を有する炭素材料の内部で可逆的に活用可能な硫黄の含量を意味する。

20

【0063】

前記硫黄 - 炭素複合体において、前記 SCP 値が上記の範囲を満たす場合、効率的に硫黄を使用できるという観点から有利である。具体的には、前記硫黄 - 炭素複合体を含むリチウム - 硫黄電池における硫黄 - 炭素複合体が前記 SCP 値の範囲を満たす場合、リチウム - 硫黄電池のセルは高エネルギー密度を有することができる。

【0064】

前記硫黄の含量が上記の範囲を超える場合、炭素材料と結合できなかった硫黄または硫黄化合物が凝集するかまたは多孔性炭素材料の表面に再溶出することで、電子を受けにくくなり、電気化学的反応に関与できなくなって電池の容量損失を招くおそれがある。

30

【0065】

本発明による硫黄 - 炭素複合体において、前記硫黄は前記炭素材料の気孔内部及び外部表面の少なくとも一表面に位置し、このとき、前記炭素材料の内部及び外部全体表面の 100 % 未満、望ましくは 1 ~ 95 %、より望ましくは 60 ~ 90 % の領域に存在し得る。前記硫黄が炭素材料の表面に上記の範囲内で存在するとき、電子伝達面積及び電解液の濡れ性の面で最大の効果を奏することができる。具体的には、上記の範囲の領域で硫黄が炭素材料の表面に薄くて均一に含浸されるため、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、前記硫黄が炭素材料の全体表面の 100 % の領域に位置する場合、前記炭素材料が完全に硫黄で覆われるため、電解液の濡れ性が低下し、電極内に含まれる導電材との接触性が低下して、炭素材料は電子伝達を受けることができず反応に関与できなくなる。

40

【0066】

前記硫黄 - 炭素複合体は、前記硫黄と炭素材料とを単純に混合して複合化されてもよく、コア - シェル構造のコーティング形態または担持形態を有してもよい。前記コア - シェル構造のコーティング形態は、硫黄及び炭素材料のいずれか一方が他方をコーティングしたものであって、例えば、炭素材料の表面を硫黄で覆っていてもよく、その逆であってもよい。また、担持形態は、炭素材料の内部、特に内部気孔に硫黄が充填された形態であり得る。前記硫黄 - 炭素複合体の形態は、上述した硫黄系化合物と炭素材料との含量比を満たすものであれば、如何なる形態でも使用可能であり、本発明において限定されない。

【0067】

50

また、本発明は、前記硫黄 - 炭素複合体の製造方法を提供する。

【 0 0 6 8 】

本発明による硫黄 - 炭素複合体の製造方法は、特に限定されず、当業界で周知の通常の方法として、(S 1) 炭素材料と硫黄とを混合する段階、その後、(S 2) 複合化する段階からなる方法が採用され得る。

【 0 0 6 9 】

前記(S 1) 段階の混合は、硫黄と炭素材料との混合度を高めるためのものであり、当業界で通常使用される攪拌装置を用いて行われ得る。このとき、混合時間及び速度も原料の含量及び条件に応じて選択的に調節され得る。

【 0 0 7 0 】

前記(S 2) 段階の複合化は、本発明において特に限定されず、当業界で通常使用される方法で行われ得る。一例として、乾式複合化、またはスプレーコーティングのような湿式複合化などの当業界で通常用いられる方法を採用し得る。例えば、混合後に得られた硫黄と炭素材料との混合物をボールミリングして粉碎した後、120 ~ 160 のオープンに20分~1時間放置して、熔融した硫黄が炭素材料の内部及び外部表面に均一にコーティングされるようにする方法を採用し得る。

【 0 0 7 1 】

上述した製造方法により製造された硫黄 - 炭素複合体は、比表面積が高いながらも硫黄の担持量が多く硫黄の利用率が改善される構造を有するため、硫黄の電気化学的反応性を改善するだけでなく、電解液の接近性及び接触性を向上させることでリチウム - 硫黄電池の容量及び寿命特性を向上させることができる。

【 0 0 7 2 】

本発明の他の態様は、前記硫黄 - 炭素複合体を含む正極に関する。前記正極は、正極集電体、及び前記正極集電体の少なくとも一面に形成された正極活物質層を含み、前記正極活物質層は、正極活物質、導電材及びバインダー樹脂を含む。前記正極活物質は、前記正極活物質層100wt%に対して70wt%以上、望ましくは85wt%以上で含まれ得る。

【 0 0 7 3 】

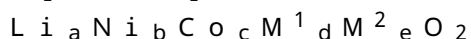
本発明において、前記正極活物質は、上述した硫黄 - 炭素複合体を含む。本発明の一実施形態において、前記正極活物質は、正極活物質100wt%に対して、前記硫黄 - 炭素複合体を70wt%以上、望ましくは80wt%以上、より望ましくは90wt%以上で含み得る。本発明の一実施形態において、前記正極活物質は、前記硫黄 - 炭素複合体のみから構成され得る。また、前記硫黄 - 炭素複合体の他に、遷移金属元素、I I I A 族元素、I V A 族元素、これら元素の硫黄化合物、及びこれら元素と硫黄との合金から選択される一つ以上の添加剤をさらに含み得る。

【 0 0 7 4 】

本発明の具体的な一実施形態において、前記正極活物質層は、下記の化学式1で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含み得る。

【 0 0 7 5 】

[化学式 1]



【 0 0 7 6 】

化学式1において、M¹は、Mn、Alまたはこれらの組み合わせであり得、望ましくはMn、またはMnおよびAlであり得る。

【 0 0 7 7 】

前記M²は、Zr、W、Y、Ba、Ca、Ti、Mg、Ta及びNbからなる群より選択される1種以上であり、望ましくはZr、Y、Mg及びTiからなる群より選択された1種以上であり得、より望ましくはZr、Yまたはこれらの組み合わせであり得る。M²元素は、必ずしも含まれるものではないが、適量で含まれる場合、焼成時の粒成長を促進するか、または、結晶構造の安定性を向上させる役割を果たすことができる。

10

20

30

40

50

【0078】

一方、前記正極集電体としては、当該技術分野で用いられる多様な正極集電体が使用され得る。例えば、前記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどが使用され得る。前記正極集電体は、通常 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の厚さを有し得、前記正極集電体の表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めてもよい。前記正極集電体は、例えばフィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

【0079】

前記導電材は、電極に導電性を付与するために用いられるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、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、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの導電性高分子などが挙げられ、これらのうちの1種単独でまたは2種以上の混合物が使用され得る。前記導電材は、通常、正極活物質層の総重量に対して $1 \sim 30\text{wt}\%$ 、望ましくは $1 \sim 20\text{wt}\%$ 、より望ましくは $1 \sim 10\text{wt}\%$ で含まれ得る。

【0080】

前記バインダーは、正極活物質粒子同士の間の付着及び正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を果たすものであって、具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-co-HFP)、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、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ロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー(EPDM)ゴム、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体などが挙げられ、これらのうちの1種単独でまたは2種以上の混合物が使用され得る。前記バインダーは、正極活物質層の総重量に対して $1 \sim 30\text{wt}\%$ 、望ましくは $1 \sim 20\text{wt}\%$ 、より望ましくは $1 \sim 10\text{wt}\%$ で含まれ得る。

【0081】

前記正極は、当該技術分野で周知の通常の方法で製造され得る。

【0082】

例えば、本発明の正極を製造する方法について具体的に説明すると、まず、スラリーを製造するための溶媒に前記バインダーを溶解させた後、導電材を分散させる。スラリーを製造するための溶媒としては、正極活物質、バインダー及び導電材を均一に分散させることができ、容易に蒸発されるものを使用することが望ましく、代表的にはアセトニトリル、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコールなどを使用し得る。次いで、正極活物質を、選択的に添加剤とともに、前記導電材が分散された溶媒に再び均一に分散させて正極スラリーを製造する。スラリーに含まれる溶媒、正極活物質、または選択的に添加剤の量は、本願において特に重要な意味を有さず、単にスラリーのコーティングを容易にするために適切な粘度を有すれば十分である。

【0083】

このようにして製造されたスラリーを集電体に塗布し、真空乾燥して正極を形成する。スラリーの粘度及び形成しようとする正極の厚さに応じて、前記スラリーを集電体に適切な厚さでコーティングし得る。

【0084】

前記塗布は、当業界で公知の通常の方法により行われ得、例えば前記正極活物質スラリ

ーを前記正極集電体の一面上に分配した後、ドクターブレードなどを用いて均一に分散させて行われ得る。その他にも、ダイカスト(die casting)、コンマコーティング(commacoating)、スクリーン印刷(screen printing)などの方法により行われ得る。

【0085】

前記乾燥は、特に制限されないが、50 ~ 200 の真空オーブンで1日以内に行われ得る。

【0086】

また、本発明は、上述した硫黄-炭素複合体を有する正極を含む電極組立体、及び電解液を含むリチウム-硫黄電池を提供する。前記電極組立体は、正極、負極、及び前記正極と負極との間に介在された分離膜を含む。

10

【0087】

前記電極組立体は、例えば、分離膜が負極と正極との間に介在した状態で、積層されてスタック型またはスタック/フォールディング型の構造体を形成してもよく、巻き取られてゼリーロール型の構造体を形成してもよい。また、ゼリーロール型の構造体を形成する際に、負極と正極との接触を防止するために外側に分離膜をさらに配置し得る。

【0088】

前記負極は、負極集電体、及び前記負極集電体の少なくとも一面に形成された負極活物質層を含み、前記負極活物質層は、負極活物質、導電材及びバインダーを含む。

【0089】

以下、前記負極についてさらに詳細に説明する。

20

【0090】

前記負極は、長いシート状の負極集電体の一面または両面に負極活物質層が形成された構造であり、前記負極活物質層は、負極活物質、導電材及びバインダーを含み得る。

【0091】

具体的には、前記負極は、長いシート状の負極集電体の一面または両面に、負極活物質、導電材及びバインダーをジメチルスルホキシド(DMSO)、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン、水などのような溶媒に分散させて製造された負極スラリーを塗布し、乾燥工程を経て負極スラリーの溶媒を除去した後、圧延することにより製造され得る。一方、前記負極スラリーの塗布時に、負極集電体の一部領域、例えば負極集電体の一端部に負極スラリーを塗布しない方法で、無地部を含む負極を製造し得る。

30

【0092】

前記負極活物質は、リチウムイオン(Li⁺)を可逆的に挿入(intercalation)または脱離(deintercalation)可能な物質、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可能な物質、リチウム金属またはリチウム合金を含み得る。前記リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離可能な物質は、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り得、具体的には、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、非晶質炭素、軟質炭素、硬質炭素などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。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可能な物質は、例えば酸化スズ、硝酸チタン(Titanium nitrate)またはシリコン系化合物であり得る。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)からなる群より選択される金属との合金であり得る。望ましくは、前記負極活物質はリチウム金属であり得、具体的には、リチウム金属薄膜またはリチウム金属粉末の形態であり得る。前記シリコン系負極活物質は、Si、Si-Me合金(ここで、MeはAl、Sn、Mg、Cu、Fe、Pb、Zn、Mn、Cr、Ti及びNiからなる群より選択される1種以上)、SiO_y(ここで、0 < y < 2)、Si-C複合体、またはこれら

40

50

の組み合わせであり得、望ましくは、 SiO_y （ここで、 $0 < y < 2$ ）であり得る。シリコン系負極活物質は高い理論容量を有するため、シリコン系負極活物質を含む場合、容量特性を向上させることができる。

【0093】

前記負極集電体としては、当技術分野で一般に使用される負極集電体が使用され得、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面に炭素、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが使用され得る。前記負極集電体は、通常 $3\mu m \sim 500\mu m$ の厚さを有し得、正極集電体と同様に、前記集電体の表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させてもよい。例えば、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体などの多様な形態で使用され得る。

10

【0094】

前記導電材は、負極に導電性を付与するために用いられるものであって、構成される電池において、化学変化を引き起こすことなく電子伝導性を有するものであれば、特に制限なく使用可能である。具体的な例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、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、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素系物質；銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末または金属繊維；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；またはポリフェニレン誘導体などの導電性高分子などが挙げられ、これらのうちの1種単独でまたは2種以上の混合物が使用され得る。前記導電材は、通常、負極活物質層の総重量に対して $1 \sim 30wt\%$ 、望ましくは $1 \sim 20wt\%$ 、より望ましくは $1 \sim 10wt\%$ で含まれ得る。

20

【0095】

前記バインダーは、負極活物質粒子同士の間での付着及び負極活物質と負極集電体との接着力を向上させる役割をする。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-co-HFP）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、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ロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、またはこれらの多様な共重合体などが挙げられ、これらのうちの1種単独でまたは2種以上の混合物が使用され得る。前記バインダーは、負極活物質層の総重量に対して $1 \sim 30wt\%$ 、望ましくは $1 \sim 20wt\%$ 、より望ましくは $1 \sim 10wt\%$ で含まれ得る。

30

【0096】

一方、前記電極組立体は、分離膜をさらに含み、前記分離膜は、負極と正極との間に介在して電極組立体内に配置される。前記分離膜は、負極と正極とを分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するものであって、通常、リチウム二次電池の分離膜として用いられるものであれば、特に制限なく使用可能である。具体的には、前記分離膜としては、多孔性高分子フィルム、例えばエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子から製造した多孔性高分子フィルム、または、これらの2層以上の積層構造体で使用され得る。また、通常の高融点の不織布、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が使用されてもよい。また、耐熱性または機械的強度を確保するため、セラミックス成分または高分子物質を含むコーティングされた分離膜が使用されてもよい。

40

【0097】

本発明のさらに他の態様は、前記電極組立体を含む電気化学素子に関する。前記電気化学素子は、電池ケースに電極組立体及び電解液がともに収納されているものであり、前記

50

電池ケースとしては、パウチ型や金属缶型など当技術分野で通常使用されるものであれば、特に制限なく適切なものが選択され得る。

【0098】

本発明で使用される電解質としては、リチウム二次電池に使用可能な多様な電解質、例えば、有機系液体電解質、無機系液体電解質、固体高分子電解質、ゲル型高分子電解質、固体無機電解質、熔融型無機電解質などが使用され得、その種類は特に限定されない。

【0099】

具体的には、前記電解質は、有機溶媒及びリチウム塩を含み得る。

【0100】

前記有機溶媒としては、電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動する媒質として機能可能なものであれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、前記有機溶媒として、メチルアセテート、エチルアセテート、 γ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトンなどのエステル系溶媒；ジブチルエーテルまたはテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ベンゼン、フルオロベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート系溶媒；エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；R-CN（Rは、 $C_2 \sim C_{20}$ の直鎖状、分枝状または環状構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環またはエーテル結合を含み得る）などのニトリル類；ジメチルホルムアミドなどのアミド類；1,3-ジオキソランなどのジオキソラン類；またはスルホラン類などが使用され得る。

【0101】

一方、本発明の一実施形態において、前記電解液の非水溶媒は、電池の充放電性能を高める観点から、エーテル系溶媒を含むことが望ましい。このようなエーテル系溶媒としては、環状エーテル（例えば、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなど）、直鎖状エーテル化合物（例えば、1,2-ジメトキシエタンなど）、低粘度のフッ化エーテル（例えば、1H,1H,2'H,3H-デカフルオロジプロピルエーテル、ジフルオロメチル2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、1,2,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、1H,1H,2'H,3H-デカフルオロジプロピルエーテル、ペンタフルオロエチル2,2,2-トリフルオロエチルエーテル、1H,1H,2'H-ペルフルオロジプロピルエーテル）が挙げられ、これらのうちの1種以上の混合物を非水溶媒として含み得る。

【0102】

前記リチウム塩は、リチウム二次電池で使用されるリチウムイオンを提供可能な化合物であれば、特に制限なく使用され得る。具体的には、前記リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(C_2F_5SO_3)_2$ 、 $LiN(C_2F_5O_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCl$ 、 LiI 、または $LiB(C_2O_4)_2$ などが使用され得る。前記リチウム塩の濃度は、0.1~5.0M、望ましくは0.1~3.0M範囲内であり得る。リチウム塩の濃度が上記の範囲に含まれれば、電解質が適切な伝導度及び粘度を有するため、優れた電解質性能を示し、リチウムイオンが効果的に移動可能である。

【0103】

前記電解質には、上述した電解質の構成成分の他にも、電池の寿命特性の向上、電池容量の減少の抑制、電池の放電容量の向上などを目的として添加剤がさらに含まれ得る。例えば、前記添加剤としては、ジフルオロエチレンカーボネートなどのようなハロアルキレンカーボネート系化合物、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、キノンイミン染料、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、または三塩化アルミニウムなどを単独でまたは混合して使用し得るが、これらに限定されるものではない。前記添加剤は、電解質の総重量に対して0.1 ~ 10 wt %、望ましくは0.1 ~ 5 wt %で含まれ得る。

【0104】

前記リチウム - 硫黄電池の形状は特に限定されるものではなく、円筒型、積層型、コイン型などの種々の形状であり得る。

【0105】

また、本発明は、前記リチウム - 硫黄電池を単位電池として含む電池モジュールを提供する。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を要する中大型デバイスの電源として使用され得る。

10

【0106】

前記中大型デバイスの例としては、電気モータから動力を受けて動く電動工具；電気自動車（EV：Electric Vehicle）、ハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid EV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV：Plug-in HEV）などを含む電気車両；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；電力貯蔵用システムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0107】

以下、本発明の理解を補助するために望ましい実施例を提示するが、下記の実施例は、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明白なことであり、このような変形及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然のことである。

20

【0108】

< 製造例 >

[硫黄 - 炭素複合体の製造]

活性炭と硫黄（S₈）とを下記の表1の重量比で均一に混合し、ボールミルで粉碎した後、155 のオープンに30分間放置して硫黄 - 炭素複合体を製造した。

【0109】

表1において、SCPは上述した式2に基づいて算出された値である。

30

【0110】

[電池の製造]

正極活物質としての製造された硫黄 - 炭素複合体90重量%と、導電材としてのデンカブラック5重量%と、バインダーとしての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の重量比）5重量%とを溶媒に投入し混合して正極スラリー組成物を製造した。

【0111】

厚さ20 μmのアルミニウム集電体上に製造された正極スラリー組成物を350 μmの厚さで塗布し、50 で12時間乾燥し、ロールプレス機で圧着して正極を製造した。

【0112】

前記正極とともに、厚さ35 μmのリチウム金属薄膜を負極として使用し、1, 3 - ジオキソランとジメチルエーテルとからなる有機溶媒（DOL：DME = 1：1（体積比））に、1 M濃度のリチウムビス（トリフルオロメタン）スルホニルイミド（LiTFSI）と1重量%の硝酸リチウム（LiNO₃）を溶解させた混合液を、電解質として使用した。

40

【0113】

具体的には、製造された正極と負極とを対面させて配置し、その間に分離膜として厚さ20 μm、気孔度45%のポリエチレンを介在させた後、製造された電解質70 μlを注入してリチウム - 硫黄電池を製造した。

【0114】

50

【表 1】

	活性炭 BET 比表面積	硫黄 (wt%)	炭素材料 (wt%)	1次粒子 粒径(D ₅₀) (μm)	Span	SCP	不可逆 容量 比率
実施例 1	3,000m ² /g	70	30	4μm	1.9	0.9超	3.53%
実施例 2	3,000m ² /g	70	30	3μm	1.52	0.9超	3.68%
実施例 3	3,000m ² /g	75	25	2μm	1.3	0.9超	3.65%
比較例 1	3,000 m ² /g	75	25	8μm	2.1	0.9超	12.27%
比較例 2	3,000m ² /g	70	30	8μm	2.05	0.88	4.87%
比較例 3	1,600m ² /g	75	25	1μm未満	2.1	0.89	5.63%
比較例 4	1,500m ² /g	70	30	100nm以下	2.5	0.81	8.83%
比較例 5	1,500m ² /g	70	30	100nm以下	4.6	0.79	6.35%
比較例 6	300m ² /g	70	30	10μm超	2.2	0.84	10.73%
比較例 7	3,000m ² /g	70	30	3μm	2.17	0.9超	5.47%

【0115】

表1から確認できるように、実施例1～3は炭素材料のBETが3,000m²/gであり、1次粒子の粒径が8μm未満であった。その結果、不可逆容量の比率が4%未満の非常に低い数値を示した。一方、比較例1及び比較例2は、BET値が高いものの、1次粒子の粒径が大きく(8μm)、不可逆容量の比率が実施例に比べて高かった。一方、1,600m²/g以下の低い比表面積を有する炭素材料を使用すると、粒径が小さい場合(比較例3、4、5)または大き過ぎる場合(比較例6)に、実施例に比べて不可逆容量が増加することが確認された。また、表1から確認できるように、実施例1～3は炭素材料の1次粒子のSpan値が2以下であった。その結果、不可逆容量が4%未満の非常に低い数値を見せた。一方、比較例1～7は、炭素材料の1次粒子のSpan値が2を超えて、不可逆容量が実施例1～3に比べて高いことが確認され、特にSCP値が0.85以下である比較例4、5、7は不可逆容量がさらに増加することが確認された。

【0116】

<実験例1．炭素材料の物性評価>

製造例で使用した炭素材料の比表面積、全体気孔体積及び平均気孔径を測定した。具体的には、製造例で使用した各炭素材料に対し、比表面積測定器(モデル名:BELSORP-MINI、製造社:BEL Japan Inc.)を用いて真空下で窒素の吸着及び脱着量を測定した。これにより等温吸着脱着曲線を得て、BET(Brunauer-Emmett-Teller)法を用いて比表面積を計算した。

【0117】

<実験例2．粒径の大きさの測定方法>

粒度分析器(モデル名:Bluewave、製造社:Microtrac)を用いて乾式法でD₅₀に該当する粒径の大きさを測定した。炭素材料が凝集によって2次粒子化されている場合には、電子走査顕微鏡(モデル名:SEM、製造社:JEOL)を用いて1次粒径を観察及び測定した。

【0118】

< 実験例 3 . 不可逆容量の測定方法 >

バッテリー充放電器（製造社：PNE）を用いて、25 の恒温条件下、1.0 ~ 3.6 V 範囲で 0.1 C / 0.1 C レートで充電と放電を行い、下記の式 3 を用いて不可逆容量を算出した。

【 0 1 1 9 】

[式 3]

不可逆容量 = [1 サイクル放電容量 (0.1 C レート) - 2 サイクル放電容量 (0.1 C レート)] ÷ 1 サイクル放電容量 (0.1 C レート) × 100 (%)

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 10/052(2010.01)

F I

H 0 1 M 10/0569

H 0 1 M 10/052

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

ソン - ヒョ ・ パク

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

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 ・ ケム ・ リサーチ ・ パーク

(72)発明者

ヒョン - ス ・ 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 ・ ケム ・ リサーチ ・ パーク

(72)発明者

ラン ・ チェ

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

審査官 川村 裕二

(56)参考文献

特開 2 0 0 3 - 1 9 7 1 9 6 (J P , A)

特開 2 0 2 1 - 1 3 6 1 2 6 (J P , A)

特開 2 0 2 1 - 0 6 6 6 1 8 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 3 9 6 8 5 (J P , A)

特開 2 0 2 1 - 1 4 1 1 6 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

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