

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6862527号
(P6862527)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月2日(2021.4.2)

(51) Int.Cl.	F I
CO1B 32/198 (2017.01)	CO1B 32/198
HO1M 4/13 (2010.01)	HO1M 4/13
HO1M 4/62 (2006.01)	HO1M 4/62 Z
HO1M 4/136 (2010.01)	HO1M 4/136

請求項の数 3 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-220410 (P2019-220410)	(73) 特許権者	500239823
(22) 出願日	令和1年12月5日(2019.12.5)		エルジー・ケム・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2018-500312 (P2018-500312) の分割		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
原出願日	平成29年1月25日(2017.1.25)	(74) 代理人	100110364
(65) 公開番号	特開2020-40879 (P2020-40879A)		弁理士 実広 信哉
(43) 公開日	令和2年3月19日(2020.3.19)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	令和1年12月6日(2019.12.6)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0071216	(72) 発明者	ジ・ヒ・パク
(32) 優先日	平成28年6月8日(2016.6.8)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化炭素と酸化グラフェンの自己組織化複合体、これを適用した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】

酸化グラフェン/窒化炭素自己組織化複合体の表面に硫黄が被覆されたりチウム-硫黄電池用正極であって、前記酸化グラフェン/窒化炭素自己組織化複合体は、

ピリジン基を含み、

直径200nm~1μmと長さ2μm~10μmのチューブ(Tube)タイプである、リチウム-硫黄電池用正極。

【請求項2】

上記自己組織化複合体の総重量に対して、酸化グラフェンは1ないし50重量%で含有されることを特徴とする、請求項1に記載のリチウム-硫黄電池用正極。

【請求項3】

正極;負極;その間に介在される分離膜、及びこれらに含浸される電解質で構成されるリチウム-硫黄電池において、

上記正極は、請求項1または請求項2に記載の正極であることを特徴とする、リチウム-硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年6月8日付け韓国特許出願第10-2016-0071216号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容を本

明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、窒化炭素と酸化グラフェンの自己組織化複合体に係り、より詳しくは、メラミン(Melamine)、トリチオシアヌル酸(Tri-thiocyanuric acid)及び酸化グラフェン(Graphene oxide:GO)が溶解された混合液を熱処理して製造される自己組織化複合体をリチウム-硫黄電池の正極に含ませてリチウムポリスルフィドの湧出を抑制するものである。

【背景技術】

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

Li₂S₈、Li₂S₆、Li₂S₄、Li₂S₂などのリチウムポリスルフィドの中で、特に、硫黄の酸化数が高いリチウムポリスルフィド(Li₂S_x、普通x>4)は、親水性の電解液に容易に溶ける。電解液に溶けたリチウムポリスルフィドは、濃度の差によってリチウムポリスルフィドが生成された正極から遠い方へ拡散していく。このように正極から湧出されたリチウムポリスルフィドは、正極反応領域の外へと遺失されてリチウムスルフィド(Li₂S)への段階的還元が不可能である。すなわち、正極と負極から脱して溶解された状態で存在するリチウムポリスルフィドは、電池の充・放電反応に参加することができなくなるので、正極で電気化学反応に参加する硫黄物質の量が減少し、結局、リチウム-硫黄電池の充電容量減少及びエネルギー減少を引き起こす主要因となる。

【0007】

なお、負極へと拡散したリチウムポリスルフィドは、電解液中に浮遊または沈澱される他、リチウムと直接反応して負極表面にLi₂S形態で固着されるので、リチウム金属負極を腐食させる問題を発生させる。

10

20

30

40

50

【0008】

このようなリチウムポリスルフィドの湧出を最小化するために、多様な炭素構造や金属酸化物 (Metal oxide) に硫黄粒子を担持して複合体を形成する正極複合体のモルフォロジー (Morphology) を変形させる研究が進められている。

【0009】

この中で、窒素がドーピングされた炭素素材の場合、表面極性 (Polarity) の変化によってリチウムポリスルフィドが吸着され、炭素表面にドーピングされた幾つかの窒素作用基の中で、ピロール基 (Pyrrolic group) とピリジン基 (Pyridinic group) がリチウムポリスルフィドの吸着に効果を奏すると報告されている (Chem Mater., 2015, 27, 2048 / Adv. Funct. Mater., 2014, 24, 1243)。

10

【0010】

特に、窒化炭素 (C_3N_4 , Carbon nitride: CN) は、炭素と窒素が交互に配列され、六角形の輪が2次元に広がる構造を有する二元化合物であって、リチウムポリスルフィド吸着に有利なピリジン基を多量含んでおり、リチウム-硫黄電池で問題となるリチウムポリスルフィドの湧出を抑制できると知られている (Nano Lett., 2015, 15, 5137)。このような窒化炭素は、一般的に尿素 (urea)、ジシアンジアミド (dicyandiamide)、メラミン (melamine) などの窒素前駆体を熱処理することで合成することができる。しかし、窒化炭素は 10^{-11} S/m の低い伝導性によって、それだけでは電池の電極素材として活用するのに限界があるのが実情である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】韓国登録特許第1347789号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Chem Mater., 2015, 27, 2048

【非特許文献2】Adv. Funct. Mater., 2014, 24, 1243

【非特許文献3】Nano Lett., 2015, 15, 5137

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述したように、リチウム-硫黄電池は、正極から湧出して拡散されるリチウムポリスルフィドによって充・放電サイクルが進められるほど、電池の容量及び寿命の特性が低下する問題点がある。ここで、本発明者らは、リチウム-硫黄電池の正極材として、リチウムポリスルフィドの吸着に性能を表すピリジン基 (Pyridinic group) を多量含み、伝導性が改善された窒化炭素-酸化グラフェン (Carbon nitride - Graphene oxide) の複合体を開発しようとした。

したがって、本発明の目的は、リチウムポリスルフィドの湧出及び拡散が抑制されたリチウム-硫黄電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の目的を達成するために、本発明は、メラミン (Melamine)、トリチオンアヌル酸 (Tri-thiocyanuric acid) 及び酸化グラフェン (Graphene oxide) が溶解された混合液を熱処理して製造される窒化炭素 (CN) と酸化グラフェン (GO) の自己組織化複合体 (Self-assembled composite) の製造方法を提供する。

【0015】

また、本発明は、上記製造方法で製造される窒化炭素 (CN) と酸化グラフェン (GO)

50

)の自己組織化複合体 (Self-assembled composite) を提供する。

【0016】

また、本発明は、上記製造方法で製造される窒化炭素 (CN) と酸化グラフェン (GO) の自己組織化複合体 (Self-assembled composite) を含むリチウム - 硫黄電池用正極及びこれを含むリチウム - 硫黄電池を提供する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、ピリジン基 (Pyridinic group) を多量含み、伝導性が改善された窒化炭素 (CN) と酸化グラフェン (GO) の自己組織化複合体 (Self-assembled composite) が充・放電時に正極から湧出されるリチウムポリスルフィドを吸着して拡散を防止する役割をするので、シャトル反応を抑制し、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。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施例1によるメラミン、トリチオシアヌル酸と酸化グラフェンの自己組織化複合体の走査顕微鏡イメージである。

【図2】本発明の実施例1によるメラミン、トリチオシアヌル酸と酸化グラフェンの自己組織化複合体を熱処理して製造されたGO/CN自己組織化複合体の走査顕微鏡イメージである。

【図3】本発明の実施例2によるS-(GO/CN)複合体の走査顕微鏡イメージである。

【図4】本発明の比較例1によるメラミンとトリチオシアヌル酸の自己組織化複合体の走査顕微鏡イメージである。

【図5】本発明の比較例1によるメラミンとトリチオシアヌル酸の自己組織化複合体を熱処理して製造された窒化炭素の走査顕微鏡イメージである。

【図6】本発明の比較例1による窒化炭素のXPS分析スペクトルである。

【図7】本発明の実施例1によるGO/CN自己組織化複合体のXPS分析スペクトルである。

【図8】本発明の実施例1によるGO/CN自己組織化複合体の自己組織化複合体の粉体抵抗データである。

【図9】本発明の製造例1によるリチウム - 硫黄電池の放電容量を示したデータである。

【図10】本発明の製造例2によるリチウム - 硫黄電池の放電容量を示したデータである。

【図11】本発明の製造例3によるリチウム - 硫黄電池の放電容量を示したデータである。

【図12】本発明の製造例1、2及び3によるリチウム - 硫黄電池のサイクル寿命特性と充・放電効率を示したデータである。

【図13】本発明の製造例4によるリチウム - 硫黄電池の放電容量を示したデータである。

【図14】本発明の製造例4によるリチウム - 硫黄電池のサイクル寿命特性と充・放電効率を示したデータである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の好ましい実施例を添付の例示図面に基づいて詳しく説明する。このような図面は、本発明を説明するための一具現例であって、幾つか異なる形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。この時、図面では本発明を明確に説明するため、説明と無関係な部分を省略し、明細書全体に亘って類似する部分に対しては、類似する図面符号を使用した。また、図面で表示された構成要素の大きさ及び相対的な大きさは、実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために縮小されたり誇張されたこともある。

【0020】

本発明における自己組織化複合体は、メラミンとトリチオシアヌル酸（または、これに酸化グラフェンを添加して）が前駆体状態で化学反応を行わずに、静電引力によって結合された状態であることに対し、自己組織化複合体は、メラミン、トリチオシアヌル酸と酸化グラフェンが熱処理によって化学反応を引き起こし、窒化炭素を形成して酸化グラフェンと複合化されたことを意味する。

【0021】

本発明は、窒化炭素（Carbon nitride：CN）の合成方式によって前駆体としてメラミン（Melamine）とトリチオシアヌル酸（Tri-thiocyanuric acid）を熱処理する方式を選択し、混合過程で伝導性を与えることができる酸化グラフェン（Graphene oxide）を添加して自己組織化複合体（Self-assembled composite）を製造し、このように伝導性が改善された素材が適用された正極及びリチウム-硫黄電池を提示する。

10

【0022】

窒化炭素（CN）と酸化グラフェン（GO）の自己組織化複合体（以下、GO/CN自己組織化複合体）は、窒化炭素の電子輸送能力を酸化グラフェンが補うことができるので、窒化炭素の電子伝達に対する触媒活性を向上させることができる。

【0023】

本発明によれば、GO/CN自己組織化複合体は、窒化炭素の前駆体物質と酸化グラフェンが溶解された混合液を熱処理して製造することができる。この時、窒化炭素の前駆体物質として、メラミン（Melamine）、トリチオシアヌル酸（Tri-thiocyanuric acid）を適用することが好ましい。

20

【0024】

メラミンとトリチオシアヌル酸をジメチルスルホキシド（Dimethyl sulfoxide：DMSO）溶媒に溶かした後で水を添加すれば、自己組織化複合体を形成するようになる。このように自己組織化複合体を形成するメラミンとトリチオシアヌル酸は、水素結合及び静電引力で結合され、なお、相互作用（Interaction）を通じて積層（Stacking）される。このようなメラミンとトリチオシアヌル酸の自己組織化複合体をヘリウム（He）、窒素（N₂）、アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）またはキセノン（Xe）のような不活性気体雰囲気中で400ないし700で1ないし10時間熱処理すると、直方体形状の窒化炭素を形成する。

30

【0025】

上述したメラミンとトリチオシアヌル酸の自己組織化複合体の形成原理を利用して、DMSOにメラミンとトリチオシアヌル酸を溶解した後、水に溶解された酸化グラフェン（Graphene oxide：GO）を混合すれば、図3に図示されたような自己組織化複合体を形成し、以後、上述した方法と同じ方法により、上述した不活性気体雰囲気中で400ないし700で1ないし10時間熱処理すると、ナノチューブタイプのGO/CN自己組織化複合体を形成することができる。

【0026】

より具体的に、メラミン、トリチオシアヌル酸及び酸化グラフェンが溶解された混合液でメラミンとトリチオシアヌル酸のモル含量比は、2：1ないし1：2であることが自己組織化複合体を形成するのに最も好ましいが、本発明ではこれを制限しない。また、上記混合液で酸化グラフェンは、メラミンとトリチオシアヌル酸の重量対比0.1～90重量%の範囲内で添加し、GO/CN自己組織化複合体に構成しようとする含量より過量で添加することが好ましい。これは溶媒を取り除く洗浄及びフィルタリング過程でGO/CN自己組織化複合体を形成して、残りの酸化グラフェンが流出されるためである。このように製造されたGO/CN自己組織化複合体において、酸化グラフェンの含量はGO/CN自己組織化複合体の全体重量対比1ないし50重量%で含有されてもよい。

40

【0027】

[リチウム-硫黄電池用正極]

50

前述した一具現例で提示するGO/CN自己組織化複合体は、リチウム - 硫黄電池の正極活物質として使用する硫黄と単純混合して使用したり、複合化された形態で使うことができる。このようなGO/CN自己組織化複合体は、リチウムポリスルフィドを吸着するようになって、結果、放電容量が増加し、過電圧の特性を改善することができる。また、優れた放電容量の維持率を示し、長期間のサイクル後にも高容量を保つ。特に、複合化された形態は、GO/CN自己組織化複合体の表面を硫黄でコーティングした構造である場合、硫黄との接触面積が増加してポリスルフィドをさらに効果的に吸着することができる。

【0028】

正極は、正極活物質として硫黄系物質は、硫黄元素 (Elemental sulfur、S₈)、硫黄系化合物またはこれらの混合物を含むことができるし、これらは導電材と複合して適用することができる。上記硫黄系列化合物は、具体的に、Li₂S_n (n = 1)、有機硫黄化合物または炭素 - 硫黄ポリマー ((C₂S_x)_n ; x = 2.5 ~ 5.0、n = 2) などであってもよい。

10

【0029】

上記導電材は、多孔性であってもよい。よって、上記導電材としては、多孔性及び導電性を有するものであれば、制限されずに使うことができるし、例えば、多孔性を有する炭素系物質を使うことができる。このような炭素系物質としては、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、活性炭、炭素繊維、炭素ナノチューブ (CNT) などを使うことができる。また、金属メッシュなどの金属性繊維；銅、銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属性粉末；またはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料も使うことができる。上記導電性材料は、単独または混合して使用されてもよい。

20

【0030】

一具現例として、上記GO/CN自己組織化複合体を含む正極材を混合してスラリーで製造したり、他の具現例として、上記GO/CN自己組織化複合体を硫黄系物質とS-(GO/CN)複合体を形成した後、スラリーで製造することができる。この時、GO/CN自己組織化複合体、硫黄系物質及び導電材を所定の配合比で混合した混合物を適用してもよく、好ましくは、GO/CN自己組織化複合体は、全体正極材の重量対比0.5 ~ 50重量%で含まれることができる、正極活物質である硫黄の含量を一定水準以上に確保することができるので好ましい。

30

【0031】

上記正極スラリーを集電体に塗布し、真空乾燥してリチウム - 硫黄電池用正極を形成することができる。上記スラリーは、スラリーの粘度及び形成しようとする正極の厚さによって適切な厚さで集電体にコーティングすることができ、好ましくは、10 nmないし1 μmの範囲内で適切に選択することができる。

【0032】

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

40

【0033】

上記集電体では、一般的に3 ~ 500 μmの厚さで作ることができるし、電池に化学的变化を引き起こさずに、高い導電性を有するものであれば特に制限されない。具体的に、ステンレススチール、アルミニウム、銅、チタンなどの導電性物質を使うことができ、さらに具体的に、カーボン - コーティングされたアルミニウム集電体を使うことができる。

50

炭素がコーティングされたアルミニウム基板を使うことが、炭素がコーティングされていないものに比べて活物質に対する接着力が優秀であり、接触抵抗が低くて、アルミニウムのポリスルフィドによる腐食を防止することができる長所がある。集電体はフィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体または不織布体など、多様な形態が可能である。

【0034】

[リチウム - 硫黄電池]

上記リチウム - 硫黄電池用正極；負極活物質としてリチウム金属またはリチウム合金を含む負極；上記正極と負極の間に位置する分離膜；及び上記負極、正極及び分離膜に含浸されており、リチウム塩と有機溶媒を含む電解質を含むことができる。

10

【0035】

上記負極は、負極活物質としてリチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵 (Inter calation) または放出 (Deintercalation) できる物質、リチウムイオンと反応して可逆的にリチウム含有化合物を形成することができる物質、リチウム金属またはリチウム合金を使うことができる。上記リチウムイオン (Li^+) を可逆的に吸蔵または放出できる物質は、例えば、結晶質炭素、非晶質炭素またはこれらの混合物であってもよい。上記リチウムイオン (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。上記リチウム合金は、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)、シリコン (Si) 及びスズ (Sn) からなる群から選択される金属の合金であってもよい。

20

【0036】

また、リチウム - 硫黄電池を充・放電する過程で、正極活物質として使われる硫黄が不活性物質に変化され、リチウム負極表面に付着されることもある。このように、不活性硫黄 (Inactive sulfur) は、硫黄が様々な電気化学的または化学的反応を経て正極の電気化学反応にそれ以上参加できない状態の硫黄を意味し、リチウム負極表面に形成された不活性硫黄は、リチウム負極の保護膜 (Protective layer) として役割をする長所もある。

30

【0037】

正極と負極の間には通常分離膜が介在されてもよい。上記分離膜は、電極を物理的に分離する機能を有する物理的分離膜であって、通常分離膜として使われるものであれば、特別な制限なしに使用可能であり、特に電解液のイオンの移動に対して低抵抗でありながら電解液の含湿能に優れているものが好ましい。

【0038】

また、上記分離膜は、正極と負極を互いに分離または絶縁させながら正極と負極の間にリチウムイオンの輸送を可能とする。このような分離膜は、多孔性で、非伝導性または絶縁性の物質からなる。上記分離膜は、フィルムのような独立的な部材であるか、または正極及び/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。

40

【0039】

具体的には、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で製造した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ってもよく、または通常的な多孔性不織布、例えば高融点の硝子繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなった不織布を使ってもよいが、これに限定されることはない。

【0040】

上記正極、負極及び分離膜に含浸されている電解質は、リチウム塩を含む非水系電解質としてリチウム塩と電解液で構成されており、他にも有機固体電解質及び無機固体電解質

50

などが使われる。

【0041】

本発明のリチウム塩は、非水系有機溶媒に溶解されやすい物質として、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}(\text{Ph})_4$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CH_3 、 LiSO_3CF_3 、 LiSCN 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiNO_3 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミドからなる群から一つ以上が含まれてもよい。

【0042】

上記リチウム塩の濃度は、電解質混合物の正確な造成、塩の溶解度、溶解された塩の伝導性、電池の充電及び放電条件、作業温度及びリチウムバッテリー分野において公知の他の要因のような多くの要因によって、0.2~4M、具体的に0.3~2M、より具体的に0.3~1.5Mであってもよい。0.2M未満で使えば電解質の伝導度が低くなって電解質の性能が低下されることがあり、4Mを超過して使えば電解質の粘度が増加してリチウムイオン(Li^+)の移動性が減少されることがある。

【0043】

上記非水系有機溶媒は、リチウム塩を上手く溶解しなければならないが、本発明の非水系有機溶媒としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロキシフラン(franc)、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒が使われてもよく、上記有機溶媒は一つまたは二つ以上の有機溶媒の混合物であってもよい。

【0044】

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

【0045】

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

【0046】

本発明の電解質には、充・放電特性、難燃性などの改善を目的として、例えば、ピリジン、亜リン酸塩トリエチル、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-グリム(glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノニン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジノン、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、三塩化アルミニウムなどが添加されてもよい。場合によっては、不燃性を与えるために、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含んでもよく、高温保存の特性を向上させるために、二酸化炭素ガスをさらに含んでもよく、FEC(Fluoro-ethylene carbonate)、PRS(Propene sul ton

10

20

30

40

50

e)、FPC (Fluoro-propylene carbonate)などをさらに含んでもよい。

【0047】

上述した正極と負極を所定の大きさを切り取った正極板と負極板の間に上記正極板と負極板に対応する所定の大きさを切り取った分離膜を介在させて積層することで、スタック型電極組み立て体を製造することができる。

【0048】

または、正極と負極が分離膜シートを間に置いて対面するように介在し、二つ以上の正極板及び負極板を分離膜シート上に配したり、または上記二つ以上の正極板及び負極板が分離膜を挟んで積層されているユニットセルを二つ以上分離膜シート上に配列し、上記分離膜シートを巻取したり、電極板またはユニットセルの大きさを分離膜シートを折り曲げることにより、スタックアンドフォールディング型電極組み立て体を製造することができる。

10

【0049】

以下、本発明の好ましい実施例を添付の例示図面に基づいて詳しく説明する。このような図面は、本発明を説明するための一具現例として幾つか異なる形態で具現されてもよく、本明細書に限定されない。このとき、図面では本発明を明確に説明するために、説明と関係ない部分を省略しており、明細書全体に亘って類似の部分に対しては類似の図面符号を付けた。また、図面で示された構成要素の大きさ及び相対的な大きさは、実際の縮尺とは無関係であり、説明の明瞭性のために縮小されたり誇張されたものである。

20

【0050】

<実施例1> GO/CN自己組織化複合体製造

メラミン (Melamine) 2 mmol を 10 mL の DMSO に溶解した後、これに 2% 酸化グラフェン (Graphene oxide) 水溶液 2 g を添加し、これにトリチオシアヌル酸 (Tri-thiocyanuric acid) 2 mmol が溶解されたジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 5 mL を添加した後、蒸留水 15 mL を順次添加して自己組織化複合体を製造した。以後、上記製造された自己組織化複合体を水で 3 回洗浄した後、110 真空オーブンで一晩乾燥して獲得した (図1に図示)。

【0051】

上記獲得した自己組織化複合体を 550 で Ar 気体を流しながら 4 時間熱処理し、直径 200 nm ~ 1 μm と長さ 2 μm ~ 10 μm の中空のチューブ (Tube) タイプの GO/CN 自己組織化複合体が形成された (図2に図示)。製造された GO/CN 自己組織化複合体のサンプルを採取して BET 分析結果 43 m²/g の比表面積を有し、0.49 cm³/g の細孔体積 (Pore volume) を有するものと示された。

30

【0052】

<実施例2> S-(GO/CN)複合体製造

上記実施例1で製造されたGO/CN自己組織化複合体と硫黄粒子を複合化するために、155 で硫黄を熔融拡散 (melt-diffusion) させる方式によって、S:(GO/CN)の重量比が7:3になるようにGO/CN自己組織化複合体に硫黄を担持し、S-(GO/CN)複合体を製造した (図3に図示)。その結果、GO/CN自己組織化複合体の表面に硫黄が被覆されたS-(GO/CN)複合体が形成された。

40

【0053】

<比較例1> 窒化炭素 (CN) 製造

メラミン (Melamine) とトリチオシアヌル酸 (Tri-thiocyanuric acid) をそれぞれ 4 mmol ずつ取って、それぞれ 20 mL と 10 mL のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶媒で溶かし、これを混合した後、水 30 mL を添加して自己組織化複合体を製造した。以後、上記実施例1と同じ方法で洗浄及び乾燥して獲得した (図4に図示)。

以後、上記実施例1と同じ方法で熱処理して、約 1 μm × 5 μm 大きさの直方体形状の窒化炭素 (CN) 粒子が形成された (図5に図示)。

50

【0054】

<製造例1>リチウム - 硫黄電池製作

S / Super - P (9 : 1) : デンカブラック (Denka black) : CMC / SBRの割合が80 : 10 : 10のスラリーを製造した。このように製造されたスラリーを利用して2mAh/cm²のローディングを有する正極スラリーをアルミニウム (Al) ホイルの上にコーティングした。この正極を利用して、CR2032コインセル (Coin cell) タイプでDEGDME : DOL = 6 : 4、1M LiFSI、1%のLiNO₃組成の電解液を使用してリチウム - 硫黄電池を製作した。(ただし、CMCはCarboxymethyl cellulose、SBRはスチレンブタジエンゴム : Styrene - butadiene rubber、DEGDMEはジエチレングリコールジメチルエーテル : Diethylene glycol dimethyl ether、DOLはジオキソラン : Dioxolane、LiFSIはリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド : Lithium bis(fluorosulfonyl) imideである。)

10

【0055】

<製造例2>リチウム - 硫黄電池製作

比較例1で製造された窒化炭素 (CN) を正極添加剤として適用するために、S / Super - P (9 : 1) : デンカブラック (Denka black) : CN : CMC / SBRの割合が80 : 10 : 5 : 5になるようにスラリーを製造した。このように製造されたスラリーを利用して上記製造例1と同じ方法でリチウム - 硫黄電池を製作した。

20

【0056】

<製造例3>リチウム - 硫黄電池製作

実施例1で製造されたGO / CN自己組織化複合体を正極添加剤として適用するために、S / Super P (9 : 1) : デンカブラック (Denka black) : GO / CN自己組織化複合体 : CMC / SBRの割合が80 : 10 : 5 : 5になるようにスラリーを製造した。このように製造されたスラリーを利用して上記製造例1と同じ方法でリチウム - 硫黄電池を製作した。

【0057】

<製造例4>リチウム - 硫黄電池製作

実施例2で製造されたS - (GO / CN) 複合体を正極活物質として適用するために、S - (GO / CN) 複合体 : デンカブラック (Denka black) : CMC / SBRの割合が90 : 5 : 5になるように電極スラリーを製造して、上記製造例1と同じ方法でリチウム - 硫黄電池を製作した。

30

【0058】

<実験例1> XPS (X - ray Photoelectron Spectroscopy) 実施

上記製造された実施例1のGO / CN自己組織化複合体と比較例1の窒化炭素サンプルをXPS (X - ray Photoelectron Spectroscopy) を行って、C 1s及びN 1sスペクトルと表面元素を分析した。

まず、図6と図7のデータを参考すればC 1s及びN 1sスペクトルで比較例1の窒化炭素は、図6で確認できるように、帯電効果 (Charging effect) で正確な測定が難しかった。しかし、実施例1のGO / CN自己組織化複合体のC - N - Cピリジン型Nが多量含有されているし、帯電効果 (Charging effect) が顕著に減少したことを図7を通じて確認することができた。これを通じて実施例1のGO / CN自己組織化複合体は、酸化グラフェンによって伝導性が増加したことを確認することができた。

40

また、表面元素分析結果を下記表1に示した。

【0059】

【表 1】

%	C	N	O	S	C/N
実施例 1	43.8	55.2	0.9	0.1	0.79
比較例 1	41.4	58.0	0.6	0	0.71

【0060】

グラファイト状窒化炭素 (Graphitic carbon nitride) の理論的 C/N の割合が 0.75 で、一般的に末端基の水素が結合されて 0.72 と報告されており、上記表 1 を参考すれば、実施例 1 によって合成された GO/CN 自己組織化複合体の場合 0.79、比較例 1 によって合成された窒化炭素 (CN) の場合 0.71 が測定された。

10

【0061】

< 実験例 2 > 粉体抵抗測定

実施例 1 の GO/CN 自己組織化複合体と比較例 1 の窒化炭素の粉体抵抗を測定した。比較例 1 の窒化炭素は、抵抗が $10^7 \cdot \text{cm}$ 以上と非常に高く測定値を得にくかったが、図 8 のデータを参考すれば、実施例 1 の GO/CN 自己組織化複合体は、抵抗が減少して、 1.04 g/cc の密度 (Density) を有する時の粉体抵抗が $1.13 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ と測定された。

20

【0062】

< 実験例 3 > 放電容量測定

製造例 1 ないし 3 で製作されたリチウム - 硫黄電池の放電容量の特性を測定 ($0.1 \text{ C} / 0.1 \text{ C}$) し、その結果、図 9 ないし図 11 を参考すれば、製造例 1 に比べて窒化炭素を添加した製造例 2 の場合、放電容量が全般的に増加し、GO/CN 自己組織化複合体を添加した製造例 3 では、製造例 1 に比べて全体的に放電過電圧が大幅減少を確認することができた。

【0063】

< 実験例 4 > サイクル寿命特性と充・放電効率測定

製造例 1 ないし 3 で製作されたリチウム - 硫黄電池のサイクル寿命特性 ($0.1 \text{ C} / 0.1 \text{ C}$ で 2.5 cycle 以後 $0.3 \text{ C} / 0.5 \text{ C}$ に充・放電) と充・放電効率特性を測定し、その結果、図 12 を参考すれば、窒化炭素を使用した製造例 2 と製造例 3 の充・放電効率が製造例 1 に比べて大きく向上しており、特に GO/CN 自己組織化複合体を添加した製造例 3 でサイクル特性がさらに向上した。

30

【0064】

< 実験例 5 > 放電容量測定

製造例 4 で製作されたリチウム - 硫黄電池の放電容量特性を測定 ($0.1 \text{ C} / 0.1 \text{ C}$) し、その結果、図 9 と図 13 を比較して参考すれば、初期放電容量は製造例 1 とほぼ類似で、サイクルの進行時、製造例 1 に比べて放電容量が全般的に増加した。

【0065】

< 実験例 6 > サイクル寿命特性と充・放電効率測定

製造例 4 で製作されたリチウム - 硫黄電池のサイクル寿命特性 ($0.1 \text{ C} / 0.1 \text{ C}$ で 2.5 サイクル以後 $0.3 \text{ C} / 0.5 \text{ C}$ に充・放電) と充・放電効率特性を測定し、その結果を図 14 に図示した。製造例 3 で GO/CN 自己組織化複合体を正極添加剤として使った時より製造例 4 で S - (GO/CN) 複合体を正極活物質として製造したリチウム - 硫黄電池の容量維持率が優秀であり、充・放電効率も安定的に維持されることを確認することができた。

40

【0066】

このような結果は、正極添加剤として使った時より硫黄と複合化した S - (GO/CN) 複合体として使う時、硫黄と GO/CN 自己組織化複合体の接触面積が増加してリチウ

50

ムポリスルフィドの吸着により有利だったためであると解釈される。

【産業上の利用可能性】

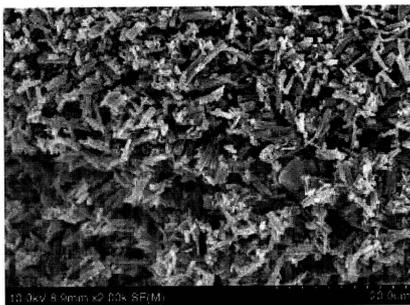
【0067】

本発明によるリチウム - 硫黄電池は、優れた放電容量、出力特性及び容量維持率を安定的に示すので、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどのポータブル機器、及びハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle: HEV) などの電気自動車分野などに有用である。

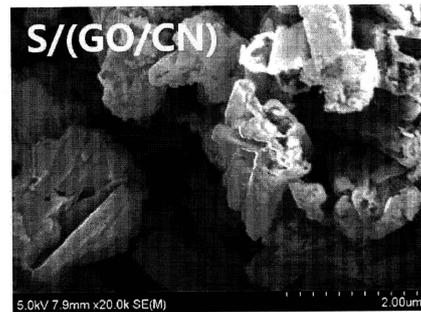
【0068】

これによって、本発明の他の一具現例によれば、上記リチウム - 硫黄電池を単位セルで含む電池モジュール及びこれを含む電池パックは、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)、電力貯蔵装置などの多様な電源供給装置として使われてもよい。

【図1】



【図3】



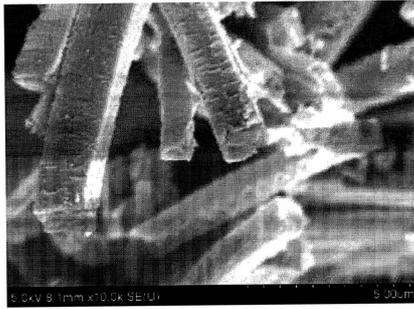
【図2】



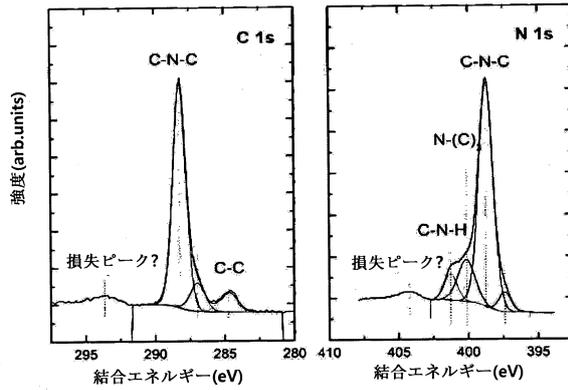
【図4】



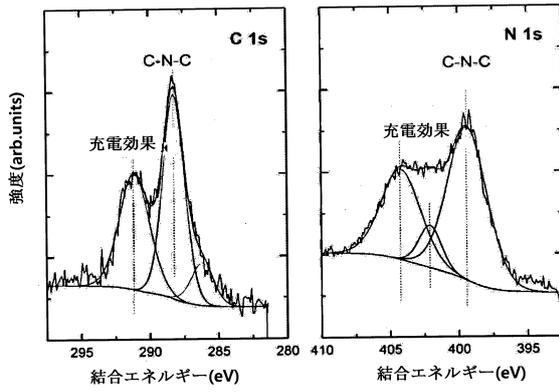
【 図 5 】



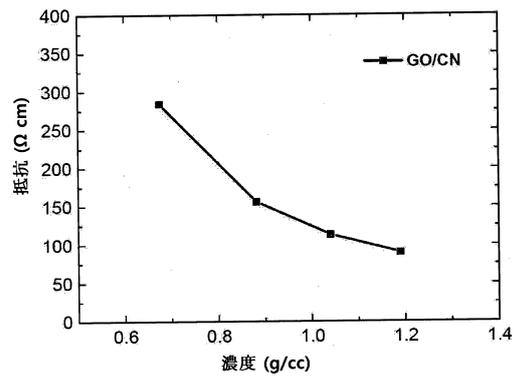
【 図 7 】



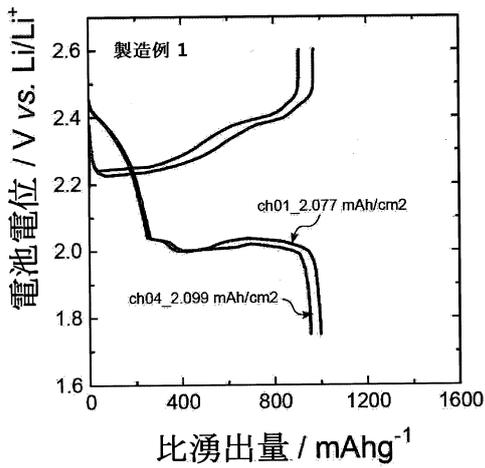
【 図 6 】



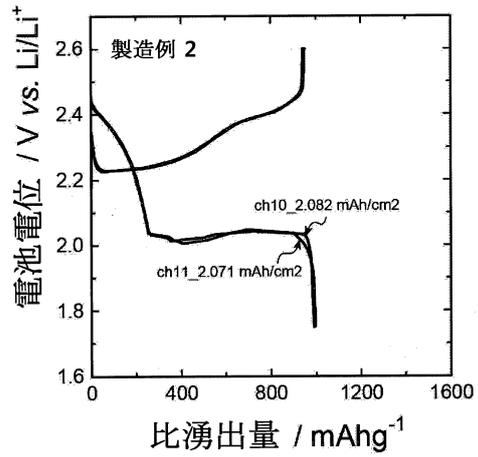
【 図 8 】



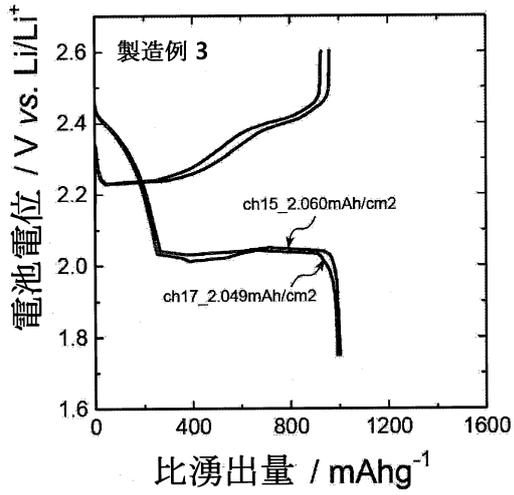
【 図 9 】



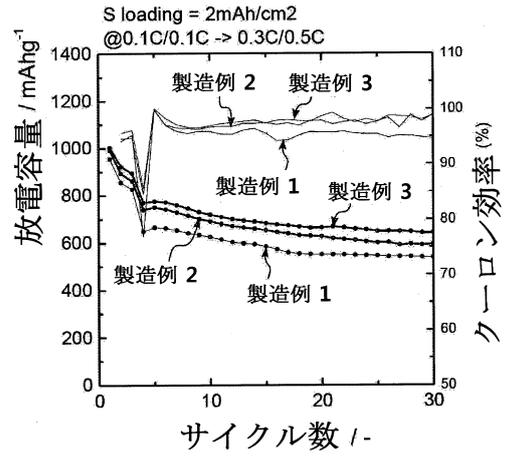
【 図 10 】



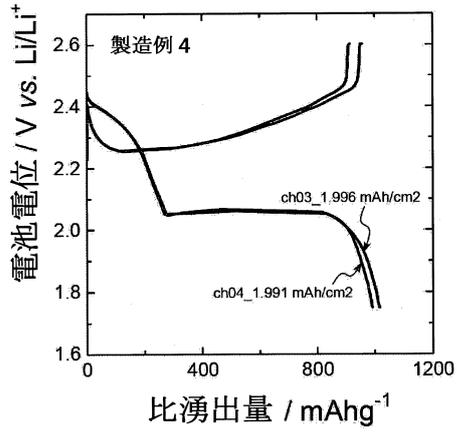
【 図 1 1 】



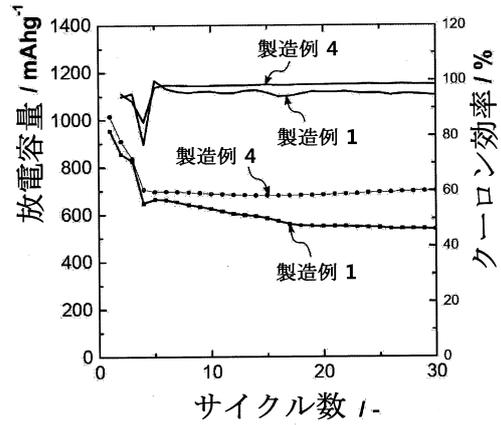
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 クォン・ナム・ソン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ドゥ・キョン・ヤン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 キ・ヨン・クォン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開2014-114205(JP,A)
特表2014-505650(JP,A)
国際公開第2015/188726(WO,A1)
特開2008-091566(JP,A)