



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022975  
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)  
B01J 23/745 (2006.01) B01J 27/043 (2006.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/362 (2013.01)  
B01J 21/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0099265  
(22) 출원일자 2018년08월24일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
이동욱  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
손권남  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(74) 대리인  
김성호

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 촉매 입자가 담지된 탄소재; 및 황-탄소 복합체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/745* (2013.01)

*B01J 27/043* (2013.01)

*B01J 37/0201* (2013.01)

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/38* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매 입자가 담지된 탄소재; 및  
황-탄소 복합체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매 입자는 금속 산화물 또는 금속 황화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속은 세륨, 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 티타늄, 구리, 카드뮴, 납, 망간, 안티몬, 아연, 바나듐 및 비소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매 입자의 평균 입경은 0.1 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매 입자는 촉매 입자가 담지된 탄소재 총 중량에 대하여 10 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 입자가 담지된 탄소재는 리튬 이차전지용 양극 활물질 총 중량에 대하여 2.2 내지 18.5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬-황 전지용 양극 활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 8

- (1) 금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
- (2) 상기 금속 전구체 용액을 탄소재와 혼합하여 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조하는 단계;
- (3) 다공성 탄소재 및 황을 혼합하여 황-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및
- (4) 상기 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체를 혼합하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속 전구체는 세륨, 철, 코발트, 니켈, 몰리브덴, 티타늄, 구리, 카드뮴, 납, 망간, 안티몬, 아연, 바나듐 및 비소로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 질산염, 염산염, 황산염 및 아세트산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 상기 촉매 입자가 담지된 탄소재의 촉매 입자는 금속 황화물 또는 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 촉매 입자가 금속 황화물일 경우,

티오아세트아마이드 및 티오우레아로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 용해된 용액과 상기 (1)단계의 금속 전구체 용액을 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬-황 전지용 양극 활물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 양극은 리튬-황 전지용 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 15**

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로, 상기 양극은 제13항의 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 리튬-황 전지인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이차전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1675mAh/g-sulfur 이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO<sub>2</sub> 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0004] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(negative electrode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(positive electrode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산

화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이런 반응 중 황은 환형의 S<sub>8</sub>에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li<sub>2</sub>S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

- [0005] Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 등의 리튬 폴리설파이드 중에서, 특히 황의 산화수 가 높은 리튬 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, 보통 x > 4)는 전해액에 쉽게 녹는다. 전해액에 녹은 폴리설파이드(S<sub>8</sub><sup>2-</sup>, S<sub>6</sub><sup>2-</sup>)는 농도 차에 의해서 리튬 폴리설파이드가 생성된 양극으로부터 먼 쪽으로 확산되어 간다. 이렇게 양극으로부터 용출된 폴리설파이드는 양극 반응 영역 밖으로 유실되어 리튬 설파이드(Li<sub>2</sub>S)로의 단계적 환원이 불가능하다. 즉, 양극과 음극을 벗어나 용해된 상태로 존재하는 리튬 폴리설파이드는 전지의 충·방전 반응에 참여할 수 없게 되므로, 양극에서 전기화학 반응에 참여하는 황 물질의 양이 감소하게 되고, 결국 리튬-황 전지의 충전 용량 감소 및 에너지 감소를 일으키는 주요한 요인이 된다.
- [0006] 뿐만 아니라 음극으로 확산한 폴리설파이드는 전해액 중에 부유 또는 침전되는 것 이외에도, 리튬과 직접 반응하여 음극 표면에 Li<sub>2</sub>S 형태로 고착되므로 리튬 음극을 부식시키는 문제를 발생시킨다.
- [0007] 이러한 폴리설파이드의 용출 및 확산을 최소화하기 위하여, 다양한 탄소 구조나 금속 산화물(Metal oxide)에 황 입자를 담지하여 복합체를 형성하는 양극 복합체의 모폴로지(Morphology)를 변형시키는 연구가 진행되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 상술한 바와 같이, 리튬 이차전지, 그 중에서도 리튬-황 전지는 양극으로부터 용출되어 확산되는 폴리설파이드로 인하여 충·방전 사이클이 진행될수록 전지의 용량 및 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다. 이에 본 발명자들은 리튬-황 전지의 충·방전 사이클에서 황의 산화 및 환원 반응의 반응 속도 향상을 통한 양극 반응성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용, 바람직하게는 리튬-황 전지용 양극 활물질을 개발하고자 하였다.
- [0009] 따라서, 본 발명은 리튬 이차전지의 방전 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0012] 본 발명은 촉매 입자가 담지된 탄소재; 및
- [0013] 황-탄소 복합체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 (1)금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
- [0015] (2)상기 금속 전구체 용액을 탄소재와 혼합하여 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조하는 단계;
- [0016] (3)다공성 탄소재 및 황을 혼합하여 황-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및
- [0017] (4)상기 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체를 혼합하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로,
- [0020] 상기 양극은 상기 본 발명의 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 양극 활물질은 비표면적이 큰 촉매 입자를 포함하여 촉매 활성을 증가시킬 수 있어 리튬 이차전지, 바람직하게는 리튬-황 전지의 양극 반응성을 향상시킬 수 있으며, 이로 인하여 리튬-황 전지의 방전 용량, 평균 전압 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지의 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 비교예 1의 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지의 개략적인 단면도이다.
- 도 3은 제조예 1 내지 3의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 XRD 그래프이다.
- 도 4는 제조예 4 내지 6의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 XRD 그래프이다.
- 도 5는 제조예 1 내지 3의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 TGA 그래프이다.
- 도 6은 제조예 4 내지 6의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 TGA 그래프이다.
- 도 7은 제조예 3의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 SEM 사진이다.
- 도 8은 제조예 4의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 SEM 사진이다.
- 도 9는 탄소나노튜브의 SEM 사진이다.
- 도 10은 제조예 3의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 EDX 분석 이미지이다.
- 도 11은 제조예 4의 촉매 입자가 담지된 탄소재의 EDX 분석 이미지이다.
- 도 12는 실험예 2의 충·방전 그래프이다.
- 도 13은 실험예 3의 수명 측정 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0025] 리튬 이차전지 중에서도 리튬-황 전지의 충·방전 과정에서 발생하는 폴리설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 용출 문제 및 황과 리튬 설파이드(Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S)의 낮은 전기 전도성으로 인한 전기화학 반응의 느린 반응 속도(kinetic)는 리튬-황 전지의 수명 특성 및 속도 특성을 저해하는 요소들로 지적되어 왔다.
- [0026] 이를 위하여 종래에는 리튬-황 전지의 양극 활물질로 전기화학적 촉매인 백금(Pt)을 활용하여 리튬-황 전지의 충·방전 과정에서 황의 산화 및 환원 반응(S<sub>8</sub> + 16Li<sup>+</sup> ↔ 8Li<sub>2</sub>S)의 반응 속도 향상을 통한 리튬-황 전지의 고성능화를 구현하였다.
- [0027] 그러나 백금과 같은 귀금속 촉매는 가격이 매우 높아 상업화가 어려울 뿐만 아니라, 충·방전 과정에서 황의 산화 및 환원반응에 의해 피독 가능성이 있어 리튬-황 전지의 양극 활물질로 도입하기에는 어려움이 있다.
- [0029] 따라서, 본 발명에서는 상기의 문제점을 해결할 수 있는 리튬 이차전지, 바람직하게는 리튬-황 전지용 양극 활물질을 제공하고자 하였다.
- [0030] 더불어, 입경이 작은 촉매를 도입하여 비표면적 증가로 인한 촉매 활성을 극대화시켜, 리튬-황 전지의 충·방전 과정에서 황의 산화 및 환원 반응의 반응 속도를 향상을 통한 방전 용량, 평균 전압 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-황 전지용 양극 활물질을 제공하고자 하였다.

[0032] **양극 활물질**

- [0033] 본 발명은 촉매 입자가 담지된 탄소재; 및
- [0034] 황-탄소 복합체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [0036] 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질은 바람직하게는 리튬-황 전지용 양극 활물질일 수 있다.
- [0037] 상기 촉매 입자는 리튬-황 전지의 충·방전시 산화환원 매개체(redox mediator)로 작용하여, 용출성의 폴리설파이드 생성 자체를 억제할 뿐만 아니라, 폴리설파이드가 용출된다 할지라도 이를 흡착하여 전해액으로 확산되는 것을 방지한다. 이 때 촉매 작용에 의해 전자 전달이 용이하게 되어 고체상의 용출되지 않는  $Li_2S_2$  또는  $Li_2S$ 로 환원되는 반응이 촉진되어 셔틀반응이 감소하고, 방전 반응(환원 반응) 및 반응속도가 빨라져 용출되는 폴리설파이드의 양을 감소시킬 수 있다. 따라서, 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 상기 촉매 입자는 금속 산화물 또는 금속 황화물일 수 있으며, 상기 금속은 세륨(Ce), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 망간(Mn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 바나듐(V) 및 비소(As)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 상기 촉매 입자는 단위 면적당 폴리설파이드 이온의 흡착량 및 흡착 에너지가 복합체용으로 사용되는 탄소 소재보다 크기가 크고, 흡착뿐만 아니라 촉매 역할도 하게 되므로 전극 반응성도 향상되기 때문에 산화환원 매개체로서 바람직하게 적용 가능하다.
- [0040] 상기 촉매 입자의 평균 입경은 0.1 내지 500nm이며, 바람직하게는 0.1 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50nm이다.
- [0041] 상기 촉매 입자의 평균 입경이 작을수록 비표면적이 증가하여 활성이 향상되며, 탄소 호스트(host)로부터 전자 전달이 유리한 장점이 있다. 따라서, 리튬-황 전지의 산화환원 반응의 속도가 빨라져 용출되는 폴리설파이드의 양을 감소시킬 수 있으며, 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상기 촉매 입자는 촉매 입자가 담지된 탄소재 총 중량에 대하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%로 포함된다. 상기 촉매 입자가 10 중량% 미만으로 포함되면 촉매 활성이 저하될 수 있으며, 50 중량%를 초과하여 포함되면 상대적으로 탄소재의 함량이 감소되어 전기 전도성 및 비표면적이 저하될 수 있다.
- [0044] 상기 촉매 입자를 담지하는 탄소재는 도전성 탄소라면 한정되지 않으며, 결정질 또는 비결정질 탄소일 수 있다. 바람직하게는 나노 단위의 크기를 갖는 입자 또는 구조체로서, 비표면적이 넓고, 전기 전도도가 높은 다공성 탄소 분말 또는 탄소 구조체를 사용한다. 예컨대 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene)과 같은 흑연(Graphite)계, 활성탄(Active carbon)계, 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 썬말 블랙(Thermal black), 콘택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 같은 카본 블랙(Carbon black)계, 탄소 섬유(Carbon fiber)계, 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube: CNT), 풀러렌(Fullerene)과 같은 탄소 나노구조체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0045] 상기 양극 활물질 총 중량에 대하여 촉매 입자를 담지한 탄소재는 2.2 내지 18.5 중량%, 바람직하게는 3.3 내지 10.2 중량%로 포함된다.
- [0046] 상기 촉매 입자를 담지한 탄소재가 2.2 중량% 미만으로 포함되면 촉매 활성이 저하될 수 있으며, 18.5 중량%를 초과하여 포함되면 상대적으로 황-탄소 복합체의 함량이 감소되어 전지 성능이 저하될 수 있다.
- [0047] 탄소재 없이 촉매 입자가 성장할 경우, 금속끼리 뭉침(aggregation) 현상이 발생하여 평균 입경이 큰 촉매 입자가 제조될 수 있다.
- [0048] 그러나 본 발명에서 촉매 입자는 탄소재의 표면에서 비균질 핵생성(heterogeneous nucleation)에 의해 고르게 성장할 수 있어, 평균 입경이 0.1 내지 500nm인 촉매 입자가 탄소재 표면에 형성될 수 있다. 따라서, 촉매 입자의 높은 비표면적으로 인하여 촉매의 활성을 증가시킬 수 있으며, 그에 따라 상술한 바와 같이 리튬-황 전지의 방전 용량, 평균 전압 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 상기 촉매 입자가 담지된 탄소재는 황-탄소 복합체 내부 및 표면의 적어도 일부에 산발적으로 분포할 수 있다.

- [0051] 본 발명의 탄소-황 복합체는 비전도성인 황 물질에 도전성을 부여하기 위한 것으로, 탄소(C)계 물질과 황(S) 입자의 결합체이며, 다공성의 탄소계 물질에 황 입자가 담지된 형상인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 황-탄소 복합체의 탄소계 물질은 상술한 촉매 입자가 담지된 탄소재와 동일할 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 탄소계 물질에 담지되는 황 입자는 황 원소(Elemental sulfur, S<sub>8</sub>), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>(n≥1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머 ((C<sub>2</sub>S<sub>x</sub>)<sub>n</sub>: x=2.5 ~ 50, n≥2) 등일 수 있다.
- [0054] 본 발명에 상기 따른 황-탄소 복합체는 그 종류를 제한하는 것은 아니나, 본 발명의 일 실시예에 따라 황과 탄소나노튜브의 복합체(S/CNT)일 수 있다.
- [0055] 이때 황 입자와 탄소계 물질은 5:5 내지 8:2의 중량비로 혼합되어 황-탄소 복합체로 제조될 수 있으며, 탄소계 물질에 황 입자를 담지시키는 방법은 공지와 다양한 방법을 적용할 수 있고, 본 발명에서는 이를 제한하지 않는다.
- [0056] 또한, 상기 황-탄소 복합체는 본 발명의 양극 활물질 총 중량에 대하여 81.5 내지 97.8 중량%, 바람직하게는 89.8 내지 96.7 중량%로 포함된다.
- [0057] 상기 황-탄소 복합체가 81.5 중량% 미만으로 포함되면 리튬-황 전지의 성능이 저하될 수 있고, 97.8 중량%를 초과하면 촉매로 인한 효과를 얻을 수 없다.
- [0059] **양극 활물질 제조방법**
- [0060] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법에 관한 것이며, 상기 양극 활물질 제조 방법은
- [0061] (1)금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
- [0062] (2)상기 금속 전구체 용액을 탄소재와 혼합하여 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조하는 단계;
- [0063] (3)다공성 탄소재 및 황을 혼합하여 황-탄소 복합체를 제조하는 단계; 및
- [0064] (4)상기 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체를 혼합하는 단계;를 포함한다.
- [0066] 상기 (1)단계는 금속 전구체 용액을 준비하는 단계로, 상기 금속 전구체는 세륨(Ce), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 납(Pb), 망간(Mn), 안티몬(Sb) 및 비소(As)로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 질산염(nitrate), 염산염(chloride), 황산염(sulfate) 및 아세트산염(acetate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0067] 상기 금속 전구체 용액의 용매는 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니나, 본 발명에서는 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 (2)단계는 상기 (1)단계에서 제조한 금속 전구체 용액을 탄소재와 혼합하여 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조하는 단계이다.
- [0070] 탄소재에 상기 금속 전구체 용액을 조금씩 떨어뜨려 혼합(mortar mixing)하며, 혼합 후 약 50℃의 온도로 건조하여 용매를 제거하여 금속 전구체가 담지된 탄소재 분말을 수득하며, 상기 건조된 분말을 비활성 분위기, 바람직하게는 아르곤(Ar) 분위기에서 약 500℃의 온도로 1시간 동안 열처리하여 최종적으로 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조한다.
- [0071] 상기 탄소재의 종류는 상술한 바와 같으며, 탄소재에 담지된 촉매 입자는 금속 산화물 또는 금속 황화물일 수 있으며, 금속의 종류는 상술한 바와 같다.
- [0072] 만약, 상기 탄소재에 담지된 촉매 입자가 금속 황화물일 경우, 상기 (1)단계 후에 황 전구체 용액과 금속 전구체 용액을 혼합하는 단계를 추가할 수 있으며, 상기 용액을 혼합한 뒤, 상기 혼합 용액을 탄소재와 혼합하여 촉

매 입자가 담지된 탄소재를 제조하는 (2)단계를 수행할 수 있다.

- [0073] 상기 황 전구체 용액은 티오아세트아마이드(Thioacetamide, TAA) 및 티오우레아(Thiourea)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 용해된 용액일 수 있으며, 이 때 용매는 물 또는 에탄올일 수 있다.
- [0074] 또는 금속 전구체가 담지된 탄소재 분말을 수득한 후, 황 분말을 혼합하여 상기와 동일한 조건으로 열처리를 실시하여 최종적으로 촉매 입자가 담지된 탄소재를 제조할 수 있으며, 이 때 상기 촉매 입자는 황화철일 수 있다.
- [0075] 상기 (2)단계에서 제조된 촉매 입자의 평균 입경은 0.1 내지 500nm이며, 바람직하게는 0.1 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 50nm이다. 또한, 상기 촉매 입자는 촉매 입자가 담지된 탄소재 총 중량에 대하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%로 포함된다.
- [0077] 상기 (3)단계는 다공성 탄소재 및 황을 혼합하여 황-탄소 복합체를 제조하는 단계로, 상기 혼합은 진술한 재료 간의 혼합도를 높이기 위한 것으로 당 업계에서 통상적으로 사용되는 교반 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 이 때 혼합 시간 및 속도 또한 원료의 함량 및 조건에 따라 선택적으로 조절될 수 있다.
- [0078] 상기 가열 온도는 황이 용용되는 온도이면 무방하고 구체적으로 120 내지 180℃, 바람직하게는 150 내지 180℃ 일 수 있다. 상기 가열 온도가 120℃ 미만인 경우 황이 충분히 용용되지 않아 황-탄소 복합체의 구조가 제대로 형성되지 않을 수 있고, 180℃를 초과하는 경우 목적인 효과를 얻기 어렵다. 이에 더해서, 상기 가열 시간은 황의 함량에 따라 조절될 수 있다.
- [0080] 상기 (4)단계는 상기 (2)단계에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 상기 (3)단계에서 제조한 황-탄소 복합체를 혼합하여 양극 활물질을 제조하는 단계이다.
- [0081] 상기 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체는 당 업계에서 공지된 방법이라면 그 종류를 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명에서는 바람직하게는 볼 밀링 방식으로 혼합하여 양극 활물질을 제조한다.
- [0082] 상기 양극 활물질 총 중량에 대하여 촉매 입자가 담지된 탄소재는 2.2 내지 18.5 중량%, 바람직하게는 3.3 내지 10.2 중량%로 포함되며, 황-탄소 복합체는 81.5 내지 97.8 중량%, 바람직하게는 89.8 내지 96.7 중량%로 포함된다.
- [0083] 또한, 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법은 바람직하게는 리튬-황 전지용 양극 활물질 제조 방법일 수 있다.
- [0085] **리튬 이차전지용 양극**
- [0086] 또한, 본 발명은 상술한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것이며, 상기 리튬 이차전지용 양극은 바람직하게는 리튬-황 전지용 양극일 수 있다.
- [0087] 상기 양극은 집전체에 양극 조성물을 도포하고, 진공 건조하여 형성될 수 있다.
- [0088] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu$ m의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 전도성 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 이러한 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0089] 상기 양극 조성물은 상술한 본 발명의 양극 활물질을 포함하며, 추가로 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 도전제는 양극 활물질에 추가적인 도전성을 부여하고, 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성이 우수하고 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것이면 특별히 제한하지는 않으나, 바람직하게는 탄소계 물질을 사용한다.
- [0091] 상기 탄소계 물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene)과 같은 흑연(Graphite)계, 활성탄(Active carbon)계, 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 썬말 블랙(Thermal black), 콘택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 같은 카본 블랙(Carbon black)계, 탄소 섬유(Carbon fiber)계, 탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT), 풀러렌(Fullerene)과 같은 탄소

나노 구조체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [0092] 상기 탄소계 물질 이외에도, 목적에 따라 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 바인더는 양극 활물질에 집전체에 대한 부착력을 제공하며, 상기 바인더는 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다.
- [0094] 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 실란계 바인더;로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0095] 상기 바인더 수지의 함량은 상기 리튬-황 전지용 양극 조성물 총 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더 수지의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있다.
- [0096] 상기 양극 조성물은 슬러리 상태로 제조되어 양극 집전체 상에 도포되며, 슬러리 상태로 제조하기 위한 용매는 건조가 용이해야하며, 바인더를 잘 용해시킬 수 있되, 양극 활물질 및 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 용매가 양극 활물질을 용해시킬 경우에는 슬러리에서 황의 비중(D = 2.07)이 높기 때문에 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨 전지의 작동에 문제가 발생하는 경향이 있다.
- [0097] 본 발명에 따른 용매는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적용 가능하다.
- [0098] 상기 양극 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.
- [0099] 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300 $\mu$ m 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0100] 이때 상기 슬러리를 코팅하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스핀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating)방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.
- [0102] **리튬 이차전지**
- [0103] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 양극은 상술한 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극이다.
- [0104] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지는 바람직하게는 리튬-황 전지일 수 있다.
- [0105] 상기 음극은 집전체와 그의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층으로 구성될 수 있다. 또는 상기 음극은 리튬 금속판일 수 있다.
- [0106] 상기 집전체는 음극 활물질의 지지를 위한 것으로, 우수한 도전성을 가지고 리튬 이차전지의 전압영역에서 전기 화학적으로 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, 알

루비늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

- [0107] 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.
- [0108] 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.
- [0109] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0110] 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트, 또는 실리콘일 수 있다.
- [0111] 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.
- [0112] 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.
- [0113] 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  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 약 5 내지 약 25  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0114] 상기 전해액은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0115] 상기 리튬염은 리튬-황 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiCl, LiClO<sub>4</sub>, LiSO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, LiB(Ph)<sub>4</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiFSI, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬 등으로 이루어진 군으로부터 1종 이상이 포함될 수 있다.
- [0116] 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 M 을 초과하여 사용하면 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.
- [0117] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 잘 용해시켜야 하며, 본 발명의 비수계 유기용매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 하나 또는 둘 이상의 유기용매들의 혼합물일 수 있다.
- [0118] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0119] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, Li<sub>3</sub>N, LiI, Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0120] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유

황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-ethylene carbonate), PRS(Propene sulfone), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0121] 상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 분리막을 더 포함한다.

[0123] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0125] **<촉매 입자가 담지된 탄소재 제조>**

[0126] **제조예 1. 산화세륨이 담지된 탄소재(Ce-oxide@CNT) 제조**

[0127] 질산세륨(cerium nitrate)을 에탄올에 용해하여 3mM의 질산세륨 용액을 제조하였다. 탄소나노튜브(CNT) 1g 당 상기 질산세륨 용액을 5mL씩 떨어뜨려 혼합(mortar mixing)하였다. 그 후 50℃의 온도로 건조하여 분말을 수득하였으며, 상기 분말을 비활성 분위기에서 500℃의 온도로 1시간 동안 열처리하여 산화세륨이 담지된 탄소재(Ce-oxide@CNT)를 제조하였다. 상기 산화세륨의 평균 입경은 70nm이었다.

[0129] **제조예 2. 산화코발트가 담지된 탄소재(Co-oxide@CNT) 제조**

[0130] 질산세륨 대신에 질산 코발트(cobalt nitrate)를 사용하였으며, 용액의 농도를 7mM로 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 실시하여 산화코발트가 담지된 탄소재(Co-oxide@CNT)를 제조하였다. 상기 산화코발트의 평균 입경은 500nm이었다.

[0132] **제조예 3. 산화철이 담지된 탄소재(Fe-oxide@CNT) 제조**

[0133] 질산세륨 대신에 질산철(ferric nitrate)를 사용하였으며, 용액의 농도를 7.5mM로 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 실시하여 산화철이 담지된 탄소재(Fe-oxide@CNT)를 제조하였다. 상기 산화철의 평균 입경은 60nm이었다.

[0135] **제조예 4. 황화 코발트가 담지된 탄소재(Co-sulfide@CNT) 제조**

[0136] 질산코발트(cobalt nitrate)를 에탄올에 용해하여 14mM의 질산코발트 용액을 제조하였다. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS(Thioacetamide: TAA)를 에탄올에 용해하여 28mM의 티오아세트아마이드 용액을 제조하였다. 상기 질산 코발트 용액 및 티오아세트아마이드 용액을 교반하여 혼합하였다.

[0137] 탄소나노튜브(CNT) 1g 당 상기 혼합 용액을 5mL씩 떨어뜨려 혼합(mortar mixing)하였다. 그 후 50℃의 온도로 건조하여 분말을 수득하였으며, 상기 분말을 비활성 분위기에서 500℃의 온도로 1시간 동안 열처리하여 황화코발트가 담지된 탄소재(Co-sulfide@CNT)를 제조하였다. 상기 황화코발트의 평균 입경은 50nm이었다.

[0139] **제조예 5. 황화니켈이 담지된 탄소재(Ni-sulfide@CNT) 제조**

[0140] 질산코발트 대신에 질산니켈(nickel nitrate)을 사용하였으며, 용액의 농도를 7mM로 제조한 것을 제외하고는 상기 제조예 4와 동일하게 실시하여 황화니켈이 담지된 탄소재(Ni-sulfide@CNT)를 제조하였다. 상기 황화니켈의

평균 입경은 100nm이었다.

[0142] **제조예 6. 황화철이 담지된 탄소재(Fe-sulfide@CNT) 제조**

[0143] 질산철(ferric nitrate)을 에탄올에 용해하여 14mM의 질산철 용액을 제조하였다. 탄소나노튜브(CNT) 1g 당 상기 질산철 용액을 5mL씩 떨어뜨려 혼합(mortar mixing)하고, 50°C의 온도로 건조하여 분말을 수득하였다. 상기 분말과 황을 고르게 혼합한 후 비활성 분위기에서 500°C의 온도로 1시간 동안 열처리하여 황화철이 담지된 탄소재(Fe-sulfide@CNT)를 제조하였다. 상기 황화철의 평균 입경은 30nm이었다.

[0145] **실험예 1. 촉매 입자가 담지된 탄소재 분석**

[0146] **1-1. 촉매 입자가 담지된 탄소재의 결정 구조 분석**

[0147] 상기 제조예 1 내지 6에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 구조를 분말 X선 회절(XRD: X-ray diffraction) 패턴 측정 데이터를 통하여 분석하였다.

[0148] 제조예 1 내지 3에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 XRD 측정 결과를 도 3에 나타내었다. 상기 결과로부터 제조예 1 내지 3의 촉매 입자 전구체인 질산세륨, 질산코발트 및 질산철이 완전히 분해되어 각각 산화세륨, 산화코발트 및 산화철 결정을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

[0149] 또한, 제조예 4 내지 6에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 XRD 측정 결과를 도 4에 나타내었다. 상기 결과로부터 제조예 4 내지 6의 촉매 입자 전구체인 질산코발트, 질산니켈 및 질산철과 황이온 전구체인 티오아세트아미드가 분해 및 반응하여 황화코발트, 황화니켈 및 황화철 결정을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

[0150] 즉, 상기 제조예 1 내지 6에서 제조된 촉매 입자가 담지된 탄소재의 촉매 입자는 금속 산화물 또는 금속 황화물의 결정 형태로 탄소재에 담지된 것을 확인할 수 있었다.

[0152] **1-2. 촉매 입자가 담지된 탄소재의 촉매 입자 함량 측정**

[0153] 상기 제조예 1 내지 6에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 촉매 입자 함량을 열질량법(thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 측정하였다.

[0154] 제조예 1 내지 3에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 TGA 측정 결과를 도 5에 나타내었다. 상기 측정은 탄소나노튜브가 산화하면서 잔류 물질의 중량으로 촉매 입자 및 탄소나노튜브의 함량비를 추정하였다. 상기 결과로부터 제조예 1 내지 3의 촉매 입자는 촉매 입자가 담지된 탄소재 총 중량에 대하여 약 30 내지 40 중량%로 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0155] 또한, 제조예 4 내지 6에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재의 TGA 측정 결과를 도 6에 나타내었다. 상기 측정은 탄소나노튜브와 촉매 입자가 동시에 산화하며, 잔류 물질의 중량을 금속 산화물로 가정하여 촉매 입자 및 탄소나노튜브의 함량비를 추정하였다. 상기 결과로부터 제조예 4 내지 6의 촉매 입자는 촉매 입자가 담지된 탄소재 총 중량에 대하여 약 20 내지 30 중량%로 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0157] **1-3. 촉매 입자가 담지된 탄소재의 원소 분포 분석**

[0158] 상기 제조예 3 및 제조예 4에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재를 에너지 분산형 X선 분석장치 석장치(EDX: Energy Dispersive X-ray)를 구비한 주사형 전자 현미경(SEM: Scanning Electron microscope)에 의해 구성 성분을 관찰하였다.

[0159] 탄소나노튜브를 관찰한 SEM 사진(도 9)과 비교하였을 때, 상기 제조예 3 및 제조예 4에서 제조한 촉매 입자가 담지된 탄소재는 탄소나노튜브에 촉매 입자가 담지되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도 7 및 도 8).

[0160] 또한, 제조예 3의 EDX 결과로부터 탄소나노튜브에 산화철이 담지된 것을 확인할 수 있었으며(도 10), 제조예 4의 EDX 결과로부터 탄소나노튜브에 황화코발트가 담지된 것을 확인할 수 있었다(도 11).

- [0162] <리튬-황 전지용 양극 제조>
- [0163] 실시예 1.
- [0164] 탄소나노튜브 0.5g 및 황 1.5g을 고르게 혼합한 후, 155℃에서 30분 동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [0165] 황-탄소 복합체:도전재:바인더:제조예 3의 촉매 금속이 담지된 탄소재(Ce-oxide@CNT)를 83.8:4.8:6.7:4.7의 중량비로 혼합하여 양극 조성물을 슬러리 형태로 제조하였으며, 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅 후 50℃의 온도로 2시간, 80℃의 온도로 2시간 동안 순차 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- [0166] 이때 도전재는 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)을, 바인더로는 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 사용하였다.
- [0168] 실시예 2.
- [0169] 촉매 금속이 담지된 탄소재로 제조예 4에서 제조한 Fe-sulfide@CNT를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- [0171] 비교예 1.
- [0172] 탄소나노튜브 0.5g 및 황 1.5g을 고르게 혼합한 후, 155℃에서 30분 동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [0173] 황-탄소 복합체:도전재:바인더를 88:5:7의 중량비로 혼합하여 양극 조성물을 슬러리 형태로 제조하였으며, 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅 후 50℃의 온도로 2시간, 80℃의 온도로 2시간 동안 순차 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- [0174] 이때 도전재는 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)을, 바인더로는 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 사용하였다.
- [0176] 비교예 2.
- [0177] 탄소나노튜브 0.5g 및 황 1.5g을 고르게 혼합한 후, 155℃에서 30분 동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [0178] 황-탄소 복합체:도전재:바인더:탄소나노튜브를 88:5:7:5의 중량비로 혼합하여 물(DI water)에 용해시켜 양극 조성물을 슬러리 형태로 제조하였으며, 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅 후 50℃의 온도로 2시간, 80℃의 온도로 2시간 동안 순차 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- [0179] 이때 도전재는 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)을, 바인더로는 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 사용하였다.
- [0181] 실험예 2. 리튬-황 전지의 충·방전 및 수명특성 평가
- [0182] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 양극을 사용하여 각각의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0183] 음극으로는 약 45 μm 두께를 갖는 리튬 호일을, 전해액으로 0.75M LiFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide) 및 3 중량%의 LiNO<sub>3</sub>가 용해된 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 에틸렌글리콜에틸메틸에테르(1:2 부피비)의 혼합 전해액을 사용하고, 분리막으로 20 마이크론 폴리에틸렌을 사용하였다.
- [0185] 2-1. 충·방전 평가
- [0186] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 리튬-황 전지에 대해, 충·방전 측정장치를 사용하여 충·방전 특성 변화를 시험하였다. 얻어진 전지는 0.1C/0.1C 충전/방전 조건에서 초기 용량을 살펴보았으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.
- [0187] 비교예 1은 양극 활물질로 황-탄소 복합체만을 포함한 것이며, 비교예 2는 탄소나노튜브 및 황-탄소 복합체, 실

시에 1 및 2는 촉매 입자가 담지된 탄소재 및 황-탄소 복합체를 포함한 것이다.

[0188] 촉매 입자 및 탄소재를 포함하지 않는 비교예 1 대비 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2의 전지의 방전 용량 및 과전압이 개선된 것을 알 수 있었다.

[0190] **2-2. 수명특성 평가**

[0191] 충방전 측정장치를 사용하여 초기 3 cycle 동안 0.1C/0.1C 충전/방전, 그 이후 3 cycle 동안 0.2C/0.2C 충전/방전하고, 이후 0.5C/0.5C로 충전/방전하여 150 cycle의 충방전을 반복하여 수명특성을 측정하였고, 그 결과로도 13에 나타내었다.

[0192] 양극 활물질로 촉매 입자가 담지된 탄소재를 포함하지 않는 비교예 1은 수명 특성이 우수하지 못하였으며, 양극 활물질로 탄소재 및 황-탄소 복합체를 포함한 비교예 2는 유지 용량은 높으나, 전지의 퇴화 속도가 빠르게 나타났다.

[0193] 양극 활물질로 산화철을 담지한 탄소재 및 황-탄소 복합체를 포함한 실시예 1은 방전 유지 용량은 비교적 낮았으나 퇴화가 느리게 나타났으며, 양극 활물질로 황화코발트를 담지한 탄소재 및 황-탄소 복합체를 포함한 실시예 2는 방전 유지 용량이 높고, 전지 퇴화 시점이 늦춰진 것을 확인할 수 있었다.

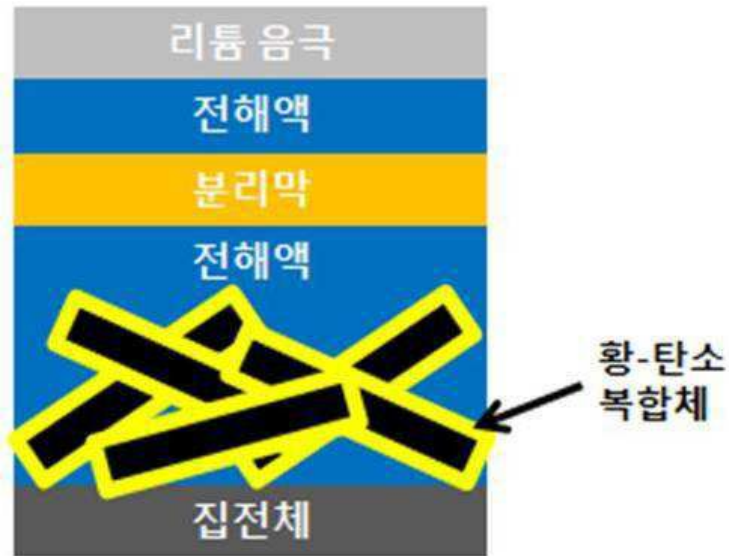
[0195] 따라서, 본 발명의 촉매 입자가 담지된 탄소재; 및 황-탄소 복합체;를 포함하는 리튬-황 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지는 방전 용량이 우수하고, 수명 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

**도면**

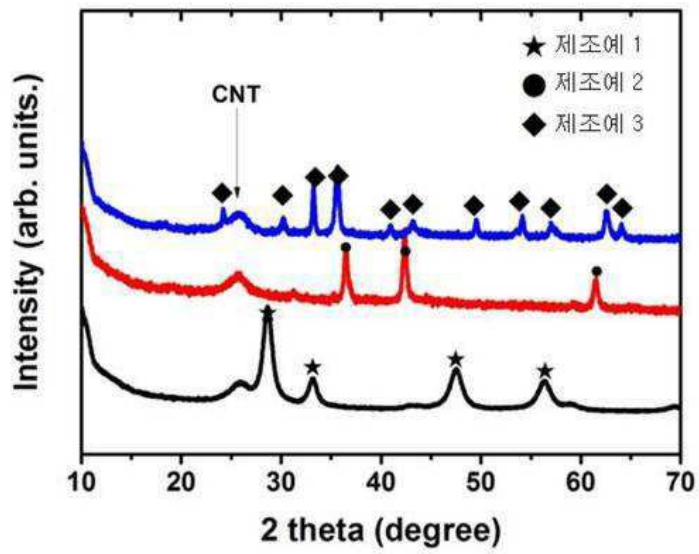
**도면1**



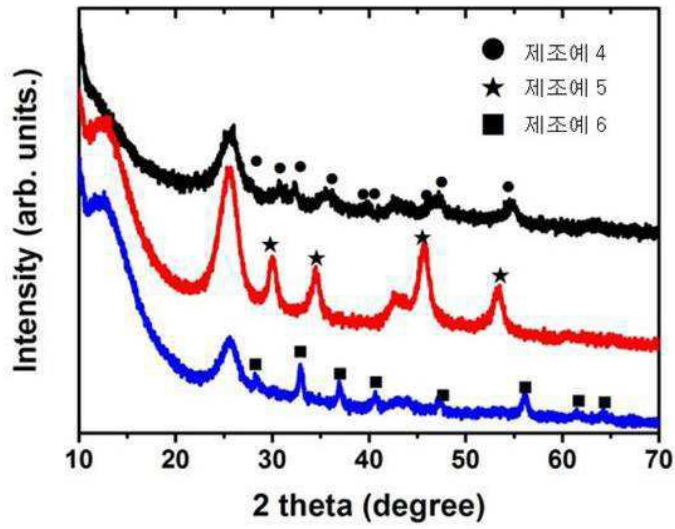
도면2



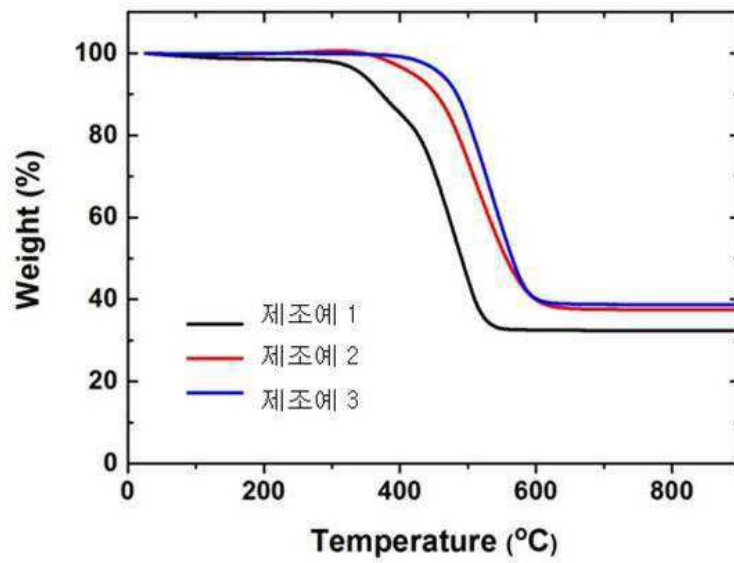
도면3



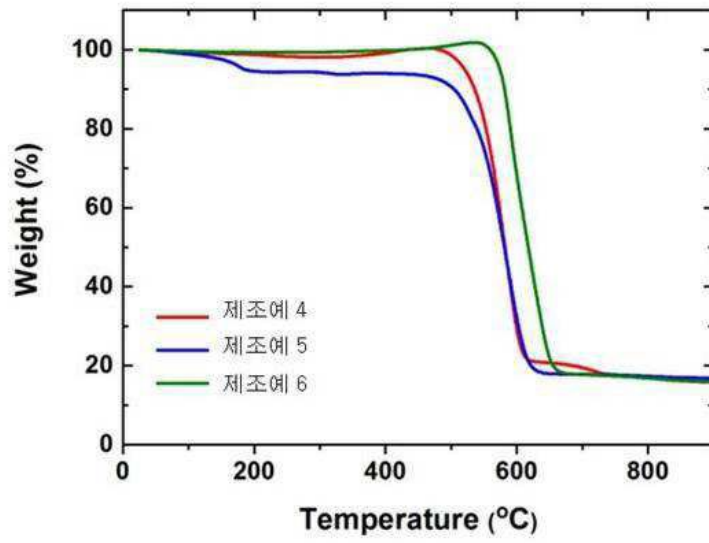
도면4



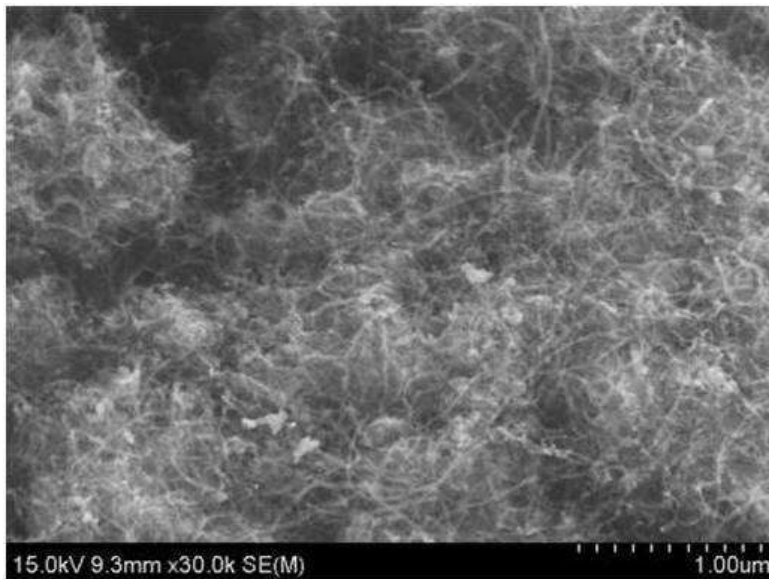
도면5



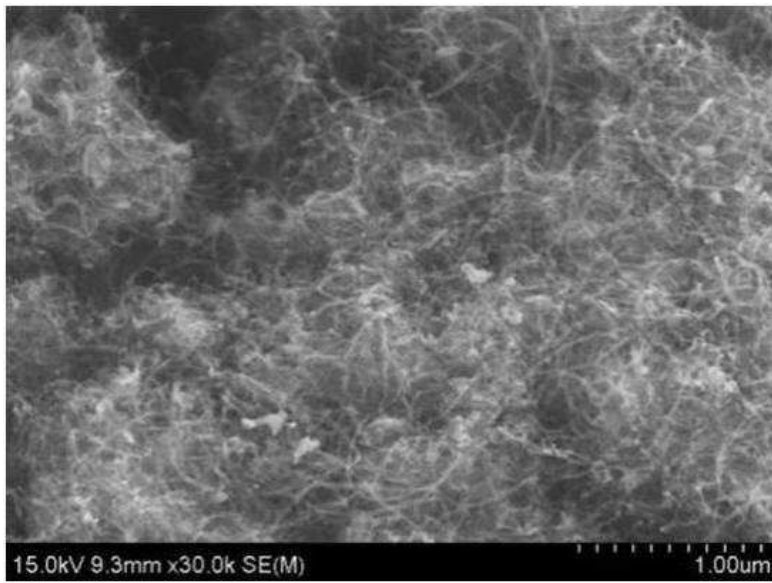
도면6



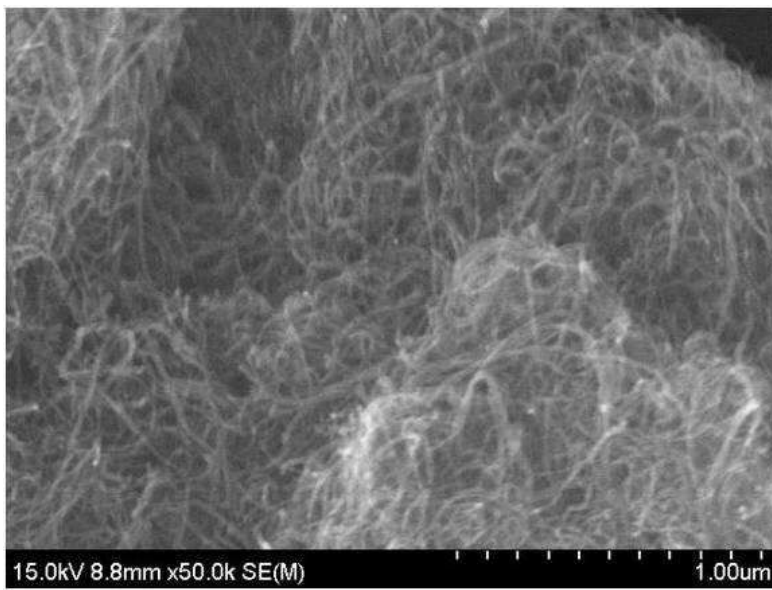
도면7



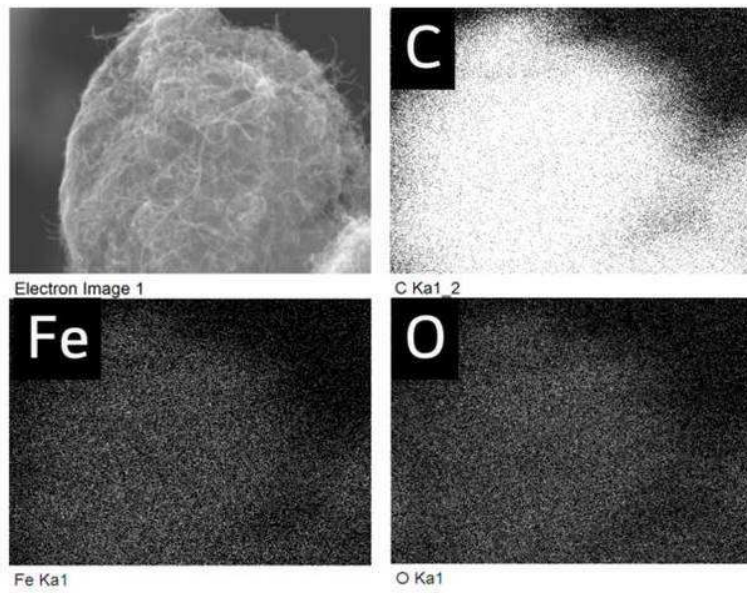
도면8



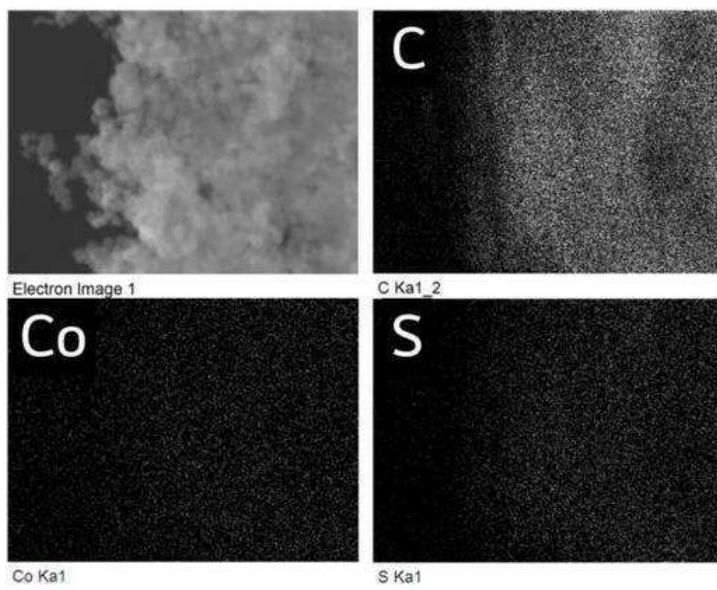
도면9



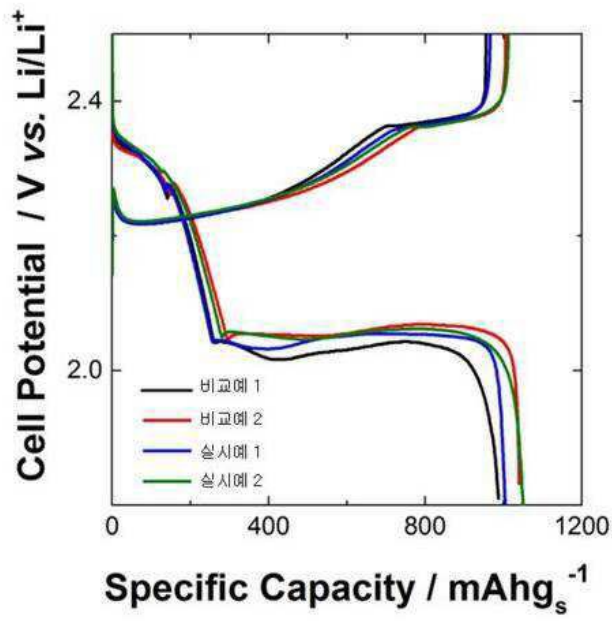
도면10



도면11



도면12



도면13

