



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0037084
(43) 공개일자 2016년04월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) C01B 17/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/58 (2013.01)
C01B 17/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0131834
(22) 출원일자 2015년09월17일
심사청구일자 2015년09월17일
- (30) 우선권주장
1020140129304 2014년09월26일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
김수환
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김민서
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
황의용
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- (74) 대리인
정순성

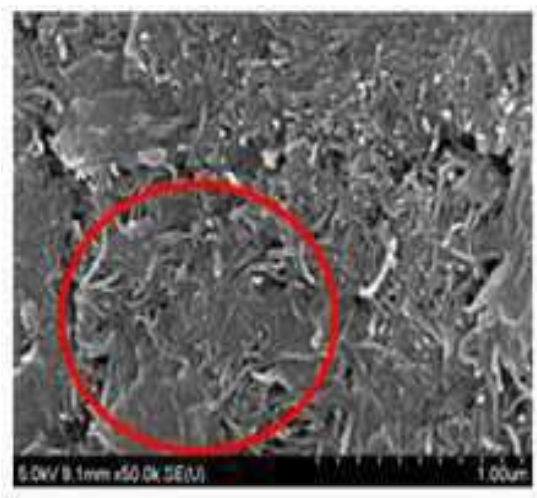
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 황-탄소나노튜브 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질 및 이를 포함한 리튬-황 전지

(57) 요약

본 명세서는 황-탄소나노튜브 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 31/02 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체;

상기 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 황 또는 황 화합물; 및

상기 황 또는 황 화합물이 구비된 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 그래핀(graphene) 층을 포함하는 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 그래핀 층의 두께가 그래핀 1 시트(sheet) 이상 100 시트(sheet) 이하인 것인 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 탄소나노튜브 응집체의 탭 밀도(tap density)가 0.01g/cc 내지 1g/cc인 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 탄소나노튜브 응집체의 직경이 500 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 탄소나노튜브 응집체의 직경이 10 μ m 내지 20 μ m인 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 황은 입자 형태를 갖는 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 황의 함량이 리튬-황 전지용 캐소드 활물질의 총중량을 기준으로 1 중량% 초과 80 중량% 미만인 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 황-탄소나노튜브 복합체가 케이지 형태를 갖는 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 황-탄소나노튜브 복합체가 양친매성 물질로 표면처리된 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 양친매성 물질은 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올, 젤라틴 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 황-탄소나노튜브 복합체.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항에 따른 황-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질.

청구항 12

청구항 11의 리튬-황 전지용 캐소드 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 도전재 및 바인더 수지 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인 리튬-황 전지용 캐소드.

청구항 14

애노드;

청구항 11의 캐소드 활물질을 포함하는 캐소드;

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 분리막; 및

상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지.

청구항 15

청구항 14의 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈.

청구항 16

3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 황 또는 황 화합물을 도입하는 단계; 및 상기 황 또는 황 화합물이 도입된 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 그래핀 층을 구비하는 단계를 포함하는 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항에 따른 황-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서, 상기 황 또는 황 화합물을 도입하는 단계는 상기 황 또는 황 화합물을 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체에 가압 하에서 용융(molten) 형태로 함침되는 방법; 용매에 황 또는 황 화합물을 녹인 후 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체를 첨가하여 탄소나노튜브의 내부에서 황 또는 황 화합물을 재성장 시키는 방법; 및 볼 밀(ball mill) 방법으로 이루어진 군에서 선택된 1가지 이상의 방법으로 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체에 상기 황 또는 황 화합물을 도입하는 것인 황-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 18

청구항 16에 있어서, 상기 그래핀을 구비하는 단계는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드를 스프레이(spray) 코팅하거나, 그래핀 옥사이드를 물에 녹여 고온에서 환원시키는 방법을 이용하는 것인 황-탄소나노튜브 복합체의 제조방법.

청구항 19

- 1) 청구항 11에 따른 캐소드 활물질을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계, 및
- 2) 상기 슬러리를 집전체에 도포하고, 건조하는 단계를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 명세서는 황-탄소나노튜브 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질 및 이를 포함한 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

리튬-황 전지는 황-황 결합을 갖는 황 계열 화합물을 캐소드 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속을 애노드 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응인 방전시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응인 충전시 황의 산화수가 증가하면서 황-황 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장하고 생성한다.

[0003] 리튬-황 전지는 애노드 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3,830 mAh/g 이고, 캐소드 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1,675 mAh/g으로 에너지 밀도면에서 유망한 전지이다. 또한, 캐소드 활물질로 사용되는 황계 물질은 값이 싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

[0004] 그러나, 황은 전기전도도가 5×10^{-30} S/cm 로 부도체에 가까우므로 전기 화학 반응으로 생성된 전자의 이동이 어려운 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 원활한 전기 화학적 반응 사이트를 제공할 수 있는 탄소와 같은 전기적 도전재를 사용되고 있다.

[0005] 리튬-황 전지는 캐소드 활물질로 황이 사용되는데 이들 활물질은 바인더, 도전재와 혼합되어 슬러리화 되고 이 슬러리를 전도성을 가지는 2차원 구조인 알루미늄 집전체 위에 코팅하게 되면 캐소드가 된다. 이 때, 황과 도전재가 단순 혼합되어 사용되는 경우는 산화-환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화될 뿐 아니라, 황의 환원 물질인 리튬 폴리설파이드가 용출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있었다. 또한, 전극 내 황 하이 로딩(high loading)시 용량이 감소하는 문제점도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0083384호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 명세서는 황-탄소나노튜브 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질 및 이를 포함한 리튬-황 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 명세서의 일 실시상태는 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체;

[0009] 상기 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 황 또는 황 화합물; 및

[0010] 상기 황 또는 황 화합물이 구비된 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 그래핀(graphene)을 포함하는 황-탄소나노튜브 복합체를 제공한다.

[0011] 본 명세서의 일 실시상태는 또한, 상기 황-탄소나노튜브 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 명세서의 일 실시상태는 또한, 상기 황-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질을 제공한다.

[0013] 본 명세서의 일 실시상태는 또한, 상기 리튬-황 전지용 캐소드 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드를 제공한다.

[0014] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 상기 리튬-황 전지용 캐소드의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 애노드;

[0016] 상기 캐소드 활물질을 포함하는 캐소드;

[0017] 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 분리막; 및

[0018] 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

[0019] 본 명세서는 또한, 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브 응집체의 3차원 구조를 통해 전지의 충방전 과정에서 황의 폴리설파이드로의 용출시에 캐소드 구조가 붕괴되는 현상을 억제하고, 그래핀 코팅을 통

해 폴리설파이드 억제 및 황-탄소나노튜브 복합체의 도전성을 증가시킬 수 있다.

[0021] 나아가, 본 명세서에 따른 황-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 하이 로딩(high loading)에서도 고용량을 구현시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1(a)는 3차원 구조의 탄소나노튜브를 이용한 복합체 제조시 황 함침 전의 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 1(b)는 3차원 구조의 탄소나노튜브를 이용한 복합체 제조시 황 함침 후의 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 3 내지 도 5는 종래의 리튬-황 전지에 있어서, 폴리설파이드가 전해액에 용출되는 모습을 개략적으로 나타낸 도이다.

도 6은 실시예 및 비교예의 셀용량 그래프이다.

도 7은 실시예 및 비교예의 충방전 효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 명세서에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

[0024] 본 명세서의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시상태들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 명세서는 이하에서 개시되는 실시상태들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이고, 단지 본 실시상태들은 본 명세서의 개시가 완전하도록 하며, 본 명세서가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 명세서는 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 기술 및 과학적 용어를 포함하는 모든 용어는 본 출원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0025] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체는 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체; 상기 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 황 또는 황 화합물; 및 상기 황 또는 황 화합물이 구비된 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 구비된 그래핀(graphene)을 포함한다.

[0026] 도 2에서 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체의 모습을 나타내었다. 구체적으로, 황이 구비된 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체의 외부표면에 그래핀이 코팅된 모습을 나타내었다. 그러나, 본 명세서에 따른 황-탄소나노튜브 복합체의 모습이 도 2의 구조에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 종래의 리튬-황 전지에 있어서, 폴리설파이드가 전해액에 용출되는 모습을 하기 도 3 내지 도 5에 개략적으로 나타내었다. 보다 구체적으로, 도 3은 리튬-황 전지의 방전시, 캐소드에 도착한 리튬 이온이 황과 반응하고, 황은 링이 열리면서 리튬 폴리설파이드 형태로 변화하는 것을 나타낸 것이다. 또한, 도 4는 리튬 폴리설파이드가 전해액에 녹아서 전해액 속에 떠다니거나 애노드로 이동하는 모습을 나타낸 것이다. 또한, 도 5는 리튬 폴리설파이드가 전해액에 완전 용출되고, 캐소드 표면에 노출된 모습을 나타낸 것이다.

[0028] 상기와 같이, 종래의 리튬-황 전지는 산화-환원 반응시에 황이 전해질로 유출되어 전지 수명이 열화될 뿐 아니라, 적절한 전해액을 선택하지 못하였을 경우에 황의 환원 물질인 리튬 폴리설파이드가 용출되어 더 이상 전기화학반응에 참여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

[0029] 황은 전기화학 반응시 폴리설파이드로 변하며, 초기에는 가용성(soluble) 상이 생성된다. 이에 따라, 폴리설파이드로 변한 황이 전해액에 녹게 되고, 더 이상 전기화학 반응에 참여하지 못해 전지의 용량 손실의 주요 원인이 된다. 또한, 전해액으로 용출되면서 캐소드 구조가 무너지는 위험도 함유하고 있다.

[0030] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브의 3차원 구조의 내부에 황이 존재하기

때문에, 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 탄소나노튜브 내부에 위치할 수 있게 되면, 폴리설파이드 용출시에도 3차원으로 얹혀 있는 구조가 유지되어 캐소드 구조가 붕괴되는 현상을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 상기 황-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 하이로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다.

[0031] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 황 또는 황 화합물은 상기 탄소나노튜브 응집체의 내부기공에도 구비될 수 있다.

[0032] 나아가, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체는 황 또는 황 화합물이 구비된 탄소나노튜브 응집체에 그래핀 층이 추가로 더 구비된다. 상기 그래핀은 폴리설파이드의 용출을 억제하는 역할을 함과 동시에 황-탄소나노튜브 복합체의 도전성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 3차원 구조란 2가닥 이상이 교차되는 교차점들이 3차원으로 분포하는 것을 의미할 수 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 3차원 구조란 2차원으로 얹힌 각각의 기본 단위들이 다시 3차원으로 얹혀 최종적으로 3차원 구조를 가지는 것을 의미할 수 있다. 상기 “얹힌”은 2가닥 이상이 물리적 접촉을 통해 서로 교차하고 있는 것을 의미할 수 있다.

[0035] 본 명세서에 있어서, 상기 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체는 탄소나노튜브들이 서로 가교되거나 얹혀서 그물 구조를 형성하는 것으로서, 케이지형(cage type) 탄소나노튜브 등과 같은 용어로 표현될 수도 있다.

[0036] 본 명세서에서 상기 탄소나노튜브 응집체는 수많은 탄소나노튜브 가닥이 얹혀 있는 구조로 각각의 탄소나노튜브의 단면의 직경이 1 나노미터 이상 100 나노미터 이하일 수 있다.

[0037] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체의 재료로 사용되는 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체는 전술한 바와 같이 케이지형 탄소나노튜브 일 수 있으며, 상기 탄소나노튜브는 케이지 형태를 취하기 위해 별도로 복잡한 과정을 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노튜브는 제조 후 별도로 분리작업을 하지 않으므로 케이지 형태를 취하기 위한 복잡한 과정을 요하지 않는다. 이는 CNT 제조 시 초기에 나오는 응집체 형태를 그대로 이용하여 복합체를 제조하기 때문이다.

[0038] 상기 탄소나노튜브는 선형 도전성 탄소를 의미하며, 구체적으로 탄소나노튜브(CNT), 그래파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF) 또는 활성화 탄소 파이버(ACF)를 사용할 수 있고, 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 또는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 모두 사용 가능하다.

[0039] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 황-탄소나노튜브 복합체는 케이지 형태를 갖는다.

[0040] 도 1(a)에서는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 황-탄소나노튜브 복합체에 포함되는 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체의 이미지를 나타내었으며, 도 1(b)는 황을 함침시킨 후의 이미지이다.

[0041] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 그래핀 층의 두께는 그래핀 1 시트(sheet) 이상 100 시트(sheet) 이하이다. 상기 그래핀 시트의 두께 및/또는 그래핀 시트의 개수는 주사전자현미경으로 촬영한 SEM 이미지 또는 투과전자현미경으로 촬영한 TEM 이미지를 통해서 확인할 수 있다.

[0042] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소나노튜브 응집체의 탭 밀도(tap density)는 0.01g/cc 이상 1g/cc 이하일 수 있다. 상기 탄소나노튜브 응집체의 탭 밀도가 0.01g/cc 이상이면 단위 부피당 바인더 및 용매의 첨가량이 감소하게 되고, 이에 따라 황의 함유량이 증가하여 전지의 용량이 증가될 수 있다. 상기 탄소나노튜브 응집체의 탭 밀도가 1g/cc 이하이면 전극 내 탄소나노튜브 응집체 간의 기공도가 급격히 감소하여 함침된 황이 서로 엉겨 붙어 전해액 젖음성이 감소하고, 전자 전달이 어려워지게 되는 문제를 억제할 수 있다. 더욱이, 황이 반응하여 Li_2S 를 생성하면서 부피가 증가하게 되므로 탭 밀도가 1g/cc 이하이면 기공도가 더욱 감소하게 되어 전극의 내구성에도 문제가 생기고 용량 또한 감소하게 되는 문제도 억제할 수 있다.

[0043] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소나노튜브 응집체는 제조 방식에 따라 구형 타입, 열기설기 얹힌(entangled) 타입 및 번들(bundle) 타입으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 형태를 갖는다.

[0044] 탄소나노튜브 응집체의 형태 및 탭 밀도(tap density)는 탄소나노튜브 제조 시 첨가되는 촉매의 함량에 따라 변할 수 있으며, 이러한 특성에 의해 탄소나노튜브 응집체의 탭 밀도(tap density) 및 탄소나노튜브 입자간 간격도 변하게 된다. 촉매의 양을 이용하여 탭 밀도에 변화를 주는 경우, 촉매의 양이 많을수록 탭 밀도(tap

density)가 크고 서로 치밀하게 더 엉켜 있으면서 탄소나노튜브의 꼬임이 더 심한 반면 촉매의 양이 적을수록 탭 밀도(tap density)가 낮고 탄소나노튜브가 선형적으로 꼬임이 덜한 상태로 응집된다. 이러한 엉킴 상태에 따라 탄소나노튜브 응집체의 공극도가 달라지게 된다.

[0045] 본 명세서에서 탭 밀도는 단위 부피당 시료의 충전 정도를 측정하기 위한 방법으로 당업계에서 일반적으로 사용되는 방법으로 측정할 수 있다. 예컨대, 시료를 넣은 측정용 용기를 기계적으로 부피 변화량이 2% 이내일 때까지 태핑(tapping)하여 얻은 겉보기밀도일 수 있다.

[0046] 본 명세서의 일 실시상태에서, 상기 탭 밀도는 탄소나노튜브를 준비하는 단계에서 탄소나노튜브를 성장할 때 촉매량을 변화하여 조절할 수 있다.

[0047] 상기 탄소나노튜브를 성장시키는 방법은 한정되지 않으며, 당업계에서 사용되는 방법을 이용할 수 있다. 상기 촉매의 종류 또한 한정되지 않으며, 당업계에서 사용되는 일반적인 촉매를 사용할 수 있다.

[0048] 상기 촉매는 금속 촉매 또는 금속 산화물 촉매일 수 있다.

[0049] 상기 금속 촉매는 Fe, Ni, Co, Cr, Ni/Ti, Co/Ti 및 Fe/Ti 등일 수 있다.

[0050] 상기 금속 산화물 촉매는 Fe_2O_3 , Al_2O_3 및 CuO일 수 있다.

[0051] 전술한 바와 같이, 상기 금속 촉매 또는 금속 산화물 촉매의 종류와 함량을 조절함으로써 탄소나노튜브 응집체의 공극도와 탄소나노튜브의 길이와 형상을 조절할 수 있다. 상기 촉매량을 적게 포함할수록 탄소나노튜브 응집체의 내부의 밀도가 크고, 입자의 모양이 실타래의 형상을 띌 수 있고, 촉매량을 많이 포함할수록 탄소나노튜브 응집체 내부의 입자가 선형(linear)이고, 내부의 밀도가 작게 형성될 수 있다. 따라서, 상기와 같이 탄소나노튜브 응집체의 제조시 촉매량을 조절하여 탄소나노튜브 응집체의 탭밀도를 조절할 수 있다.

[0052] 본 명세서에 따른 탄소나노튜브-황 복합체는 탄소나노튜브 응집체를 사용하여 종래의 탄소나노튜브 입자를 분산시켜 황을 시드(seed)로 성장시키거나 표면에 코팅하는 방법보다 더 많은 양의 황을 탄소나노튜브에 균일하게 함침시킬 수 있다. 이에 따라 단위 부피당 황의 함유량(loading)이 증가되어 전극의 용량을 증가시킬 수 있다.

[0053] 상기 탄소나노튜브-황 복합체에서 탄소나노튜브 응집체의 직경은 1 마이크로미터 이상 500 마이크로미터 이하, 구체적으로 1 마이크로미터 이상 100 마이크로미터 이하, 더욱 구체적으로 1 마이크로미터 이상 50 마이크로미터 이하일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 1 마이크로미터 이상 10 마이크로미터 이하일 수 있다. 상기 탄소나노튜브 응집체의 직경이란 응집체의 단면의 지름 중 가장 큰 값을 의미한다.

[0054] 탄소나노튜브 응집체의 직경이 500 마이크로미터를 초과하면 전극 균일성이 떨어지면서 입자간 공극이 많이 생겨 황 함유량이 감소하게 되며 집전체와의 접촉 면적이 감소하게 된다. 그러므로 적절한 공극 및 전극 균일성을 주기 위해서는 탄소나노튜브 응집체의 직경이 500 마이크로미터 이하인 것이 바람직하다.

[0055] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 탄소나노튜브 응집체의 직경은 $10\mu m$ 내지 $20\mu m$ 이다.

[0056] 본 명세서에 있어서, 상기 황-탄소나노튜브 복합체는 황을 구비하고 있는 황-탄소나노튜브 복합체 또는 황 화합물을 구비하고 있는 황-탄소나노튜브 복합체를 의미한다. 다시 말해, 황-탄소나노튜브 복합체의 황은 황 원소 또는 황 화합물에 포함되는 황을 의미한다.

[0057] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 황은 입자 형태를 가질 수 있다.

[0058] 구체적으로, 상기 황은 상기 탄소나노튜브 응집체의 외부 전체 표면의 100% 미만, 구체적으로 1% 내지 80%, 더욱 구체적으로 50% 내지 80% 영역에 위치할 수 있다. 상기 황이 상기 탄소나노튜브 응집체의 외부 전체 표면 영역에서 상기 범위 내에 있을 때, 전자 전달 면적 및 전해액의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 상기 영역에서 황은 모세관 현상(Capillary force)에 의해 탄소나노튜브 응집체에 얇게 함침되므로써 충방전 과정에서 전자 전달 접촉 면적을 증가시킬 수 있다.

[0059] 상기 황이 상기 탄소나노튜브 응집체의 외부 전체 표면의 100% 영역에 위치할 경우, 상기 탄소나노튜브 응집체가 황으로 완전히 덮여 전해액 젖음성이 떨어지고, 전극 내에 포함되는 도전체와 접촉성이 떨어져 전자 전달을 받지 못해 반응에 기여할 수 없게 된다. 즉, 상기 황이 상기 탄소나노튜브 응집체의 외부 표면 전체에 위치하는 경우는 탄소나노튜브의 전자 전달 역할을 감소시키기 때문에 바람직하지 않다.

[0060] 상기 복합체는 황을 탄소나노튜브에 함침시킨 것으로서 황이 탄소나노튜브 응집체에 함침시 입자 크기에는 변화가 거의 없다. 상기 함침은 탄소나노튜브 응집체와 황을 균일하게 혼합한 후 황의 녹는점 이상의 온도에서 황이

탄소나노튜브 응집체를 따라 모세관 현상에 의해 코팅이 되는 것일 수 있다.

- [0061] 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 황-탄소나노튜브 복합체는 양친매성 물질로 표면처리된다.
- [0062] 상기 황-탄소나노튜브 복합체에 양친매성 물질을 코팅해 줌으로서 폴리설파이드를 트랩(trap)시키는 역할을 증대시킬 수 있다. 이로 인하여, 폴리설파이드의 전해액 내로의 용출이 억제되고 이는 전지의 수명 개선으로 이어진다.
- [0063] 상기 양친매성 물질은 친수성(hydrophilicity) 부분과 소수성(hydrophobicity) 부분을 동시에 가지고 있는 물질이다. 상기 양친매성 물질의 예로는, 폴리비닐 피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 젤라틴 및 이들의 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 황-탄소나노튜브 복합체를 양친매성 물질로 표면처리하는 방법은, 전술한 양친매성 물질이 용해된 계면활성제 용액에 탄소나노튜브 응집체를 투입하고, 50℃ 미만의 온도에서 24시간 정도 교반한 후, 탄소나노튜브 응집체를 필터하여 건조하는 공정을 통하여 수행될 수 있으나, 당 기술분야에 알려진 방법이면 어느 방법이든 무방하다.
- [0065] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 양친매성 물질은 황-탄소나노튜브 복합체의 표면의 적어도 일부분에 위치할 수 있다. 또한, 상기 양친매성 물질은 황-탄소나노튜브의 표면의 전체 영역에 위치할 수 있다.
- [0066] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 양친매성 물질은 캐소드 활물질의 전체 중량을 기준으로 0 중량% 초과 35 중량% 미만으로 포함될 수 있다. 구체적으로는, 캐소드 활물질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 33 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 구체적으로는 1 중량% 내지 33 중량%로 포함될 수 있다.
- [0067] 본 명세서의 일 실시상태는 상기 황-탄소나노튜브 복합체를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질을 제공한다.
- [0068] 본 명세서는 또한, 상기 리튬-황 전지용 캐소드 활물질을 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드를 제공한다.
- [0069] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 전극 로딩량이 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 일 때, 초기 방전 용량이 $1100\text{mAh}/\text{g}$ 이상이다.
- [0070] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 전극 로딩량이 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 일 때, 초기 방전 용량이 $900\text{mAh}/\text{g}$ 이상이다.
- [0071] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 전극 로딩량이 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 일 때, 초기 방전 용량이 $800\text{mAh}/\text{g}$ 이상이다.
- [0072] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 전극 로딩량이 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 일 때, 초기 방전 용량이 $700\text{mAh}/\text{g}$ 이상이다.
- [0073] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬-황 전지용 캐소드는 도전재 및 바인더 수지 중 적어도 하나를 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 도전재로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 한정하지 않으나, KS6와 같은 흑연계 물질; 슈퍼 P(Super-P), 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 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.
- [0075] 상기 도전재의 함량은 상기 캐소드 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0076] 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상표명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌폴리비닐클로라이드, 폴리아크로로니트릴, 폴리비닐피리딘,

폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

- [0077] 상기 바인더의 함량은 상기 캐소드 재료용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0078] 본 명세서는 또한, 애노드; 상기 캐소드 활물질을 포함하는 캐소드; 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [0079] 상기 애노드는 전지가 방전될 때 전자를 내보내면서 금속이온이 생성되는 산화반응이 일어나며, 전지의 충전 시에 캐소드(환원전극)의 역할을 수행할 수 있다.
- [0080] 상기 캐소드는 전지가 방전될 때 애노드로부터 전달된 양이온을 받아 환원반응이 일어나며, 전지의 충전 시에 애노드(산화전극)의 역할을 수행할 수 있다.
- [0081] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 애노드는 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함한다.
- [0082] 상기 애노드 활물질로서의 리튬 합금은 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금인 것이나, 이에 한정되지 않는다.
- [0083] 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 분리막은 캐소드와 애노드를 서로 분리 또는 절연시키고, 캐소드와 애노드 사이에 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 캐소드 및/또는 애노드에 부가된 코팅층일 수도 있다.
- [0084] 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 μ m 내지 약 50 μ m, 상세하게는 약 5 μ m 내지 약 25 μ m 일 수 있다.
- [0085] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 위치하는 전해질은 리튬염 및 유기 용매를 포함한다.
- [0086] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 용매 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 약 0.2M 내지 2.0M일 수 있다. 본 출원에 사용하기 위한 리튬염의 예로는, LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃, LiClO₄, LiSO₃CH₃, LiB(Ph)₄, LiC(SO₂CF₃)₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.
- [0087] 상기 유기 용매는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용할 수도 있다. 2 이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호 용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0088] 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설폭사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 메탈 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬 금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface)를 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.
- [0089] 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- [0090] 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), γ -부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설폭사이드, 디메틸 설페이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등이 있다.
- [0091] 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- [0092] 본 명세서는 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈을 제공한다.
- [0093] 상기 전지모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력

저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.

- [0094] 또한, 본 명세서의 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 황 또는 황 화합물을 도입하는 단계; 및 상기 황 또는 황 화합물이 구비된 탄소나노튜브 응집체의 내부표면 및 외부표면 중 적어도 일부에 그래핀 층을 구비하는 단계를 포함하는 상기 리튬-황 전지용 캐소드 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0095] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 그래핀을 구비하는 단계는 그래핀 또는 그래핀 옥사이드를 스프레이(spray) 코팅하거나, 그래핀 옥사이드를 물에 녹여 고온에서 환원시키는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0096] 본 명세서에 따른 리튬-황 전지용 캐소드 활물질의 제조방법은 응집된 탄소나노튜브를 제트밀(Jet mill), 다이노 밀 등의 건식 방법으로 탄소나노튜브 자체의 응집성을 잃지 않으면서 그 크기를 수마이크로 크기로 조절한 후 황 또는 황 화합물을 탄소나노튜브 응집체 내에 함침시키는 방법에 대한 것이다.
- [0097] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 황 또는 황 화합물은 탄소나노튜브 응집체에 가압 하에서의 용융(molten) 형태로 함침되는 방법; 용매에 황 또는 황 화합물을 녹인 후 탄소나노튜브 응집체를 첨가하여 탄소나노튜브 응집체의 내부에서 황을 재성장시키는 방법; 및 볼 밀(ball mill) 방법으로 이루어진 군에서 선택된 1가지 이상의 방법으로 탄소나노튜브 응집체에 도입될 수 있다.
- [0098] 황은 탄소나노튜브 원재료에 함침시킨 후 제트 밀(Jet mill), 다이노 밀, 볼 밀(ball mill) 등으로 입자를 수마이크로로 조절할 수 있으나, 탄소나노튜브 응집체를 수마이크로로 조절한 후 황을 함침시키는 것이 바람직하다.
- [0099] 본 명세서에서 사용하는 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체는 탄소나노튜브 분산 전 생산물로 특별한 공정이 필요없이 바로 사용할 수 있으며, 형상에 제한이 없어 공정상 이점이 있다.
- [0100] 종래에는 탄소나노튜브의 표면에 산처리를 하거나 피치 옥사이드(pitch oxide) 처리를 하여 개개의 탄소나노튜브 입자로 분산시킨 후, 황을 탄소나노튜브 입자의 내부 또는 표면에 성장시키거나, 내부 및 외부에 코팅하는 방법을 사용하여 탄소나노튜브-황 복합체를 제조하였다. 또는, 카본에 인위적으로 기공을 만들어서 속이 빈 할로우 카본(hollow carbon)이나 다공성 카본을 제조하여 탄소-황 복합체를 제조하였다. 상기 종래의 방법은 탄소나노튜브에 표면 처리를 하거나 인위적으로 기공을 만드는 것이 쉽지 않았고, 균일한 크기의 복합체 입자를 제조하기가 어려웠으며, 대량생산이 어렵다는 문제가 있다.
- [0101] 그러나, 본 명세서에 따른 황-탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브가 전자 이동 통로의 역할을 하기 때문에 전자 전도성을 높여주며, 전극의 용량을 개선시킬 수 있는 장점이 있다. 동시에 탄소나노튜브가 황의 컨택 사이트(contact site)로 역할을 할 수 있어서 황이 전해액에 의해 스웰링(swelling) 되더라도 탄소와 황의 분리가 일어나지 않아서, 황이 전해질로 유출되는 것을 감소시킬 수 있고, 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0102] 또한, 본 명세서의 다른 하나의 실시상태에 따른 리튬-황 전지용 캐소드의 제조방법은, 1) 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 캐소드 활물질을 포함하는 슬러리를 준비하는 단계, 및 2) 상기 슬러리를 집전체에 도포하고, 건조하는 단계를 포함한다.
- [0103] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 건조는 진공 건조이다.
- [0104] 본 명세서에 따른 리튬-황 전지용 캐소드의 제조방법에 있어서, 상기 캐소드 활물질 등에 대한 내용은 전술한 바와 동일하므로, 이에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0105] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 슬러리는 유기용매를 추가로 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기용매는 캐소드 활물질 및 도전제를 균일하게 분산시킬 수 있고, 쉽게 증발될 수 있는 유기용매라면 특별히 한정되지 않는다. 이의 구체적인 예로는, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 시클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 폴리에틸렌글리콜, 및 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매일 수 있다.
- [0106] 상기 슬러리를 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 리튬-황 전지용 캐소드를 형성할 수 있다. 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 캐소드의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있다.
- [0107] 상기 집전체로는 일반적으로 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 구체적으로 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용할 수 있고, 더욱 구체적으로 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 탄소가 코팅된 알루미늄 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉

저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0108] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 비교예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예 및 비교예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예 및 비교예에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예 및 비교예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0109] [실시예]

[0110] sulfur를 용융하여, 150℃에서 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체(탭 밀도: 0.02g/cc, 직경: 100 μ m 이하)에 함침시킨 후 그래핀 옥사이드를 sulfur가 함침된 탄소나노튜브 응집체와 함께 90℃에서 3시간 동안 교반하면서 열처리하여 복합체를 제조했다. 제조된 복합체의 S:Carbon의 중량비는 7:3이었다. 이때, Carbon은 그래핀 옥사이드와 탄소나노튜브 응집체의 중량을 포함한다.

[0111] 제조한 복합체를 이용하여, 복합체: 도전재(Denka black): SBR/CMC= 75: 20: 5 (2.5/2.5)의 중량비로 슬러리를 제조한 후 20 μ m 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅하여 전극을 제조했다.

[0112] 상기 SBR/CMC는 바인더로서 각각 스티렌부타디엔 고무 (Styrene-butadiene rubber), 카르복시메틸 셀룰로오스 (Carboxymethyl cellulose)를 사용했다.

[0113] [비교예]

[0114] 실시예에서 탄소나노튜브 응집체 대신에 super-C를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 전극을 제조했다.

[0115] [실험예 1]

[0116] 캐소드로서 실시예 및 비교예에서 제조된 전극을 각각 사용하고, 애노드로서 리튬금속을 사용하여 코인셀을 제조했다. 이때, 상기 코인셀은 TEGDME/DOL/DME(1:1:1), LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI) 1M, LiNO₃ 0.1M로 제조한 전해액을 사용했다.

[0117] 상기 TEGDME/DOL/DME는 용매로서 각각 Triethylene glycol dimethyl ether, dioxolane 및 Dimethyl ether를 사용했다.

[0118] 제조된 코인셀을 1.5에서 2.8V까지의 용량을 측정했다.

[0119] 0.1C rate CC/CV로 충전하고, 0.1C rate CC로 방전하는 사이클을 50회 반복하여 충방전 효율을 측정했다. (CC: Constant Current, CV: Constant Voltage)

[0120] 그 결과를 도 6 및 도 7에 도시했다.

[0121] 도 6을 통해 비교예에 비하여 실시예의 초기 방전 용량이 향상된 것을 확인할 수 있고 도 7을 통해 실시예의 수명특성이 비교예에 비하여 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0122] [실험예 2]

[0123] 실시예에서 황-탄소나노튜브 복합체를 제조할 때, 황 함침 전의 3차원 구조의 탄소나노튜브 응집체, 황이 함침된 탄소나노튜브 응집체 및 그래핀 옥사이드가 구비된 복합체를 주사전자현미경으로 관찰했다.

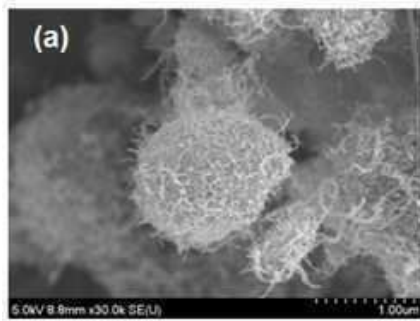
[0124] 도 1(a)는 3차원 구조의 탄소나노튜브를 이용한 복합체 제조시 황 함침 전의 탄소나노튜브 응집체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

[0125] 도 1(b)는 3차원 구조의 탄소나노튜브를 이용한 복합체 제조시 황 함침 후의 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

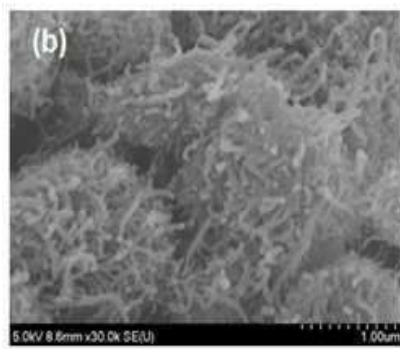
[0126] 도 2는 실시예에서 제조된 황-탄소나노튜브 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도면

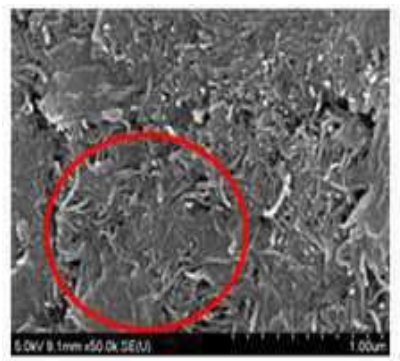
도면1a



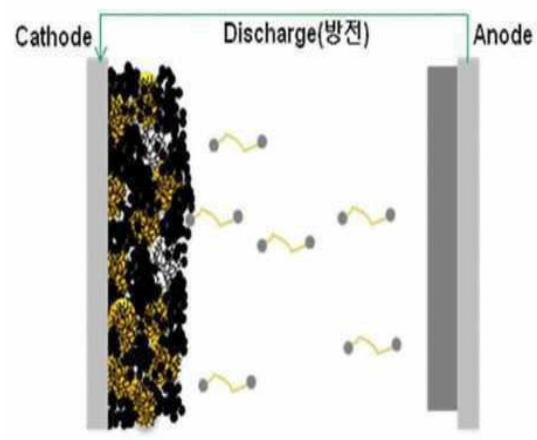
도면1b



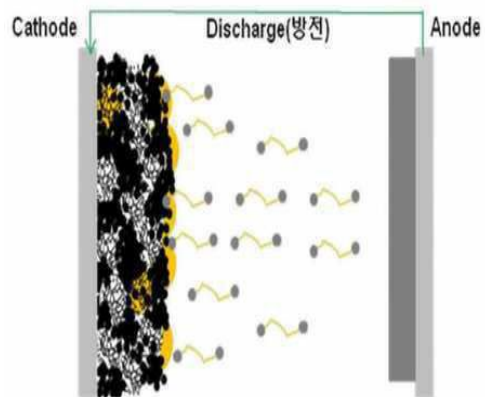
도면2



도면3



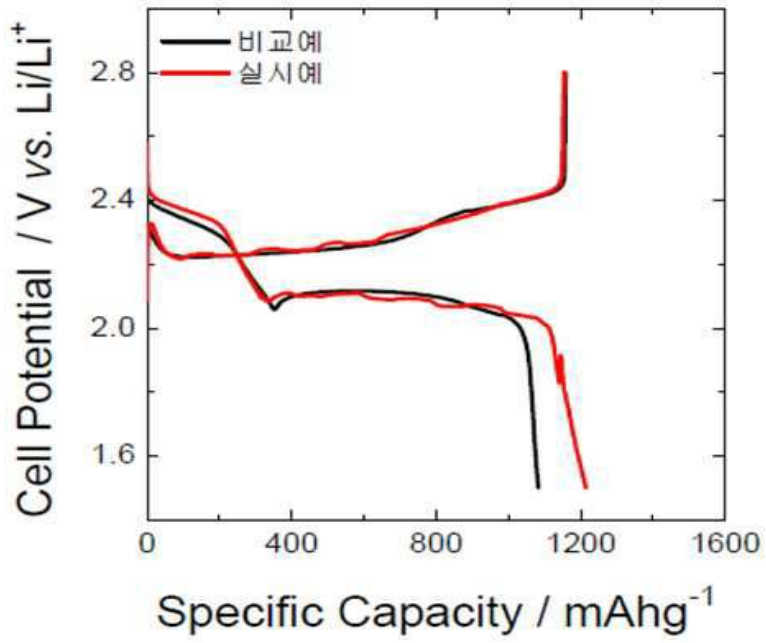
도면4



도면5



도면6



도면7

