



(19) 대한민국 지식재산청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0172272  
(43) 공개일자 2025년12월09일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>H01M 4/136</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)<br/> <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/133</i> (2010.01)<br/> <i>H01M 4/1393</i> (2010.01) <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>H01M 4/136</i> (2013.01)<br/> <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-0111215<br/>                 (22) 출원일자 2024년08월20일<br/>                 심사청구일자 2024년08월20일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>                 1020240070810 2024년05월30일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>                 포항공과대학교 산학협력단<br/>                 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)</p> <p>(72) 발명자<br/>                 김원배<br/>                 경상북도 포항시 남구 청암로 77<br/>                 지준혁<br/>                 경상북도 포항시 남구 청암로 77</p> <p>(74) 대리인<br/>                 특허법인아이엠</p> |
|--|---|

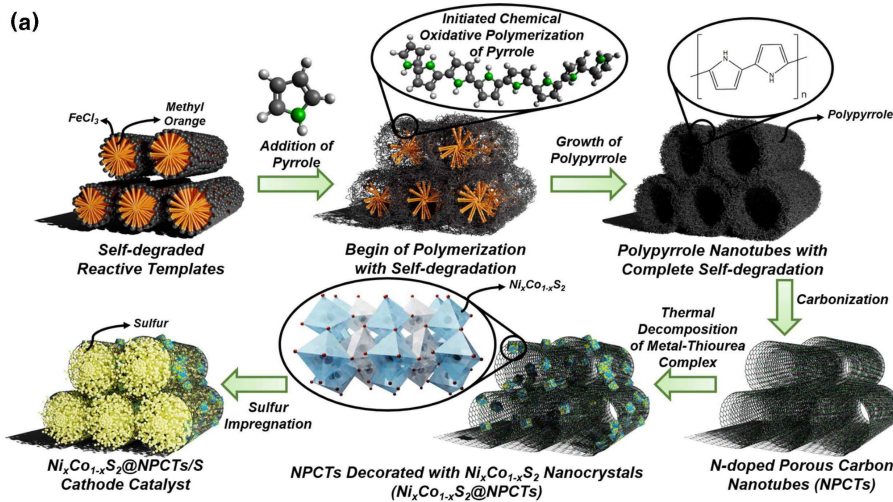
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지 양극물질, 그 제조 방법 및 이를 이용한 리튬-황 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 리튬-황 전지에서 사이클 중 나타날 수 있는 셔틀효과와 양극의 큰 부피 변화에 따른 수명 열화를 방지할 수 있는 리튬-황 전지 양극 물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극 물질은 질소 도핑된 탄소나노튜브와 상기 탄소나노튜브 내부에 배치되는 황을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 표면에는 전이금속 황화물 나노결정이 분산되어 있게 된다.

**대표도**



(52) CPC특허분류

*H01M 4/133* (2013.01)

*H01M 4/1393* (2013.01)

*H01M 4/1397* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711199641
과제번호	2021R1A5A1084921
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	탄소제로 그린 암모니아 사이클링 연구센터
과제수행기관명	포항공과대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

질소 도핑된 탄소나노튜브와 상기 탄소나노튜브 내부에 배치되는 황을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 표면에는 전이금속 황화물 나노결정이 분산되어 있는, 리튬-황 전지 양극물질.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 황화물 나노결정에서 전이금속은 니켈과 코발트인, 리튬-황 전지 양극물질.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전이금속 황화물 나노결정은 아래의 [화학식 1]에 따르는 조성을 가지는, 리튬-황 전지 양극물질.

[화학식 1]  $Ni_xCo_{1-x}S_2(0.1 \leq x \leq 0.7)$

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 x는,  $0.2 \leq x \leq 0.5$  범위인, 리튬-황 전지 양극물질.

#### 청구항 5

질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계;

니켈-티오우레아(Nickel-Thiourea) 화합물과 코발트-티오우레아(Cobalt-Thiourea) 화합물을 합성하는 단계;

상기 질소 도핑 탄소나노튜브를 용매에 투입하고 분산시키는 단계;

상기 탄소나노튜브가 분산된 용매에 상기 니켈-티오우레아 화합물 및 상기 코발트-티오우레아 화합물을 투입하고 혼합하여 혼합 슬러리를 준비하는 단계;

상기 혼합 슬러리를 교반시키면서 용매를 증발시켜 고상 혼합물을 얻는 단계;

상기 고상 혼합물을 가열하여 전이금속 황화물 나노결정이 질소 도핑 탄소나노튜브 표면에 분산되어 배치된 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체를 얻는 단계; 및

상기 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체 내부로 황을 주입하는 단계를 포함하는, 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계는,

- (a) 메틸오렌지(Methyl Orange) 수용액에  $\text{FeCl}_3$ 와 SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate)를 투입하고 혼합하여 혼합 수용액을 준비하는 단계;
- (b) 상기 혼합 수용액을 교반하면서 피롤(pyrrole)을 적하하는 단계;
- (c) 상기 피롤이 적하된 혼합 수용액에서 침전물을 회수하는 단계; 및
- (d) 상기 침전물을 가열하여 상기 질소 도핑된 탄소나노튜브를 얻는 단계를 포함하는, 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법.

### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 고상 혼합물의 가열은 비활성 가스 분위기에서 300~500℃ 범위에서 유지하는 것인, 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따르는 리튬-황 전지 양극 물질을 포함하는 리튬-황 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 질소 도핑된 탄소나노튜브의 내부에 황이 포함된 리튬-황 전지 양극물질에 관한 것으로서, 특히 질소 도핑된 탄소나노튜브 표면에는 니켈과 코발트 황화물 나노결정이 분산되어 배치된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지 양극물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 리튬-황 전지는 자연적으로 풍부하고 저렴한 황 양극을 사용하여 매우 높은 에너지 저장 밀도(약 2600 Wh/kg)로 인해 큰 관심을 모았지만, 황과 방전 생성물(예:  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ )의 낮은 전기 전도도, 전해질에서 리튬 폴리설파이드(polysulfide)의 셔틀 효과, 전극의 부피 팽창과 같은 여러 가지 기술적 문제로 인해 실제 적용이 어려운 점이 있다.

[0004] 최근 양극 반응의 산화환원 반응 속도를 향상시키고 황의 활용을 극대화하기 위한 다양한 전략이 제안되고 시도 되었으며, 대부분은 호스트 양극, 기능성 분리막/중간층, 전해질 제형, 바인더, 셀레늄/텔루륨-유황 복합재 등의 새로운 설계 및 응용에 초점을 맞추고 있다.

[0005] 한편, 질화물, 산화물, 칼코게나이드, 탄화물, 인화물 형태의 일반적인 전이 금속(TM) 화합물을 탄소 기반 호스트 물질에 흡착시켜 황 전기화학을 효율적으로 개발하는 기술에 대한 연구가 있는데, 표면에서 폴리설파이드의 고정 특성을 강화하며, 촉매 물질의 내식성을 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다. 하지만, 황화물 촉매에 대한 구체적인 개발은 아직 이루어지지 않고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 리튬-황 전지에서 사이클 중 나타날 수 있는 셔틀효과와 양극의 큰 부피 변화에 따른 수명 열화를 방지할 수 있는 리튬-황 전지 양극 물질 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 서플효과과 부피변화가 적어 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극 물질은 질소 도핑된 탄소나노튜브와 상기 탄소나노튜브 내부에 배치되는 황을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 표면에는 전이금속 황화물 나노결정이 분산되어 있게 된다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극 물질의 일 실시예에 따라 상기 전이금속 황화물 나노결정에서 전이금속은 니켈과 코발트일 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극 물질의 일 실시예에 따라 상기 전이금속 황화물 나노결정은 아래의 [화학식 1]에 따르는 조성을 가질 수 있다.

[0013] [화학식 1]  $Ni_xCo_{1-x}S_2(0.1 \leq x \leq 0.7)$

[0014] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극 물질의 일 실시예에 따라 상기 x는,  $0.2 \leq x \leq 0.5$  범위일 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법은, 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계, 니켈-티오우레아(Nickel-Thiourea) 화합물과 코발트-티오우레아(Cobalt-Thiourea) 화합물을 합성하는 단계, 상기 질소 도핑 탄소나노튜브를 용매에 투입하고 분산시키는 단계, 상기 탄소나노튜브가 분산된 용매에 상기 니켈-티오우레아 화합물 및 코발트-티오우레아 화합물을 투입하고 혼합하여 혼합 슬러리를 준비하는 단계, 상기 혼합 슬러리를 교반시키면서 용매를 증발시켜 고상 혼합물을 얻는 단계, 상기 고상 혼합물을 가열하여 전이금속 황화물 나노결정이 질소 도핑 탄소나노튜브 표면에 분산되어 배치된 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체를 얻는 단계 및 상기 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체 내부로 황을 주입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법의 일 실시예에 따라, 상기 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계는, (a) 메틸오렌지(Methyl Orange) 수용액에  $FeCl_3$ 와 SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate)를 투입하고 혼합하여 혼합 수용액을 준비하는 단계, (b) 상기 혼합 수용액을 교반하면서 피롤(pyrrole)을 적하하는 단계, (c) 상기 피롤이 적하된 혼합 수용액에서 침전물을 회수하는 단계 및 (d) 상기 침전물을 가열하여 상기 질소 도핑된 탄소나노튜브를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질 제조 방법의 일 실시예에 따라, 상기 고상 혼합물의 가열은 비활성 가스 분위기에서  $300 \sim 500^\circ C$  범위에서 유지하는 것일 수 있다.

[0018] 한편, 본 발명에 따라 상술한 본 발명에 따르는 리튬-황 전지 양극 물질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공할 수 있다.

### 발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질을 통해 리튬-황 전지의 작동 중 서플효과를 억제하여 리튬-황 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있게 된다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질의 제조방법을 통해 간단하고 높은 생산성으로 리튬-황 전지 양극 물질을 제조할 수 있게 된다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질을 적용한 리튬-황 전지는 우수한 수명특성을 가질 수 있게 된다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-황 전지 양극물질의 제조 방법을 설명하는 개념도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른  $Ni_{0.261}Co_{0.739}S_2@NPCTs$  호스트 물질의 형상 분석 결과를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른  $Ni_xCo_{1-x}S_2@NPCTs$  호스트 물질의 XRD분석 결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른  $Ni_xCo_{1-x}S_2@NPCTs/S$ 의 공기 중과 아르곤 분위기에서 열분석 결과를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극물질을 사용한 셀의 충방전 속도에 따른 용량과 사이클 성능을 평가한 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극물질을 사용한 셀의 정전류 충방전 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극물질을 사용한 셀의 고율 충방전 사이클과 황의 로딩양에 따른 충방전 사이클을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극물질을 사용한 셀의 전기화학임피던스 분광 나이퀴스트 선도 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0026] 또한, 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [0031] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 화합물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따르는 리튬-황 전지 양극물질은, 질소 도핑된 탄소나노튜브와 상기 탄소나노튜브 내부에 배치되는 황을 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 표면에는 전이금속 황화물 나노결정이 분산되어 있는 구조의 복합체가 될 수 있다.
- [0033] 리튬-황 전지는 양극물질로는 황을 음극물질로는 금속 리튬을 사용한다. 리튬-황 전지는 충전 상태에서 황과 금속 리튬 상태를 유지하다가 방전시 양극인 황은 음극의 리튬과 반응하여 단계적으로 리튬의 비율이 높아지면서 최종적으로 리튬황 화합물인  $Li_2S$ 로 전환된다. 이때 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드( $Li_2S_8$ ,  $Li_2S_6$ ,  $Li_2S_4$  등)를 효과적으로 제어하는 것이 중요하다. 이러한 리튬 폴리설파이드는 전해질로 녹아들기 쉬워 이로 인해 사이클이 진행될 수록 에너지 밀도가 낮아지는 셔틀효과가 나타나게 된다.
- [0034] 이러한 셔틀효과를 방지하기 위해 탄소나노튜브 내부에 황을 배치함으로써 황 단독으로 양극일 때와 비교하여 우수한 사이클 특성을 가지게 되었다. 하지만, 여전히 셔틀효과를 방지하는 만족할 만한 수준은 아닌 문제가 있다.
- [0035] 본 발명에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 질소가 도핑된 탄소나노튜브를 활용하고 그 표면에 전이금속 황화물 나노결정이 흡착되어 촉매효과를 향상시킨 것을 특징으로 한다.



- [0036] 질소가 도핑된 탄소나노튜브는 전기 전도성과 화학적 활성도가 높아 촉매 특성이 향상될 수 있고, 여기에 더해 전이금속 황화물 나노결정은 상대적으로 높은 전기 전도도와 촉매 표면에서 리튬 폴리설파이드(LiPSs)에 대한 효과적인 결합 사이트를 가지게 되어 셔틀효과를 억제할 수 있게 된다. 이러한 전이금속 황화물 나노결정, 특히 NiS<sub>2</sub> 또는 CoS<sub>2</sub>는 전이금속 산화물이나 질화물 등에 비해 훨씬 높은 전기 전도성을 가지고 있어 리튬 폴리설파이드의 산화 환원 반응을 가속화 시켜 셔틀효과 억제에 효과적이게 된다. 특히, Co<sub>oh</sub><sup>2+</sup>는 Co-S 결합을 통해 LiPSs와 강하게 상호작용을 할 수 있으며, 공공의 자리와 강하게 흡착되어 셔틀 효과를 억제하게 된다.
- [0037] 한편 CoS<sub>2</sub>는 LiPSs와 너무 강한 결합으로 저속 충방전 조건에서는 우수한 용량을 나타내지만 고속 충방전 시에는 반응물에 촉매 표면에서 떨어지기 힘들게 됨에 따라 성능 저하가 일어나게 된다.
- [0038] 이를 극복하기 위해 본 발명의 일 실시예에서 전이금속 황화물 나노결정은 니켈과 코발트를 동시에 포함하는 황화물 나노결정일 수 있다.
- [0039] Ni<sub>oh</sub><sup>2+</sup>는 너무 강한 CoS<sub>2</sub>와 LiPSs와의 결합 에너지를 적절하게 낮추어 지속 가능한 협력적 촉매 작용 유도하여 촉매 표면에서의 2D 형태의 Li<sub>2</sub>S 피막 형성을 제어할 수 있게 된다. 따라서 니켈과 코발트를 동시에 포함하는 황화물을 통해 반응에 유리한 적절한 흡착에너지를 가지는 촉매 합성이 가능하게 된다.
- [0040] 이를 위해 본 발명의 일 실시예에서는 전이금속 황화물 나노결정은 아래의 [화학식 1]에 따르는 조성을 가질 수 있다.
- [0041] [화학식 1] Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>(0.1 ≤ x ≤ 0.7)
- [0042] 니켈과 코발트의 적절한 비율을 통해 LiPSs와의 결합력을 적절히 제어함으로써 리튬-황 전지 반응을 최적화할 수 있게 된다. 이를 위해 Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>로 표현되는 전이금속 황화물에서 x의 값은 0.1이상이면서 0.7이하인 것이 바람직하게 된다. Ni의 값이 너무 작으면 Co의 강한 결합력을 낮추지 못하고 너무 크면 효과적으로 셔틀효과를 억제하기 힘들게 되기 때문이다. 더 바람직하게 x의 값은 0.2이상이면서 0.5 이하일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명에 따라 상술한 리튬-황 전지 양극물질을 포함하는 리튬-황 전지를 제공할 수 있게 된다. 본 발명에 따른 양극물질을 포함하는 리튬-황 이차전지는 종래의 셔틀효과를 억제함으로써 수명 특성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0044] 한편, 이러한 리튬-황 전지 양극물질 제조를 위해, 본 발명의 일 실시예에서는 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계, 니켈-티오우레아(Nickel-Thiourea) 화합물과 코발트-티오우레아(Cobalt-Thiourea) 화합물을 합성하는 단계, 상기 질소 도핑 탄소나노튜브를 용매에 투입하고 분산시키는 단계, 상기 탄소나노튜브가 분산된 용매에 상기 니켈-티오우레아 화합물 및 코발트-티오우레아 화합물을 투입하고 혼합하여 혼합 슬러리를 준비하는 단계, 상기 혼합 슬러리를 교반시키면서 용매를 증발시켜 고상 혼합물을 얻는 단계, 상기 고상 혼합물을 가열하여 전이금속 황화물 나노결정이 질소 도핑 탄소나노튜브 표면에 분산되어 배치된 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체를 얻는 단계 및 상기 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체 내부로 황을 주입하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 양극물질 제조 방법은 도 1에서 상세하게 나타내었다.
- [0045] 질소 도핑된 탄소나노튜브를 준비한 후 전이금속 황화물의 탄소나노튜브 표면에 분산 배치시키기 위해서, 본 발명에서는 금속 질산염을 사용하지 않고 황을 포함하는 티오우레아를 활용하여 니켈-티오우레아 화합물과 코발트-티오우레아 화합물을 합성하여 사용하였다. 이렇게 티오우레아 화합물을 합성하여 사용함으로써 황화물 결정 생성에 유리하고 결정 크기를 나노 사이즈로 제어할 수 있게 된다.
- [0046] 티오우레아 화합물과 탄소나노튜브를 용매에 혼합하여 혼합 슬러리를 만든 후 용매를 증발시켜 고상 혼합물을 얻고 열처리를 함으로써 표면에 나노사이즈의 니켈-코발트 황화물이 균일하게 분산된 탄소나노튜브를 얻을 수 있게 된다. 고상 혼합물의 열처리는 황화물 결정화를 위해 비활성 가스 분위기에서 300~500℃범위에서 1시간 이상 유지하는 것이 바람직하다.
- [0047] 얻어진 전이금속 황화물-탄소나노튜브 복합체의 내부로 황을 가열하여 주입함으로써 최종 리튬-황 전지 양극물질을 제조할 수 있게 된다.
- [0048] 한편, 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비하는 단계는 (a) 메틸오렌지(Methyl Orange) 수용액에 FeCl<sub>3</sub>와 SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate)를 투입하고 혼합하여 혼합 수용액을 준비하는 단계, (b) 상기 혼합 수

용액을 교반하면서 피롤(pyrrole)을 적하하는 단계, (c) 상기 피롤이 적하된 혼합 수용액에서 침전물을 회수하는 단계 및 (d) 상기 침전물을 가열하여 상기 질소 도핑된 탄소나노튜브를 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[0049] 메틸오렌지와 FeCl<sub>3</sub>의 반응을 활용하여 나노튜브 형태의 템플릿이 다수 포함되어 있는 용액을 제작하고, 탄소원이자 모노머인 피롤을 첨가하여 교반하면 첨가된 피롤은 FeCl<sub>3</sub>을 매개로 하여 폴리머 중합 반응이 일어나고, 템플릿 형태에 따라 폴리피롤 나노튜브가 합성된다. 이 과정 중에 템플릿은 분해되어 사라지게 된다.

[0050] 이러한 폴리피롤 나노튜브를 탄화시킴으로써 질소 도핑 탄소나노튜브를 준비할 수 있게 된다.

[0051] 아래에서는 본 발명에 따른 리튬-황 전지 양극물질의 일 실시예와 이에 따른 특성 평가 결과를 설명한다.

[0053] [실시예 1]

[0054] (Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> 함유 호스트 재료의 합성)

[0055] 먼저, 50mL 증류수에 0.0818g의 메틸 오렌지를 녹인 후 FeCl<sub>3</sub>(0.406g)와 SDBS(0.0176g)를 교반하면서 순차적으로 첨가하였다. 2시간 후, 170 μl의 피롤을 밤새도록 계속 교반하면서 천천히 적하하였다. 이를 통해 얻은 검은 침전물을 세척하고 건조하였다. 질소 도핑 다공성 탄소 나노튜브(NPCT)의 원하는 형태를 제조하기 위해, 분말을 아르곤 분위기에서 650℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 그런 다음 1.163 g의 질산니켈 6수화물을 80℃에서 격렬하게 교반하면서 20 mL 1-부탄올에 녹인 다음 1.216 g의 티오우레아를 첨가하여 니켈-티오우레아 복합체(Ni(TU)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)을 얻었다. 두 번째로, 니켈 전구체 대신 1.164 g의 질산코발트 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 통해 코발트-티오우레아 복합체(Co(TU)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)를 합성했다. 얻어진 고형물을 세척하고 건조했다. 그런 다음 0.10 g의 NPCT를 초음파 처리하여 15 mL 아세톤에 잘 분산시켰고, 여기에 니켈-티오우레아 복합체(20 mg)와 코발트-티오우레아 복합체(30 mg)를 첨가하였다. 미리 얻은 혼합물을 35℃에서 교반과 함께 증발시키고, 아르곤 분위기에서 400℃에서 2시간 동안 소성하였다. 마지막으로, 니켈-코발트 황화물 나노결정이 흡착된 NPCT(Ni<sub>0.26</sub>Co<sub>0.739</sub>S<sub>2</sub>@NPCTs로 표시됨)를 얻었다.

[0056] (Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>@NPCTs/S 양극물질의 제조)

[0057] Ni<sub>0.26</sub>Co<sub>0.739</sub>S<sub>2</sub>@NPCTs 호스트 물질 내부로 황을 투입하기 위해 원소 황(63.6중량%)과 Ni<sub>0.26</sub>Co<sub>0.739</sub>S<sub>2</sub>@NPCTs 호스트 물질(36.4중량%)을 혼합한 다음 155℃에서 12시간 동안 가열하여 리튬-황 전지 양극물질을 제조하였다.

[0058] (리튬-황 전지의 제조)

[0059] 만들어진 양극물질(75중량%)에 MWCNT(15중량%)와 PVDF-HFP(폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로-프로필렌)) 바인더(10중량%)를 NMP(1-메틸-2-피롤리딘)에서 혼합한 다음, 혼합물을 탄소 코팅 알루미늄 호일에 캐스팅하고 진공 상태에서 60℃에서 밤새 건조하여 양극을 제조하였다. 만들어진 양극으로 CR2032형 코인 셀을 제조하고 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 조립되어 25℃로 유지되는 배터리 시스템(WBCS 3000; Won-A Tech)에서 테스트하였다. 전해질은 DOL/DME(v/v = 1:1)에 2 중량%의 LiNO<sub>3</sub>를 첨가제로 첨가한 1.0M 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI) 용액이었다. E/S 비는 30 μL/mg로 설정하였다. 정전류 충방전의 경우 전압 범위는 1.7 - 2.8 V(vs. Li/Li+)로 제어되었다. CV는 0.03~0.20 mV/s의 범위에서 동일한 전압 범위 하에 여러 스캔 속도로 수행되었다.

[0060] (물질 평가)

[0061] 형상의 관찰은 5.0kV에서 EDS를 사용한 SEM(JSM-7800F Prime; JEOL)과 200kV에서 EELS를 사용한 TEM(JEM-2200FS; JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

[0062] 결정 구조는 40kV 및 30mA에서 Ni 필터가 있는 Cu-Kα 방사선(λ = 1.5418Å) 소스를 사용하여 XRD(Ultima IV; Rigaku)로 확인했으며, SAED(JEM-2200FS; JEOL)도 같은 목적으로 적용했다.

[0063] XPS(K-Alpha+; Thermo Fisher Scientific) 분석은 단색 Al-Kα 소스(E = 1486.6eV)로 수행하였다. 열분해 데이터는 열중량분석 장치(TGA, SDT Q600; TA instruments)를 사용하여 얻었다.

[0064] 표면적을 측정하기 위해 N<sub>2</sub> 흡착-탈착을 이용하는 BET 방법(ASAP 2020 BET/porosimeter; Micromeritics)을 적



용했다.

- [0065] 촉매의 금속 농도는 ICP-AES(ICAP 6000; Thermo Fisher Scientific)로 측정하였다. 리트벨트 구조 분석은 포항 방사광 가속기의 광원(PLS-II)의 9B HRPD 빔라인에서 얻은 싱크로트론 고분해능 XRD 패턴을 사용하여 수행했으며, 단색 X선 파장은 1.5309 Å이었다. Ex-situ SAXS 실험은 파장 1.07216 Å, X선 에너지 11.564 keV의 PLS-II의 6D C&S UNIST SAXS 빔라인에서 수행되었다. 분말 및 전극 K-edge X선 흡수 미세 구조(XAFS) 데이터는 투과 및 형광 모드에서 PLS-II의 7D XAFS 및 10C Wide-XAFS 빔라인에서 수집되었다.
- [0067] [실시예 2]
- [0068] ( $\text{NiS}_2$ @NPCTs 호스트 재료의 합성)
- [0069]  $\text{NiS}_2$ @NPCTs의 합성 절차는  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs의 합성 절차와 유사했지만, 제작 과정에서 코발트-티오우레아 복합체가 없는 NPCTs 분산 혼합물에 니켈-티오우레아 복합체 50mg을 첨가하였다.
- [0070] 나머지 양극물질의 제조와 셀의 제조 및 평가는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.
- [0072] [실시예 3]
- [0073] ( $\text{Ni}_{0.679}\text{Co}_{0.321}\text{S}_2$ @NPCTs 호스트 재료의 합성)
- [0074]  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs의 합성 절차와 유사했지만, 제작 과정에서 NPCTs 분산 혼합물에 니켈-티오우레아 복합체 40mg과 코발트-티오우레아 복합체 10mg을 첨가했하였다.
- [0075] 나머지 양극물질의 제조와 셀의 제조 및 평가는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.
- [0077] [실시예 4]
- [0078] ( $\text{Ni}_{0.444}\text{Co}_{0.556}\text{S}_2$ @NPCTs 호스트 재료의 합성)
- [0079]  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs의 합성 절차와 유사했지만, 제작 과정에서 NPCTs 분산 혼합물에 니켈-티오우레아 복합체 30mg과 코발트-티오우레아 복합체 20mg을 첨가했하였다.
- [0080] 나머지 양극물질의 제조와 셀의 제조 및 평가는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.
- [0082] [실시예 5]
- [0083] ( $\text{Ni}_{0.135}\text{Co}_{0.865}\text{S}_2$ @NPCTs 호스트 재료의 합성)
- [0084]  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs의 합성 절차와 유사했지만, 제작 과정에서 NPCTs 분산 혼합물에 니켈-티오우레아 복합체 10mg과 코발트-티오우레아 복합체 40mg을 첨가하였다.
- [0085] 나머지 양극물질의 제조와 셀의 제조 및 평가는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.
- [0087] [실시예 6]
- [0088] ( $\text{CoS}_2$ @NPCTs 호스트 물질의 합성)
- [0089]  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs와 유사했지만, 제조 과정에서 니켈-티오우레아 복합체 없이 NPCTs 분산 혼합물에 코발트-티오우레아 복합체 50mg을 첨가하였다.

[0090] 나머지 양극물질의 제조와 셀의 제조 및 평가는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.

[0092] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된  $Ni_{0.261}Co_{0.739}S_2@NPCTs$  호스트 물질의 SEM 및 TEM 분석 결과를 나타낸다. 나노튜브의 표면에 니켈-코발트 황화물이 균일하게 분산된 결과를 나타내고 있다.

[0093] 도 3은 만들어진  $Ni_xCo_{1-x}S_2@NPCTs$  호스트 물질의 XRD분석 결과를 나타낸다. 도 3(a)는 복합화된 호스트 물질의 분석 결과이고, 도 3(b) 및 (c)는 탄소나노튜브가 없는 단독 황화물에 대한 분석 결과이다. 황화물은  $NiS_2$ ,  $CoS_2$  와 일치하는 회절피크를 나타내었다. 특히,  $Ni_xCo_{1-x}S_2$ 의 (200)면에 색인된  $31 \sim 32^\circ$  의  $2\theta$  주변의 주요 피크는 코발트 비율이 증가함에 따라 점차 높은 회절 각도로 이동하였다(도 3(c)). 이를 통해 아래 표 1에서와 같이 황화물 결정의 격자상수 값과 면간 거리( $d_{(200)}$ )를 얻을 수 있었다. 이러한 결정구조의 변화는 호스트 물질과 황과의 결합력을 제어할 수 있도록 한다.

표 1

[0094]

시료	$2\theta(^{\circ})$	격자상수(Å)	$d_{200}$ (Å)
$NiS_2$	31.38	5.70	2.85
$Ni_{0.679}Co_{0.321}S_2$	31.68	5.64	2.82
$Ni_{0.444}Co_{0.556}S_2$	31.98	5.59	2.80
$Ni_{0.261}Co_{0.739}S_2$	32.08	5.58	2.79
$Ni_{0.135}Co_{0.865}S_2$	32.24	5.55	2.78
$CoS_2$	32.36	5.53	2.76

[0096] 도 4는  $Ni_xCo_{1-x}S_2@NPCTs/S$ 의 공기 중과 아르곤 분위기에서 열분석(TGA) 결과를 나타낸다. TGA분석에 따르면  $Ni_xCo_{1-x}S_2@NPCTs/S$ 의 양극 전극 시스템은 각각 약 1.9 중량%의  $Ni_xCo_{1-x}S_2$  물질, 34.5 중량%의 NPCT, 63.6 중량%의 황으로 구성된 것으로 나타났다.

[0097] 양극 촉매의 흡착 층에서 LiPSs와의 상호 작용에서 파생된 전기 촉매 효과를 조사하기 위해 전기 촉매를 포함하는 양극을 사용하였을 때의 충방전 속도에 따른 용량과 사이클 성능을 평가하였다(도 5). 황만 포함된 양극은 가장 낮은 방전 용량을 보였으며, 황화물 촉매 없는 NPCT 호스트를 포함하는 경우에는 크게 개선되었지만 여전히 낮은 방전 용량을 나타냈다.

[0098]  $NiS_2@NPCTs$ 와  $CoS_2@NPCTs$ 의 경우에는 저속(0.1-3.0 C)에서는  $NiS_2@NPCTs$ 가  $CoS_2@NPCTs$ 에 비해 낮은 용량을 보이지만 고속(4.0-5.0 C)에서는 더 높은 용량을 보이는 것을 알 수 있었다.

[0099]  $CoS_2@NPCTs$ 의 촉매는 낮은 충방전 속도(0.1-3.0 C)에서  $NiS_2@NPCTs$ 보다 더 높은 방전 용량을 나타냈는데, 이는 LiPSs와의 더 강한 상호 작용을 통해 셔틀링 효과가 억제되어 단계적 전환 반응에 대한 유지 시간이 길어졌기 때문일 수 있다(도 5(a)). 그러나 과도한 LiPSs 흡착을 통한 너무 강한 상호 작용은 일반적인 Li-S 배터리의 완전한 유향 산화환원 사이클을 오히려 억제할 수 있으므로 빠른 전자 전달을 가능하게 하고 촉매 기능의 한계를 극복하기 위해 결합 에너지를 조절할 필요가 있다.

[0100] 1.0C에서의 사이클링 성능은  $Ni_{0.261}Co_{0.739}S_2@NPCTs$ 에서 가장 우수한 성능을 나타내고, 사이클당 0.054% 용량 감소로 72.8%의 유지율이라는 가장 높은 사이클 안정성을 보여준다(도 5(b)).  $NiS_2@NPCTs$ 는 사이클당 66.5%의 유지율과 0.067%의 용량 손실율을 보였고,  $CoO^{2+}$ 로 엔지니어링된  $Ni_{0.679}Co_{0.321}S_2@NPCTs$ 와  $Ni_{0.444}Co_{0.556}S_2@NPCTs$ 의 양극은 각각 0.062%와 0.061%의 용량 손실율로 69.0%와 69.5%를 나타내어 촉매  $Ni_xCo_{1-x}S_2$ 가 셔틀 효과를 최소화하는 효과적인 LiPSs 고정화제로 작용할 수 있음을 시사하였다. 이후,  $Ni_{0.261}Co_{0.739}S_2@NPCTs$ 의 양극 촉매를 사용함으로써

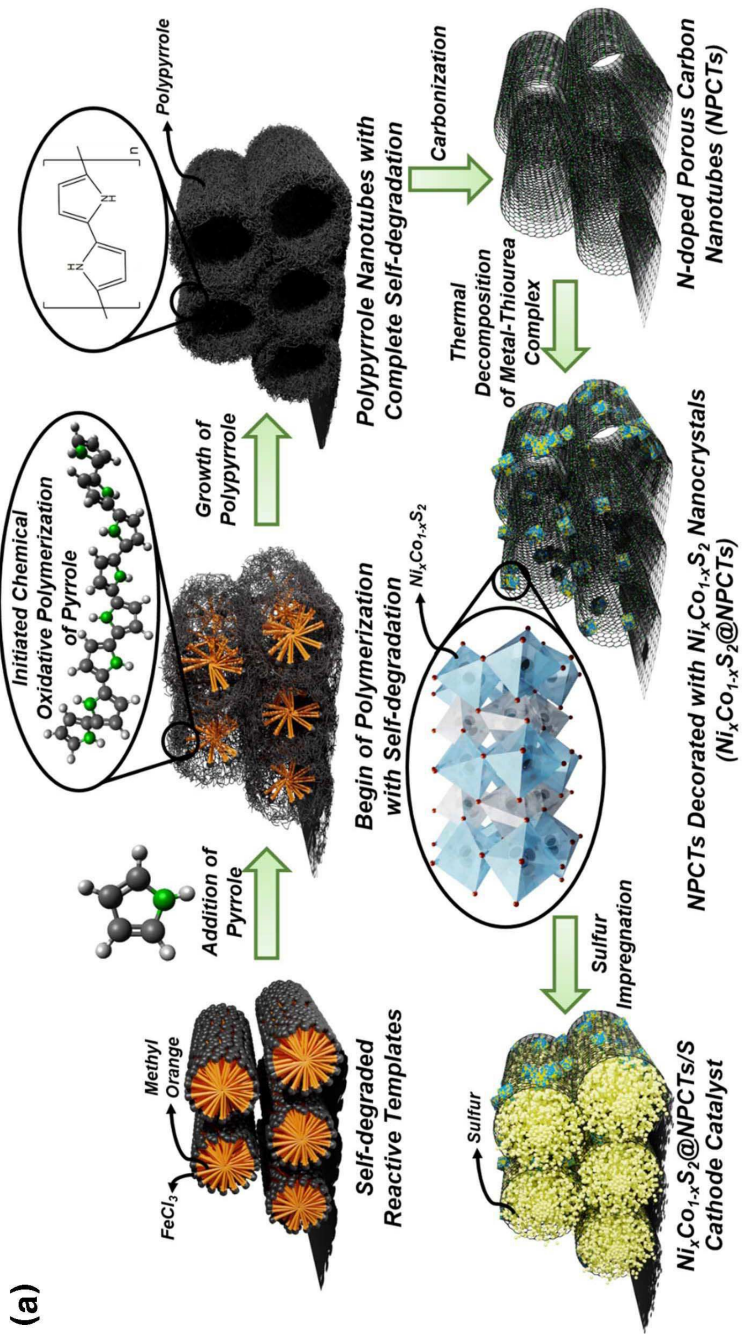
써 향상된 동역학은 특정 전류 속도에서 얻은 정전류 충전-방전 프로파일을 통해 검증할 수 있었다(도 6). 도 6에서는  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs의 성능으로 인해 감소된 과전압을 나타내고 있다.

[0101] 도 7(a)는  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs 촉매를 사용한 리튬-황 배터리의 전류 속도를 5.0C로 크게 올려도 최대 511 mAh/g의 큰 용량을 보이며 1000 사이클이 진행되어도 사이클 당 평균 0.055%의 낮은 용량 저하율을 보였고, 양극에 사용하는 활 물질인 황을 산업 기준에서 요구하는 수준인 높은 로딩량인 4.61 mg/cm로 맞춘 다음 0.2 C 전류 속도에서 사이클을 총 200번 진행하여도 여전히 높은 방전 용량인 2.20 mAh/cm을 보였다.

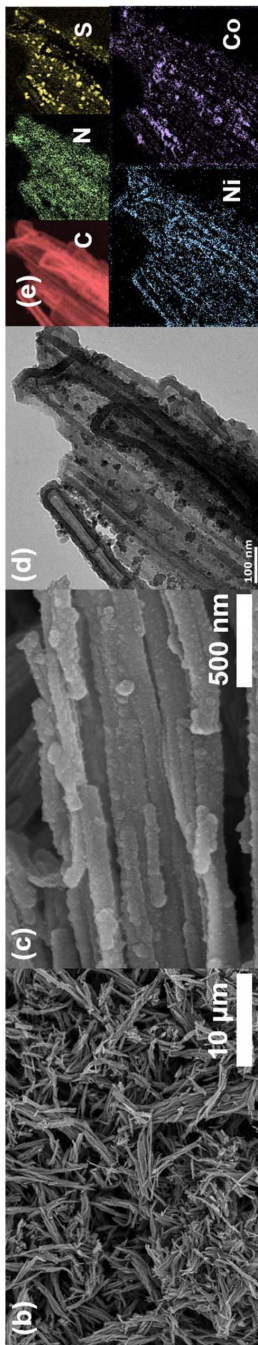
[0102] 도 8은 전기화학임피던스 분광 나이퀴스트 선도(Electrochemical Impedance Spectroscopy Nyquist Plot) 분석 결과를 나타낸다.  $\text{Ni}_{0.261}\text{Co}_{0.739}\text{S}_2$ @NPCTs 셀에 대한 전하 이동 저항, 전해질/전극 계면 저항 모두 낮은 것을 확인하였다. 이는 우수한 촉매 활성도로 인하여 셀에서도 충전 및 방전 과정에서의 저항이 낮아 성능이 향상됨을 알 수 있었다.

도면

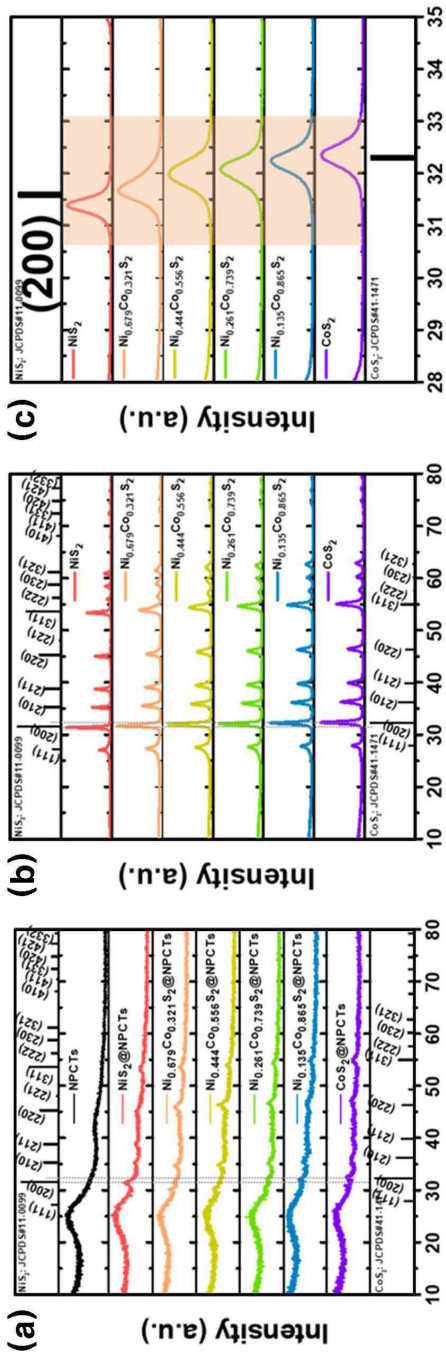
도면1



도면2

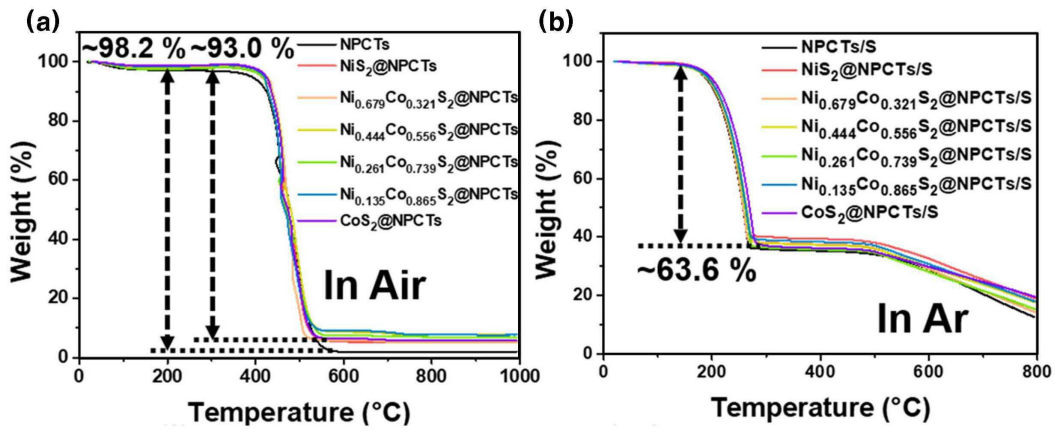


도면3

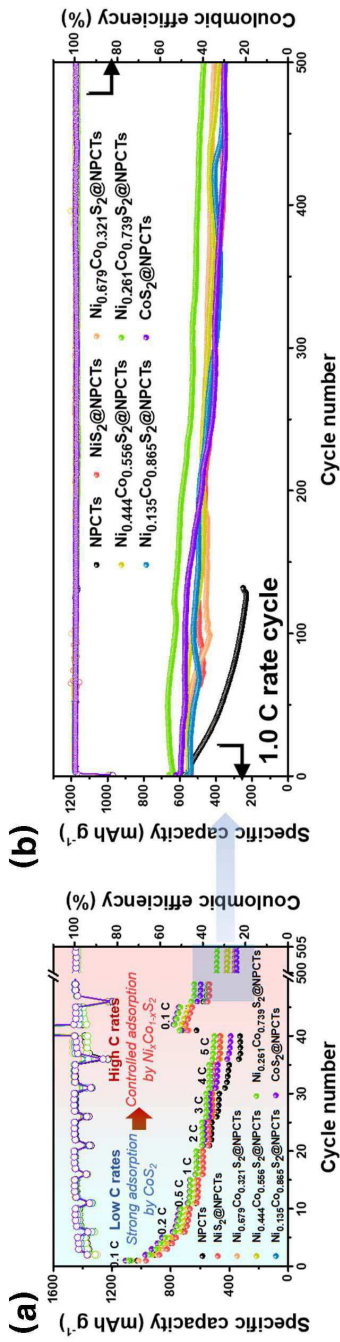




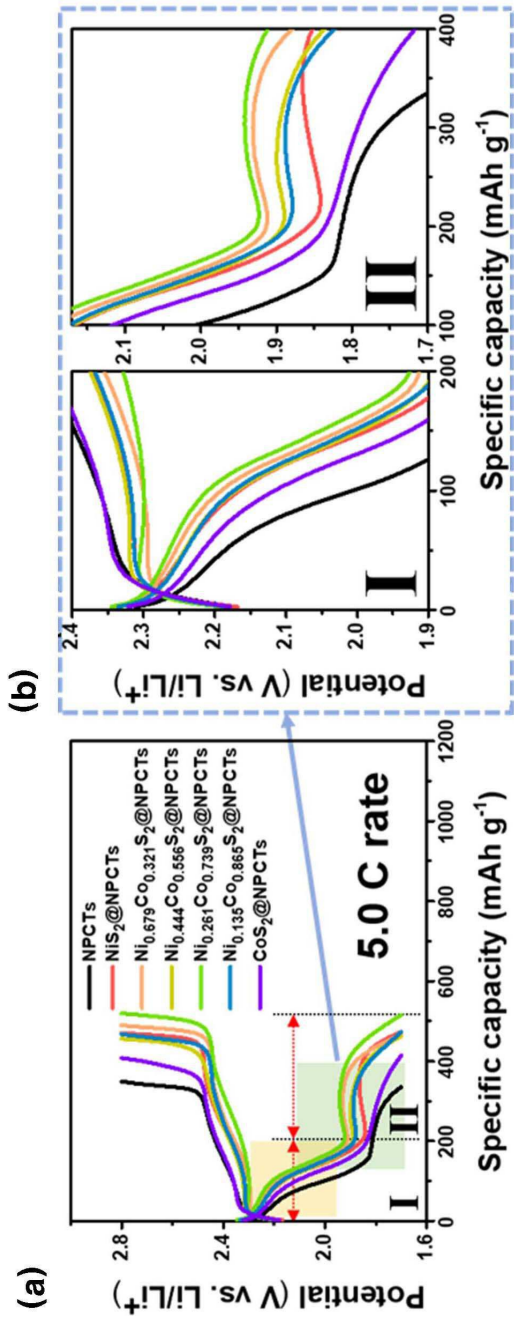
도면4



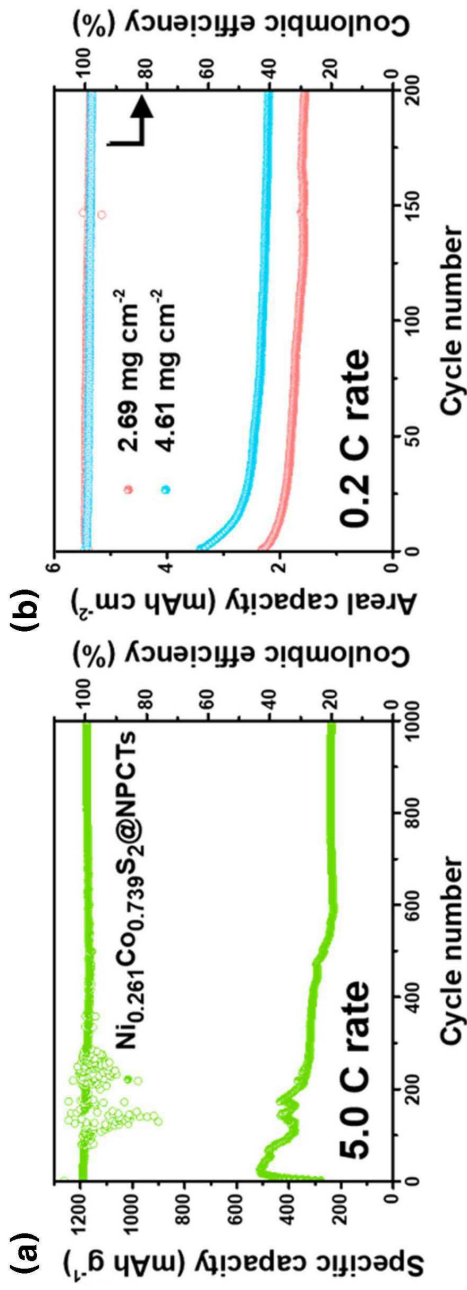
도면5



도면6



도면7



도면8

