

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021217

(43) 공개일자 2020년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 3/06 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C07F 3/06 (2013.01)

C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-0096708

(22) 출원일자 2018년08월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

송명준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호

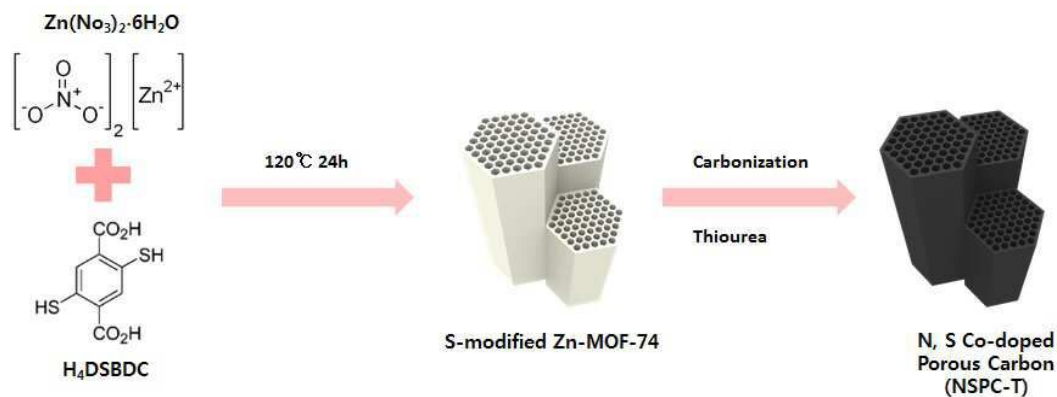
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체, 이의 제조방법 및 다공성 탄소 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속 유기 골격체, 이를 포함하는 다공성 탄소 구조체 및 이들의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 상기 금속 유기 골격체는 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하여, 상기 금속 유기 골격체를 이용하여 다공성 탄소 구조체 제조시 아연을 제거하기 위한 별도의 공정을 거치지 않고도 열처리 과정에서 아연이 제거되어 간단한 공정으로 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2002/52 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자

김동준

인천광역시 미추홀구 아암대로29번길 16, 102동
4104호 (용현동, 인천 용현 엑슬루타워)

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김일토

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김지원

서울특별시 종로구 평창30길 71-11 (평창동)

김건호

전라북도 전주시 덕진구 진버들6길 7-5 (우아동2가)

박지현

인천광역시 연수구 원인재로 81, 101동 601호 (동춘동, 삼성력키아파트)

오서예

경기도 부천시 신흥로86번길 13, 102동 B02호

이원식

인천광역시 연수구 독배로 58, 202동 506호 (옥련동, 현대2차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

아연; 및 황 함유 유기 리간드;를 포함하는 금속 유기 골격체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황 함유 유기 리간드는 $C_8H_2O_4S_2$ 및 이소사이오시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 금속 유기 골격체.

청구항 3

(S1) 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드의 전구체를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;

(S2) 상기 혼합 용액을 가열하는 단계; 및

(S3) 상기 가열된 혼합 용액을 원심 분리하는 단계;

를 포함하는, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 아연 전구체는 아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 아연아세테이트·2수화물 ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 및 아연설페이트·6수화물 ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 황 함유 유기 리간드의 전구체는 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanylterephthalic acid, $H_4(C_8H_2O_4S_2)$), 2-설파닐테레프탈산 (2-sulfanylterephthalic acid) 및 2,5-타이오벤디카르복실산 (2,5-thiophenedicarboxylic acid) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드의 전구체의 중량비는 1: 2 내지 1: 5인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 혼합 용액의 농도는 고형분 함량을 기준으로 1 내지 10%인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란(테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폰, 디메틸 설펝사이드, 피로리디논(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피

롤리디논(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAc), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트롤 에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 가열은 20 내지 40 시간 동안 80 내지 150℃에서 수행되는 것인, 금속 유기 골격체의 제조방법.

청구항 10

(P1) 도핑 대상 원자를 포함하는 도핑 용액에, 제1항 또는 제2항의 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계; 및

(P2) 상기 (P1) 단계에서 얻은 혼합 용액을 열처리하여 탄화시키는 단계;

를 포함하는, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 도핑 대상 원자는 N 및 S인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 도핑 용액은 상기 도핑 대상 원자의 전구체를 용매에 용해시켜 제조된 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 도핑 대상 원자의 전구체는 티오요소(thiourea), 멜라민(melamine), 시스테인(cystein) 및 티오시아산 암모늄(ammonium thiocyanate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 용매는 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란(테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폰, 디메틸 설펝사이드, 피로리디논(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피롤리디논(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAc), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트롤 에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 도핑 용액의 농도는 0.01 M 내지 1.5 M인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 열처리는 불활성 분위기 하에서 500 내지 1500 ℃의 온도로 3 내지 10 시간 동안 실시하는 것인, 다공성 탄소 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 새로운 구조의 금속 유기 골격체, 이의 제조방법 및 상기 금속 유기 골격체를 이용한 다공성 탄소 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장체인 리튬-황(Li-S) 전지의 경우에 이론 에너지 밀도가 2600 Wh/kg 이고, 이론용량은 1672 mAh/g으로서 기존의 리튬 배터리의 3~5배 정도 높은 에너지 밀도를 나타내어 차세대 에너지 저장체로서 주목을 받고 있다. 하지만 상용화하여 사용하기에는 사이클 특성이 좋지 않아 다양한 방법을 사용하여 사이클 특성을 높이기 위한 연구가 진행 되어 왔다.

[0003] 특히, 탄소를 기반으로 한 물질인 그래핀(Graphene)과 활성탄소(Activated carbon)를 템플릿으로 이용하여 황의 부피팽창을 막음과 동시에 전도성을 높이는 방법이 주로 사용되었다. 하지만 이러한 방법들도 상용화를 실현하기 위해서는 부족한 점이 많이 있고 상용화를 위해 다른 방법이 제시되어야 하는 상황이다.

[0004] 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks, MOF)는 금속 전구체(Metal precursor)와 유기 리간드(Organic linker)를 특정 용매에 넣고 수열합성의 방법으로 합성하게 되면 제조되는 금속 블록과 유기 리간드가 반복된 배열을 가지는 3차원의 다공성 물질이다.

[0005] MOF는 다양한 크기의 마이크로 포어(Micropore)와 메조 포어(Mesopore)를 가지고 있으며 비표면적이 매우 넓어서 기체 저장체로서 활용되어 왔다. 또한, MOF는 전도성이 떨어지는 문제점 때문에 전기화학적으로 이용되지는 못했지만 최근 나노 크기의 MOF를 합성하여 전기화학적 용도로 사용되어 금속 유기 골격체의 활용도가 높아지고 있다.

[0006] 또한, MOF는 금속 전구체와 유기 리간드의 조합이 매우 다양하여 수천 가지의 결정구조로 구현될 수 있으며, 다양한 작용기(Functional group)도 포함 될 수 있기 때문에 활용도 면에서 매우 유용하다.

[0007] 이와 같은 MOF는 열처리에 의한 탄화 공정을 통하여 높은 비표면적과 큰 기공률을 가지는 탄소 구조체로 제조될 수 있다.

[0008] 최근에, 높은 비표면적과 높은 기공률을 가지며 전기화학적으로도 우수한 특성을 나타내는 전기 촉매물질에 대한 요구가 증가함에 따라, 이원자가 도핑된 탄소 구조체를 제조하는 기술의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0009] 예컨대, N 및 S가 함께 도핑된 다공성 탄소 구조체에 대한 연구가 지속되고 있으며, 주로 화학기상증착법을 이용한 기술과 그래핀 또는 탄소나노튜브를 사용하는 연구 결과들이 보고되고 있으나, 복잡하고 비용이 많이 든다는 문제점이 있다.

[0010] 다공성 탄소 구조체를 제조하기 위해, 탄소 전구체로서 MOF를 사용할 경우, 주로 열분해 공정을 사용한다. 금속으로서 아연을 포함하는 MOF는 별도의 금속 에칭 과정 없이 열분해 공정에서 아연이 제거되므로, 공정을 간소화할 수 있다.

[0011] 따라서, 다공성 탄소 구조체를 제조하기 위한 탄소 전구체로서 MOF를 사용하되, 아연을 포함하는 MOF를 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) Y. Li et al., Carbon 122 (2017) 237-246
(비특허문헌 0002) S. Fu et al., Nano Research 10 (2017) 1888-1895

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 아연 전구체 및 황 함유 유기 리간드로서 각각 아연나이트레이트·6수화물 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanyltterephthalic acid, H_4DSBDC)을 사용하여 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하는 금속 유기 골격체를 제조하였다. 상기 금속 유기 골격체를 탄화시켜 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있으며, 상기 금속 유기 골격체로부터 아연을 제거하기 위한 별도의 금속 에칭 공정을 실시하지 않고도 열처리 공정에서 열분해되어 아연이 제거되므로 간단한 공정으로 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 아연; 및 황 함유 유기 리간드;를 포함하는 금속 유기 골격체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 이원자로 도핑된 다공성 탄소 구조체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 아연; 및 황 함유 유기 리간드;를 포함하는 금속 유기 골격체를 제공한다.
- [0017] 상기 황 함유 유기 리간드는 $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 및 이소사이오시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0018] 본 발명은 또한, (S1) 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드 전구체를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 혼합 용액을 가열하는 단계; 및 (S3) 상기 가열된 혼합 용액을 원심 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 아연 전구체는 아연나이트레이트·6수화물 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 아연아세테이트·2수화물 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 및 아연설페이트·6수화물 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 황 함유 유기 리간드는 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanyltterephthalic acid, H_4DSBDC), 2-설파닐테레프탈산 (2-sulfanyltterephthalic acid) 및 2,5-타이오펜디카르복실산 (2,5-thiophenedicarboxylic acid) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드의 중량비는 1: 2 내지 1: 5일 수 있다.
- [0022] 상기 혼합 용액의 농도는 고형분 함량을 기준으로 1 내지 10%일 수 있다.
- [0023] 상기 용매는 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란(테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폰, 디메틸 설펝사이드, 피로리디논(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피롤리디논(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAC), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트롤 에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매일 수 있다.
- [0024] 상기 가열은 20 내지 40 시간 동안 80 내지 150℃에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명은 또한, (P1) 도핑 대상 원자를 포함하는 도핑 용액에, 제1항의 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계; 및 (P2) 상기 (P1) 단계에서 얻은 혼합 용액을 열처리하여 탄화시키는 단계;를 포함하는, 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 도핑 대상 원자는 N 및 S인 것일 수 있다.
- [0027] 상기 도핑 용액은 상기 도핑 대상 원자의 전구체를 용매에 용해시켜 제조된 것일 수 있다.
- [0028] 상기 도핑 대상 원자의 전구체는 티오요소(thiourea), 멜라민(melamine), 시스테인(cystein) 및 티오시안산 암모늄(ammonium thiocyanate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0029] 상기 용매는 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란(테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폰, 디메틸 설펝사이드, 피로리디논(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피롤리디논(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드

드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAc), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트롤 에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매인 것일 수 있다.

[0030] 상기 도핑 용액의 농도는 0.01 내지 1.5 M인 것일 수 있다.

[0031] 상기 열처리는 불활성 분위기 하에서 500 내지 1500 °C의 온도로 3 내지 10 시간 동안 실시하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따르면, 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하는 금속 유기 골격체를 제조할 수 있다.

[0033] 상기 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하는 금속 유기 골격체를 탄화시켜 다공성 탄소 구조체를 제조할 경우, 탄화 공정 중에 열처리 중 상기 아연이 열분해 되어 제거되므로, 별도의 금속 제거 공정을 실시하지 않고도 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 다공성 탄소 구조체의 제조방법에 의하면, 상기 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하는 금속 유기 골격체를 탄화시키는 간소한 공정에 의하여 N 및 S 를 포함하는 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있어,

[0035] 공정 비용을 절감할 수 있고 짧은 시간 내에 공정을 진행할 수 있어, 공정 효율을 향상시킬 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따라 제조된, 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체에 의해 산화환원반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)의 반응성이 향상되어, 상기 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체는 전극 촉매로 적용 가능하다.

[0037] 또한, 본 발명에 따라 제조된, 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체는 비표면적과 기공률이 커서 리튬 이차전지의 양극재로 유용하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 이원자가 도핑된 다공성 탄소 구조체를 리튬-황 전지 양극의 황 담지체로 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 실시예 1에 따른 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74) 및 다공성 탄소 구조체(NSPC-T)의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.

도 2a 내지 2c는 제조예 1에서 황 함유 유기 리간드의 합성시 사용된 원료 물질 및 합성된 황 함유 유기 리간드에 대한 NMR 그래프이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체 (S-modified Zn-MOF-74)에 대한 PXRD (Powder X-Ray Diffraction) 그래프이다.

도 4는 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 5a 및 5b 는 각각 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소 구조체에 대한 질소 흡탈착 등온선(nitrogen adsorption/desorption isotherms) 및 기공 크기분포를 나타낸 그래프이다.

도 6a 및 6b는 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74) 및 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

도 7a는 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 산소 환원 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 곡선이고, 도 7b는 실시예와 비교예에서 제조된 다공성 탄소 구조체에 대한 선형주사전위법(Liner sweep voltammetry, LSV) 곡선이다.

도 8은 실시예 1과 비교예 2에서 각각 제조된 다공성 탄소 구조체를 양극에 적용한 리튬-황 전지의 초기 방전 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0042] 금속 유기 골격체

[0043] 본 발명은 아연 및 황 함유 유기 리간드를 포함하는 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks, MOF)에 관한 것이다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 황 함유 유기 리간드는 $C_8H_2O_4S_2$ 및 이소사이오시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $C_8H_2O_4S_2$ 일 수 있다.

[0045] 또한, 상기 MOF는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[0046] <화학식 1>

[0047] $Zn_2(DSBDC)(DMF)_2$

[0048] 상기 식에서, DSBDC는 $C_8H_2O_4S_2$ 이다.

[0049] 상기 MOF는 내부에 황을 다량 함유하고 있으며, 상기 황은 아연과 아연 사이에 칼코겐 결합으로 이루어져 상기 MOF 내부에 균일하게 분포된 것일 수 있다.

[0050] 상기 황의 함량은 MOF 전체 원자 수를 기준으로 7 내지 9 원자%, 바람직하게는 7.5 내지 8.5 원자%, 보다 바람직하게는 7.8 내지 7.9 원자%일 수 있다. 이와 같이 적정량은 황을 함유하고 있는 MOF를 사용하여 제조된 다공성 탄소 구조체를 리튬 이차전지의 양극재로 적용할 경우 전지의 성능을 향상시킬 수 있고, 일반적인 산화환원 반응의 촉매로서도 기능도 적절히 수행할 수 있다.

[0052] 금속 유기 골격체의 제조방법

[0053] 본 발명은 또한, 상술한 바와 같은 금속 유기 골격체의 제조방법에 관한 것으로, (S1) 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드 전구체를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 혼합 용액을 가열하는 단계; 및 (S3) 상기 가열된 혼합 용액을 원심 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0055] 이하, 본 발명에 따른 금속 유기 골격체의 제조방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.

[0057] (S1)단계

[0058] (S1) 단계에서는 아연 전구체와 황 함유 유기 리간드 전구체를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조할 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 아연 전구체는 아연을 포함하는 질산염(nitrate), 암모늄염(ammonium salt), 황산염(sulfate), 할로젠화물(halide), 옥살레이트염(oxalate), 아세테이트염(acetate) 및 아세틸아세토네이트(acetylacetonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0060] 구체적으로, 상기 아연 전구체는 아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 아연아세테이트·2수화물 ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) 및 아연설페이트·6수화물 ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 아연나이트레이트·6수화물 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)일 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 황 함유 유기 리간드 전구체는 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanyltetraphthalic acid, $H_4(C_8H_2O_4S_2)$) 및 이소사이오시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 2,5-디설파닐테레프탈산 일 수 있다.

[0062] 상기 아연 전구체; 및 상기 황 함유 유기 리간드 전구체;의 중량비는 1:2 내지 1:5, 바람직하게는 1:2.5 내지 1:5, 보다 바람직하게는 1:3 내지 1:5일 수 있다. 상기 아연 전구체에 대한 상기 황 함유 유기 리간드의 중량비가 상기 범위 미만이면 원하는 만큼의 황이 MOF에 포함될 수 없고, 상기 범위 초과이면 MOF에 포함되는 아연의 함량이 저하될 수 있다.

- [0063] 상기 아연 전구체; 및 상기 황 함유 유기 리간드 전구체;를 상술한 바와 같은 중량비로 용매에 용해시켜 혼합 용액을 제조할 수 있다.
- [0064] 상기 혼합 용액의 농도는 고형분 중량을 기준으로 1 내지 10%, 바람직하게는 2 내지 9%, 보다 바람직하게는 3 내지 8%일 수 있다. 상기 범위 미만이면 MOF가 형성될 수 없고, 상기 범위 초과이면 제조된 MOF의 비표면적과 기공율이 저하될 수 있다.
- [0065] 상기 혼합 용액 제조시 사용되는 용매는, 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란 (테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폴란, 디메틸 설폭사이드, 피롤리딘(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피롤리딘(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAc), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트 롤 에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매일 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 디메틸포름아미드(DMF) 일 수 있다.
- [0067] (S2) 단계
- [0068] (S2) 단계에서는, 상기 혼합 용액을 가열하여 반응시킬 수 있다.
- [0069] 상기 가열 시간은 20 내지 40 시간, 바람직하게는 20 내지 35 시간, 보다 바람직하게는 20 내지 30 시간일 수 있다. 상기 범위 미만이면 상기 혼합 용액의 반응이 충분히 진행되지 않아 MOF가 형성될 수 없고, 상기 범위 초과이면 반응이 과도하게 진행되어 형성된 MOF 비표면적과 기공율이 저하될 수 있다.
- [0070] 상기 가열 온도는 80 내지 150℃, 바람직하게는 90 내지 140℃, 보다 바람직하게는 100 내지 130℃일 수 있다. 상기 범위 미만이면 상기 혼합 용액의 반응이 충분히 진행되지 않아 MOF가 형성될 수 없고, 상기 범위 초과이면 반응이 과도하게 진행되어 형성된 MOF 비표면적과 기공율이 저하될 수 있다.
- [0071] (S3) 단계
- [0072] (S3) 단계에서는, 상기 가열된 혼합 용액을 원심 분리하여, 반응물인 금속 유기 골격체를 얻을 수 있다.
- [0073] 상기 원심 분리 후에는 상기 반응물을 세정할 수도 있다.
- [0074] 이때 사용하는 세정제는 휘발성 용제라면 특별히 제한되지 않으며, 상기 휘발성 용제로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 클로로벤젠, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 스타이렌, 이소프로필벤젠, 노르말프로필벤젠, 클로로톨루엔, 부틸벤젠, 디클로로벤젠, 디이소프로필벤젠, 니트로톨루엔, 펜탄, 헥산, 옥탄, 노난, 데칸, 데칼린, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 이소노난, 이소데칸, 이소운데칸, 이소도데칸, 이소트리데칸, 이소테트라데칸, 사이클로노난, 사이클로데칸, 사이클로운데칸, 사이클로도데칸, 사이클로트리데칸, 사이클로테트라데칸, 클로로포름, 디클로로메탄, 벤질아세테이트, 알릴헥사노에이트, 부틸부티레이트, 에틸아세테이트, 에틸부티레이트, 에틸헥사노에이트, 에틸시나노에이트, 에틸헵타노에이트, 에틸노나노에이트, 에틸펜타노에이트, 이소부틸아세테이트, 이소부틸포르메이트, 이소아밀아세테이트, 이소프로필아세테이트, 메틸페닐아세테이트, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸에테르, 디메톡시에탄, 디메톡시메탄, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 안이솔, 크라운에테르, 모노- 및 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 휘발성 용제는 클로로포름일 수 있다.
- [0076] 다공성 탄소 구조체
- [0077] 본 발명은 또한, N 및 S로 도핑된 다공성 탄소 구조체에 관한 것으로, 상기 이원자는 N 및 S를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 N, S로 도핑된 다공성 탄소 구조체는 전술한 바와 같은 아연; 및 황 함유 유기 리간드;를 포함하는 MOF를 탄화시켜 제조된 것으로, 다공성 탄소 구조체 제조 과정에서 아연은 열분해 되어 제거되지만, 다량의 황이 함유되어 있을 수 있다. 상기 MOF 자체에 황이 포함되어 있으므로, N 및 S로 도핑된 다공성 탄소 구조체 제조시 S를 포함하는 전구체를 소량 사용하여도 S의 도핑량이 높은 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.
- [0079] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체에 도핑된 N의 비율은 상기 다공성 탄소 구조체 전체 원자 수를 기준으로 1 내지 3.5 원자%, 바람직하게는 1.5 내지 3 원자%, 보다 바람직하게는 2 내지 2.5 원자% 일 수 있다.

상기 범위 미만이면 다공성 탄소 구조체의 촉매로서 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 기공률이 저하될 수 있다.

[0080] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 탄소 구조체에 도핑된 S의 비율은 1 내지 3 원자%, 바람직하게는 1.5 내지 3 원자%, 보다 바람직하게는 2 내지 3 원자% 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 다공성 탄소 구조체의 촉매로서 활성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 기공률이 저하될 수 있다.

[0081] 상기 다공성 탄소 구조체는 높은 비표면적과 큰 기공률을 가지고 있어, 리튬 이차전지의 양극재로 적용 가능하다.

[0082] 특히, 리튬-황 전지의 양극에 상기 다공성 탄소 구조체를 적용할 경우 황 담지체의 역할을 하여, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다. 또한, 상기 다공성 탄소 구조체는 도핑된 N 및 S에 의해 표면 특성이 개질 되어, 리튬-황 전지의 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0084] 다공성 탄소 구조체의 제조방법

[0085] 본 발명은 또한, 다공성 탄소 구조체의 제조방법에 관한 것으로, (P1) 도핑 대상 원자를 포함하는 도핑 용액에, 상기 금속 유기 골격체를 혼합하는 단계; 및 (P2) 상기 (P1) 단계에서 얻은 혼합 용액을 열처리하여 탄화시키는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0086] 이하, 본 발명에 따른 다공성 탄소 구조체의 제조방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.

[0088] (P1) 단계

[0089] (P1) 단계에서는, 도핑 대상 원자를 포함하는 도핑 용액에, 상기 금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks, MOF)를 혼합할 수 있다.

[0091] 본 발명에 있어서, 상기 도핑 대상 원자는, 최종적으로 제조되는 다공성 탄소 구조체의 표면을 개질하기 위한 것으로 도핑 소스(doping source)라고 할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 도핑 대상 원자는 N 및 S를 포함하는 이원자일 수 있다. 그러나, 상기 도핑 대상 원자가 이에 제한되는 것은 아니며, B, P와 같은 이원자도 가능하다.

[0093] 본 발명에 있어서, 상기 도핑 용액은 상기 도핑 대상 원자의 전구체를 용매에 용해시켜 제조될 수 있다.

[0094] 상기 도핑 용액의 농도는 0.01 내지 1.5 M, 바람직하게는 0.05 내지 1 M, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.5 M일 수 있다. 상기 범위 미만이면 다공성 탄소 구조체의 표면을 개질 할 수 있을 정도로 충분한 만큼의 원자가 MOF에 도핑되지 않고, 상기 범위 초과이면 과도하게 많은 원자가 MOF에 도핑되어 제조되는 다공성 탄소의 비표면적과 기공률이 오히려 저하될 수 있다.

[0095] 상기 도핑 대상 원자의 전구체는 티오요소(thiourea), 멜라민(melamine), 시스테인(cystein) 및 티오시아나트 암모늄(ammonium thiocyanate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 티오요소일 수 있다. 그러나, 상기 도핑 대상 원자의 전구체가 이에 제한되는 것은 아니며, 도핑하고자 하는 원자가 포함된 화합물을 광범위하게 사용할 수 있다.

[0097] 상기 도핑 용액시 사용되는 용매는 디메틸 카보네이트, 디메틸 포름아미드, N-메틸 포름아미드, 술폴란(테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드), 3-메틸술폴란, N-부틸 술폰, 디메틸 설펍사이드, 피롤리딘논(HEP), 디메틸피페리돈(DMPD), N-메틸 피롤리딘논(NMP), N-메틸 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸아세트아마이드(DEAc) 디프로필아세트 아마이드(DPAc), 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 테트라클로로에틸렌, 프로필렌글리콜, 톨루엔, 트르펜틴, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 페트롤에테르, 아세톤, 크레졸 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기용매일 수 있으며, 바람직하게는 DMF일 수 있다.

- [0098] 본 발명에 있어서, 상기 MOF는 전술한 바와 같은 아연; 및 황 함유 유기 리간드;를 포함하는 금속 유기 골격체를 의미한다.
- [0099] 상기 (P1) 단계에서는 상기 MOF와 도핑 대상 원자의 전구체의 중량비가 1:0.01내지 1:0.3, 바람직하게는 1:0.05 내지 1:0.25, 보다 바람직하게는 1:0.08 내지 1:0.2의 중량비가 되도록 혼합 용액을 제조할 수 있다. 상기 범위 미만이면 제조되는 MOF를 형성할 수 없고, 상기 범위 초과이면 MOF에 도핑 원자가 과도하게 도핑될 수 있다.
- [0101] (P2) 단계
- [0102] (P2) 단계에서는, 상기 (P1) 단계에서 얻은 혼합 용액을 열처리하여 탄화시킴으로써, 다공성 탄소 구조체를 제조할 수 있다.
- [0103] 본 발명에 있어서, 상기 열처리는 불활성 분위기 하에서 실시하는 것일 수 있다.
- [0104] 상기 불활성 분위기는 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스에 의해 형성되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 질소 가스에 의해 형성될 수 있다.
- [0105] 상기 열처리 온도는 500 내지 1500℃, 바람직하게는 600 내지 1400℃, 보다 바람직하게는 700 내지 1300℃일 수 있다. 상기 범위 미만이면 탄화가 충분히 되지 않아 다공성 탄소 구조체를 얻을 수 없고, 상기 범위 초과이면 제조되는 다공성 탄소 구조체의 물성이 저하되어, 산화환원반응의 촉매로 적용이 불가능할 수 있다.
- [0106] 상기 열처리 시간은 3 내지 10시간, 바람직하게는 4 내지 9시간, 보다 바람직하게는 5 내지 8 시간일 수 있다. 상기 범위 미만이면 탄화가 충분히 되지 않아 다공성 탄소 구조체를 얻을 수 없고, 상기 범위 초과이면 탄화 과정에서 도핑된 이원자가 제거되어, 산화환원반응의 촉매적 성능이 감소할 수 있다.
- [0108] 리튬 이차전지
- [0109] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 다공성 탄소 구조체를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 이때, 상기 다공성 탄소 구조체는 바람직하게는 양극 활물질로 포함될 수 있다.
- [0111] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함할 수 있다.
- [0112] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 갖는 양극 합체층을 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0115] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 갖는 음극 합체층을 포함할 수 있다.
- [0116] 상기 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유

(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0117] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[0118] 이때, 상기 양극 합제층 또는 음극 합제층은 바인더 수지, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0119] 상기 바인더 수지는 전극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더 수지의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

[0121] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0122] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있으며, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0123] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.

[0124] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌 옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

[0125] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 이다.

[0126] 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 μm 내지 50 μm 및 10% 내지 95%일 수 있다.

[0127] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액일 수 있으며, 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들 것 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염은 LiFSI, LiPF₆, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂,

LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0128] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 슬러리인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0129] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [0131] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 또한, 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0133] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [0135] 그리고, 상기 전지케이스의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 직충형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양한 형상으로 할 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0136] 또한, 상기 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하다.
- [0138] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [0139] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0140] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0142] **리튬-황 전지**
- [0143] 본 발명은 따른 다공성 탄소 구조체는 리튬 이차전지 중에서도, 리튬-황 전지의 양극에 적용할 수 있다.
- [0144] 이때, 상기 리튬-황 전지는 양극 활물질로서 황을 포함하는 전지일 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질로서 황 원소(elemental sulfur, S₈), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li₂Sn(n=1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n: x=2.5 ~ 50, n=2) 등일 수 있다.
- [0145] 이들 황 물질의 경우, 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 본 발명에 따른 다공성 탄소 구조체와 복합화하여 황-탄소 복합체의 형태로 리튬-황 전지의 양극에서 사용될 수 있다.
- [0146] 상기 다공성 탄소 구조체를 포함하는 황-탄소 복합체는 기공 내부까지 리튬 이온의 이동 경로를 확보함으로써 높은 이온 전도성을 나타낼 수 있고, 황 담지체의 역할을 하여 양극 활물질인 황과의 반응성을 높여 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0148] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0150] **제조예 1: 황 함유 유기 리간드의 합성 (H₄DSBDC)**
- [0151] L. Vial *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10253-10257 에 보고된 바에 따라, 2,5-디설파닐테레프탈산(2,5-disulfanylteterephthalic acid, H₄DSBDC)를 합성하였다.
- [0153] **실시예 1**
- [0154] 도 1은 실시예 1에 따른 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74) 및 다공성 탄소 구조체(NSPC-T)의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.
- [0156] (1)금속 유기 골격체 제조 (S-modified Zn-MOF-74)
- [0157] 아연 전구체로 및 황 함유 유기 리간드로서 각각 아연나이트레이트·6수화물 (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 및 제조예 1에서 합성된 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanylteterephthalic acid, H₄DSBDC)를 사용하였다.
- [0158] 아연나이트레이트·6수화물 (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 0.800 g (2.689 mmol) 및 H₄DSBDC 0.186 g (8.067 mmol)을 디메틸 포름아마이드(dimethyl formamide, DMF) 30 ml에 용해시켜 혼합용액을 제조하였다.
- [0159] 상기 제조된 혼합 용액을 24시간 동안 120℃에서 가열하여 반응시켰다.
- [0160] 상기 가열 후 혼합 용액을 원심 분리하여 반응물을 수득하였다.
- [0161] 상기 반응물을 클로로포름으로 수 차례 세정하여, 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74)를 제조하였다.
- [0163] (2)다공성 탄소 구조체 제조 (N,S Co-doped Porous Carbon, NSPC-T)
- [0164] (2-1)이원자 도핑
- [0165] 도핑 대상 원자의 전구체로서 티오요소(thiourea)를 디메틸 포름아마이드(dimethyl formamide, DMF)에 용해시켜 0.1 M의 도핑 용액을 제조하였다.
- [0166] 상기 도핑 용액에 (1)에서 제조된 S-modified Zn-MOF-74를 담지 시킨 후 2시간 동안 교반하여, 혼합 용액을 제

조하였다. 이때, 상기 S-modified Zn-MOF-74 및 티오요소s의 중량비가 1:0.1이 되도록 하였다.

- [0167] (2-2)탄화
- [0168] 상기 (2-1)에서 얻어진 혼합 용액을 진공 하에서 건조시켜 화합물을 얻고, 이를 세라믹 보트에 옮겨 노 (furnace)에 두었다.
- [0169] 그 후, 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 가열 속도로 1000°C까지 가열한 후 6시간 동안 1000°C를 유지하였고, 이 후 상온까지 냉각시켜 질소 및 황이 동시에 도핑된 다공성 탄소 구조체 (NSPC-T)를 합성하였다.
- [0171] **실시예 2: 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소 구조체 제조(NSPC-M)**
- [0172] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 질소 및 황의 전구체인 티오요소 대신 질소 전구체인 멜라민을 사용하여 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소 구조체(NSPC-M)를 제조하였다.
- [0174] **비교예 1: 금속 유기 골격체 제조(Zn-MOF-74)**
- [0175] 실시예 1의 (1)과 동일하게 실시하되 황 함유 유기 리간드 대신, 유기 리간드로서 2,5-디하이드록시테레프탈 산 (2,5-dihydroxyterephthalic acid, H₄DOBDC)를 사용하여 금속 유기 골격체를 제조하였다.
- [0177] **비교예 2: 황이 도핑된 다공성 탄소 구조체 제조(SPC)**
- [0178] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 질소 및 황의 전구체인 티오요소를 사용하지 않고, 황이 도핑된 다공성 탄소 구조체(SPC)를 제조하였다.
- [0180] **실험예 1: 황 함유 유기 리간드 전구체의 합성 (H₄DSBDC) 확인**
- [0181] 제조예 1에서 황 함유 유기 리간드 전구체인 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanylterephthalic acid, H₄DSBDC)을 합성하기 위한 원료 물질 및 합성된 H₄DSBD을 확인하기 위한 실험을 실시하였다.
- [0182] 도 2a 내지 2c는 제조예 1에서 황 함유 유기 리간드 전구체의 합성시 사용된 원료 물질 및 합성된 황 함유 유기 리간드에 대한 NMR 그래프이다.
- [0183] 도 2a 및 2b는 각각 원료 물질로 사용된 디에틸 2,5-비스(디메틸티오카바모일옥시)테레프탈레이트[diethyl 2,5-bis(dimethylthiocarbamoyloxy)terephthalate] 및 [diethyl 2,5-bis(dimethylthiocarbamoylsulfanyl)terephthalate]의 NMR 그래프이다.
- [0184] 도 2c는 합성된 황 함유 유기 리간드 전구체인 2,5-디설파닐테레프탈산 (2,5-disulfanylterephthalic acid, H₄DSBDC)에 대한 NMR 그래프로써, H₄DSBDC가 정상적으로 합성되었음을 알 수 있다.
- [0186] **실험예 2: 금속 유기 골격체 및 다공성 탄소 구조체의 형태 확인**
- [0187] (2-1) 실시예 1, 금속 유기 골격체 (S-modified Zn-MOF-74)의 결정 구조
- [0188] 도 3은 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체 (S-modified Zn-MOF-74)에 대한 PXRD (Powder X-Ray Diffraction) 그래프이다.
- [0189] 도 3을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체는 Zn-MOF-74의 결정 구조인 것을 알 수 있다.
- [0191] (2-2) 비교예 2, 다공성 탄소 구조체 (SPC)의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)
- [0192] 도 4는 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 라만 스펙트럼 그래프이다.

[0193] 상기 다공성 탄소 구조체의 라만 스펙트럼에서 I_D/I_G 는 D 피크(D 밴드) 및 G 피크(G 밴드)의 강도에 대한 상대적인 비율을 나타낸다. 상기 D 피크(D 밴드)는 탄소 입자의 존재와 불완전하고 무질서한 벽의 특성을 나타내고, 상기 G 피크(G 밴드)는 탄소-탄소 결합(C-C)의 연속 형태를 나타내는 것으로 다공성 탄소 구조체의 결정성 그래파이트 층의 특성을 나타낸다.

[0194] 일반적으로, 라만 스펙트럼에서, 탄소 격자 내 이원자 도핑시 I_D/I_G 이 증가한다.

[0195] 도 4를 참조하면, 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)는 이원자가 도핑되지 않은 것을 알 수 있다.

[0197] (2-3) 비교예 2, 비표면적 및 기공 크기 분석

[0198] 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)의 비표면적 및 기공 크기 분포를 측정하였다.

[0199] 비표면적 및 기공 크기분포는 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 분석법으로 측정하였다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[0200] 도 5a 및 5b는 각각 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC, NSPC-M, NSPC-T)에 대한 질소 흡탈착 등온선(nitrogen adsorption/desorption isotherms) 및 기공 크기분포를 나타낸 그래프이다.

[0201] 또한, 하기 표 1은 도 5a 및 5b로부터 얻은 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 1에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC, NSPC-M, NSPC-T)의 비표면적(surface area) 및 기공 부피(pore volume)를 나타낸 것이다.

표 1

	비표면적 (m^2/g)	기공 부피 (cc/g)
비교예 2 (SPC)	1253	1.084
실시예 2 (NSPC-M)	1452	0.982
실시예 1 (NSPC-T)	1414	0.973

[0203] 도 5a, 5b 및 표 1을 참조하면, 실시예 2와 실시예 1의 N과 S가 도핑된 탄소 구조체(NSPC-M, NSPC-T)는 비교예 2의 S가 도핑된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 비해 비표면적은 증가하고 기공 부피는 감소하는 것을 알 수 있다.

[0205] (2-4) SEM(Scanning Electron Microscopy), TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석

[0206] 도 6a는 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74)에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이고, 도 6b는 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 TEM(Transmission Electron Microscopy)사진이다.

[0208] 도 6a 및 6b는 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74) 및 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 TEM(Transmission Electron Microscopy)사진이다.

[0209] 도 6a를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 금속 유기 골격체(S-modified Zn-MOF-74)의 결정 구조를 확인할 수 있고, 도 6b를 참조하면, 다공성 탄소 구조체에 기공(점선 표시)들이 존재함을 알 수 있다.

[0211] 실험예 3: XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석

[0212] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 각각 제조된 다공성 탄소 구조체에 대해서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하여, 각각의 다공성 탄소 구조체에 포함된 원소를 분석하였으며, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2

	XPS Elemental Composition (원자%)			
	C	O	N	S
비교예 2	94.8	2.6	1.3	1.3
실시예 2	90.5	4.2	3.2	1.7
실시예 1	93.2	1.9	2.3	2.6

상기 표 2를 참조하면, 비교예 2의 다공성 탄소 구조체에 비해 실시예 1,2의 다공성 탄소 구조체에서 N과 S를 포함하는 이원자의 검출이 증가하여, 실시예 1,2의 다공성 탄소 구조체에 다량의 N과 S가 동시에 도핑된 것을 알 수 있다.

실험예 4: 산화환원반응 촉매로서의 성능 평가

실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에서 각각 제조된 다공성 탄소 구조체 및 백금 촉매(Pt/C, 20 wt.%, Johnson Matthey Corp.)에 대하여 산화환원반응 촉매로서의 성능 평가를 실시하였다.

도 7a는 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)에 대한 산소 환원 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 곡선이고, 도 7b는 실시예와 비교예에서 제조된 다공성 탄소 구조체에 대한 선형주사전위법(Liner sweep voltammetry, LSV) 곡선이다.

도 7a는 0.1 M KOH가 질소(N₂)로 포화되었을 때와 산소(O₂)로 포화되었을 때, 비교예 2에서 제조된 다공성 탄소 구조체(SPC)의 산소 환원 CV 곡선(스캔 속도 50 mVs⁻¹)이다.

도 7b는 산소(O₂)로 포화된 0.1 M KOH 내에서 Pt/C, 비교예 2(SPC), 실시예 2(NSPC-M) 및 실시예 1(NSPC-T)의 다공성 탄소 구조체에 대한 선형주사전위법(Liner sweep voltammetry, LSV) 곡선(스캔 속도 50 mVs⁻¹)이다.

도 7a 및 7b를 참조하면, 실시예 1(NSPC-T)의 다공성 탄소 구조체가 산화환원반응 촉매로서의 성능이 우수함을 알 수 있다.

실험예 5: 다공성 탄소 구조체에 의한 리튬-황 전지의 성능 개선 효과 분석

실시예 1과 비교예 2에서 각각 제조된 다공성 탄소 구조체를 양극에 적용한 리튬-황 전지의 성능에 대한 실험을 실시하였다.

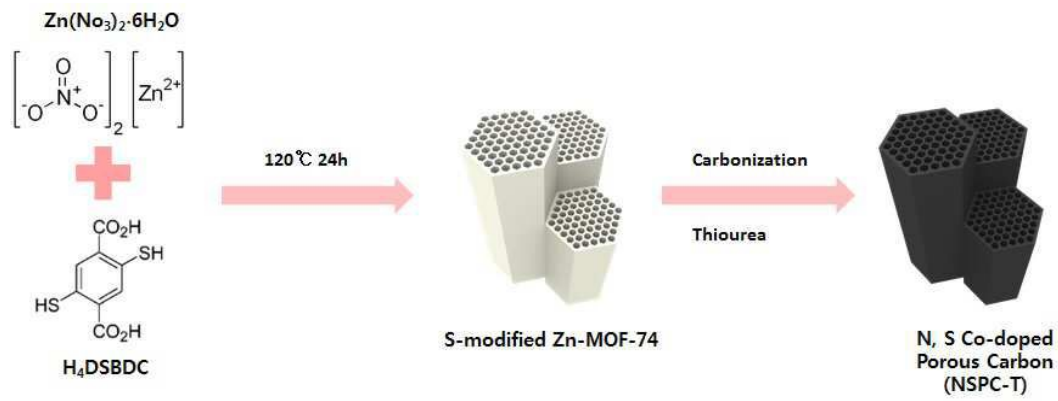
도 8은 실시예 1과 비교예 2에서 각각 제조된 다공성 탄소 구조체를 양극에 적용한 리튬-황 전지의 초기 방전 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

이와 같은 결과로부터, 실시예 1에서 제조된 것과 같이 N,S 도핑된 다공성 탄소 구조체를 리튬-황 전지의 양극 활물질의 황 담지체로 적용할 경우 리튬-황 전지의 성능이 개선되는 것을 알 수 있다.

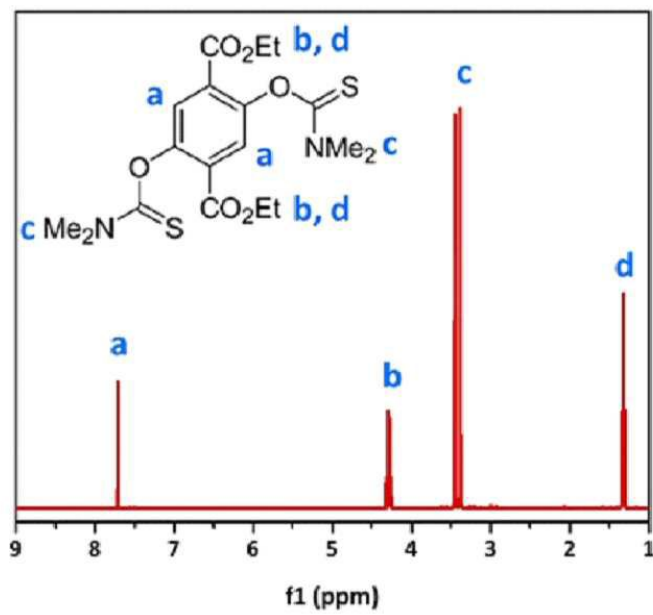
이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

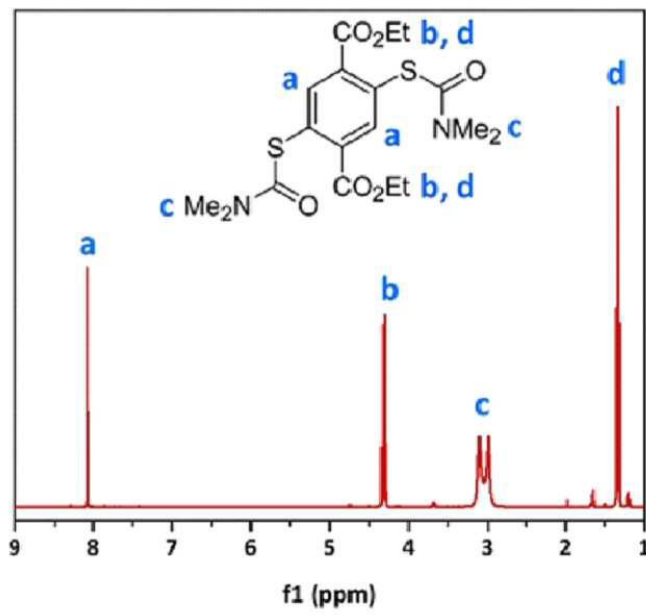
도면1



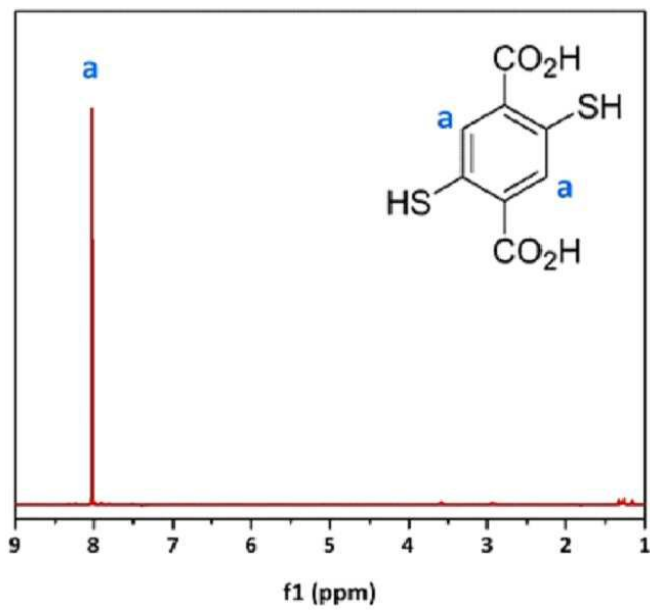
도면2a



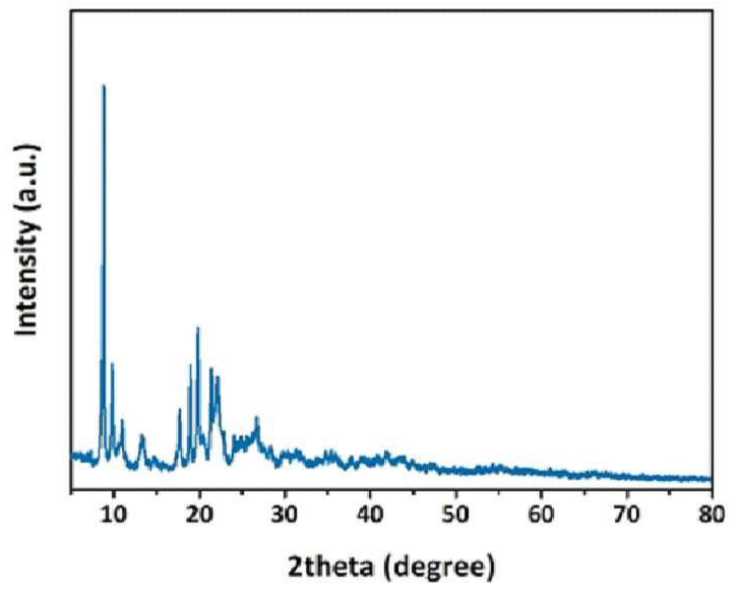
도면2b



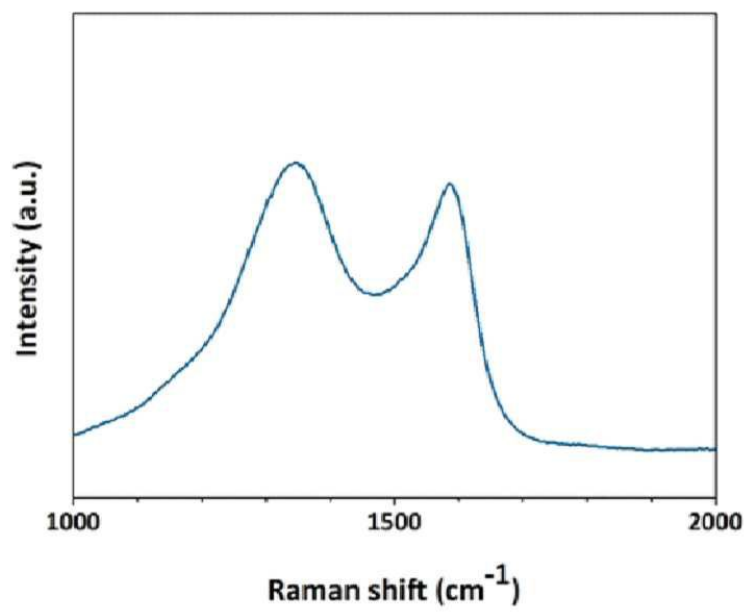
도면2c



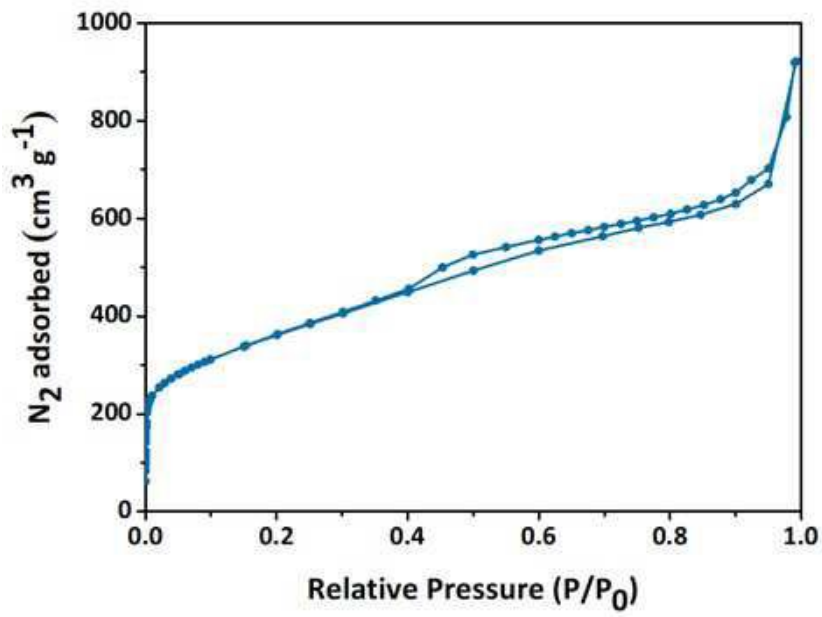
도면3



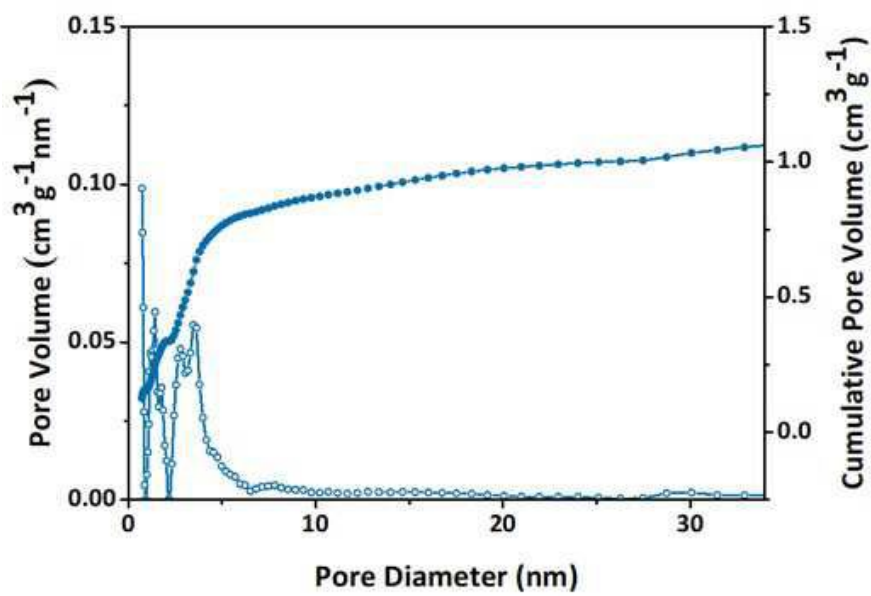
도면4



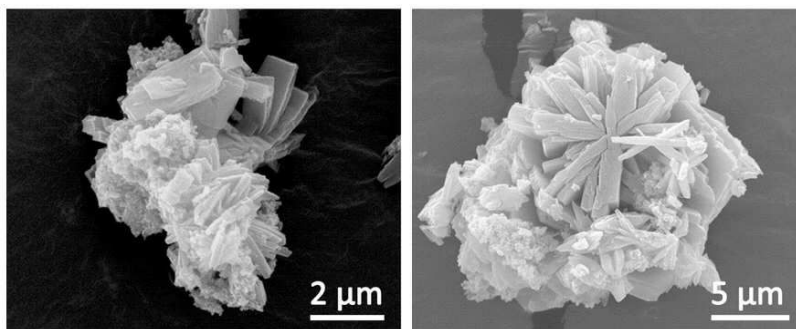
도면5a



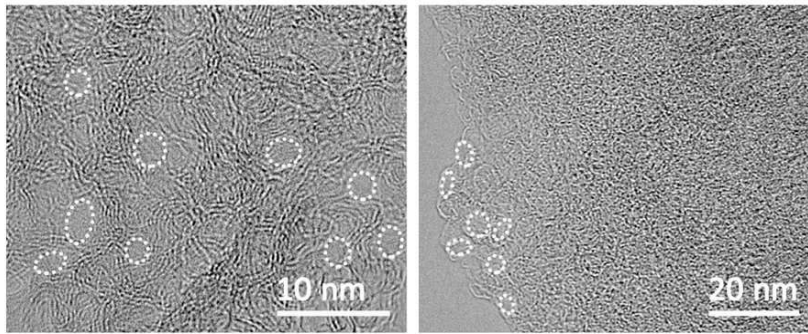
도면5b



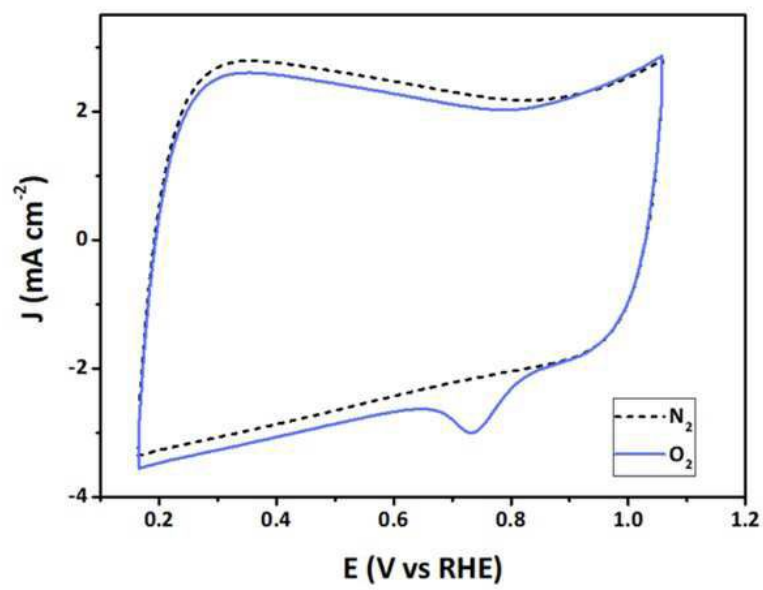
도면6a



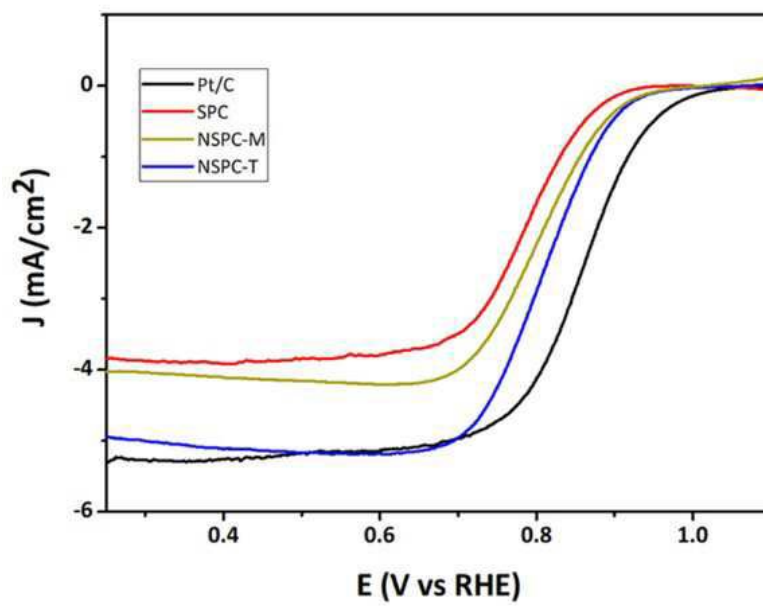
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

