



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월26일

(11) 등록번호 10-2148513

(24) 등록일자 2020년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 17/02 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

C01B 17/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0125909

(22) 출원일자 2017년09월28일

심사청구일자 2018년11월13일

(65) 공개번호 10-2019-0036700

(43) 공개일자 2019년04월05일

(56) 선행기술조사문헌

Nano Lett. 2014, 14, pp. 2345 - 2352(2014.04.04)*

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, pp. 4325 - 4329 (2015.02.06.)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

조은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한승훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호

전체 청구항 수 : 총 13 항

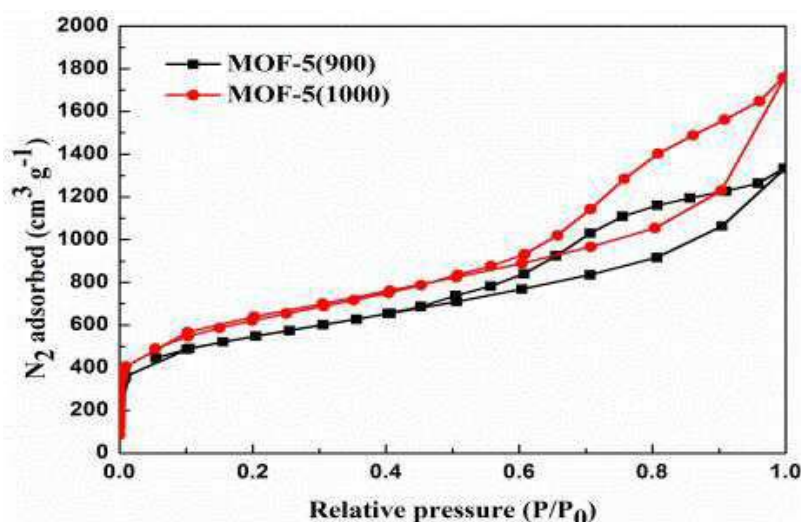
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 탄소-황 복합체, 그의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF); 및 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 외부 표면 및 내부 중 적어도 일부에 도입된 황 화합물을 포함하고, 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 비표면적이 1000 내지 4000 m²/g이고, 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 기공부피가 0.1~10 cc/g 인, 탄소-황 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

송명준

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 106동
3503호 (송도동, 송도더샵그린스퀘어)

김일토

서울특별시 노원구 동일로198길 24, 101동 801호
(공릉동, 공릉우성아파트)

손권남

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김지원

서울특별시 종로구 평창30길 71-11 (평창동)

신무환

서울특별시 용산구 이촌로 347, 15동 507호 (서빙
고동, 신동아아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF); 및
상기 탄화된 금속-유기 구조체의 외부 표면 및 내부 중 적어도 일부에 도입된 황 화합물을 포함하고,
상기 탄화된 금속-유기 구조체의 비표면적이 2,000 내지 4,000 m^2/g 이고,
상기 탄화된 금속-유기 구조체의 기공부피가 2.2~10 cc/g 인,
탄소-황 복합체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 탄화된 금속-유기 구조체의 비표면적이 2,000 내지 2,500 m^2/g 인, 탄소-황 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 탄화된 금속-유기 구조체의 기공부피가 2.2 내지 3.0 cc/g 인, 탄소-황 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는, 탄소-황 복합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

M은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고,

L은 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate: BDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate: BTC), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실레이트(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate: BPTC) 및 2-(N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(2-(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 금속 리간드이고,

x는 2 내지 6의 정수이고, y는 2 내지 12의 정수이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 탄소-황 복합체는 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)와 황 화합물이 9:1 내지 1:9

의 중량비로 포함되는, 탄소-황 복합체.

청구항 7

(a) 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시켜 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 제조하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계에서 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 황 화합물과 혼합하여 탄소-황 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 제1항의 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950 내지 2,000 ℃로 탄화시키는, 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950 내지 1,500 ℃로 탄화시키는, 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 탄화된 금속-유기 구조체의 비표면적이 2,000 내지 3,500 m^2/g 이고, 기공부피가 2.2 cc/g 이상인, 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함하는, 탄소-황 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

M은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고,

L은 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate: BDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate: BTC), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실레이트(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate: BPTC) 및 2-(N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(2-(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 금속 리간드이고,

x는 2 내지 6의 정수이고, y는 2 내지 12의 정수이다.)

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)와 황 화합물을 9:1 내지 1:9의 중량비율로 혼합하는, 탄소-황 복합체의 제조방법.

청구항 13

제1항, 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항의 탄소-황 복합체를 포함하는, 리튬-황 전지용 양극.

청구항 14

제13항의 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 탄소-황 복합체, 그의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0003] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충-방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 에너지 효율을 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발로 진행되고 있다.

[0004] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0005] 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-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO₂ 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0006] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(Anode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S₈ 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이런 반응 중 황은 환형의 S₈에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li₂S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0007] 그러나 이러한 리튬-황 전지의 경우, 황의 낮은 전기 전도도, 충방전시 리튬 폴리설파이드의 용출 및 부피 팽창 문제와 이로 인한 낮은 쿨롱 효율 및 충방전에 따른 급격한 용량 감소 문제를 해결해야 한다.

[0008] 다공성 탄소 소재는 리튬 황 전지의 활물질인 황과 복합화하여 전도성을 부여하는 역할로 리튬 황 전지에 널리 사용된다. 이러한 다공성 탄소 소재 내부에 형성되는 기공의 크기와 부피를 조절하여 전지의 성능을 향상 시키는 연구가 지속되고 있다. 그 중에서도 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)의 경우 MOF를 구성하는 유기 분자나 금속 원자의 종류에 따라 다양한 크기의 기공을 형성하여 1000 ~ 4000 m²/g 의 높은 비표면적을 갖는 다공성 탄소 소재를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 8746-8756와 같이, 기존의 MOF 소재를 탄화하여 리튬 황 전지에 적용한 기술의 경우, 실제 전지에 적용 시 성능이 좋지 않아 metal carbide와 함께 적용하여야 하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) "3D Metal Carbide@Mesoporous Carbon Hybrid Architecture as a New Polysulfide Reservoir for Lithium-Sulfur Batteries", Weizhai Bao, Dawei Su, Wenxue Zhang, Xin Guo, and Guoxiu Wang*, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 8746-8756

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명자들은 다각적인 연구를 수행한 끝에, 탄화 과정의 온도를 조절하여 탄화 온도에 따른 셀 성능을 확인하여 탄화 온도의 중요도를 확인하였다. 탄화 온도를 높여 기공 구조를 더 발달 시키는 것이 셀 성능에 중요한 변수가 됨을 확인하였다. 이에, 본 발명에서는 MOF-5 derived mesoporous carbon을 활물질인 황과 함께 복합화하여 리튬 황 전지에 적용하게 되면, 리튬-황 전지의 초기 방전 용량, 사이클 유지 용량 등의 전기화학 성능을 개선할 수 있다는 사실을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은, 다른 방법의 도입 없이 탄화 온도의 조절 만으로 셀 성능 향상할 수 있는 탄소-황 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [0013] 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF); 및
- [0014] 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 외부 표면 및 내부 중 적어도 일부에 도입된 황 화합물을 포함하고, 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 비표면적이 2,000 내지 3,500 m^2/g 이고, 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 기공부피가 2.2 cc/g 이상인, 탄소-황 복합체를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 (a) 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시켜 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 황 화합물과 혼합하여 탄소-황 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는 탄소-황 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 탄소-황 복합체를 포함하는, 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따르면, 다른 방법의 도입 없이 탄화 온도의 조절만으로 리튬-황 전지의 초기 방전 용량, 사이클 유지 용량 등의 전기화학 성능을 개선할 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 황-탄소 복합체의 N_2 흡착/탈착 등온선을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 황-탄소 복합체의 Quenched Solid Density Functional Theory 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 비교예에 따른 황-탄소 복합체의 N_2 흡착/탈착 등온선을 나타낸 그래프 이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 황-탄소 복합체의 SEM 사진을 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 또 다른 비교예의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는

그래프이다.

도 7은 본 발명의 또 다른 비교예의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예의 황-탄소 복합체의 리튬-황 전지의 충방전 효율을 나타낸 그래프 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.
- [0021] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 측정과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 탄소-황 복합체는, 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF); 및 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 외부 표면 및 내부 중 적어도 일부에 도입된 황 화합물을 포함한다.
- [0025] **탄화된 금속-유기 구조체**
- [0026] 본 발명의 탄소-황 복합체는, 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 포함한다.
- [0027] 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 무기 마디(금속 이온 또는 금속 산화물 클러스터) 및 다중 결합자리 유기 링커(multitopic organic linker)의 배위 결합이 교차 상호연결되어 1차, 2차 또는 3차원 골격을 형성하고 있는 다공성 물질로서, "다공성 배위고분자 (porous coordination polymers)" 또는 "다공성 유무기 혼성체"로 지칭된다. 상기 금속-유기 구조체는 잘 정의된 기공뿐만 아니라, 금속 중심에 배위적으로 비어있는 자리를 가져, 게스트 분자를 포집하거나 분자들을 분리하는데 사용되어 흡착제, 기체 저장 물질, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달 물질, 촉매, 촉매 담체 등에 적용 가능하기 때문에 최근에 활발히 연구되어 왔다.
- [0028] 이러한 금속-유기 구조체는 주로 금속 및 유기 리간드 전구체를 적절한 용매에 용해시킨 후 고온 및 고압에서 반응시키는 용매열 방법(solvothermal method), 전구체가 용해되어 있는 용매의 용해도를 낮춰줄 수 있는 다른 용매를 확산 및 침투시키는 증기 확산 방법(vapor diffusion method), 서로 다른 전구체를 함유한 두 용액 사이에 층을 형성시켜 두 층 사이에 확산이 일어나게 하는 층상 확산 방법(layer diffusion method) 등에 의해 제조될 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 사용하는 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 하기 화학식 1로 표시되는 구조단위를 포함할 수 있다.
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $[M_x(L)_y]$
- [0032] (상기 화학식 1에서,
- [0033] M은 구리(Cu), 아연(Zn), 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 스칸듐(Sc), 코발트(Co), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고,
- [0034] L은 1,4-벤젠디카르복실레이트(1,4-benzenedicarboxylate: BDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate: BTC), 1,1'-비페닐-3,3',5,5'-테트라카르복실레이트(1,1'-biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate: BPTC) 및 2-(N,N,N',N'-테트라키스(4-카르복시페닐)-비페닐-4,4'-디아민(2-(N,N,N',N'-tetrakis(4-carboxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine: TCBTDA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기 금속 리간드이고,
- [0035] x는 2 내지 6의 정수이고, y는 2 내지 12의 정수이다.)
- [0037] 본 발명에서는 상기 금속-유기 구조체를 탄화시켜, 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 사용한다. 상기 금속-유기 구조체를 탄화시키는 방법은, 금속-유기 구조체에 탄소를 포함시킬 수 있는 방법이라면 특별한 제한이 없으며, 바람직하게는 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄

화시키는 온도의 조건으로 탄화시킬 수 있다.

- [0038] 이렇게 제조된 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 MOF 내의 탄소를 제외한 원소들이 탄화공정을 통하여 제거될 수 있다.
- [0039] 상기와 같이 제조된 본 발명의 탄화된 금속-유기 구조체는 비표면적이 1000 내지 4000 m^2/g 일 수 있으며, 바람직하게는 1500 내지 3000 m^2/g 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2,000 내지 2,500 m^2/g 일 수 있다. 상기 비표면적의 범위가 4000 m^2/g 을 초과하면 비표면적을 달성하기 위하여 필요 이상의 공정 시간 및 비용이 발생하는 문제가 있고, 1,000 m^2/g 보다 적으면 황을 충분히 담지할 수 없다는 문제가 있다.
- [0040] 또한, 상기와 같이 탄화된 금속-유기 구조체는 기공부피가 0.1~10 cc/g 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2.2 내지 3.0 cc/g 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2.2 내지 2.5 cc/g 일 수 있다. 상기 기공부피의 범위가 0.1 cc/g 보다 적으면 황이 담지될 공간이 충분하지 않은 문제가 있으며, 10 cc/g 보다 크면 비표면적이 줄어드는 문제가 있다. 상기 기공부피는 당업계에서 측정하는 통상의 방법으로 측정할 수 있으며, 바람직하게는 barrett-joyner-halenda (BJH)법 혹은, density functional theory(DFT)법 등을 사용하여 측정 할 수 있다.
- [0043] **탄소-황 복합체**
- [0044] 본 발명의 탄소-황 복합체는, 상기 탄화된 금속-유기 구조체의 외부 표면 및 내부 중 적어도 일부에 도입된 황 화합물을 포함한다.
- [0045] 상기 황 화합물로 사용 가능한 것으로는, 리튬-황 전지에서 사용하는 다양한 황 화합물이 사용될 수 있으며, 황 원소(Elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, 고체 Li_2S_n ($n \geq 1$)가 용해된 캐소라이트(Catholyte), 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머 $[(\text{C}_2\text{S}_x)_n]$, $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0046] 상기 탄소-황 복합체는 구조체 내 다양한 크기의 기공 및 3차원적으로 상호 연결되며 규칙적으로 정렬된 기공들로 인해 황을 높은 함량으로 담지할 수 있다. 이로 인해 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 탄소-황 복합체 내부에 위치할 수 있게 되면, 폴리설파이드 용출 시에도 3차원으로 얹혀 있는 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 고로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다. 본 발명에 따른 탄소-황 복합체의 황 로딩량은 1 ~ 20 mg/cm^2 가 될 수 있다.
- [0048] 상기 탄소-황 복합체에서 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)와 황 화합물의 중량비는 9 : 1 내지 1 : 9, 바람직하게는 5 : 5 내지 1 : 9일 수 있다. 황 또는 황 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면 탄소-황 복합체의 함량이 많아지고, 탄소 함량이 증가함에 따라 슬러리 제조 시에 바인더 첨가량을 증가시켜 주어야 한다. 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키게 되고 전자 이동을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 황 또는 황 화합물의 함량이 상기 범위를 초과하면 복합체와 결합하지 못한 황 또는 황 화합물이 그들끼리 뭉치거나 복합체의 표면으로 재용출되어 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.
- [0050] **탄화된 금속-유기 구조체를 포함하는 탄소-황 복합체의 제조방법**
- [0051] 본 발명의 탄소-황 복합체는 (a) 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시켜 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 제조하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 황 화합물과 혼합하여 탄소-황 복합체를 제조하는 단계;를 통하여 제조된다.
- [0053] 먼저, 본 발명의 탄소-황 복합체의 제조방법은 (a) 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시켜 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0054] 상기 (a) 단계에서는, 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시킬 수 있으며, 바람직하게는 950 내지 2,000 ℃로 탄화시킬 수 있으며, 더욱 바람직하게는 950 내지 1,500 ℃로 탄화시킬 수 있다.
- [0055] 상기 금속-유기 구조체를 탄화시키는 방법은, 금속-유기 구조체에 탄소를 포함시킬 수 있는 방법이라면 특별한

제한이 없으나, 바람직하게는 아르곤, 질소 등과 같은 분위기하에서 가열하여 탄화시킬 수 있다.

- [0056] 상기 (a) 단계에서와 같이, 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 950℃ 이상으로 탄화시키게 되면, 기공 구조가 더 발달된 탄소가 제조되며, 이런 탄소를 리튬 황 전지에 적용 시 초기 용량이 향상 및 사이클 유지 용량이 향상 되는 장점이 있다.
- [0057] 이렇게 제조된 본 발명의 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 비표면적이 1000 내지 4000 m²/g일 수 있으며, 바람직하게는 1500 내지 3000 m²/g일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2,000 내지 2,500 m²/g 일 수 있다. 상기 비표면적의 범위가 4000 m²/g을 초과하면 비표면적을 달성하기 위하여 필요 이상의 공정 시간 및 비용이 발생하는 문제가 있고, 1,000 m²/g 보다 적으면 황을 충분히 담지할 수 없다는 문제가 있다.
- [0058] 또한, 이렇게 제조된 본 발명의 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)는 기공부피가 0.1~10 cc/g 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2.2 내지 3.0 cc/g 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 2.2 내지 2.5 cc/g 일 수 있다. 상기 기공부피의 범위가 0.1 cc/g 보다 적으면 황이 담지될 공간이 충분하지 않은 문제가 있으며, 10 cc/g 보다 크면 비표면적이 줄어드는 문제가 있다. 상기 기공부피는 당업계에서 측정하는 통상의 방법으로 측정할 수 있으며, 바람직하게는 barrett-joyner-halenda (BJH)법 혹은, density functional theory(DFT)법 등을 사용하여 측정 할 수 있다.
- [0059] 이 외에, 상기 (a) 단계에서 사용되는 상기 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)의 특징은 앞서 살펴본 내용과 동일하다.
- [0061] 이후, 본 발명의 탄소-황 복합체는 (b) 상기 (a) 단계에서 탄화된 금속-유기 구조체(Metal-organic framework: MOF)를 황 화합물과 혼합하여 탄소-황 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0063] 상기 (b) 단계에서, 황 화합물의 혼합 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 방법이 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 황 화합물을 혼합하는 방법의 일례로, 탄화된 금속-유기 구조체와 황 화합물 분말을 균일하게 혼합한 후 혼합물을 가열하여 용융된 황 화합물을 탄화된 금속-유기 구조체에 함침시켜서 수행할 수 있다.
- [0065] 이때 모세관 현상에 의해 황 화합물이 주변에 있는 탄화된 금속-유기 구조체 내부로 흘러 들어가 혼합될 수 있다.
- [0066] 상기 가열 온도는 115 ~ 180 ℃, 더욱 구체적으로 150 ~ 160 ℃일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 황이 탄화된 금속-유기 구조체 사이의 공극보다는 탄화된 금속-유기 구조체 주위로 균일하게 코팅될 수도 있다.
- [0067] 상기 가열 시간은 황 화합물과 탄화된 금속-유기 구조체의 함량에 따라 조절할 수 있고, 예를 들어, 10초 이상, 30초 이상일 수 있고, 2시간 이하, 1시간 이하, 30분 이하, 10분 이하일 수 있다.
- [0068] 상기 용융 온도가 115℃ 미만일 경우 황 화합물 입자가 용융되지 않아 황 화합물이 탄화된 금속-유기 구조체에 제대로 함침되지 않을 수 있다.
- [0069] 상기 황 화합물을 함침시키는 단계는 유기 용매에 황 화합물을 녹인 후 탄화된 금속-유기 구조체를 첨가하여 황 화합물을 성장시켜서 수행할 수 있다.
- [0070] 상기 유기 용매는 에탄올, 톨루엔, 벤젠, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 클로로포름, 디메틸포름아미드, 시클로헥산, 테트라하이드로퓨란 및 메틸렌클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 용매일 수 있다.
- [0071] 상기 황 화합물을 함침시키는 단계는 탄화된 금속-유기 구조체와 황 화합물 분말을 혼합한 후 불밀 방법으로 함침시켜서 수행할 수 있다.
- [0072] 상기 혼합 방법은 일정 시간 동안 파우더 믹서에 넣어서 수행할 수 있다. 이때 혼합 시간은 10분 이상, 30분 이상일 수 있고, 10시간 이하, 5시간 이하, 2시간 이하일 수 있다.
- [0073] 탄화된 금속-유기 구조체와 황 화합물을 혼합할 때 탄화된 금속-유기 구조체와 황 화합물의 중량비는 9 : 1 내지 1 : 9, 바람직하게는 5 : 5 내지 1 : 9일 수 있다. 황 또는 황 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면 탄소-황 복합체의 함량이 많아지고, 탄소 함량이 증가함에 따라 슬러리 제조 시에 바인더 첨가량을 증가시켜 주어야 한다. 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키게 되고 전자 이동을 막는 절연체 역할을 하게 되어

셀 성능을 저하시킬 수 있다. 황 또는 황 화합물의 함량이 상기 범위를 초과하면 복합체와 결합하지 못한 황 또는 황 화합물이 그들끼리 뭉치거나 복합체의 표면으로 재용출되어 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.

[0075] 리튬-황 전지용 양극

[0076] 본 발명에서 제시하는 탄소-황 복합체는 리튬-황 전지의 양극 활물질로서 바람직하게 사용이 가능하다.

[0077] 리튬-황 전지는 양극 활물질로서 황을 포함하는데 이는 충방전시 리튬 폴리설파이드의 용출의 문제가 있다. 이에 본 발명에 따른 탄소-황 복합체는 구조체 내 황이 균일하게 분포하고, 다양한 크기의 기공 및 3차원적으로 상호 연결되며 규칙적으로 정렬된 기공들로 인해 황을 높은 함량으로 담지할 수 있다. 이로 인해 리튬 폴리설파이드 용출 시에도 3차원으로 얹혀 있는 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 억제할 수 있다. 그 결과, 상기 탄소-황 복합체를 포함하는 리튬-황 전지는 고로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다.

[0079] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포 및 건조하여 제작된다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물은 상술한 탄소-황 복합체, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조될 수 있다.

[0081] 구체적으로 상기 제조된 탄소-황 복합체에 추가적인 도전성을 부여하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 도전재가 추가될 수 있다. 상기 도전재는 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성이 우수하고 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것이면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 탄소계 물질을 사용한다.

[0082] 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 탄소나노 구조체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 사용할 수 있다.

[0083] 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.

[0085] 또한 상기 양극 활물질에 집전체에 대한 부착력을 제공하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 바인더가 추가적으로 포함될 수 있다. 상기 바인더는 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다.

[0086] 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 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.

[0087] 상기 바인더 수지의 함량은 상기 리튬-황 전지용 양극 총중량을 기준으로 0.5 ~ 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.

[0089] 리튬-황 전지용 양극 조성물을 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.

[0090] 본 발명에 따른 용매는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적

용 가능하다.

- [0092] 상기 양극 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.
- [0093] 상기 양극 조성물을 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 형성할 수 있다. 상기 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300 μm 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0094] 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.
- [0096] 상기 양극 집전체로는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 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 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0098] **리튬-황 전지**
- [0099] 본 발명의 일 실시예로서, 리튬-황 전지는 상술한 리튬-황 전지용 양극; 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 음극은 음극 활물질로서 리튬 이온(Li^+)을 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. 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.
- [0102] 또한, 리튬-황 전지를 충·방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(Inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더 이상 참여할 수 없는 상태의 황을 의미하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(Protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.
- [0104] 본 발명의 음극은 상기 음극 활물질 이외에 리튬 이온 전도성 물질로 이루어진 전처리층 및 상기 전처리층 상에 형성된 리튬 금속 보호층을 추가적으로 더 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 가지는 절연체로서 얇은 박막 또는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다. 또한 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0107] 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이 바람직하며, 이러한 분리막으로는, 유리 전해질(Glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 예컨대 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포, 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard[®] 2400, 2300 Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.
- [0109] 고체 상태의 전해질 분리막은 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(Gelling agent)을 더 포함할 수도 있다. 이러한 겔 형성

화합물의 대표적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0111] 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있는 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[0112] 본 발명의 리튬염은 비수계 유기용매에 용해되기 좋은 물질로서, 예컨대, LiSCN, LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiClO₄, LiAlCl₄, Li(Ph)₄, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(FSO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SFO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.

[0113] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 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, 0.2 ~ 2 M, 구체적으로 0.6 ~ 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 ~ 1.7 M일 수 있다. 0.2 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li⁺)의 이동성이 감소될 수 있다.

[0114] 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, 테트라하이드록시 프랑(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 유기 용매들의 혼합물일 수 있다.

[0115] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0116] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, Li₃N, LiI, Li₅NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃P₀₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0117] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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 sultone), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0118] 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.

[0120] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0122] [실시예]

[0123] 황-탄소 복합체의 제조

[0124] [실시예 1]

[0125] Zn(NO₃)₂·6H₂O 0.8g 및 1,4-벤젠디카복실산(H₂BDC) 0.149g (molar ratio = 3: 1)을 DMF 30mL와 함께 50mL 용기에 넣었다. 반응용액을 120℃ 오븐에서 1일 동안 가열하였다. 결정형의 생성물을 DMF 및 MC로 2회 세척하였다. 결

정형의 생성물을 무수 DMF 및 무수 MC로 수회 세척하였다. 생성물을 150℃ 진공 오븐에서 밤새 건조하여 금속-유기 골격체(MOF-5)를 제조하였다 (0.28g, 수율 = 91%).

[0126] 상기 얻어진 금속-유기 골격체를 오븐에 넣은 후 1,000℃ 에서 6시간간 탄화시켰다. 상기 얻어진 탄화된 금속-유기 골격체를 사용하여, 황: 탄화된 금속-유기 골격체의 중량비율이 7:3이 되도록 혼합한 후, 155 에서 30 분 동안 열처리하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0128] [비교예 1]

[0129] 탄화된 금속-유기 골격체 대신 활성화 탄소(activated carbon)을 사용하여, 황-탄소 복합체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0131] [비교예 2]

[0132] 탄화된 금속-유기 골격체 대신 "Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 8746-8756"의 방법으로 제조한 $Ti_3C_2T_x@Meso-C/S$ 복합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0134] [비교예 3]

[0135] 금속-유기 골격체를 오븐에 넣은 후 900℃ 에서 탄화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[0137] 실험예 1: 탄화된 금속-유기 골격체의 물성 평가

[0138] (표면 촬영분석)

[0139] 또한, 실시예 1에서 제조된 황-탄소 복합체(MOF-5(1000))와 비교예 3에서 제조된 황-탄소 복합체(MOF-5(900))에 대하여, SEM 사진을 촬영(HITACHI S-4800)하여, 도 4의 a (실시예 1) 및 도 4의 b (비교예 3)에 나타내었다.

[0141] (N_2 흡착/탈착 등온선 분석)

[0142] 실시예 1에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체(MOF-5(1000))와 비교예 3에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체(MOF-5(900))에 대하여 실온에서 2 시간 진공을 가한 후 N_2 흡착/탈착 등온선(N_2 adsorption/desorption isotherm)을 측정(AUTOSORB-iQ-MP instrument, Quantachrome 사 제조)하여, 도 1에 나타내었으며 비교예 1에서 제조된 activated carbon에 대한 N_2 흡착/탈착 등온선을 도 3에 나타내었다.

[0143] 상기 도 1을 통해 실시예 1에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체 (MOF-5(1000))가 비교예 3에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체 (MOF-5(900))에 비하여 비표면적이 상대적으로 크다~하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 3을 통해 비교예 1에서 제조된 activated carbon에 비해서는 비표면적이 상대적으로 작다는 것을 알 수 있었다.

[0145] (Quenched Solid Density Functional Theory 분석)

[0146] 또한, 실시예 1에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체(MOF-5(1000))와 비교예 3에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체(MOF-5(900))에 대하여, Quenched Solid Density Functional Theory (QSDFT) 방법 (slit/cylindrical/sphere pores)을 사용(AUTOSORB-iQ-MP instrument, Quantachrome 사 제조)하여, 기공 크기 분포(Pore size distribution) 를, 도 2에 나타내었다.

[0147] 상기 도 2를 통해 실시예 1에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체 (MOF-5(1000))가 비교예 3에서 제조된 탄화된 금속-유기 골격체 (MOF-5(900))에 비하여 메조사이즈의 기공을 더 많이 함유하고 있다는 것을 알 수 있었다.

[0148] 상기 결과를 통하여 탄화 온도에 따른 BET를 구하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0149]	탄화온도	비표면적 [m^2/g]	기공부피 [cc/g]
실시예 1	MOF-5(1000℃)	2178	2.36
비교예 3	MOF-5(900℃)	1947	1.844
비교예 1	activated carbon	3890	2.17

[0150] 실험예 2: 전지 성능 평가

[0151] 제조된 황-탄소 복합체를 이용하여 황-탄소 복합체:도전재:바인더를 90:5:5의 중량비로 슬러리를 제조한 후 20 μm 두께의 알루미늄 호일의 집전체에 코팅하여 전극을 제조하였다. 이때 도전재는 카본블랙을, 바인더로는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로오스를 사용하였으며, 로딩량은 3mAh/cm²였다.

[0153] (전기 성능 평가)

[0154] 실시예 1에서 제조된 황-탄소 복합체(MOF-5(1000))와 비교예 1 내지 3에서 제조된 황-탄소 복합체(MOF-5(900))를 사용하여 제조된 리튬-황 전지에 대해, 충방전 측정장치를 사용하여 충방전 특성 변화를 시험하였다. 얻어진 전지를 이용하여, 초기 방전/충전은 2.5 사이클 동안은 0.1C/0.1C로 진행하고, 3 사이클 동안은 0.2C/0.2C로 진행하고, 이후부터는 0.5C/0.3C로 10 사이클, 0.2C/0.2C로 3 사이클씩 반복하여 진행하였다. 상기 결과를, 측정하여 도 5 내지 도 8에 나타내었다.

[0155] 도 5은 실시예 1 및 비교예 3에서 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프이고, 도 6은 비교예 1 에서 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프이고, 도 7은 비교예 2에서 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 특성을 보여주는 그래프이다.

[0156] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지는 금속-유기 골격체(MOF)의 탄화온도를 1000℃로 높임에 따라서, 기공 구조가 더 발달된 탄소가 제조되고, 이를 리튬 황 전지에 적용한 것이므로, 기공 구조가 덜 발달된 비교예 3 보다 초기 용량이 향상 및 사이클 유지 용량이 향상되는 것을 알 수 있었다.

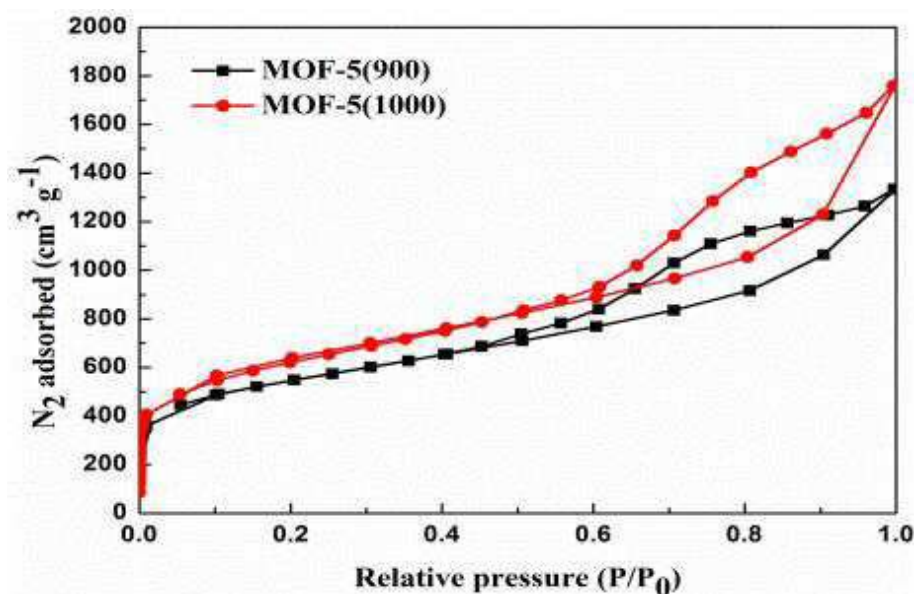
[0157] 이에 비하여 도 6을 참조하면, 비교예 1 의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지는 방전 과전압이 크게 걸리면서 초기 방전 용량이 발현되지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 탄소가 가지는 BET와 pore volume뿐만 아니라, 그 pore의 분포가 셀 성능에 중요한 영향을 미침을 보여준다. 즉, Activated carbon의 경우 micro pore가 주된 분포를 가지기 때문이다.

[0158] 또한, 도 7을 참조하면, 비교예 2의 황-탄소 복합체는 실시예 1과 유사한 방법으로 제조되었으나, 1000mAh/g 정도의 초기용량을 가지며 이는 실시예 1보다 낮은 것을 알 수 있었다.

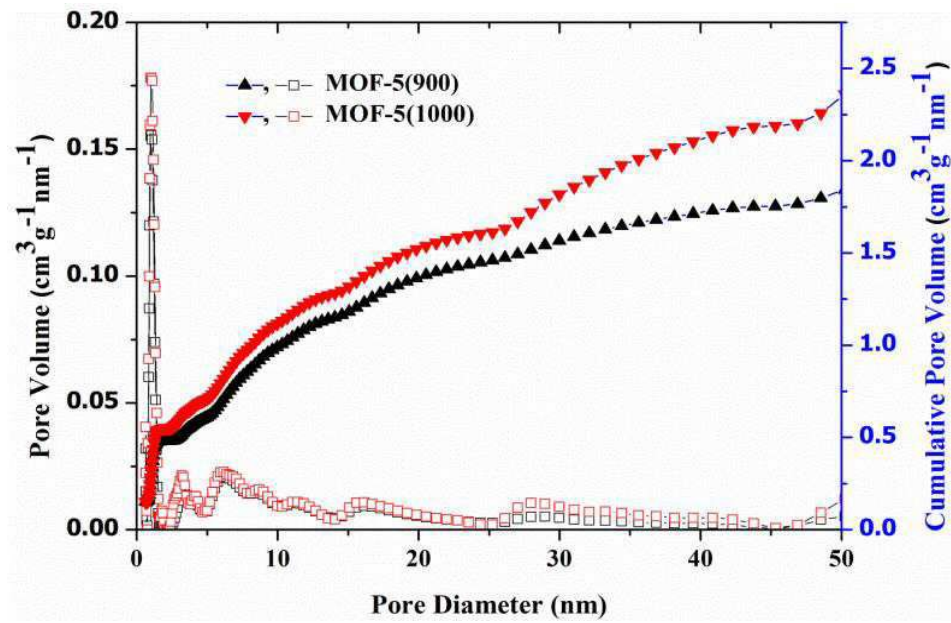
[0159] 도 8은 실시예 1 및 비교예 3에서 제조된 리튬-황 전지의 충방전 효율을 보여주는 그래프이다. 도 8을 참조하면, 실시예 1의 황-탄소 복합체로 제조된 리튬-황 전지가 사이클 진행 시 방전 유지 용량이 더 높음을 알 수 있었다.

도면

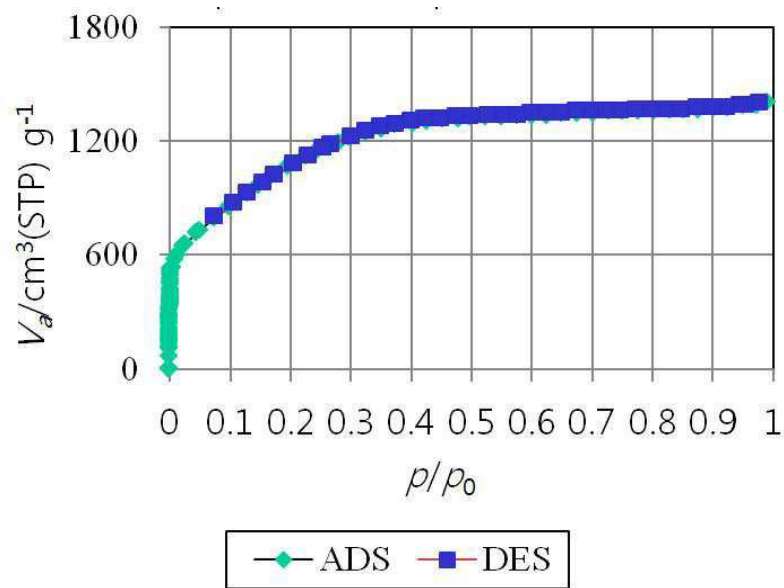
도면1



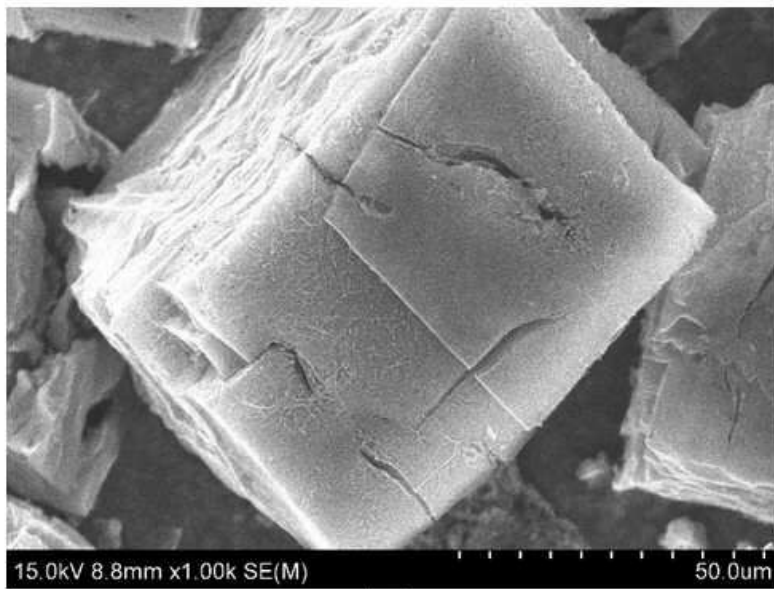
도면2



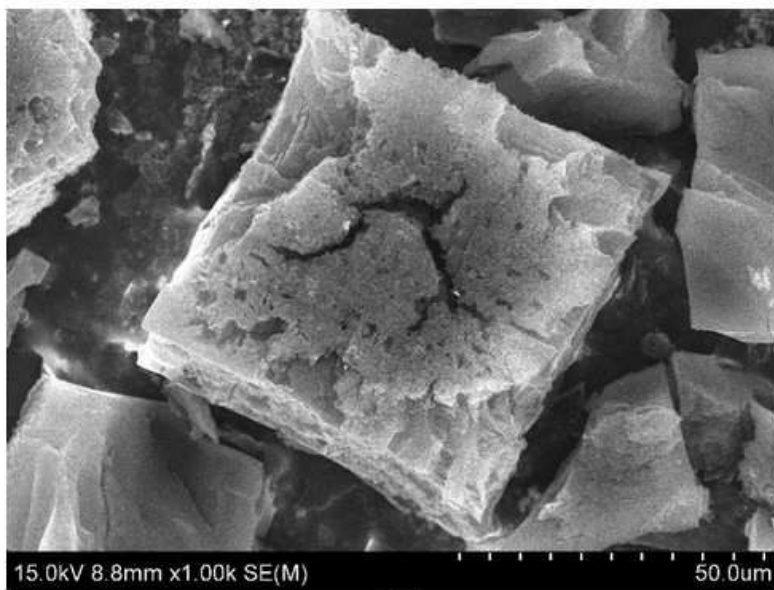
도면3



도면4

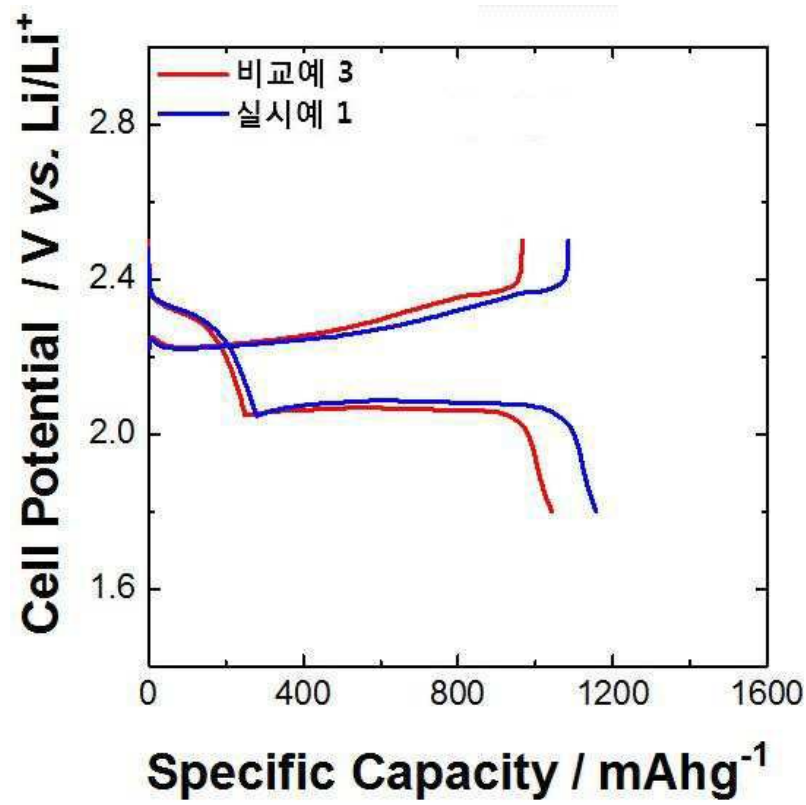


(a)

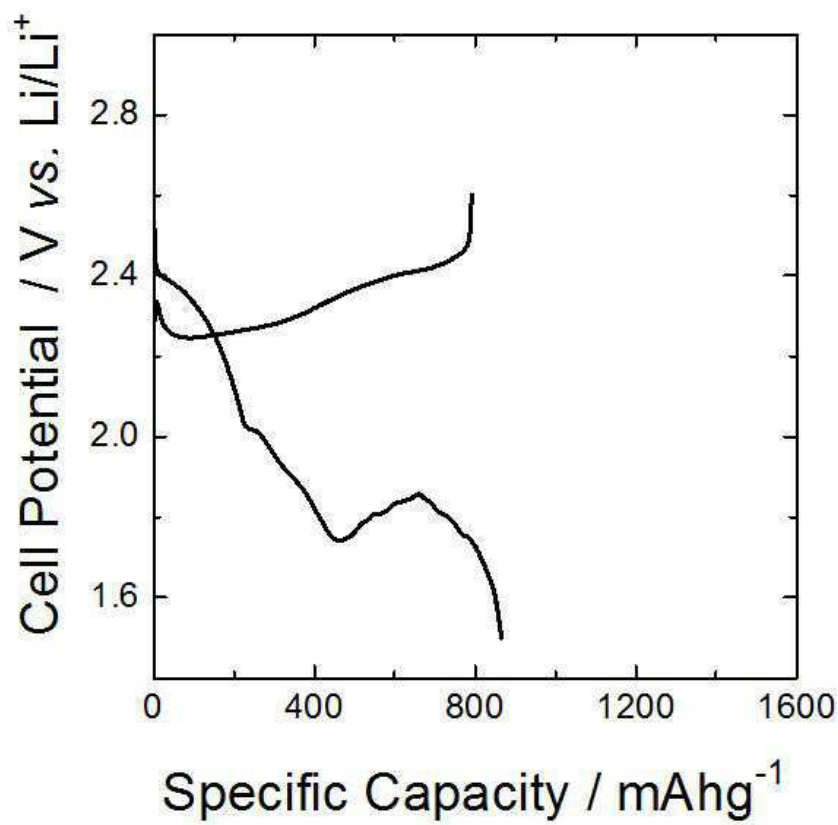


(b)

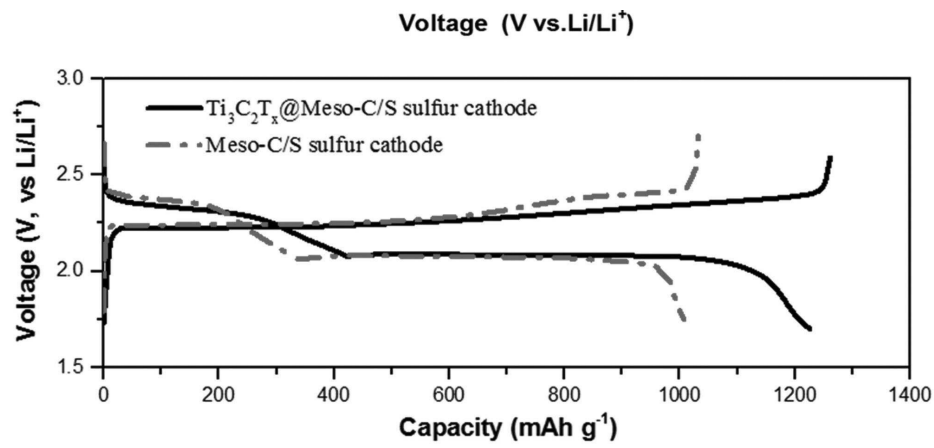
도면5



도면6



도면7



도면8

