



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0085996
(43) 공개일자 2025년06월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/198 (2017.01) C01B 39/04 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 32/198 (2021.01)
C01B 39/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0175216
(22) 출원일자 2023년12월06일
심사청구일자 2023년12월06일
- (71) 출원인
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
- (72) 발명자
이진홍
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2
조계용
부산 남구 용소로 45
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김중석

전체 청구항 수 : 총 14 항

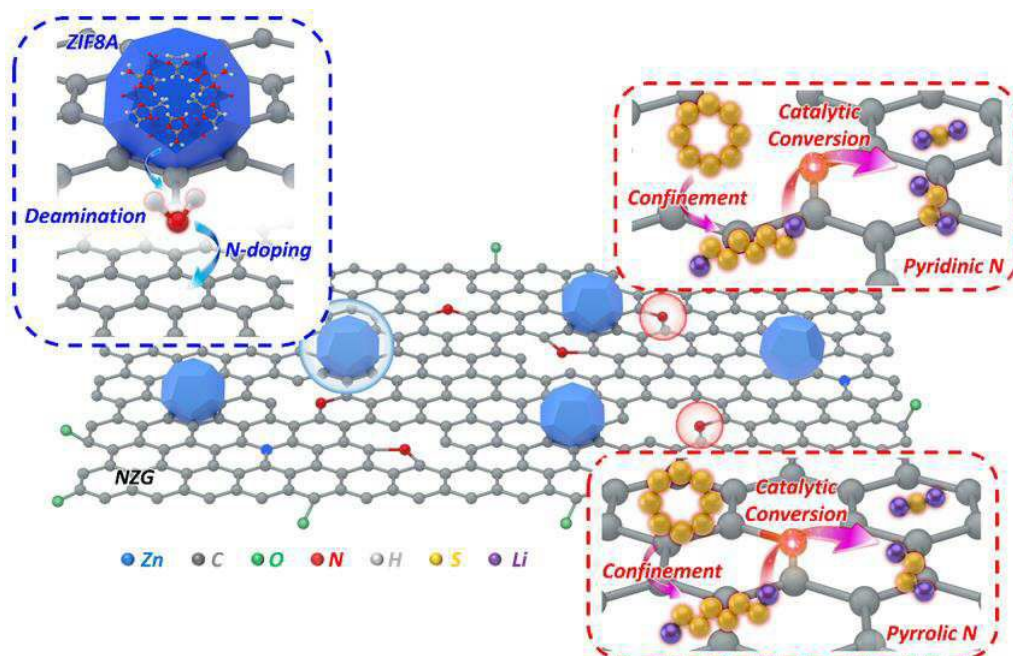
(54) 발명의 명칭 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합물의 인터레이어 제조를 통해 리튬-황 전지의 리튬 폴리설파이드의 리튬 설파이드의 최종 환원형태로의 전환을 물리, 화학적으로 촉진시켜 전지의 사이클 유지와 높은 전기적 특성을 가진 전지의 제조가 가능한 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지에 관한 것이다.

본 발명은 상기의 수단에 의해 금속-유기 구조체로 사용되는 기존의 ZIF-8 소재와는 달리 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸라이트 구조체-8(ZIF8A)을 사용함으로써, 기존의 ZIF-8 소재에 비해 더 넓은 표면적과 다공성 구조를 유지하며 풍부한 아민을 가지는 유기 골격체의 치환 조절이 가능한 효과가 있다.

또한, 본 발명은 리튬-황 전지에 사용되는 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합 인터레이어는 넓은 표면적과 그래핀 옥사이드에 도핑된 아민으로 리튬 폴리설파이드를 물리, 화학적으로 환원을 촉진 시켜 전지의 사이클 유지와 높은 전기적 특성을 가진 전지의 제조가 가능하며, 합성된 복합 인터레이어는 금속-유기 구조체의 조절을 통해 전기화학 촉매의 조절이 가능한 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

C07F 3/06 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/451 (2023.08)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이승걸
 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2
채성욱
 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2
박재빈
 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2
허우섭
 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2
최경민
 부산 남구 용소로 45
권태균
 부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

김지오

부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

김세훈

부산광역시 남구 유엔로201번길 35

권영제

부산 남구 용소로 45

이태웅

부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

이은솔

부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192469
과제번호	2021R1A4A1022198
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	신개념 광자-이온 융합 에너지저장 소재 설계 및 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부산대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159254
과제번호	2022R1C1C1003313
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	인시추개질합성법 (ISM) & 고분자-유도 MOF 합성법 (PMOFS) 플랫폼기술연구기반 공
기조화 시스템을 위한 고성능	제습 복합분리막 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연염과 이미다졸계 유기 리간드 전구체를 유기용매에 용해시킨 혼합용액을 교반시켜서 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8(ZIF-8)을 제조하는 단계(S100);

상기 ZIF-8과 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물을 반응시켜 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8A(ZIF8A)를 제조하는 단계(S200); 및

상기 ZIF8A를 용해시킨 유기용매에 산화 그래핀(GO)을 혼합하여 용매열 공정을 통해 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)를 제조하는 단계(S300);

를 포함하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 ZIF-8 제조 단계(S100)에서,

아연염은 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 또는 이들 화합물의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 ZIF-8 제조 단계(S100)에서,

이미다졸계 유기 리간드 전구체는 2-메틸이미다졸레이트(MeIm)인 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 ZIF8A 제조 단계(S200)에서,

반응은 합성 후 개질(PSM) 반응으로, $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 8 ± 1 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 ZIF8A 제조 단계(S200)에서,

아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물은 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz)인 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서,

용매열 공정은 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12 ± 1 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서,

합성한 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)는 유기용매로 세척 후 진공하에 동결건조하는 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 ZIF-8 제조 단계(S100) 및 ZIF8A 제조 단계(S200)에서,

유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서,

유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N,N-디메틸-아세트아미드(DMA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 N-rich ZIF/rGO 복합체.

청구항 11

리튬-황 전지용 중간층에 있어서,

상기 중간층은,

분리막의 외면에 상기 청구항 10의 N-rich ZIF/rGO 복합체가 함유된 슬러리를 코팅한 다음, 건조시킨 것을 특징으로 하는 중간층,

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 분리막은 PE(Polyethylene), PP(Polypropylene), CA (Cellulose Acetate), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PES (Polyethersulfone) 또는 PET (Polyethylene terephthalate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 중간층,

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 슬러리는,

유기용매 100 중량부에 NZG-X, 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF) 및 Super P를 65~75 : 5~15 : 15~25의 중량부 비율로 혼합한 것을 특징으로 하는 중간층,

청구항 14

전해액과 함께 음극, 분리막, 중간층 및 양극으로 이루어지는 리튬-황 전지에 있어서,

상기 중간층은 청구항 11 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 따른 중간층이 상기 분리막과 양극 사이에 배치되는 구조인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합물의 인터레이어 제조를 통해 리튬-황 전지의 리튬 폴리설파이드의 리튬 설파이드의 최종 환원형태로의 전환을 물리, 화학적으로 촉진시켜 전지의 사이클 유지와 높은 전기적 특성을 가진 전지의 제조가 가능한 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 에너지 저장기술로 리튬-황(Li-S) 전지는 높은 이론적 비용량(1,675 mAh g⁻¹), 에너지 밀도(2,600 Whkg⁻¹) 및 저렴한 비용에 따른 높은 경제성과 환경 친화성으로 인해 가장 유망한 에너지 저장 시스템 중 하나로 부상하여 이차전지 시장에서 많은 각광을 받고 있다.

[0003] Li-S 전지의 실용화는 다황화물의 셔틀링, 산화환원 반응속도의 저하 및 황의 전기전도도의 저하에 의해 급속한 용량 감소 및 낮은 활물질 활용으로 인한 방해를 받는 문제점으로 인해 급속하게 발전하는 전기 자동차(EV)와 휴대폰, 노트북 등을 생산하는 전자 산업에 적용시 상업용 리튬이온전지(LIB)의 이론 용량과 에너지 밀도가 낮다는 한계가 드러났다. 따라서 상기와 문제를 해결하려면 에너지 밀도가 높은 효율적인 전지 시스템을 개발해야 한다.

[0004] 그러나 Li-S 배터리의 실용화는 다음과 같은 단점에 의해 방해 받고 있다. (1) 황과 최종 환원 생성물(Li₂S₂/Li₂S)의 전기 절연 특성으로 인해 반응 속도가 느려지며, (2) 사이클링 중의 황 양극의 큰 체적 변화(약 80%)에 의해 전극에 응력을 유발하여 구조적으로 열화하며, (3) 사이클 동안 형성된 중간 환원 생성물인 리튬폴리설파이드(LiPSs)(Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)는 전해액에 쉽게 용해되는 문제점이 있다.

[0005] 농도 구배와 전기장으로 인해 양극과 음극 사이의 비가역적 확산("셔틀 효과")은 Li 음극의 부식과 원치 않는 Li 덴드라이트(Li 수지상 결정)의 형성을 유발한다. 이는 활성 물질로서 황의 완전한 활용을 방해하고 급격한 용량 감소와 낮은 쿨롱 효율(CE)을 야기한다.

[0006] Li-S 전지의 이러한 문제를 극복하기 위한 전략이 지금까지 수많은 제안되었다. 일반적인 전략은 다양한 탄소

재료(예: 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및 중공 탄소 구체와 금속 화합물(예: MXene, 금속 산화물 및 금속 황 화물)을 기반으로 높은 전도성과 고표면적을 갖춘 풍부한 다공성 구조를 갖춘 합리적으로 설계된 호스트 물질에 황을 포함시키는 것으로 특허문헌 1 내지 3과 같은 다양한 기술들이 개발되어 특허출원되고 있다.

[0007] 이러한 호스트 물질은 물리적 및/또는 화학적 상호작용을 통해 LiPS의 왕복 거동을 완화하고 상호 연결된 전도 경로를 통한 전하 이동을 증가시킴으로써 Li-S 배터리의 전기화학적 성능 향상시킬 수 있다. 그러나 일반적인 제조 과정에는 복잡한 절차와 황의 캡슐화가 포함되어 있으며, 이는 Li-S 전지의 확장 가능한 응용을 방해하는 것으로 밝혀진 바가 있다. 또한, LiPS의 Li 음극으로의 비가역적 확산은 기존 전지 구성, 특히 황 함량이 높은 호스트 재료에서는 여전히 피할 수 없는 문제점이 있다.

[0008] 세퍼레이터 표면에 다기능 재료를 코팅하여 Li-S 전지의 셀 구성을 변경하는 것은 LiPS 섀팅을 제어하는 다용도 전략으로 주목 받고 있다. 이 개념은 비특허문헌 1(Manthiram et al.)에 의해 처음으로 입증되었으며, LiPS의 황 반응 속도 향상과 물리적 구조는 LiPS의 셔틀링 거동이 자립형 다층 탄소 나노 튜브(MWCNT) 기반 중간층에 의해 완화된다는 것을 보여 주었다.

[0009] 그러나 비극성 탄소와 극성 LiPS 사이의 약한 상호 작용으로 인해 사이클링 중 LiPS의 구속력은 여전히 개선되어야 한다. 그 이후로 금속 산화물과 금속 질화물을 포함한 다양한 극성 물질이 탄소 물질에 통합되어 화학 흡착을 통해 LiPS를 구속하는 능력을 향상시켰다. 그러나 이러한 극성 물질은 탄소 물질의 전기 전도성을 저하시킨다.

[0010] 한편, 유기금속 구조체(MOF)의 서브클래스인 제올라이트계 이미다졸레이트 구조체(ZIF)는 탄소 재료에 N-함유 부분을 통합하기 위한 효율적인 전구체로서, ZIF는 미세 다공성 사면체 배위 구축 단위로 구성되며, 각 단위는 탈양성자화된 이미다졸 분자 내의 N 원자에 연결된 2가 금속 양이온(예: Zn^{2+} 또는 Co^{2+})을 포함한다. ZIF는 촉매작용, 가스 저장 및 분리과 같은 다양한 응용 분야에서 상당한 주목을 받아 왔다.

[0011] 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8(zeolitic imidazolate framework-8)은 대표적인 ZIF로서, 2-메틸이미다졸레이트(MeIm) 링커에 연결된 Zn^{2+} 로 구성되어 있다. 추가적인 작용기 및 구조적 변형을 통합하기 위한 ZIF-8의 다양성을 고려하여 ZIF-8에서 N 함유 부분을 최대화하는 합성 후 개질(post-synthetic modification, PSM)을 채택한 연구보고가 비특허문헌 2에 발표된 바 있으며, 탄소 미세구조에 헤테로원자(예: N, S, P)를 통합하는 것은 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 광범위하게 채택되었다.

[0012] 따라서, 본 발명자들은 상기에서와 같은 리튬 이온전지의 문제점을 해결할 수 있는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0061033호(2016.05.31. 공개) 다공성 탄소-황 복합체와 다층 분리막을 포함하는 리튬-황 이차전지, 그 제조방법 및 그 용도
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0030218호(2020.03.20. 공개) 황-탄소 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2023-0017381호(2023.02.06. 공개) 다공성 복합체가 코팅된 리튬-황 전지를 위한 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) Su YS, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. Nat. Commun. 2012;3(1):1166-71
- (비특허문헌 0002) Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science 2013;341(6149):1230444.

(비특허문헌 0003) Lai Q, Zhao Y, Liang Y, He J, Chen J. In situ confinement pyrolysis transformation of ZIF-8 to nitrogen-enriched meso-microporous carbon frameworks for oxygen reduction. Adv. Funct. Mater. 2016;26(45):8334-44.

(비특허문헌 0004) Zhao Z, Yang S, Xiang M, Li J, Lei D, Guo J, Chou S, Yuan M, Bai W, Liu X. High graphitized N-doping porous carbon combined with bifunctional separator for the synergistic adsorption/conversion of polysulfides in Li-S batteries. Compos. B. Eng. 2023;259:110760.

(비특허문헌 0005) Tan L, Li X, Wang Z, Guo H, Wang J. Lightweight reduced graphene oxide@MoS₂ interlayer as polysulfide barrier for high-performance lithium-sulfur batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces 2018;10:3707-13.

(비특허문헌 0006) Kim Y, Noh Y, Bae J, Ahn H, Kim M, Kim WB. N-doped carbon-embedded TiN nanowires as a multifunctional separator for Li-S batteries with enhanced rate capability and cycle stability. J. Energy Chem. 2021;57:10-8.

(비특허문헌 0007) Jiang S, Chen M, Wang X, Zhang Y, Huang C, Zhang Y, Wang Y. Honeycomb-like nitrogen and sulfur dual-doped hierarchical porous biomass carbon bifunctional interlayer for advanced lithium-sulfur batteries. Chem. Eng. J. 2019;355:478-86.

(비특허문헌 0008) Li Y, Zhu J, Shi R, Dirican M, Zhu P, Yan C, Jia H, Zang J, He J, Zhang X. Ultrafine and polar ZrO₂-inlaid porous nitrogen-doped carbon nanofiber as efficient polysulfide absorbent for high-performance lithium-sulfur batteries with long lifespan. Chem. Eng. J. 2018;349:376-87.

(비특허문헌 0009) Zuo X, Zhen M, Liu D, Yu H, Feng X, Zhou W, Wang H, Zhang Y. A multifunctional catalytic interlayer for propelling solid-solid conversion kinetics of Li₂S₂ to Li₂S in lithium-sulfur batteries. Adv. Funct. Mater. 2023;33:2214206.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 금속-유기 구조체로 사용되는 기존의 ZIF-8 소재와는 달리 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸라이트 구조체-8(Amine-functionalized Zeolite Imidazolic Framework-8, ZIF8A)을 사용함으로써, 기존의 ZIF-8 소재에 비해 더 넓은 표면적과 다공성 구조를 유지하며 풍부한 아민을 가지는 유기 골격체의 치환 조절이 가능한 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 리튬-황 전지에 사용되는 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합 인터레이어는 넓은 표면적과 그래핀 옥사이드에 도핑된 아민으로 리튬 폴리설파이드를 물리, 화학적으로 환원을 촉진 시켜 전지의 사이클 유지와 높은 전기적 특성을 가진 전지의 제조가 가능하며, 합성된 복합 인터레이어는 금속-유기 구조체의 조절을 통해 전기화학 촉매의 조절이 가능한 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 아연염과 이미다졸계 유기 리간드 전구체를 유기용매에 용해시킨 혼합용액을 교반시켜서 제올라이트 이미다졸라이트 구조체-8(ZIF-8)을 제조하는 단계(S100); 상기 ZIF-8과 아민기를 포함하는 헥테로고리 유기 화합물을 반응시켜 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸라이트 구조체-8A(ZIF8A)를 제조하는 단계(S200); 및 상기 ZIF8A를 용해시킨 유기용매에 산화 그래핀(GO)을 혼합하여 용매열 공정을 통해 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)를 제조하는 단계(S300);를 포함하는 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법을 제공하는 것을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0018] 상기 ZIF-8 제조 단계(S100)에서, 아연염은 Zn(NO₃)₂, ZnSO₄, ZnCl₂, Zn(CH₃COO)₂ 또는 이들 화합물의 수화물로

이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0019] 상기 ZIF-8 제조 단계(S100)에서, 이미다졸계 유기 리간드 전구체는 2-메틸이미다졸레이트(MeIm)인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 ZIF8A 제조 단계(S200)에서, 반응은 합성 후 개질(PSM) 반응으로, $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 8 ± 1 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 ZIF8A 제조 단계(S200)에서, 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물은 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz)인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서, 용매열 공정은 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12 ± 1 시간 동안 수행하며, 상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서, 합성한 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)는 유기용매로 세척 후 진공하에 동결건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 ZIF-8 제조 단계(S100) 및 ZIF8A 제조 단계(S200)에서, 유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서, 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N,N-디메틸-아세트아미드(DMA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.
- [0025] 그리고 본 발명의 바람직한 다른 실시 예는 상기의 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 N-rich ZIF/rGO 복합체를 제공하는 것을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.
- [0026] 그리고 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예는 리튬-황 전지용 중간층에 있어서, 상기 중간층은 분리막의 외면에 상기 청구항 9의 N-rich ZIF/rGO 복합체가 함유된 슬러리를 코팅한 다음, 건조시킨 것을 특징으로 하는 중간층을 제공하는 것을 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.
- [0027] 상기 분리막은 PE(Polyethylene), PP(Polypropylene), CA (Cellulose Acetate), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PES (Polyethersulfone) 또는 PET (Polyethylene terephthalate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 슬러리는 유기용매 100 중량부에 NZG-X, 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF) 및 Super P를 65~75 : 5~15 : 15~25의 중량부 비율로 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [0029] 그리고 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예는 전해액과 함께 음극, 분리막, 중간층 및 양극으로 이루어지는 리튬-황 전지에 있어서, 상기 중간층은 청구항 12 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 따른 중간층이 상기 분리막과 양극 사이에 배치되는 구조인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지를 제공하는 것을 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명은 상기의 수단에 의해 금속-유기 구조체로 사용되는 기존의 ZIF-8 소재와는 달리 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸라이트 구조체-8(ZIF8A)을 사용함으로써, 기존의 ZIF-8 소재에 비해 더 넓은 표면적과 다공성 구조를 유지하며 풍부한 아민을 가지는 유기 골격체의 치환 조절이 가능한 효과가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 리튬-황 전지에 사용되는 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합 인터레이어는 넓은 표면적과 그래핀 옥사이드에 도핑된 아민으로 리튬 폴리설파이드를 물리, 화학적으로 환원을 촉진시켜 전지의 사이클 유지와 높은 전기적 특성을 가진 전지의 제조가 가능하며, 합성된 복합 인터레이어는 금속-유기 구조체의 조절을 통해 전기화학 촉매의 조절이 가능한 효과가 있다.
- [0032] 따라서, 본 발명은 차세대 에너지원으로 꼽히는 리튬-황 전지 기술에 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드의 복합물로 이루어진 인터레이어의 도입을 통해 물리, 화학적 촉매 효과를 높여 전극의 용량저하에 가장 큰 원인인 셔틀 효과를 극복하는 기술의 선점은 성장하는 리튬-황 전지 시장에서 큰 우위를 점할 수 있는 기대 효과를 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034]

- 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체(NZG-X)를 제조하는 과정을 설명하기 위한 공정블럭도이고,
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 N-rich ZIF/rGO 복합체 형성과 Li-S 전지에서의 효과에 대한 개략도이며,
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 ZIF8A 제조 과정을 설명하기위한 개략도이며,
- 도 4는 (a) ZIF-8 및 (b) ZIF8A의 SEM 이미지이며,
- 도 5는 (a) ZIF8A 및 (b) ZIF-8의 TEM 이미지와 해당 EDS 이미지이며,
- 도 6은 ZIF8A 및 ZIF-8의 (a) XRD 패턴, (b) ^1H NMR 스펙트럼, (c) ZIF-8 스펙트럼 및 (d) FT-IR 스펙트럼이며,
- 도 7은 ZIF-8 및 ZIF8A의 XPS 조사 스펙트럼이며,
- 도 8은 ZIF-8 및 ZIF8A의 고해상도 XPS 스펙트럼 : (a) C 1s, (b) N 1s 및 (c) Zn 2p이며,
- 도 9는 rGO, NZG-1 및 NZG-2의 SEM 이미지이며,
- 도 10은 rGO, NZG-1 및 NZG-2의 TEM 이미지이며,
- 도 11은 NZG-1과 NZG-2의 EDS 이미지이며,
- 도 12는 제조한 샘플의 N_2 흡착-탈착 등온선이며,
- 도 13은 (a) ZIF8A 및 rGO의 FT-IR 결과, (b) NZG-X의 XPS 측량 스펙트럼이며,
- 도 14는 (a) NZG-3의 SEM, (b) TEM 및 (c) 해당 EDS 이미지이며,
- 도 15는 (a) XRD 패턴, (b) 라만 스펙트럼 및 (c) NZG-X의 FT-IR 결과이며,
- 도 16은 NZG-3의 고해상도 XPS 스펙트럼: (a) C 1s, (b) N 1s 및 (c) Zn 2p이며,
- 도 17은 (a) 200℃에서 ZIF8A의 TGA 결과. (b) 200 ℃에서 ZIF8A 및 ZIF8A의 ^1H NMR 스펙트럼, (c) rGO, ZIF8A 및 NZG-3의 ^1H NMR 스펙트럼이며,
- 도 18은 N 함유 부분을 NZG에 통합하는 메카니즘의 개략도이고,
- 도 19는 (a) 0.1 mVs⁻¹에서 NZG-3 중간층을 갖는 Li-S 셀의 CV 곡선, (b) 0.1 C에서 다른 중간층을 갖는 셀의 정전류 충전/방전 곡선, (c) QH, QL, ΔE 의 비교 그래프이며,
- 도 20은 NZG-1 및 NZG-2의 고해상도 C 1s, N 1s 및 Zn 2p이며,
- 도 21은 NZG 중간층의 단면 SEM 이미지이며,
- 도 22는 NZG 중간층의 굽힘 테스트(시험)이며,
- 도 23은 0.1mV s⁻¹에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층이 있는 Li-S 셀의 CV 곡선이며,
- 도 24는 (a) 상이한 중간층을 갖는 셀의 제 2 방전 곡선의 초기 기간, (b) 다른 중간층을 갖는 셀의 속도 기능, (c) 다양한 C 레이트에서 NZG-3 중간층이있는 셀의 정전류 충전/방전 곡선이며,
- 도 25는 (a)~(c) 서로 다른 C 속도에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층이 있는 셀의 정전류 충전/방전 곡선이며, (d) NZG-X 및 rGO 전극을 사용한 대칭 셀의 EIS 결과이며,
- 도 26은 0.2 C에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 사이클 거동 그래프이며,
- 도 27은 황 첨가량 3.2 및 4.3 mgcm⁻²의 NZG-3 중간층을 갖는 전지의 0.1 C에서의 사이클 거동 그래프이며, (사이클 성능 시험에서, 배터리는 0.05℃에서 3 사이클 활성화되었음.)
- 도 28은 (a) Li₂S₆ 전해질을 사용한 대칭 셀의 CV 곡선, (b) 2.05 V에서 NZG-3 전극의 정전위 방전 결과, (c)

Li₂S 핵 생성 시간과 용량 그래프이며,

도 29는 2.05V에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 전극의 정전위 방전 결과이며,

도 30은 (a) 0.1 mV/s에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선, (b) C2 피크의 CV 곡선과 해당 타겟 플롯의 확대도, (c) A1 피크의 CV 곡선과 해당 타겟 플롯의 확대도이며,

도 31은 (a) 다양한 전류 밀도에서 NZG-3 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선, (b) C2 피크에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 피크 전류 대 $v^{1/2}$ 의 피팅 곡선, (c) A1 피크에서 다른 중간층을 갖는 셀의 피크 전류 대 $v^{1/2}$ 의 피팅 곡선 그래프이며,

도 32는 서로 다른 전류 밀도에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선이며

도 33은 사이클링 전 Li 금속의 SEM 이미지이며

도 34는 (a) 그래핀, 흑연 N, 피리딘 N, 피롤 N에 대한 Li₂S₄의 최적화된 구조의 측면도 및 평면도이며, (DFT를 사용하여 계산된 각 모델의 해당 Eb를 나타내며, 회색, 파랑, 노란색, 보라색 공은 각각 C, N, S, Li 원자를 나타냄.)

도 35는 (a) 50 사이클 후 Li 1s 및 (c) S 2p XPS 스펙트럼, (b) NZG-3를 포함하는 Li₂S₆ 용액의 자외선 가시(UV-Vis) 스펙트럼이며,

도 36은 Li₂S₆ 용액을 6 시간 함유한 밀봉 바이알과 rGO 및 NZG-3 중간층을 갖춘 H 형 셀을 사용한 투과 테스트의 디지털 사진이며,

도 37은 (a) 50 사이클 후 NZG-3 중간층의 단면 SEM-EDS 이미지, (b) 100 시간 휴지 중 Li-S 셀의 개방 회로 전압 변화 그래프이며,

도 38은 (a) rGO 및 (b) NZG-3 중간층을 갖는 Li 애노드의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시 예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0038] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다
- [0039] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지에 대하여 설명하기로 한다.

[0040] 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합체

[0041] 본 발명에 따른 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합체는 도 1에 도시된 바와 같이, 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8(이하, 'ZIF-8'이라 한다.) 제조 단계(S100); 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8A(이하, 'ZIF8A'이라 한다.) 제조 단계(S200); 및 N-rich ZIF/rGO 복합체(이하, 'NZG'라 한다.) 제조 단계(S300);를 거쳐 제조된다..

[0042] ZIF-8 제조 단계(S100)는 아연염과 이미다졸계 유기 리간드 전구체를 유기용매에 용해시킨 혼합용액을 교반시켜서 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8(ZIF-8)을 제조하는 단계로서, 구체적으로는 아연염을 유기용매에 용해시킨 용액과 이미다졸계 유기 리간드 전구체를 유기용매에 용해시킨 용액을 혼합한 혼합용액을 교반하여 제조한 ZIF-8을 원심분리에 의해 수집하고 MeOH로 수회 세척하여 생성된 ZIF-8을 진공 건조한다.

[0043] 상기 혼합용액은 24 ± 2 시간 교반 후, 원심분리한 ZIF-8은 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12 ± 2 시간 진공 건조하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 단계에서 교반 조건이 상기에서 한정된 조건 미만이 될 경우에는 ZIF-8이 충분하게 생성되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 조건을 초과할 경우에는 초과하는 교반 시간에 비례하여 ZIF-8이 더 이상 생성되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0045] 또한, 건조 조건이 상기에서 한정된 조건 미만이 될 경우에는 생성된 ZIF-8가 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 조건을 초과할 경우에는 초과하는 건조 시간에 비례하여 ZIF-8이 더 이상 건조되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0046] 본 단계에서는 아연염($0.008\text{--}0.012\text{ mol}$)을 함유한 용액(150 mL) 기준에 대하여 이미다졸계 유기 리간드 전구체($0.030\text{--}0.050\text{ mol}$)를 함유하는 용액(50 mL)을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 아연염(0.010 mol)을 함유한 용액(150 mL) 기준에 대하여 이미다졸계 유기 리간드 전구체(0.040 mol)를 함유하는 용액(50 mL)인 것이 더욱 바람직하다.

[0047] 본 단계에서 아연염과 이미다졸계 유기 리간드 전구체 간의 몰 비율이 상기에서 한정된 범위를 벗어날 경우에는 핵 생성 및 결정 성장과정, 메조기공의 형성이 충분하게 수행되지 않을 우려가 있으며, 또한, 미반응의 아연염과 이미다졸계 유기 리간드 전구체가 용액 내에 잔존할 수 있으며 과량의 이미다졸계 유기 리간드의 사용한 비효율적인 공정이 될 우려가 있다.

[0048] 상기 아연염은 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 또는 이들 화합물의 수화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것이 바람직하며, 구체적으로는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 이미다졸계 유기 리간드 전구체는 2-메틸이미다졸레이트(MeIm)인 것이 바람직하다.

[0050] ZIF8A 제조 단계(S200)는 상기 ZIF-8과 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물을 합성 후 개질(PSM) 반응시켜 아민-기능화된 제올라이트 이미다졸레이트 구조체-8A(ZIF8A)를 제조하는 단계로서, 구체적으로는 상기에서 제조한 ZIF-8을 유기용매에 투입한 다음 초음파 처리하여 ZIF-8를 분산시켜 ZIF-8 현탁액을 제조한 다음, 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물을 유기용매에 용해시킨 용액을 상기 ZIF-8 현탁액에 첨가하여 PSM 반응을 통해 합성한 ZIF8A를 원심분리하여 MeOH로 수회 세척하여 생성된 ZIF8A를 진공 건조한다.

[0051] 상기 ZIF-8 현탁액은 ZIF-8($0.0060\text{--}0.0070\text{ mol}$)을 유기용매(100 mL)에 투입한 다음 30 ± 5 분 동안 초음파 처리로 ZIF-8을 분산시켜 제조하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 ZIF-8(0.0066 mol)을 유기용매(100 mL)인 것이 더욱 바람직하다.

[0052] 본 단계에서 ZIF-8의 몰 비율이 상기에서 한정된 범위를 벗어날 경우에는 합성 후 개질(이하, 'PSM'이라 한다.) 반응 시, ZIF-8과 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물 간의 몰 비율이 적합하지 아니하여 ZIF-8에 아민기가 충분하게 도입되지 않을 우려가 있으며, 또한 미반응의 ZIF-8과 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물이 용액 내에 잔존할 우려가 있다.

[0053] 상기 아민기를 포함하는 헤테로고리 유기 화합물은 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz)인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 ZIF8A 제조 단계(S200)에서, 반응은 합성 후 개질(PSM) 반응으로, $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 8 ± 1 시간 동안 수행하며, 합성한 ZIF8A는 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12 ± 2 시간 진공 건조하는 것이 바람직하다.

[0055] 본 단계에서 합성 후 개질(PSM) 반응 조건이 상기에서 한정된 조건 미만이 될 경우에는 ZIF8A가 충분하게 생성

되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 초과하는 반응 조건에 비례하여 ZIF-8A가 더 이상 생성되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0056] 또한, 건조 조건이 상기에서 한정한 조건 미만이 될 경우에는 생성된 ZIF-8가 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 초과하는 건조 시간에 비례하여 ZIF-A가 더 이상 건조되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0057] 상기 ZIF-8 제조 단계(S100) 및 ZIF8A 제조 단계(S200)에서, 사용하는 유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것이 바람직하다.

[0058] NZG-X 제조 단계(S300)는 상기 ZIF8A를 용해시킨 유기용매에 산화 그래핀(GO)을 혼합하여 용매열 공정을 통해 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)를 제조하는 단계이다.

[0059] 본 단계에서 제조한 N-rich ZIF/rGO 복합체는 아래 실시예에서와 같이 ZIF8A와 GO의 중량비에 따라 NZG-X (X = 1, 2, 3)로 표시된다. NZG-1, NZG-2 및 NZG-3은 ZIF8A에 해당한다. GO의 중량비는 각각 2:1, 1:1, 1:2이다.

[0060] 상기 NZG-X 제조 단계(S300)에서, 상기 각 혼합물을 30분 동안 초음파 처리한 후 테플론 라이닝이 있는 오토클레이브에서 용매열 공정은 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 12 ± 1 시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, 상기에서 합성한 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG-X)는 유기용매를 이용하여 수회 세척 후 100~200 torr의 진공하에 $-20 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 동결건조하는 것이 바람직하다.

[0061] 본 단계에서 용매열 공정 조건이 상기에서 한정한 조건 미만이 될 경우에는 NZG-X가 충분하게 생성되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 초과하는 반응 조건에 비례하여 NZG-X가 더 이상 생성되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0062] 상기 진공 및 동결 건조 조건에서 진공압의 차이는 동결건조 온도 및 시간에만 영향을 줄뿐 생성물 자체에는 영향을 주지 않으므로, 상기에서 한정한 진공 조건의 범위에만 반드시 한정되지 아니하고, 필요에 따라 상기의 조건 범위 외에서도 적절하게 조정되어 질 수 있다.

[0063] 본 단계에서 사용하는 유기용매는 N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N,N-디메틸-아세트아미드(DMA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것이 바람직하다.

[0064] 이와 같이 본 발명에 따른 N-rich ZIF/rGO 복합체는 상기에서 설명한 바와 같은 공정을 거쳐 제조되어 진다.

[0065] N-rich ZIF/rGO 복합체를 포함하는 중간층

[0066] 본 발명의 바람직한 다른 실시 예에 따른 N-rich ZIF/rGO 복합체를 포함하는 중간층(이하, '복합체 포함 중간층'이라 한다.)은 리튬-황 전지용으로, 상기 중간층은 분리막의 외면에 상기 N-rich ZIF/rGO 복합체가 함유된 슬러리를 코팅한 다음, 건조시켜 제조한다.

[0067] 상기 슬러리는 유기용매 100 중량부에 NZG-X, 폴리비닐리덴테플루오라이드(PVDF) 및 Super P를 65~75 : 5~15 : 15~25의 중량부 비율로 혼합한 다음, 싱키(Thinky) 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하는 것이 바람직하다.

[0068] NZG-X, PVDF 및 Super P의 중량 비율이 상기에서 한정한 범위를 벗어날 경우에는 제조된 중간층을 활용한 리튬-황 전지의 성능이 감소할 우려가 있다.

[0069] 또한 상기 유기용매는 슬러리 제조 시 NZG-X, PVDF, 및 Super P가 균일하게 분산되는 것이 바람직하며 구체적으로는 1-메틸-2-피롤리돈을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0070] 또한, 상기에서 제조한 슬러리를 합성수지제 분리막의 외면에 코팅한 후 진공오븐에서 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 24 ± 2 시간 동안 건조하는 것이 바람직하다. 이어서, 제조한 NZG-X 중간층은 직경 19mm의 디스크로 펀칭하여 CR-2032 type의 코인셀 제조를 위하여 복수개의 관통공을 형성시킨다.

[0071] 건조 조건이 상기에서 한정한 조건 미만이 될 경우에는 제조한 NZG-X 중간층이 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 초과하는 건조 시간에 비례하여 NZG-X 중간층이 더 이상 건조되지 않으므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0072] 상기 분리막은 PE(Polyethylene), PP(Polypropylene), CA (Cellulose Acetate), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PES (Polyethersulfone) 또는 PET (Polyethylene terephthalate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종

인 것이 바람직하다.

[0073] **중간층을 포함하는 리튬-황 전지**

[0074] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예에 따른 중간층을 포함하는 리튬-황 전지는 전해액과 함께 음극, 분리막, 중간층 및 양극으로 이루어지는 리튬-황 전지에 있어서, 중간층은 상기 분리막과 양극 사이에 배치되는 구조이다.

[0075] 참고로, 황 양극은 S/C 복합체(중량비 3:1), 폴리비닐리덴 플로라이드(PVdF) 및 Super P를 7:1:2 중량 비율로 사용하였다. 코인은 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 제조한 황 양극, NZG-X 중간층 및 리튬 금속 음극을 사용하여 조립하였다.

[0076] 전해질은 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)(1:1 v/v)에 1.0M 리튬 비스(트리플루오로메탄)설펜아미드(LiTFSI)가 포함되어 있으며 0.1M 질산리튬(LiNO₃)이 첨가제로 포함된 것을 사용하였다.

[0077] 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG)를 제조하기 위하여 사용한 ZIF-8은 2-메틸이미다졸레이트(MeIm)보다 N 함유 부분이 2개 더 많은 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz)을 도입하여 작용화되었다. 합성 후 개질(PSM) 반응 동안, N 함유 부분의 수가 증가한 아민 작용화된 ZIF8A는 2-메틸이미다졸레이트(MeIm)에서 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz)로의 리간드 교환에 의해 제조되었다. 그런 다음 제조된 ZIF8A는 용매 열 공정을 통해 탄소 기판으로 산화 그래핀(GO)과 통합되어 전도성을 향상시켜 N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG)를 형성한다.

[0078] 참고로, 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 N-rich ZIF/rGO 복합체 형성과 Li-S 전지에서의 효과에 대한 개략도를 도시한 것이다.

[0079] 이하, 본 발명에 따른 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지를 아래의 실시 예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시 예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0080] **1. 재 료**

[0081] 질산 아연 6수화물($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%), 2-메틸이미다졸(MeIm, 99%), 3-아미노-1,2,4-트리아졸(Atz, >95%) 및 메탄올(MeOH, ≥99%)은 아크로스오가닉스, 대정화학에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

[0082] **2. (실시예 1~3) 금속-유기 구조체와 그래핀 옥사이드 복합체(NZG)의 제조**

[0083] **(실시예 1) ZIF-8의 제조**

[0084] 3.0 g의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.010 mol)를 함유한 MeOH 용액(150 mL)을 다른 MeOH 용액(3.3 g의 MeIm(0.040 mol)을 함유하는 50 mL)을 첨가하고 24시간 동안 교반하여 제조한 ZIF-8을 원심분리에 의해 수집하고 MeOH로 3회 세척하였다. 생성된 ZIF-8을 70℃에서 12 시간 동안 진공 건조하였다.

[0085] **(실시예 2) PSM을 통한 ZIF8A의 제조:**

[0086] 상기 실시예 1에서 제조한 ZIF-8(1.5g, 0.0066mol)을 MeOH(100mL)에 투입한 다음 30분 동안 초음파 처리하여 분산시켜 ZIF-8 현탁액을 제조한 다음, Atz (3.9 g, 0.053 mol)를 함유하는 MeOH 용액 (30 mL)을 ZIF-8 현탁액에 첨가하고 PSM 반응을 60 ℃에서 8 시간 동안 진행시켜 제조한 ZIF8A를 원심분리하여 분리하고 MeOH로 3회 세척하였다. 생성된 ZIF8A를 70℃에서 12 시간 동안 진공 건조시켰다.

[0087] **(실시예 3) NZG-X의 제조**

[0088] N,N-디메틸포름아미드(DMF)(5mg/ml)에 용해된 ZIF8A와 산화 그래핀(GO)을 혼합하여 용매열 공정을 통해 N-rich ZIF/rGO 복합체를 제조하였다. N-rich ZIF/rGO 복합체는 ZIF8A와 GO의 중량비에 따라 NZG-X (X = 1, 2, 3)로 표시된다. NZG-1, NZG-2 및 NZG-3은 ZIF8A에 해당한다. GO의 중량비는 각각 2:1, 1:1, 1:2이다. 각 혼합물을 30분 동안 초음파 처리한 후 테플론 라이닝이 있는 오토클레이브로 옮겼다. 용매열 공정은 200℃에서 12시간 동안 수행하였다. 상온으로 냉각시킨 후, 각 NZG-X를 DMF로 3회 세척하고 100 torr의 진공하에 -20℃로 동결건조시켰다. rGO는 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

[0089] **3. (실시예 4) NZG-X 중간층의 제조**

[0090] N-메틸-2-피롤리돈(NMP, Sigma Aldrich)에 NZG-X, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, Wellcos) 및 Super P(Alfa Aesar)를 70:10:20의 중량비로 첨가하고 싱키(Thinky) 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 폴리프로필렌(PP) 분리막(Celgard 2400, Wellcos) 위에 코팅한 후 진공오븐에서 건조(60℃, 24시간)하였다. 이어서, 제조한 NZG-X 중간층을 직경 19mm의 디스크로 펀칭하였다.

[0091] **4. (실시예 5) NZG-X를 포함하는 리튬-황 전지의 제조**

[0092] S/C 복합체(중량비 3:1), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 Super P를 7:1:2 중량 비율로 사용하여 황 양극을 제조하였다. 코인 셀(CR-2032)은 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 제조한 황 양극, NZG-X 중간층 및 리튬 금속 음극을 사용하여 조립하였다. 전해질에는 1,3-디옥솔란(DOL) 및 1,2-디메톡시에탄(DME)(1:1 v/v)에 1.0M 리튬 비스(트리플루오로메탄)설펜아미드(LiTFSI)가 포함되어 있으며 0.1M 질산리튬(LiNO₃)이 첨가제로 포함되어 있는 것을 사용하였다.

[0093] **5. 분석 방법**

[0094] **가. 재료 특성화 분석 :**

[0095] 샘플 형태는 주사 전자 현미경 (SEM, JSM-7900F, JEOL, 일본) 및 에너지 분산 형 분광법 (EDS)이 있는 투과형 전자 현미경 (TEM, Talos F200X, FEI, 미국)를 사용하여 조사하였다. 분말 X-선 회절(XRD, EMPYREAN, PANalytical, Malvern, UK) 패턴을 측정하여 제조한 샘플의 결정화도를 조사하였다(Cu-K α 방사선, λ = 1.54 Å). ¹H-핵자기공명(NMR, Jeol, FT NMR 400 MHz) 스펙트럼은 25℃에서 아세트산-d₄를 사용하여 획득하였다. 샘플의 화학적 조성은 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR, IS50, Thermo Scientific, Korea))과 X선 광전자 분광법(XPS, AXIS SUPRA, Kratos Analytical Ltd., Manchester, UK)을 사용하여 조사하였다. 열중량 분석(TGA, TA Instruments, TGA55)은 N₂ 하에서 10℃/min의 상승 속도로 수행되었다. 제조한 샘플의 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 표면적과 기공 직경(BELSORP MINI X, MicrotracBEL, 일본)은 77K에서 N₂ 흡착/탈착 등온선을 사용하여 결정되었다.

[0096] **나. 전기화학적 측정**

[0097] Li-S 전지의 전기화학적 성능은 자동 전지 사이클러(WBCS3000, WonATech, Korea)를 사용하여 1.8~2.8V의 전압 범위에서 측정하였다. 순환 전압전류법(CV) 결과는 BCS-805(Biologic Co., Ltd., 프랑스). 전기 화학 임피던스 분광법(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)은 EIS는 SP-150(Biologic Co., Ltd., 프랑스)을 사용하여 10.0mV의 교란 진폭에서 0.01부터 105Hz까지 수행하였다.

[0098] **다. 결합 에너지 결정을 위한 계산**

[0099] Vienna ab initio Simulation package(VASP)(Vienna ab initio 시뮬레이션 패키지)를 사용하여 LiPS와 NZG-3 표면 사이의 결합 에너지를 결정하기 위해 밀도 함수 이론(DFT) 계산을 수행하였다. 반 데르 발스 힘은 Grimme 방식 내에서 DFT-D3 방법을 사용하여 고려되었다. 차단 에너지, 에너지 수렴 기준 및 힘은 각각 500eV, 1×10^{-5} eV 및 $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ 로 설정되었다. 브릴 루앙 존(Brillouin zone) 통합을 위해 $4 \times 4 \times 1$ k-포인트의 Monkhorst-Pack 방법이 채택되었다. 주기경계조건(PBC)($12.30 \text{ \AA} \times 12.30 \text{ \AA}$ - a축 및 b축을 따라) 및 슈퍼셀 조건(모든 방향)이 적용되었다. 슈퍼셀 간의 상호작용을 피하기 위해 z축의 진공 크기는 $30 \text{ \AA}$ 로 설정되었다. Li₂S₄는 대표적인 가용성 LiPS로 사용되었다. LiPS의 결합 에너지(E_b)는 아래 수학적 1과 같이 계산하였다.

[0100] (수학적 1)

$$E_b = |E_{total} - E_{LiPS} - E_{substrate}|$$

[0102] 여기서 E_{total} , E_{LiPS} , $E_{substrate}$ 는 각각 기판 위의 LiPS의 총 에너지, LiPS의 에너지, 기판의 에너지이다.

[0103] **6. 평가**

[0104] **가. 재료 특성화**

[0105] 아민 작용화 ZIF-8 (ZIF8A)은 (Atz)를 두 번째 리간드로 사용하고 PSM 방법을 사용하여 ZIF-8의 N 함량을 증가시켜 합성하였다. 도 3에서 볼 수 있듯이 ZIF-8은 먼저 Zn²⁺와 MeIm의 조정을 통해 제조하였다. 그런 다음 MeIm

보다 두 개의 N 원자를 포함하는 Atz를 모재로 ZIF-8에 통합하여 ZIF-8의 아민 (N) 부분의 수를 증가 시켰다. PSM 동안, MeIm(14.2)의 pKa 값과 유사한 Atz(10.3)의 pKa 값과 유사한 분자 크기로 인해 모 리간드(mother ligand)인 (MeIm)가 파생 리간드(daughter ligand)인 (Atz)로 전환되어 ZIF8A를 형성하였다. 도 4(a) 및 (b)는 ZIF-8 및 ZIF8A 형태의 SEM 이미지를 보여준다. ZIF-8과 ZIF8A는 12면체 형태를 보였으며 ZIF-8 형태는 PSM 후에도 유지됨을 시사했다. 또한, EDS 매핑 결과는 C, N 및 Zn이 ZIF-8과 동일한 ZIF8A에 균질하게 분포되어 있음을 보여주었다(도 5 참조). 이어서 XRD 패턴을 분석하여 ZIF-8 및 ZIF8A의 결정 구조를 결정하였다.

[0106] ZIF-8은 각각 (011), (002), (112), (022), (013) 및 (222) 평면에 해당하는 $2\theta = 7.32^\circ$, 10.36° , 12.72° , 14.72° , 16.48° 및 18.04° 에서 날카로운 회절 피크가 나타난다는 연구보고가 비특허문헌 3에 발표된 바 있다 (도 6a 참조).

[0107] ZIF8A의 XRD 패턴도 ZIF-8과 유사한 위치에서 회절 피크를 보였지만 피크 강도는 약간 감소했다. 이러한 결과는 모 ZIF-8의 높은 결정화도가 ZIF8A에도 유지된다는 것을 나타낸다.

[0108] ZIF-8에서 ZIF8A로의 전환 메커니즘을 더 잘 이해하기 위해 ^1H NMR 스펙트럼을 기록하였다(도 6b 참조). ZIF-8은 2.63(피크 a) 및 7.93ppm(피크 b)에서 두 개의 피크를 나타냈는데, 이는 각각 MeIm의 메틸기 및 메틴기에 관련되어 있다. ZIF8A는 Atz의 메틴기에서 유래한 8.16ppm(피크 c)에서 추가 피크를 나타내었다. MeIm에서 Atz로의 전환율은 34%였으며, 이는 b와 c에서 메틴 피크의 강도 비율을 기준으로 계산하였다. 또한, ZIF8A의 FT-IR 스펙트럼은 Atz에 해당하는 $\text{-NH}_2(3,441 \text{ 및 } 3,328\text{cm}^{-1})$ (피크 d) 및 $\text{-NH}(3,123\text{cm}^{-1})$ (피크 e) 스트레칭 굴곡에 대해 더 높은 흡광도 피크를 나타내었다. ZIF-8 스펙트럼의 것과 비교된다. ZIF-8에 Atz가 존재하면 구조체의 전기적 상태가 변경되었다. 이는 금속 리간드(M-L) 신축 진동의 현저한 변화에 의해 확인되었다. 이것은 Atz-Atz(499cm^{-1})와 Atz-MeIm(478cm^{-1}) 상호작용으로 인한 높은 파수에서의 추가 피크로 인해 기존의 ZIF-8(도 6c 및 d 참조)과는 크게 다르다. 이러한 분광학 결과는 N-rich 제 2 리간드 (Atz)가 ZIF-8에 성공적으로 통합되었음을 시사한다.

[0109] ZIF-8 및 ZIF8A의 표면 화학적 조성을 XPS를 사용하여 조사하였다. ZIF-8 및 ZIF8A의 XPS 조사 스펙트럼은 C, N, O 및 Zn의 존재를 나타낸다 (도 7 참조). ZIF-8 및 ZIF8A의 고해상도 C1s 스펙트럼에서 각각 C-C / C-H, C-N / C-O 및 C = O로 인한 284.8, 286 및 288.4 eV의 두 가지 특징적인 피크가 관찰되었다(도 8a 참조).

[0110] 샘플의 고해상도 N 1s 스펙트럼은 N-C(398.5eV), N-H(399.6eV) 및 Zn-N(401.5eV)에 해당하는 두 개의 피크로 분리되었다(도 8b 참조). MeIm에서 Atz로의 전환은 아래 표 1에서와 같이 N 함량을 ZIF-8의 12.35 원자%에서 ZIF8A의 22.07 원자%로 증가시키고 N-C의 비율을 증가시켰다(표 1 참조). 또한, 샘플의 고해상도 Zn 2p 스펙트럼은 Zn 2p_{1/2} (1,022 eV) 및 Zn 2p_{3/2} (1,045 eV)로 인한 두 개의 피크를 보였다 (도 8c 참조). 위의 결과를 바탕으로 모체의(parent) ZIF-8의 십이면체 형태와 높은 결정성을 유지하면서 ZIF8A가 성공적으로 제조되었으며 N 함유 부분의 수가 증가했음을 확인하였다.

[0111] 참고로, 아래 표 1은 ZIF-8과 ZIF8A의 화학적 조성을 나타낸 것이다.

표 1

샘플	C (at%)	N (at%)	O (at%)	Zn (at%)
ZIF-8	71.90	12.35	13.59	2.16
ZIF8A	63.51	22.07	12.06	2.36

[0113] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도면인 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 ZIF8A 제조 과정을 설명하기 위한 개략도이며, 도 4는 (a) ZIF-8 및 (b) ZIF8A의 SEM 이미지이며, 도 5는 (a) ZIF8A 및 (b) ZIF-8의 TEM 이미지와 해당 EDS 이미지이며, 도 6은 ZIF8A 및 ZIF-8의 (a) XRD 패턴, (b) ^1H NMR 스펙트럼, (c) ZIF-8 스펙트럼 및 (d) FT-IR 스펙트럼이며, 도 7은 ZIF-8 및 ZIF8A의 XPS 조사 스펙트럼이며, 도 8은 ZIF-8 및 ZIF8A의 고해상도 XPS 스펙트럼 : (a) C 1s, (b) N 1s 및 (c) Zn 2p에 관한 도면이다.

[0114] 이어서, ZIF8A는 용매열 과정을 통해 GO와 통합되었으며, 여기서 GO는 환원된 GO(rGO)로 환원되었다. 제조한 N-rich ZIF/rGO 복합체는 ZIF8A 대 GO의 중량비에 따라 NZG-X(X=1, 2, 3)로 지칭하였고, 여기서, NZG-1, NZG-2 및 NZG-3로 표시되었다. ZIF8A:GO비는 각각 2:1, 1:1, 1:2이다. NZG-X 복합체의 형태는 SEM을 사용하여 검사하였다(도 8a 및 도 9 참조).

- [0115] NZG-X는 rGO에 의해 구겨진 형태를 나타냈으며 rGO 시트에서 ZIF8A 유래 입자에 의해 이질적으로 장식되었다. ZIF8A 형태는 용매열 과정 동안 부분적으로 유지되었으며, 이는 ZIF8A의 부분적인 열분해로 인한 것으로 간주된다. TEM 이미지(도 14b 및 도 10 참조)는 구겨진 rGO 시트에 ZIF8A 유래 입자가 포함되어 있음을 확인하였다.
- [0116] rGO 중량비(NZG-1> NZG-2> NZG-3)가 증가함에 따라 rGO 시트의 ZIF8A 유래 입자 수는 감소하였다. 해당 EDS 이미지는 NZG-X에 C, N, O 및 Zn이 존재함을 추가로 나타내어 ZIF8A와 rGO가 잘 통합되어 있음을 입증한다(도 14c 및 도 11 참조). 특히, N의 일부가 rGO 시트에 통합된 NZG-X에서 N의 불균일한 분포가 관찰되었다.
- [0117] NZG-X의 미세구조는 XRD를 사용하여 조사하였다(도 15a 참조). NZG-X의 XRD 패턴은 ZIF8A에서 파생된 다중 회절 피크와 ca. rGO(002) 평면으로 인해 25° 이다. NZG-X에서 rGO의 중량비가 증가할수록 ZIF8A에서 유래하는 피크의 강도는 감소하는 반면, rGO(002) 피크의 강도는 증가하였다.
- [0118] 또한, NZG-X의 라만 스펙트럼은 1320cm^{-1} (D-밴드) 및 1580cm^{-1} (G-밴드)에서 두 개의 독특한 피크를 나타내며 이는 탄소 미세 구조 내의 무질서 또는 결함 영역 및 흑연 영역과 관련이 있다. 각각(도 15b 참조). NZG-1, NZG-2, NZG-3의 ID/IG 비율은 각각 1.61, 1.54, 1.44였다. 이러한 결과는 NZG-X가 ZIF8A의 부분적인 열분해로 인해 탄소 미세구조의 N 흡수에 의해 무질서한 미세 구조로 구성된다는 것을 시사한다.
- [0119] NZG-X의 표면적과 다공성은 N_2 흡착/탈착 등온선을 통해 추가로 조사하였다(도 12 참조). NZG-X는 유형 I 등온선을 나타내어 미세 다공성 특성을 나타낸다. NZG-X의 BET 표면적은 아래 표 2에서와 같이 NZG-1>NZG-2>NZG-3의 순서로 감소하였다(표 2 참조). 이러한 결과는 NZG-X에서 ZIF8A 전구체의 상이한 중량 비율에 기인할 수 있고, 여기서 더 많은 양의 ZIF8A가 rGO와의 통합 후 큰 BET 표면적을 갖는 다공성 구조에 기여하였다.
- [0120] 참고로, 아래 표 2는 NZG-X 및 GO의 BET 표면적, 총 기공 부피, 평균 기공 크기를 나타낸 것이다.

표 2

샘플	BET 표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	총 기공 부피 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	평균 기공 크기 (nm)
ZIF8A	922.16	1.24	0.61^a
GO	20.54	0.084	22.18^b
NZG-1	541.06	0.49	0.99^a
NZG-2	394.67	0.37	0.86^a
NZG-3	214.46	0.23	0.79^a
주) a : MP 플롯으로 계산 b : BJH 플롯으로 계산			

- [0122] 해당 기공 크기 분포(PSD) 결과는 직경이 2 nm 미만인 NZG-X의 미세 다공성 특성에 대한 추가 증거를 제공한다. NZG-X의 다공성 특성은 LiPS의 이동을 완화하고 이동을 줄이는데 유리한 활성 사이트를 제공하여 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0123] FT-IR 스펙트럼을 이용하여 NZG-X의 화학적 조성을 분석한 결과는 아래 표 3에서와 같다. rGO 스펙트럼에서 $1,710$, $1,571$ 및 $1,384 \text{ cm}^{-1}$ 의 다중 피크와 1315 - 1025 cm^{-1} 의 넓은 피크가 확인되었다. 이러한 피크는 각각 C=O, C=C, C-OH 및 C-O-C에 기인한다고 추정된다. 또한 ZIF8A 스펙트럼의 1617 , $1305/1143$, 995 및 753cm^{-1} 의 피크는 각각 C-NH₂, C-N, N-H₂ 및 Zn-N(Atz)에 기인한다(도 13a 참조). NZG-X는 rGO와 ZIF8A 모두에서 파생된 흡광도 피크를 보여 주었고, rGO와 ZIF8A가 잘 통합되어 있음을 보여주었다(도 15c 참조). rGO 중량비가 증가할수록 rGO와 관련된 흡광도 피크의 세기는 증가하는 반면, ZIF8A에서 유래하는 피크의 세기는 NZG-1< NZG-2< NZG-3의 순서로 감소하였다.
- [0124] 참고로, 아래 표 3은 NZG-X의 화학 조성을 나타낸 것이다.

표 3

샘플	C (at%)	N (at%)	O (at%)	Zn (at%)
NZG-1	69.88	14.52	13.68	1.92
NZG-2	73.80	12.33	12.21	1.65
NZG-3	74.50	10.05	14.19	1.26

NZG-X의 표면 화학적 특성은 XPS를 사용하여 추가 조사하였다. XPS 조사 스펙트럼은 C, N, O 및 Zn의 존재를 나타낸다 (도 13b 참조). rGO 중량비의 증가와 함께 C의 비율이 증가(69.88~74.50at%)하는 한편, N(14.52~10.05at%) 및 Zn(1.92~1.26at%)의 비율은 NZG-1<NZG-2< 순서대로 감소하였다.

284.5, 285.7, 287.0, 288.4 및 290.4 eV의 5가지의 특징적인 피크는 각각, C=C, C-C/C-N, C=O, O=C-OH 및 $\pi-\pi^*$ 에서 유래하는 고해상도 C 1s 스펙트럼에서 감지되었다(도 19a 및 도 20 참조). C=C 비율은 아래 표 4에서와 같이 rGO 중량 비율에 따라 증가하였다(표 4 참조). 또한, 고해상도 N 1s 스펙트럼은 398.4, 399.0, 400.3 및 401.4 eV의 4개의 피크로 분리되었으며, 이는 각각 피리딘 N, Zn-N와 피롤릭 N 및 흑연질 N에 기인하는 것으로 추정된다 (도 139 참조).

참고로, 아래 표 4는 NZG-X에 대한 고해상도 C 1s 스펙트럼의 피크 영역(면적) 정보를 나타낸 것이다.

표 4

샘플	C=C(%)	C-C/C-N (%)	C=O (%)	C=O-OH (%)	$\delta-\delta^*$ (%)
NZG-1	34.44	39.43	8.17	10.94	7.02
NZG-2	40.83	34.22	9.21	11.63	4.11
NZG-3	47.41	27.00	9.92	10.68	4.99

이러한 결과는 ZIF8A에서 유래된 N 함유 부분이 용매열 처리 동안 탄소 미세구조에 통합된다는 것을 나타낸다. 피리딘 N과 피롤릭 N은 LiPS와 강력하게 상호작용하고 전기화학적 촉매의 역할을 하여 LiPS의 신속한 전환을 촉진하고 LiPS의 왕복 이동을 줄이는 전기화학적 촉매의 역할을 한다. NZG-X의 총 N량(14.52~10.05at%)을 고려하면, 아래 표 5에서와 같이 피리딘 N 및 피롤릭 N을 가장 많이 포함하는 NZG-3를 Li-S 전지에 사용하면 전기 화학적 성능이 향상될 수 있다. (표 5 참조). 한편, NZG-X의 고해상도 Zn 2p 스펙트럼은 Zn 2p_{1/2} 및 Zn 2p_{3/2}에서 각각 파생된 1,022 및 1,045eV에서 피크를 나타내었다(도 19c 참조).

참고로, 아래 표 5는 NZG-X에 대한 고해상도 N 1s 스펙트럼의 피크 영역(면적) 정보를 나타낸 것이다.

표 5

Samples	Pyridinic N (%)	Zn-N (%)	Pyrrolic N (%)	Graphitic N (%)
NZG-1	10.91	56.43	26.62	6.04
NZG-2	13.86	47.34	28.04	10.76
NZG-3	10.87	41.20	35.73	12.20

NZG-X에서 N 함유 부분의 발생의 기초가 되는 메커니즘을 보다 깊이 이해하기 위해 열중량 분석(TG) 분석을 수행하여 ZIF8A의 열전이 거동을 조사하였다. 도 24a는 등온 공정 중 ZIF8A의 TGA 결과를 보여준다. 이 기간 동안 ZIF8A는 200℃로 가열되고 가열은 400분 동안 유지된다. ZIF8A의 중량은 95.8%로 감소했는데, 이는 열처리 과정에서 ZIF8A가 부분적으로 분해되었음을 시사한다. 이에 따라 Atz의 메틴 그룹의 피크는 200℃에서 ZIF8A에 대한 1H MR 결과에서 화학적으로 하향 이동하였다(피크 a → a', 8.16 → 8.19ppm)(도 24b 참조).

이러한 변화는 전자 공여 NH₂기의 환원에 의해 고자장 공명이 유발된 ZIF8A의 탈아미노화에 기인하는 것으로 추정된다. 또한, NZG-3의 ¹H-NMR 스펙트럼은 Atz의 메틴 피크의 화학적 이동이 ZIF8A의 피크와 비교하여 더 높은 ppm 값으로 명확하게 드러났으며, 이는 용매열 공정 중에 ZIF8A 탈아미노화가 발생했음을 다시 확인시켜 준다(도 24c 참조). 분리된 NH₂는 rGO 미세구조에 통합되어 NZG-X에서 피리딘 N, 피롤릭 N 및 흑연질 N을 형성한다. NZG-3의 ¹H-NMR 스펙트럼은 rGO에서 파생된 피크를 나타내며 ZIF8A와 rGO가 잘 통합되어 있음을 나타낸

다.

- [0135] 위의 포괄적인 분석은 NZG-X에서 N 함유 부분이 발생할 수 있음을 나타낸다(도 26 참조). N-rich ZIF/rGO 복합체(NZG)는 ZIF8A 및 GO를 전구체로 사용하여 용매열 공정을 통해 제조되었다. ZIF8A의 탈아미노화는 ZIF8A의 부분적인 열분해에 의해 일어났으며, 그때 분리된 NH_2 가 피리딘릭 N, 피롤릭 N 및 흑연 N의 형태로 rGO 미세구조에 도입되었다. 또한 NZG는 ZIF8A 전구체에서 파생된 다공성 구조와 큰 표면적을 나타내었다. NZG-X의 N 함유 부분과 다공성 미세 구조는 LiPS를 구속 전환을 촉진하기 위한 유리한 활성 사이트를 제공하고, 전환을 촉진하여 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0136] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도면인 도 9는 rGO, NZG-1 및 NZG-2의 SEM 이미지이며, 도 10은 rGO, NZG-1 및 NZG-2의 TEM 이미지이며, 도 11은 NZG-1과 NZG-2의 EDS 이미지이며, 도 12는 제조한 샘플의 N_2 흡착-탈착 등온선이며, 도 13은 (a) ZIF8A 및 rGO의 FT-IR 결과, (b) NZG-X의 XPS 측량 스펙트럼이며, 도 14는 (a) NZG-3의 SEM, (b) TEM 및 (c) 해당 EDS 이미지이며, 도 15는 (a) XRD 패턴, (b) 라만 스펙트럼 및 (c) NZG-X의 FT-IR 결과이며, 도 16은 NZG-3의 고해상도 XPS 스펙트럼: (a) C 1s, (b) N 1s 및 (c) Zn 2p이며, 도 17은 (a) 200℃에서 ZIF8A의 TGA 결과. (b) 200℃에서 ZIF8A 및 ZIF8A의 ^1H NMR 스펙트럼, (c) rGO, ZIF8A 및 NZG-3의 ^1H NMR 스펙트럼이며, 도 18은 N 함유 부분을 NZG에 통합하는 메카니즘의 개략도이다.
- [0137] **나. 전기화학적 성능**
- [0138] NZG-X를 두께 13.1 μm 의 PP 분리막 위에 코팅한 NZG-X 중간층을 제조하였다(도 21 참조). NZG-X는 굽힘 테스트 후에도 떨어지지 않았으며 이는 뛰어난 구조적 무결성을 나타내었다(도 22 참조). NZG-X 중간층은 전기화학적 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 Li-S 전지에 사용되었다. NZG-X 및 rGO 중간층이 있는 셀의 산화환원 반응을 확인하기 위해 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 1.8-2.8V(대 Li⁺/Li)의 전압 범위에 걸쳐 순환 전압전류법(CV)을 수행하였다(도 19a 및 도 23 참조)
- [0139] 초기 방전 과정에서 셀은 2.1 및 2.3V의 전압 게이트에서 두 개의 피크를 나타내었다. 첫 번째 피크는 환형 S8이 가용성 LiPS (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)로의 환원과 관련이 있으며, 두 번째 피크와 함께 불용성 Li₂S₂ 또는 Li₂S로 후속 환원되는 것과 상관 관계가 있다. 충전 과정에서 나타나는 두 개의 산화 피크는 Li₂S₂/Li₂S가 각각 단계 Li₂S_x(4 ≤ x ≤ 8) 및 Li₂S₈/S₈로 산화되는데 기인한 것으로 추정된다. 다른 중간층이 있는 셀과 비교하여 NZG-3 중간층이 있는 셀은 사이클링 중에 명확하고 고도로 중복되는 산화 환원 피크를 보였다. 이러한 결과는 NZG-3 중간층이 Li-S 전지에 사용될 때 S8이 가역적이고 효율적으로 Li₂S로 전환될 수 있음을 나타낸다.
- [0140] 서로 다른 중간층이 있는 셀의 정전류 충전/방전 곡선은 도 19b에 도시되어 있다. 이곡선은 2.3 및 2.1V의 전압 게이트에서. 황 감소와 관련된 두 개의 방전 안정기를 나타낸다. Li₂S 산화(2.2-2.4V)에 의한 충전 현상은 CV 곡선과 일치한다. 특히, NZG-3 중간층을 사용한 셀은 NZG-1(1,016 mAh g⁻¹), NZG-2(1,176 mAh g⁻¹) 및 rGO(915 mAh g⁻¹) 중간층을 사용한 전지보다 0.1C에서 1,270mAh g⁻¹의 더 높은 방전 용량을 나타내었다. S₈의 가용성 LiPS로의 환원 및 후속적인 고체 Li₂S₂/Li₂S로의 환원과 관련된 방전 용량을 각각 QH 및 QL로 정의하였다. 도 19c는 NZG-3 중간층을 가진 전지가 가장 높은 QH(386 mAh g⁻¹) 및 QL(897 mAh g⁻¹) 값을 나타냄을 보여준다. 이는 다른 중간층을 가진 셀에서보다 이 셀에서 더 많은 가용성 LiPS가 고체 Li₂S₂/Li₂S로 전환되었음을 나타낸다.
- [0141] 또한, NZG-3 중간층을 가진 셀은 NZG-1 (ΔE = 148 mV), NZG-2 (ΔE = 141 mV) 및 rGO (ΔE = 217 mV) 중간층을 가진 셀에 비해 가장 작은 과전위를 나타내었다. 이는 NZG-3가 LiPS 전환을 촉진할 수 있음을 시사한다. 도 24a는 서로 다른 중간층을 가진 셀에 대한 해당 두 번째 방전 안정기의 초기 기간을 보여준다. 음의 전위 피크는 Li₂S₂ 핵 생성에 대한 과전압으로 간주된다. NZG-3 중간층이 있는 셀은 다양한 셀 중에서 가장 낮은 과전위를 나타내었다. 이러한 결과는 NZG-3가 LiPS의 Li₂S₂/Li₂S로의 전환을 효과적으로 향상시켜 LiPS 서틀링을 줄이고 Li-S 전지에서 황 손실을 방지할 수 있음을 다시 한번 확인시켜 준다.
- [0142] NZG-X(X=1, 2, 3) 및 rGO 중간층을 갖는 Li-S 셀의 속도 성능은 다양한 전류 밀도(0.1~3.0C)에서 평가되었다(도 24b 참조). NZG-3 중간층을 적용한 셀은 다양한 셀 중에서 가장 높은 비용량을 나타내었다. 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0C에서 NZG-3 중간층을 사용한 셀의 비용량은 각각 1,271, 1,020, 891, 793, 665 및 560mAh g⁻¹

¹이었다. 전류 밀도를 0.1C로 되돌리면 비용량은 965mAh g⁻¹로 회복되어 셀의 뛰어난 전기화학적 가역성과 안정성을 나타낸다.

[0143] 서로 다른 C 레이트에서 서로 다른 셀의 상응하는 정전류 충전/방전 곡선을 도 14c 및 도 25a~c에 나타내었다. NZG-3 중간층이 있는 셀의 방전/충전 고원은 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층이 있는 셀과 비교하여 C 속도가 증가하더라도 잘 유지되며, NZG-3 중간 레이어가 결과를 초래했음을 나타낸다. 고전류 밀도에서도 산화 환원 반응이 더 잘 보존된다.

[0144] NZG-X(X=1, 2, 3) 및 rGO 중간층을 사용하는 셀의 장기 사이클링 성능은 0.2C에서 100 사이클에 걸쳐 평가되었다(도 26 참조). 예상한 대로, NZG-3 중간층을 사용한 셀은 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층을 사용한 셀에 비해 우수한 사이클링 거동을 나타내었다. NZG-3 중간층을 사용한 셀은 98% 이상의 쿨롱 효율(CE)에서 100사이클에 걸쳐 868mAh g⁻¹의 합리적인 비용량을 제공하였다. 또한, 높은 황 함유량은 실제 응용 분야에서 높은 에너지 밀도를 갖는 Li-S 전지를 달성하는 핵심 요소이다. 따라서 황 함량은 3.2 및 4.3 mg cm⁻²로 증가되었으며 결과적으로 NZG-3 중간층이 있는 전지의 순환 거동이 측정되었다(도 27 참조).

[0145] 아래 표 6은 다른 중간층이 있는 Li-S 전지의 전기화학적 특성을 나타낸 것으로, 본 발명에 따른 NZG-3는 황 함량이 3.2 및 4.3 mg cm⁻²인 Li-S 셀의 비용량은 초기에 1,362 및 1,250 mAh g⁻¹이었고 100사이클 후에 각각 796 및 632 mAh g⁻¹로 유지되었다. 이러한 결과는 이전에 발표된 아래 표 6에 기재된 비특허문헌들의 중간층이 있는 Li-S 셀의 결과와 유사하며, 이는 NZG-3 중간층이 높은 황 함량에서도 황을 효율적으로 활용할 수 있으며, Li-S 배터리의 에너지 밀도 및 순환 안정성을 향상시킬 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있음을 시사한다. 본 발명자들은 NZG-3 중간층이 있는 셀의 향상된 전기화학적 성능이 N 함유 부분, 큰 표면적을 갖는 다공성 구조 및 전기화학적 촉매로서 NZG-3의 상호 연결된 전도성 경로의 시너지 기여에 기인할 수 있다고 추정하며, Li-S 배터리에서 LiPS를 효율적으로 감금하고 빠르게 전환할 수 있다.

[0146] 참고로 아래 표 6은 다양한 중간층을 사용한 Li-S 전지의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

표 6

Samples	S loading (mg/cm ²)	Current rate (C)	Initial capacity (mAh g ⁻¹)	Cycle life (cycles)	Specific capacity (mAh g ⁻¹)	Ref.
NZG-3	1.2	0.2	1581	100	868	This work
	3.2	0.1	1362	100	796	
	4.3	0.1	1250	100	632	
PP@ST-5	1.5	0.2	1311	350	901	비특허문헌 4
	4.2	0.1	790	70	697	
rGO@MoS2	1.8-2.0	0.2	1121	200	671	비특허문헌 5
	3.64	0.2	945	110	~600	
NC/TiNNWs@PP	1.6	0.2	1112	150	589	비특허문헌 6
	3.9	0.2	~1050	400	495	
NSHPC	1.8	0.2	930	100	734	비특허문헌 7
	4.0	0.2	960	100	723	
CNF@ZrO ₂	1.1	0.2	1496	500	759	비특허문헌 8
	2.7	0.2	~1000	500	~600	
FeSC@NSC	1.5	0.2	1118	200	710	비특허문헌 9
	6.3	0.1	~1150	300	790	

[0148] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도면인 도 19는 (a) 0.1 mVs⁻¹에서 NZG-3 중간층을 갖는 Li-S 셀의 CV 곡선, (b) 0.1 C에서 다른 중간층을 갖는 셀의 정전류 충전/방전 곡선, (c) QH, QL, ΔE의 비교 그래프이며, 도 20은 NZG-1 및 NZG-2의 고해상도 C 1s, N 1s 및 Zn 2p이며, 도 21은 NZG 중간층의 단면 SEM 이미지이며, 도 22는 NZG 중간층의 굽힘 테스트(시험)이며, 도 23은 0.1mV s⁻¹에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층이 있는 Li-S 셀의 CV 곡선이며, 도 24는 (a) 상이한 중간층을 갖는 셀의 제 2 방전 곡선의 초기 기간, (b) 다른 중간층을 갖는 셀의 속도 기능, (c) 다양한 C 레이트에서 NZG-3 중간층이 있는 셀의 정전류 충전/방전 곡선이며, 도 25는 (a)~(c) 서로

다른 C 속도에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층이 있는 셀의 정전류 충전/방전 곡선이며, (d) NZG-X 및 rGO 전극을 사용한 대칭 셀의 EIS 결과이며, 도 26은 0.2 C에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 사이클 거동 그래프이며, 도 27은 도 16은 황 첨가량 3.2 및 4.3 mgcm^{-2} 의 NZG-3 중간층을 갖는 전지의 0.1 C에서의 사이클 거동 그래프이다.(사이클 성능 시험에서, 배터리는 0.05℃에서 3 사이클 활성화되었음.)

[0149] **다. 전기화학적 동역학 분석**

[0150] 본 실시예에서는 대표적인 LiPS(전압 범위: -1.0 ~ 1.0 V, 스캔 속도: 5 mV s^{-1})로 Li_2S_6 전해질을 포함하는 대칭 셀을 사용하여 CV 측정을 수행하였다.

[0151] 도 28a에서 Li_2S_6 이 없는 NZG-3 대칭 셀에 대한 CV 결과는 식별 가능한 전류 응답을 나타내지 않는다. 전해질에 Li_2S_6 을 첨가한 후, NZG-3을 사용한 셀은 NZG-1, NZG-2 및 rGO를 사용한 셀보다 더 높은 전류 응답을 나타내었다. 이는 NZG-3가 Li_2S_6 전환을 위한 효율적인 전기화학적 촉매로 작용했음을 보여준다. EIS는 개방 회로 전압 조건에서 NZG-X 전극과 Li_2S_6 전해질을 사용하는 대칭 셀에서도 측정되었다. 도 25d의 NZG-3에 대한 나이퀴스트 플롯은 해당 플롯 중에서 가장 작은 반원을 나타낸다. 이러한 결과는 NZG-3가 가장 낮은 전하 이동 저항(R_{ct})을 제공하여 NZG-3과 LiPS 사이의 인터페이스에서 빠른 전하 이동을 촉진한다는 것을 보여준다.

[0152] 이어서, NZG-X(X=1, 2, 3)의 전기화학적 촉매 능력은 Li_2S 핵생성 실험을 통해 평가되었다(도 28b 및 도 29 참조). 전체 Li_2S 핵생성 과정은 Li_2S_8 환원, Li_2S_2 침전, Li_2S_6 환원의 세 단계로 나눌 수 있다. NZG-3을 포함하는 셀은 NZG-1($t = 1332\text{s}$, $I = 0.125\text{mA}$), NZG-2 ($t = 678\text{s}$, $I = 0.25\text{mA}$) 및 rGO($t = 1621 \text{ s}$, $I = 0.10 \text{ mA}$)를 포함하는 셀보다 Li_2S 침전 동안 더 빠르고 더 높은 전류 반응을 보였다(도 28c 참조).

[0153] NZG-3을 포함하는 셀의 계산된 Li_2S 침전 용량은 NZG-1(295.8 mAh g^{-1}), NZG-2(304.5 mAh g^{-1}) 및 rGO(157.6mAh g^{-1})를 포함하는 셀의 용량을 초과한다. 이러한 결과는 NZG-3가 Li_2S 핵형성에 대한 에너지 장벽을 감소시켜 Li_2S 침전을 가속화하는데 탁월한 전기화학적 촉매의 능력을 제공한다는 것을 나타낸다.

[0154] NZG-X(X=1, 2, 3)의 전기화학적 촉매의 거동은 0.1 mV s^{-1} 에서의 CV 결과를 비교하여 추가로 조사하였다. 도 30a에서 볼 수 있듯이 NZG-3 중간층이 있는 셀은 다른 중간층이 있는 셀(NZG-1 = 317mV; NZG-2 = 285mV, rGO = 418mV)보다 환원 전위가 높고 산화 전위가 낮은 잘 정의된 산화환원 피크를 보여주었다. 이에 따라, 피크 C2 및 A1의 산화환원 반응에 대한 타펠 경사는 NZG-3<NZG-2<NZG-1<rGO 순서를 분명히 따르며, 이는 낮은 편광으로 황 종의 효율적인 산화환원 반응을 위한 NZG-3의 우수한 전기화학적 촉매의 능력을 나타낸다(도 30b 및 c 참조).

[0155] Li^+ 확산 속도는 다양한 스윕 속도에서 CV를 통해 추가로 조사하였다(도 19a 및 도 32 참조). Li^+ 확산계수(D_{Li^+})는 아래 수학적 2인 Randles-Sevcik 방정식을 사용하여 계산하였다.

[0156] (수학적 2)

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_{\text{Li}^+} D_{\text{Li}^+}^{1/2} v^{1/2}$$

[0157]

[0158] 여기서 I_p 는 피크 전류, n 은 전자 수, A 는 전극 면적, C 는 Li^+ 농도, v 는 스윕 속도이다. D_{Li^+} 는 $v^{1/2}$ 에 대해 플롯된 I_p 의 선형 그래프의 기울기로 얻을 수 있다.

[0159] NZG-3 중간층이 있는 셀은 각 피크에서 다른 중간층이 있는 셀과 비교하여 가장 높은 D_{Li^+} 를 나타냈으며(도 31b 및 c 참조), 이는 NZG-3이 사이클링 동안 황 종의 빠른 산화환원 반응을 촉진했음을 다시 확인시켜 준다.

[0160] 이러한 결과는 N 함유 부분, ZIF8A에서 과생된 넓은 표면적을 가진 다공성 구조 및 rGO의 전도성 경로의 상승적인 기여로 인한 것으로 생각된다. 여기서 NZG-3는 LiPS와 그 빠른 전환으로 질소를 효율적으로 구축하기 위한 전기화학적 촉매로서 중요한 역할을 한다.

[0161] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도면인 도 28은 (a) Li_2S_6 전해질을 사용한 대칭 셀의 CV 곡선, (b) 2.05 V에서 NZG-3 전극의 정전위 방전 결과, (c) Li_2S 핵 생성 시간과 용량 그래프이며, 도 29는 2.05V에서 NZG-1, NZG-2

및 rGO 전극의 정전위 방전 결과이며, 도 30은 (a) 0.1 mV/s에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선, (b) C2 피크의 CV 곡선과 해당 타겟 플롯의 확대도, (c) A1 피크의 CV 곡선과 해당 타겟 플롯의 확대도이며, 도 31은 (a) 다양한 전류 밀도에서 NZG-3 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선, (b) C2 피크에서 상이한 중간층을 갖는 셀의 피크 전류 대 $v^{1/2}$ 의 피팅 곡선, (c) A1 피크에서 다른 중간층을 갖는 셀의 피크 전류 대 $v^{1/2}$ 의 피팅 곡선 그래프이며, 도 32는 서로 다른 전류 밀도에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선이며, 도 33은 사이클링 전 Li 금속의 SEM 이미지이며, 도 32는 서로 다른 전류 밀도에서 NZG-1, NZG-2 및 rGO 중간층을 갖는 셀의 CV 곡선이며, 도 33은 사이클링 전 Li 금속의 SEM 이미지이다.

- [0162] 본 발명은 NZG-3 중간층을 사용하는 Li-S 전지의 향상된 전기화학적 성능에 대한 N 함유 부분의 영향을 이론적으로 조사하기 위해 밀도 함수 이론(DFT)을 기반으로 양자 역학 계산을 수행하였다.
- [0163] 결합 에너지(Eb)를 계산하기 위해 채택된 그래핀, N 함유 부분(흑연질, 피리딘릭 및 피롤릭 N) 및 흡수된 Li_2S_4 에 대한 최적화된 원자 모델을 도 20에 나타내었다. N 부분의 Eb 값은 그래핀 층의 Eb 값(0.55eV)보다 크다.
- [0164] 이것은 탄소 미세 구조에 N 함유 부분을 통합하면 Li_2S_4 와의 상호 작용이 촉진된다는 것을 나타낸다. 특히, 피리딘릭 N(0.90 eV)과, 피롤릭 N(1.02 eV)의 Eb는 그래핀 층의 Eb의 거의 두 배이며, 이는 피리딘릭 N 및 피롤릭 N이 Li_2S_4 와 강하게 상호작용한다는 것을 보여준다.
- [0165] NZG-1 및 NZG-2에 비해 NZG-3의 피리딘릭 N 및 피롤릭 N 함량이 높을수록 LiPS와의 보다 효과적인 상호작용 및 빠른 전환이 발생하여 Li-S 전지의 전기화학적 성능이 향상된다.
- [0166] 50 사이클 후 NZG-3과 LiPS 사이의 상호작용을 실험적으로 확인하기 위해 NZG-3 중간층이 있는 셀에서 ex-situ XPS 분석을 수행하였다(도 35a 참조) 고해상도 S 2p 스펙트럼에서 전해질에서 LiTFSI 염으로 인한 피크는 167.5 및 168.7 eV에서 관찰되었다. 또한 Li_2S (160.6 eV), Li_2S_2 (161.9 eV) 및 Li_2S_n ($n \geq 4$) (163.5 eV)과 관련된 피크가 나타나며 많은 수의 LiPS가 NZG-3 중간층에 고정되어 있음을 나타낸다.
- [0167] 이에 따라, Li 1s 스펙트럼은 각각 56.5 eV와 55.6 eV에서 두 개의 피크를 나타냈는데, 이는 LiPS와 N 함유 부분 사이의 상호 작용으로 인한 Li-N 결합과 LiPS에서 파생된 Li-S 결합과 관련이 있다(도 35b 참조). Li_2S_6 흡착 정도를 추가로 조사하기 위해 현장 외 자외선-가시광선(UV-vis) 흡착 테스트를 수행하였다(도 35c 참조). 삽입된 그림에서 볼 수 있듯이, 적갈색 Li_2S_6 용액은 NZG-3과 장기간 접촉한 후 무색이 되었으며, 이는 Li_2S_6 이 NZG-3에 흡착되었음을 나타낸다. NZG-3의 Li_2S_6 피크(250-300 nm)는 Li_2S_6 용액의 피크에 비해 상당히 약화되었으며, 이는 NZG-3가 강한 화학 흡착을 통해 LiPS와 상호 작용할 수 있음을 다시 확인시켜 준다.
- [0168] 본 실시예에서 사용한 Li_2S_6 용액은 Li_2S_6 용액을 제조하기 위해 Li_2S 와 황을 몰비 1:5로 DOL/DME(v/v=1)에 첨가한 다음, 혼합물을 Ar 충전 글러브 박스에서 90℃에서 12시간 격렬하게 교반하여 제조한 것을 사용하였다.
- [0169] **라. LiPS 투과 실험**
- [0170] LiPS 투과 실험은 Li_2S_6 용액과 순수 전해질이 NZG-3 및 rGO 중간층에 의해 분리된 H형 유리 장치를 사용하여 수행되었다(도 36 참조). rGO 중간층의 경우, 6시간 후에 LiPSs와 무색 전해질의 가시적인 교차가 관찰되었으며, 전해질은 12시간 이내에 완전히 침투하였다. 대조적으로, NZG-3 중간층에서는 최소한의 LiPS 침투가 관찰되었으며, 이는 NZG-3의 강력한 Li_2S_6 갇힌 능력을 나타낸다. 이에 따라, NZG-3 중간층에 LiPS가 갇힌 것은 사이클링 후 NZG-3 중간층이 있는 셀의 단면 SEM-EDS 이미지에서 분명하게 드러난다(도 37a 참조).
- [0171] 자체 방전은 LiPS와 Li 음극 사이에 상당한 부반응을 일으키기 때문에 Li-S 셀의 자체 방전 거동을 조사하였다. NZG-3 및 rGO 중간층이 있는 전지의 자가 방전 거동은 셀을 0.2C에서 4사이클 동안 충전/방전하고 100시간 동안 휴지시키면서 관찰되었다. 도 37b에서 볼 수 있듯이 rGO 중간층이 있는 셀은 개방 회로 전압(OCV)이 크게 감소한 반면, NZG-3 중간층이 있는 셀에서는 안정적인 OCV가 유지되었다.
- [0172] 이러한 결과는 NZG-3가 LiPS의 효율적인 감금을 통해 LiPS가 Li 음극으로 확산되는 것을 방지한다는 것을 나타낸다. 이에 따라 사이클링 후 Li 금속 표면의 SEM 이미지는 완화된 LiPS 서틀링에 대한 추가 증거로 도 33에 표시된다. 도 33에서 볼 수 있듯이, 깨끗한 Li 음극의 표면은 부드럽고 균일한 형태를 갖는다.
- [0173] 반복된 사이클링 후, LiPS와 Li 금속의 기생 반응으로 인해 $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 는 rGO 중간층이 있는 셀의 Li 음극 표면에 대략적으로 부동태화되었다(도 28a 참조). 대조적으로, NZG-3 중간층이 있는 전지의 Li 음극은 상대적으로

더 평탄한 표면을 가지며, 이는 NZG-3 중간층이 LiPS 셔틀링을 완화시켜 심각한 부반응으로부터 Li 음극을 보호하는 능력을 다시 한 번 확인시켜 준다(도 28b 참조).

[0174] 참고로, 본 명세서에 첨부된 도면인 도 34는 (a) 그래핀, 흑연 N, 피리딘 N, 피롤 N에 대한 Li_2S_4 의 최적화된 구조의 측면도 및 평면도이며, (DFT를 사용하여 계산된 각 모델의 해당 Eb를 나타내며, 회색, 파랑, 노란색, 보라색 공은 각각 C, N, S, Li 원자를 나타냄.) 도 35는 (a) 50 사이클 후 Li 1s 및 (c) S 2p XPS 스펙트럼, (b) NZG-3를 포함하는 Li_2S_6 용액의 자외선 가시 (UV-Vis) 스펙트럼이며, 도 36은 Li_2S_6 용액을 6 시간 함유한 밀봉 바이알과 rGO 및 NZG-3 중간층을 갖춘 H 형 셀을 사용한 투과 테스트의 디지털 사진이며, 도 37은 (a) 50 사이클 후 NZG-3 중간층의 단면 SEM-EDS 이미지, (b) 100 시간 휴지 중 Li-S 셀의 개방 회로 전압 변화 그래프이며, 도 38은 (a) rGO 및 (b) NZG-3 중간층을 갖는 Li 애노드의 SEM 이미지이다.

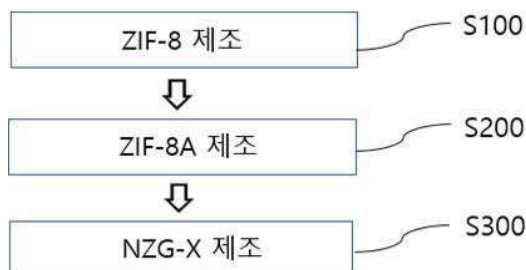
[0175] 본 발명은 상기 실시예에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 NZG는 ZIF8A의 탈아미노화에 의해 rGO 나노시트에 피리딘릭 N와 피롤릭 N 및 흑연질 N을 포함하는 N 함유 부분의 함량이 높다. 분광학적 분석과 이론적 계산을 통해 NZG가 LiPS의 효율적인 구속과 고속 전환을 가능하게 하는 전기화학적 촉매로서 다기능적인 역할을 하고 있다는 것을 밝혔다. 이것은 NZG의 N 함유 부분, 효율적인 전자 수송 경로 및 넓은 표면적을 갖는 기공의 기공의 시너지 효과에 기인하는 것으로 추정된다.

[0176] 특히 풍부한 피리딘릭 N(pyridinic N)와 피롤릭 N(pyrrolic N)는 LiPS와 효율적으로 상호작용하여 빠른 전환을 촉진한다. 그 결과, LiPS 셔틀링이 효과적으로 완화되어 NZG 중간층을 이용한 Li-S 전지가 높은 비용량과 향상된 사이클 안정성을 실현할 수 있다.

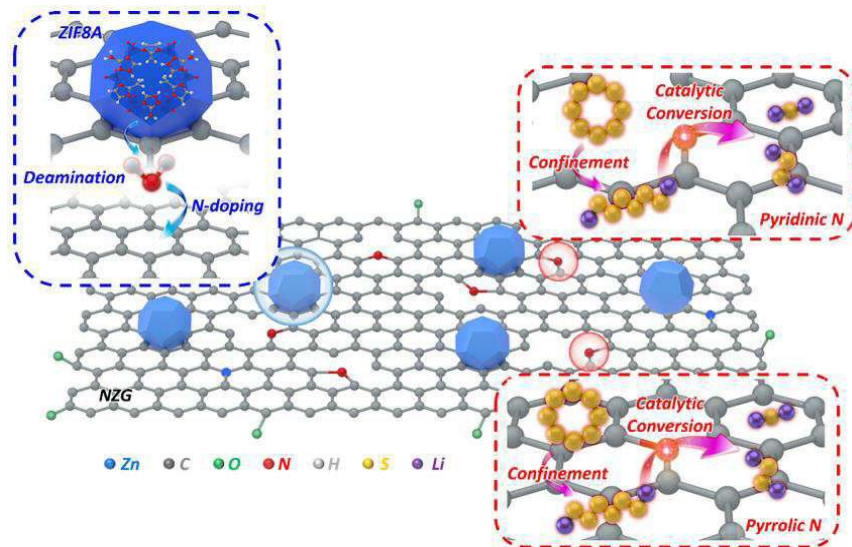
[0177] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 금속유기 구조체-그래핀의 나노 복합체의 제조방법과 이 방법에 의해 제조된 나노복합체 및 이를 포함하는 중간층과 리튬-황 전지를 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

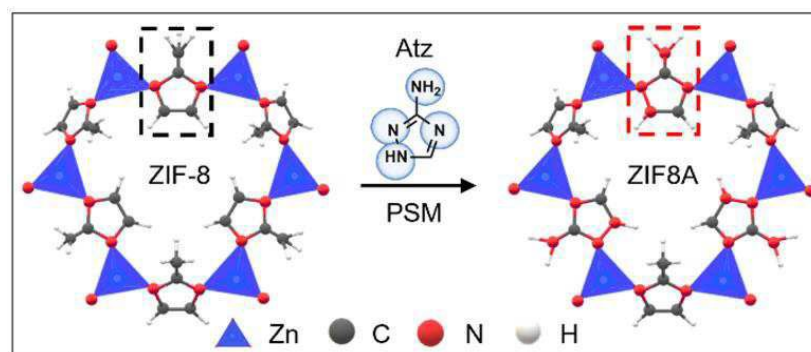
도면1



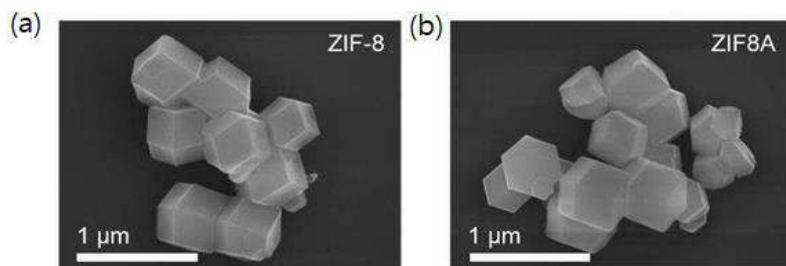
도면2



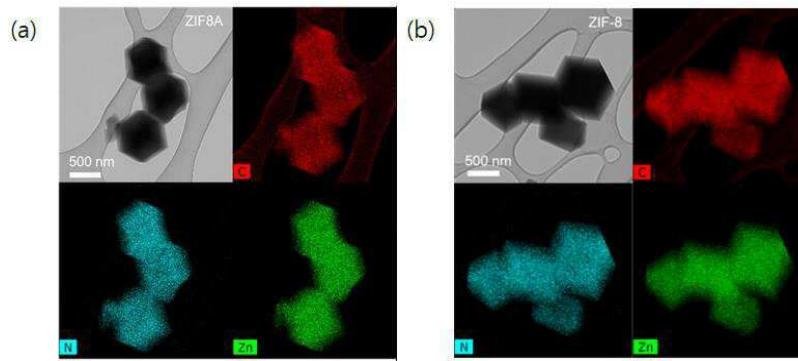
도면3



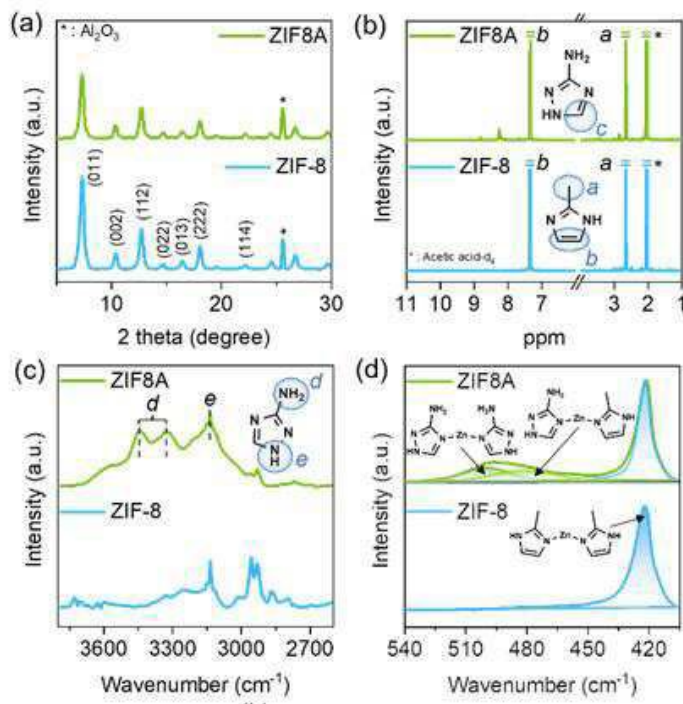
도면4



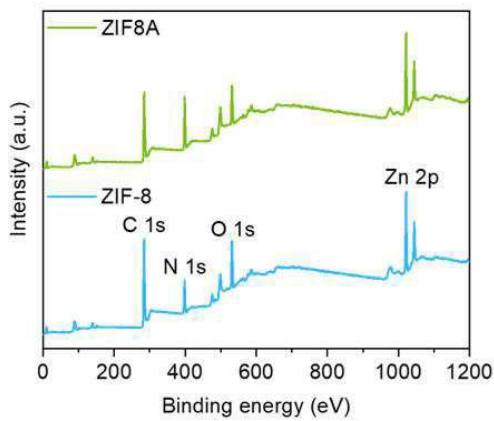
도면5



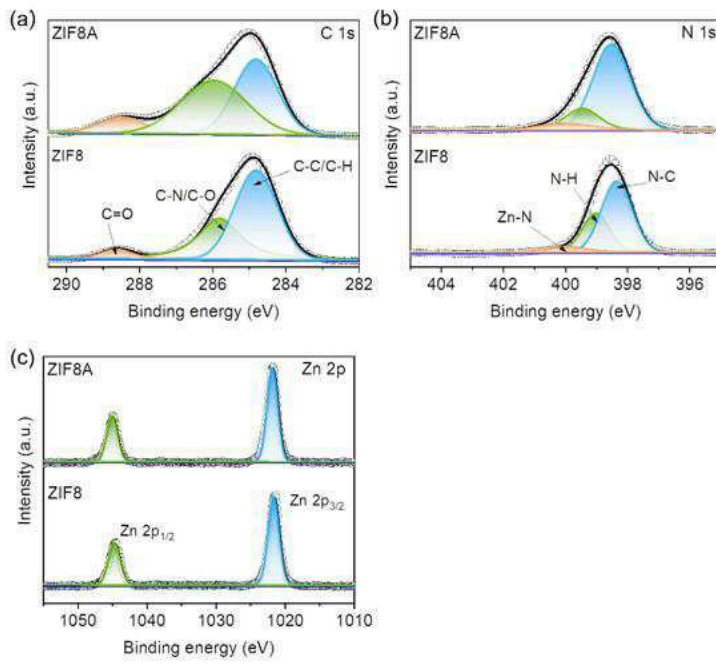
도면6



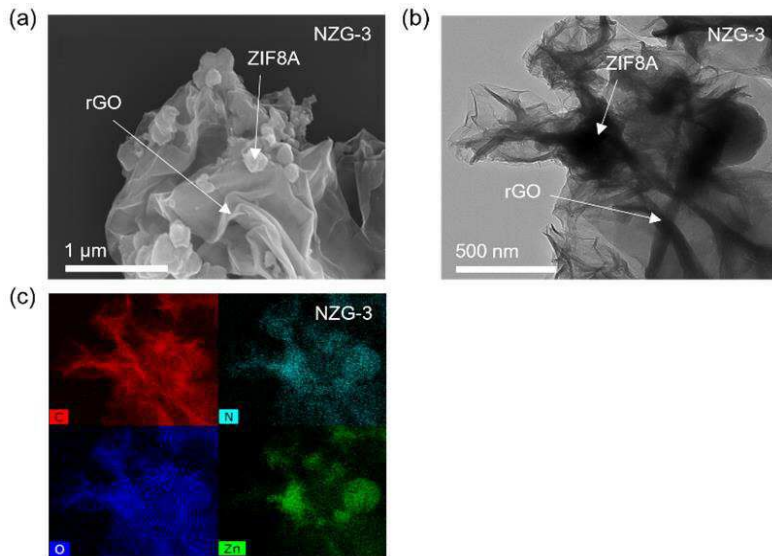
도면7



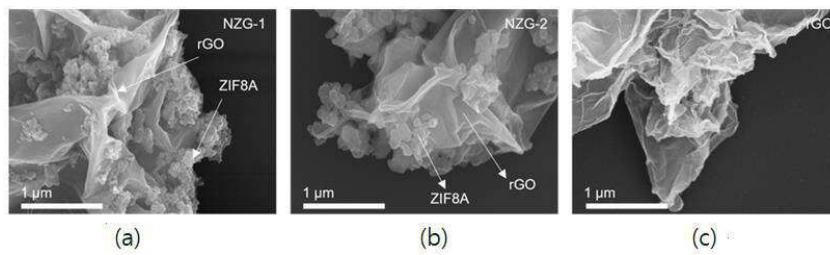
도면8



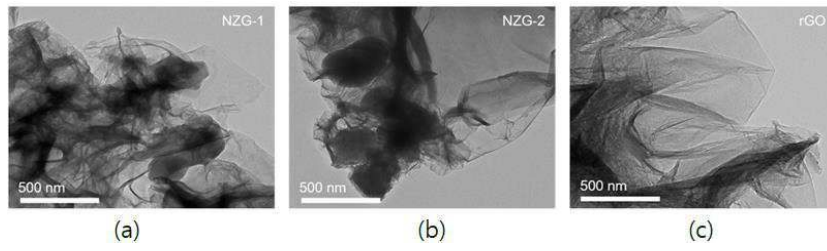
도면9



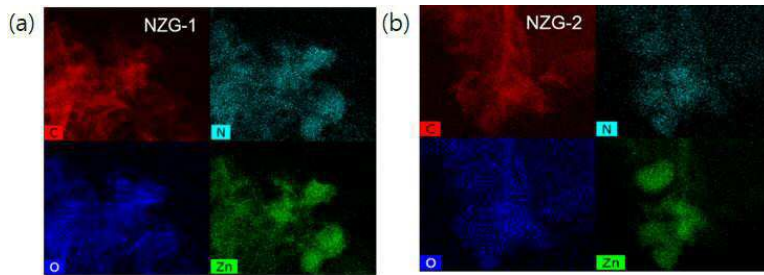
도면10



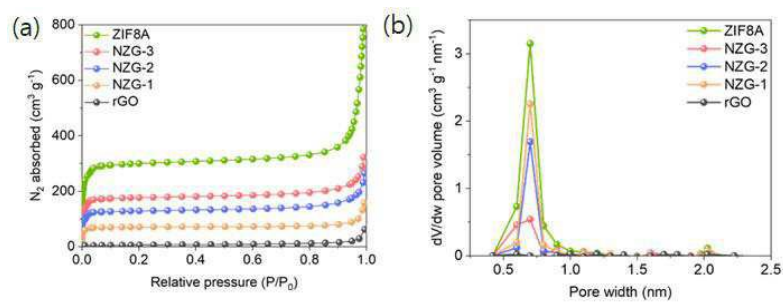
도면11



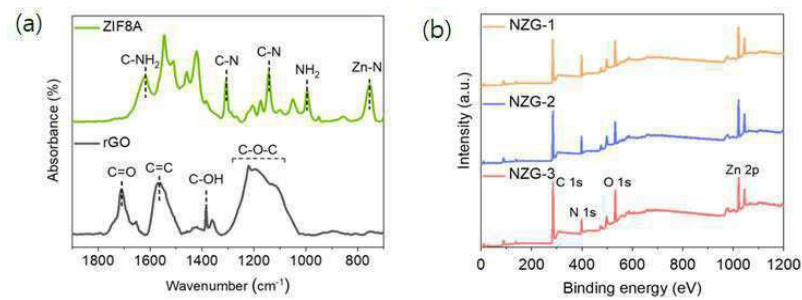
도면12



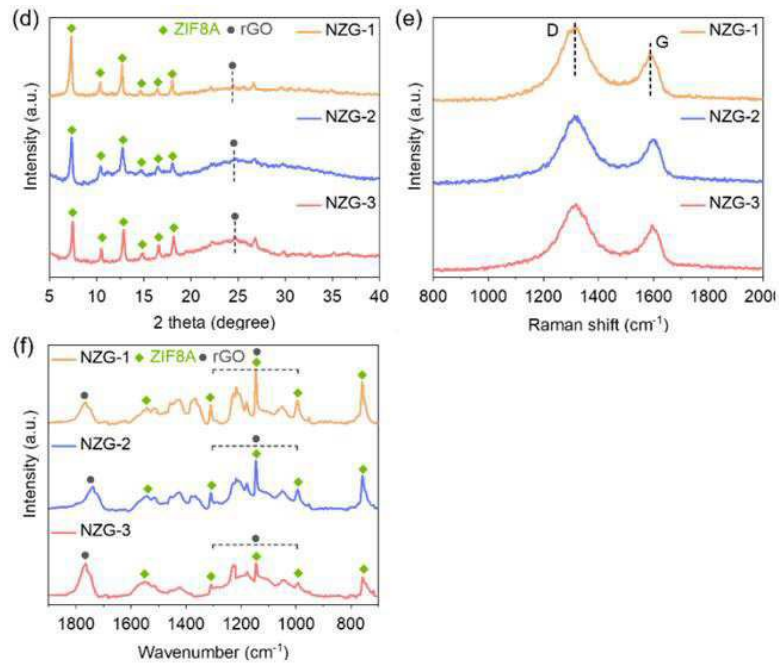
도면13



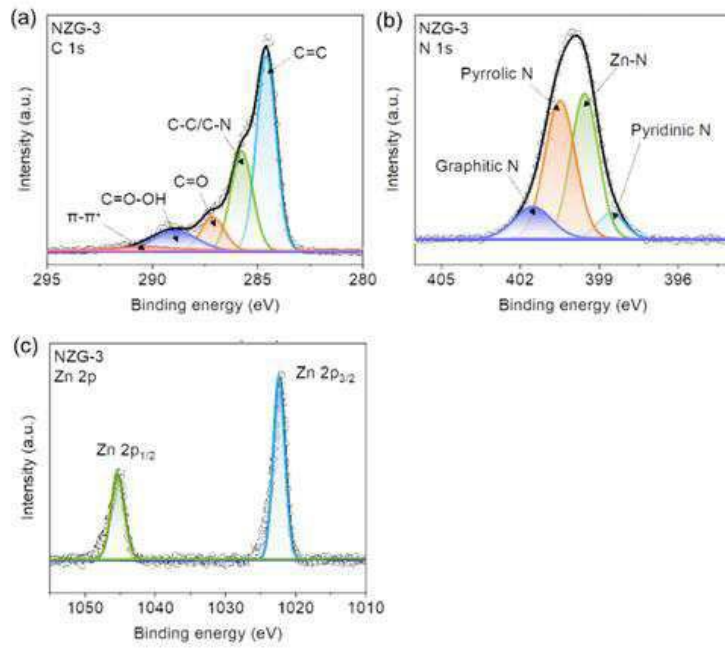
도면14



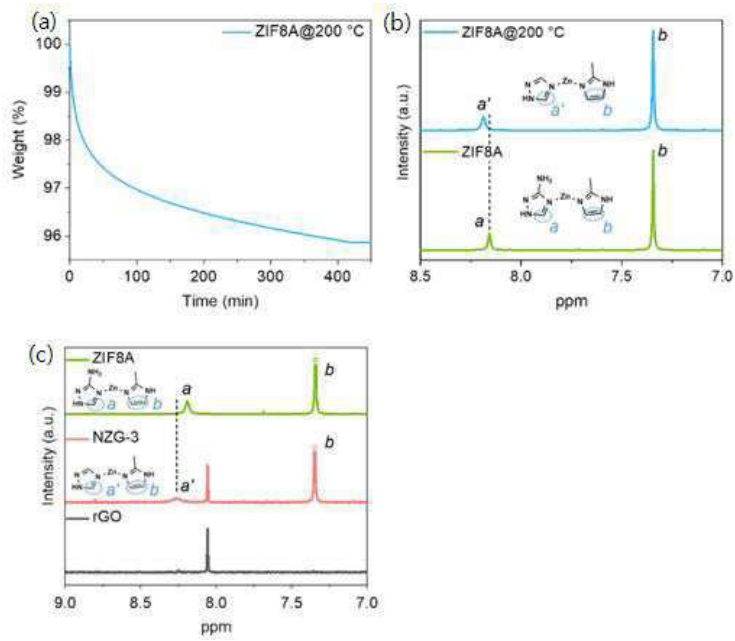
도면15



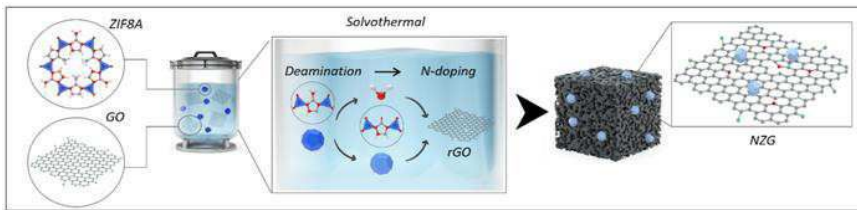
도면16



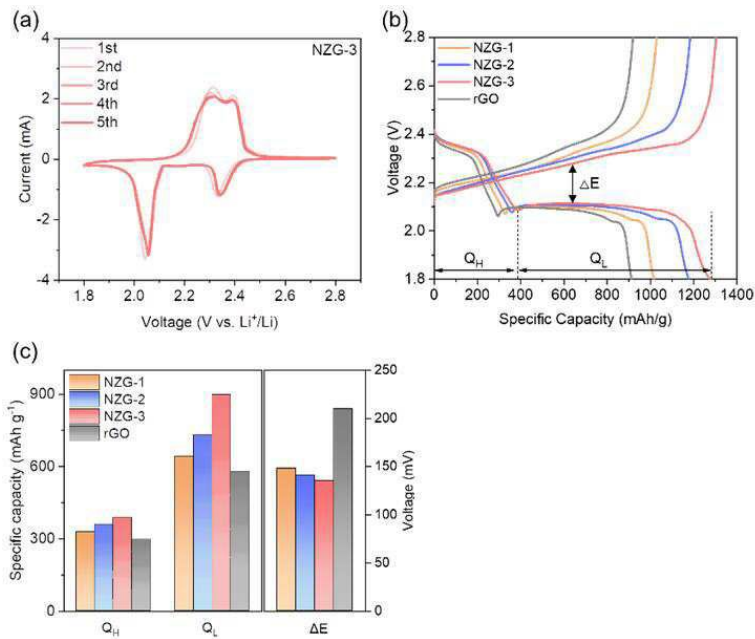
도면17



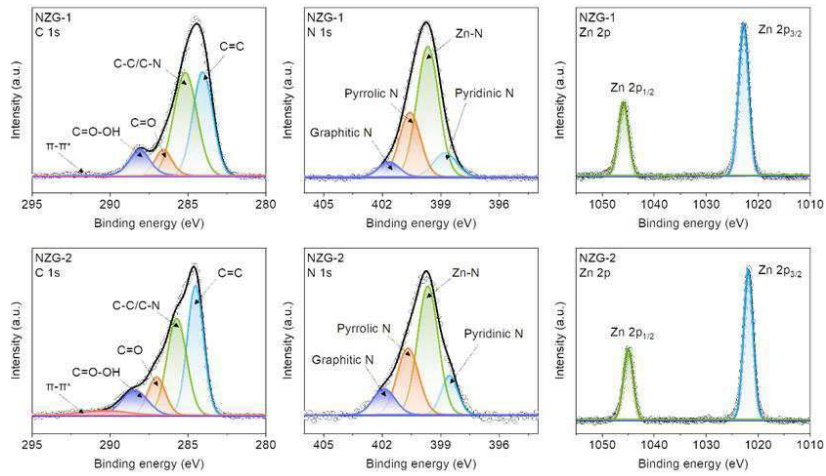
도면18



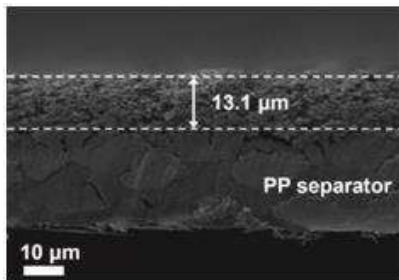
도면19



도면20



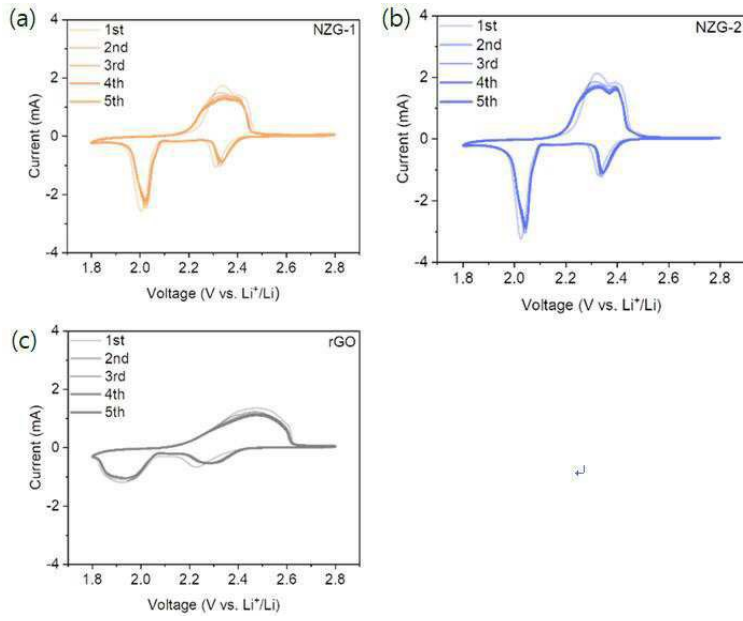
도면21



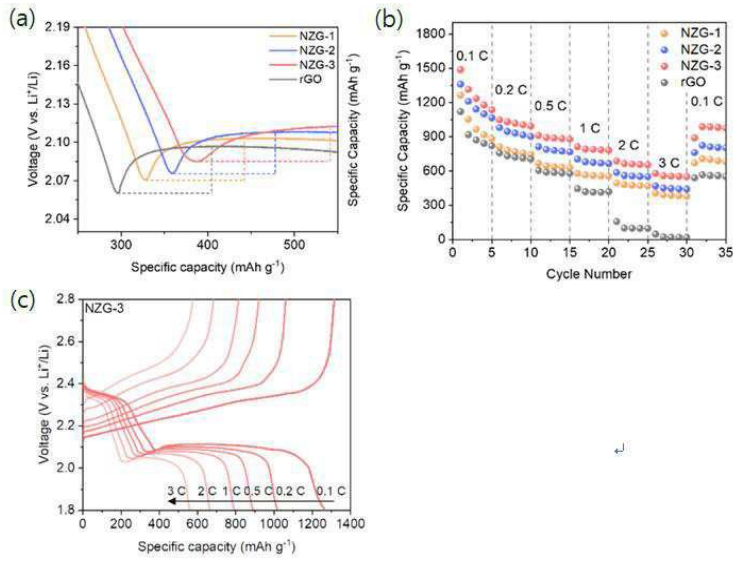
도면22



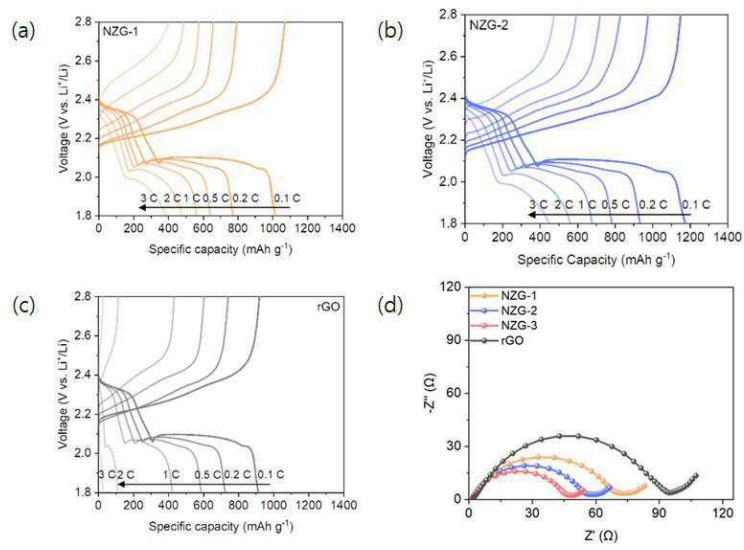
도면23



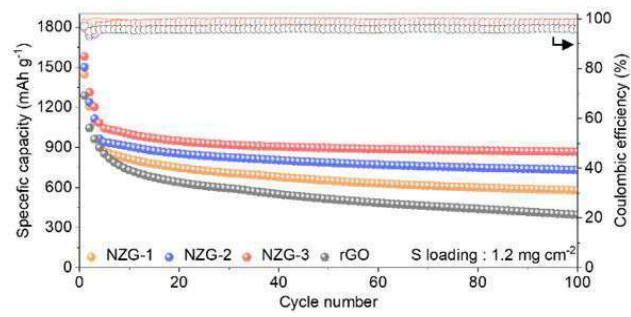
도면24



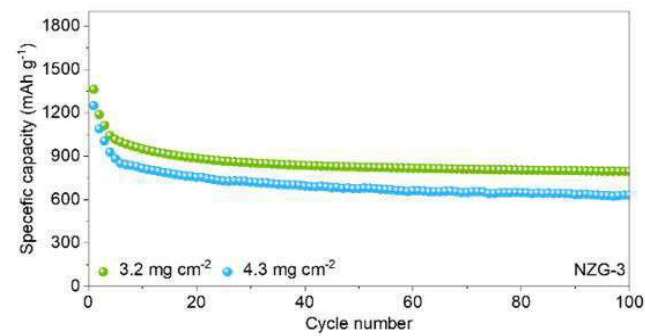
도면25



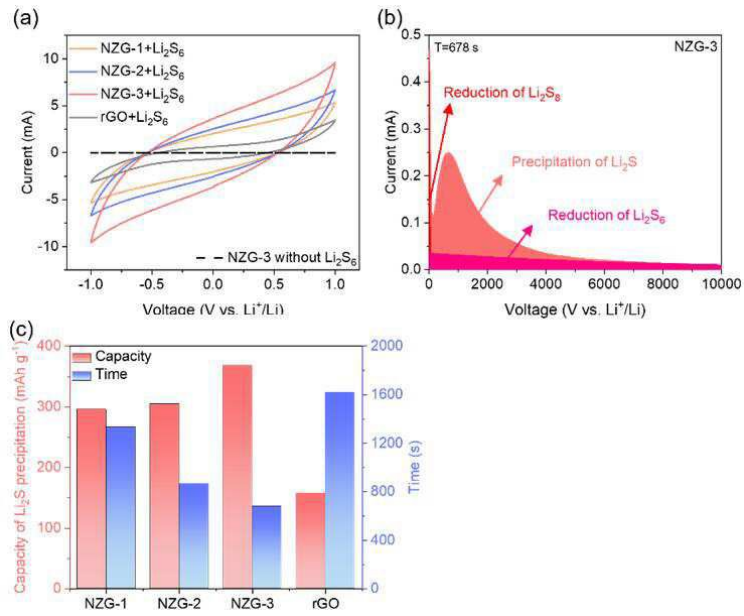
도면26



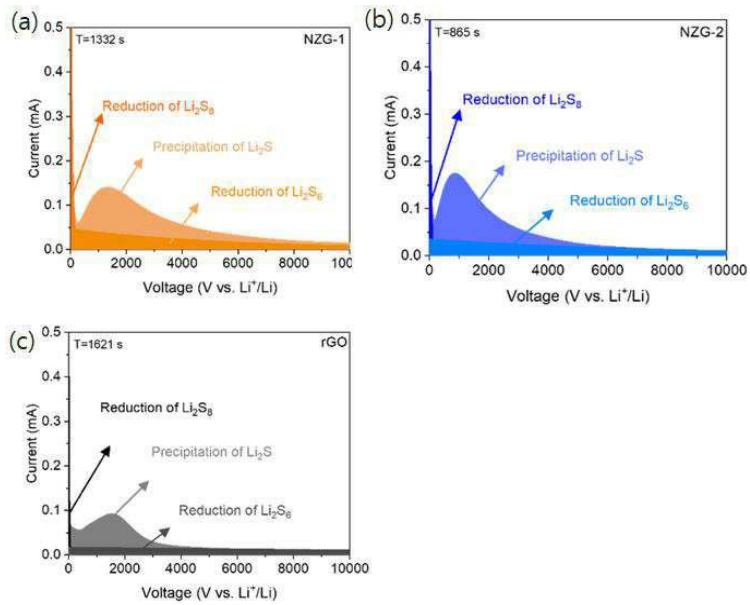
도면27



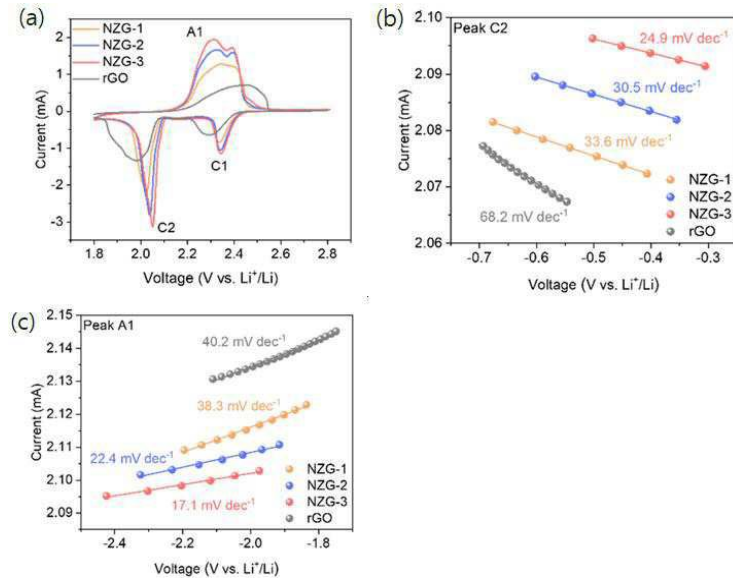
도면28



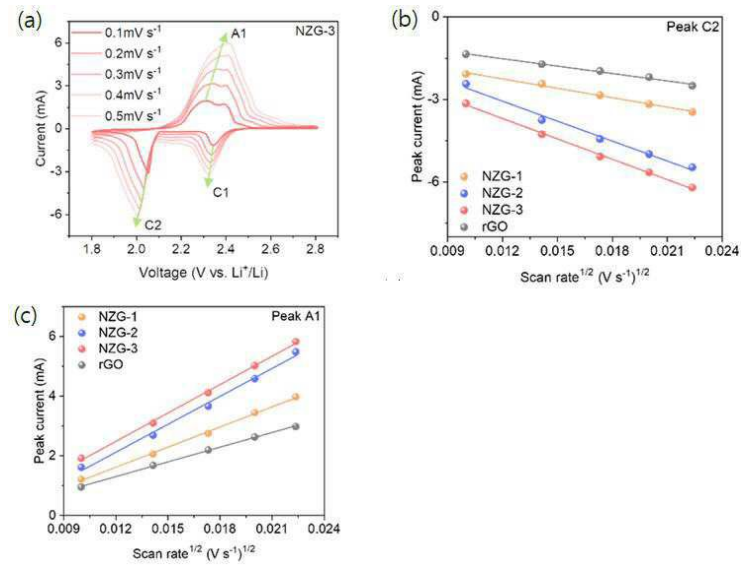
도면29



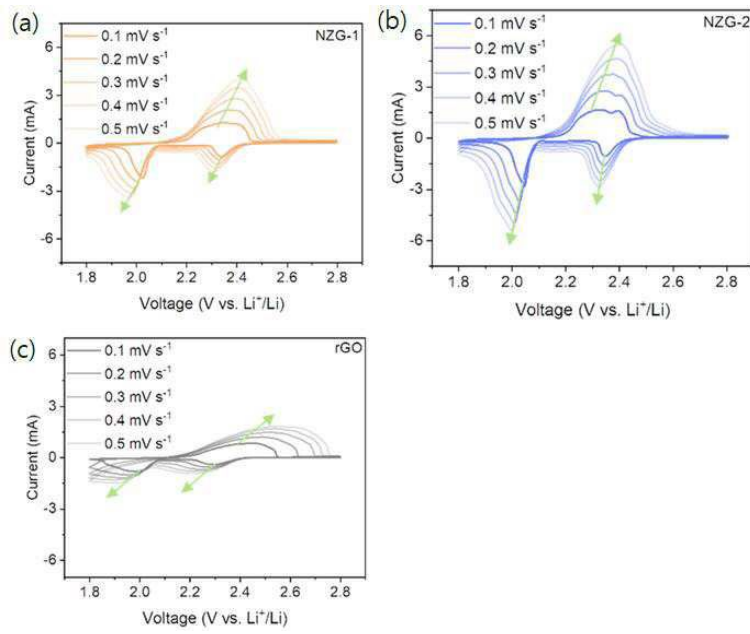
도면30



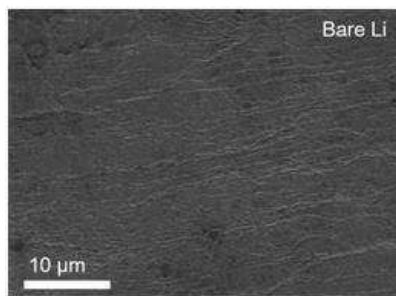
도면31



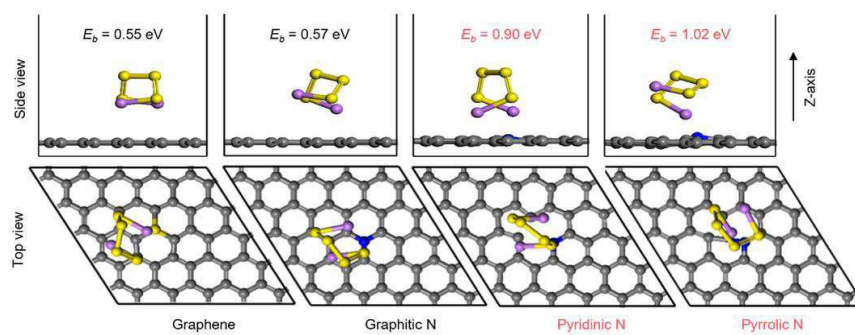
도면32



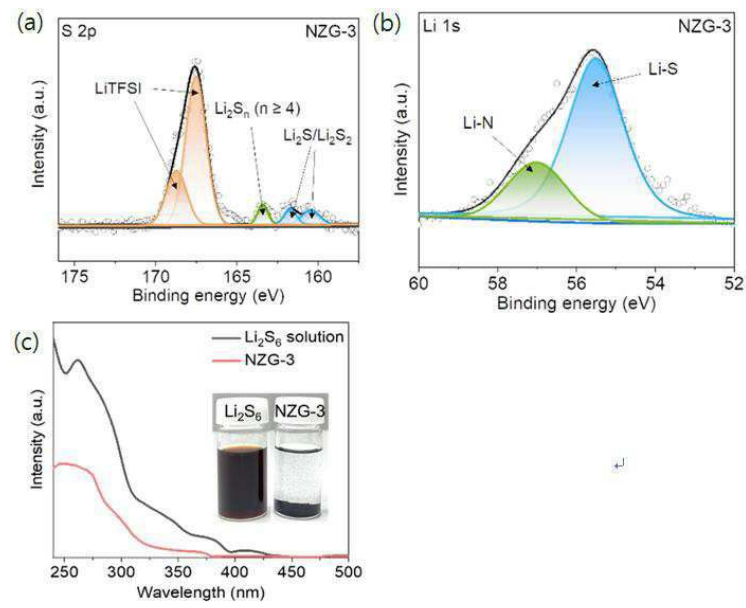
도면33



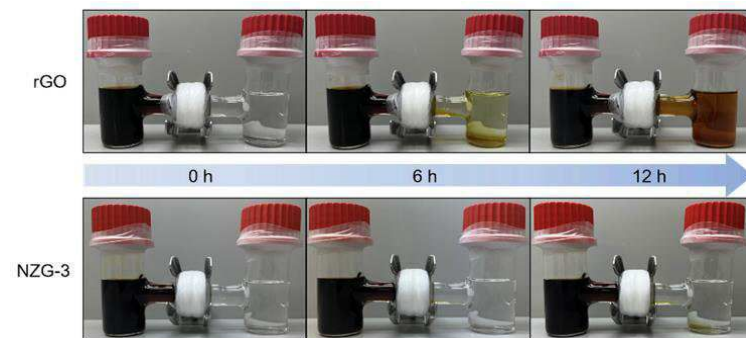
도면34



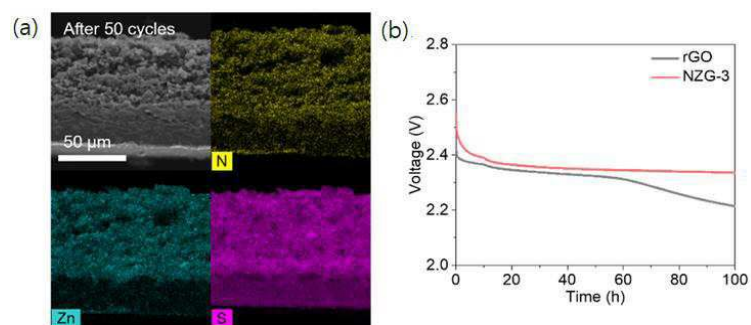
도면35



도면36



도면37



도면38

