(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0007978
(43) 공개일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 50/411* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/409 (2023.08)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0083371
(22) 출원일자 2024년06월26일
심사청구일자 2024년06월26일
(30) 우선권주장
1020230087793 2023년07월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
남관우
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
김다예
경기도 김포시 유현로 200, 101동 1704호 (풍무동, 풍무 푸르지오)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

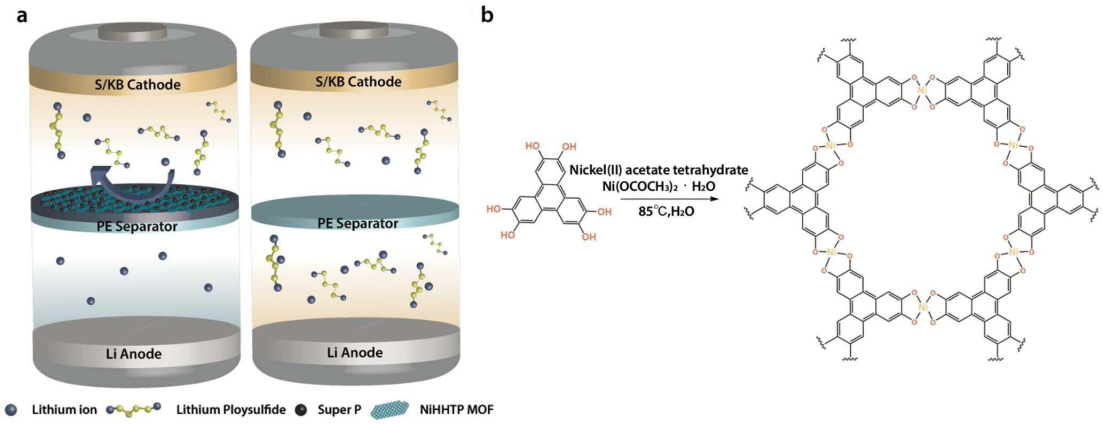
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **전도성 금속유기골격체를 포함하는 이차전지용 분리막 코팅재 및 이를 포함하는 리튬-황 이차전지**

(57) 요 약

본원은 전도성 금속유기골격체를 포함하는 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재, 이를 포함하는 분리막 및 리튬-황 이차전지에 관한 것이다. 본원의 리튬-황 이차전지는 이차전지용 분리막의 리튬 폴리설파이드 흡착 능력으로 인하여 폴리설파이드의 셔틀 현상이 방지되어, 우수한 전지 성능 및 수명 특성을 갖는 특징이 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 50/411 (2023.08)
Y02E 60/10 (2020.08)
Y02P 70/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189119
과제번호	2022R1C1C1007133
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	과학기술분야 기초연구사업
연구과제명	고성능 수계 아연이차전지 시스템 개발
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

전이금속 및 링커를 포함하는 금속유기골격체;

탄소 도전재; 및

바인더

를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속은 Ni, Mg, Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, Ir, Pt, Au 및 Co에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 링커는 2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene; HHTP), 2,3,6,7,10,11-헥사이미노트리페닐렌(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene; HITP), 2,4,6-트리스(3,5-디카르복시페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(3,5-dicarboxylphenylamino)-1,3,5-triazine; H6TDPAT), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid; BTC), 피로멜리트산(pyromellitic acid), 테레프탈산계 링커, 및 이미다졸계 링커에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체는 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 도전재는 카본 블랙, 흑연, 탄소나노섬유(CNF), 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노와이어(CNW), 탄소나노리본, 및 그래핀에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HFP), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리다이옥틸플루오렌코플루오렌코메틸벤조익에스터(PFFOMB), 폴리에틸렌다이옥시사이오펜:폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 폴리

(테트라플루오로에틸렌)(PTFE), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리아크릴산(PAA)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체 및 상기 탄소 도전재의 중량비는 1:0.01 내지 1:1인 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 금속유기골격체 및 상기 바인더의 중량비는 1:0.01 내지 1:1인 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$, 카본 블랙, 및 PVDF을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 두께는 10 ㎛ 내지 30 ㎛인 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재.

청구항 11

제 1 항에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 로딩량은 0.2 mg/cm^2 내지 2 mg/cm^{2}인 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 상기 기재의 단면 또는 양면에 코팅되는 것인, 리튬-황 이차전지용 분리막.

청구항 14

제 1 항에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막; 황을 포함하는 캐소드; 리튬을 포함하는 애노드; 및 전해질을 포함하는, 리튬-황 이차전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 캐소드의 황 함량비는 10 wt% 이상인 것인, 리튬-황 이차전지.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 캐소드는 황-탄소 복합체, 및 황-셀레늄 복합체에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬-황 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 전도성 금속유기골격체를 포함하는 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재, 이를 포함하는 분리막 및 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이차전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위로 인하여 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(sulfur-sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로서 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로서 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한, 리튬-황 전지의 이론 방전용량 및 이론 에너지밀도는 각각 1,675 mAh/g-sulfur 및 2,600 Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450 Wh/kg; Li-FeS 전지: 480 Wh/kg; Li-MnO_2 전지: 1,000 Wh/kg; 및 Na-S 전지: 800 Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0004] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(anode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(cathode)에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 상기 리튬-황 전지는 방전 도중에 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x, x는 2 내지 8)가 생성되고, 이는 전해질에 용해되고 음극으로 확산되어 여러 가지 부반응을 일으킬 뿐만 아니라 전기 화학 반응에 참여하는 황의 용량을 감소시킨다. 또한, 충전과정 중 상기 리튬 폴리설파이드는 셔틀반응(shuttle reaction)을 일으켜 충방전 효율을 크게 저하시킨다.

[0005] 상기 문제를 해결하기 위하여, 황을 흡착하는 성질을 갖는 첨가제를 첨가하는 방법이 제안되었으나, 열화 문제로 인한 추가적인 전지의 부반응이 발생하였다. 이에, 양극 활물질, 즉 황의 유출을 지연시키기 위해 금속 칼코게나이드나 알루미나 등을 첨가하거나, 표면을 옥시카보네이트 등으로 코팅하는 방법이 제안되었으나, 이러한 방법은 처리 과정 중에 황이 유실되거나 복잡할 뿐만 아니라 활물질인 황을 넣을 수 있는 양이 제한된다. 따라서, 리튬-황 전지의 상용화를 위하여 리튬 폴리설파이드 문제는 가장 우선적으로 해결해야 할 과제이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) A.F. Hofmann, D.N. Fronczek, W.G. Bessler, Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium-sulfur batteries, Journal of Power Sources, 259 (2014) 300-310.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은 전도성 금속유기골격체를 포함하는 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재, 이를 포함하는 분리막 및 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은 전이금속 및 링커를 포함하는 금속유기골격체; 탄소 도전재; 및 바인더를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재를 제공한다.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막; 황을 포함하는 캐소드; 리튬을 포함하는 애노드; 및 전해질을 포함하는, 리튬-황 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 금속유기골격체; 탄소 도전재; 및 바인더를 포함하는 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 리튬-황 이차전지에 사용될 때 상기 금속유기골격체의 높은 표면적 및 전도성으로 인하여, 촉매 특성, 향상된 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide; LiPS) 흡착 능력, 및 향상된 전해질의 습윤성을 제공할 수 있다. 또한, 상기 금속유기골격체 및 상기 탄소 도전재의 시너지 효과로 인하여, 상기 탄소 도전재가 상기 금속유기골격체의 전기 전도성을 향상시키고, 상기 탄소 도전재가 리튬 폴리설파이드의 용해를 물리적으로 억제하는 추가 이점이 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 리튬-황 이차전지는 상기 이차전지용 분리막의 리튬 폴리설파이드 흡착 능력으로 인하여 폴리설파이드의 셔틀 현상이 방지되어, 우수한 전지 성능 및 수명 특성을 갖는 특징이 있다. 구체적으로, 상기 리튬-황 이차전지는 335 mA g^{-1}(0.2 C)의 속도에서 약 1151 mAh g^{-1}의 높은 비용량을 나타내고, 100 사이클 후에도 335 mA g^{-1}(0.2 C)의 속도에서 약 813 mAh g^{-1}에 달하는 우수한 방전 용량을 나타내어 초기 용량의 약 70%를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$(Ni-HHTP)@SP 코팅 분리막을 사용하여 리튬-황 이차전지에서 폴리설파이드 용해를 억제하는 모식도 및 (b) Ni-HHTP 금속유기골격체(MOF) 합성 과정을 나타낸 것이다.

도 2의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 폴리설파이드 흡착 테스트결과로서, (a) Li_2S_6 흡착 테스트의 디지털 이미지 및 (b) 각 해당 샘플에 대한 폴리설파이드 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3의 a 내지 h는, 본원의 일 실시예에 있어서, Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 분리막의 특성평가 결과로서, Ni-HHTP 분리막의 (a) 저배율 및 (b) 고배율 SEM 이미지, Ni-HHTP@SP 분리막의 (c) 저배율 및 (d) 고배율 SEM 이미지, (e) Ni-HHTP @SP 분리막의 단면 SEM 이미지; 및 Ni-HHTP@SP 분리막의 (f) 산소, (g) 탄소 및 (h) 니켈에 해당하는 원소 매핑(mapping) 이미지를 나타낸 것이다.

도 4의 a 내지 i는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 분리막의 전기화학적 성능을 나타낸 것으로서, (a) 여

러 유형의 분리막에 따른 Li_2S_6 대칭 셀의 CV 프로파일, (b) Nyquist 플롯 및 (c) 0.1 mV s^{-1} 스캔 속도에서 서로 다른 분리막을 사용하는 리튬-황 전지의 CV 곡선; (d) PE, (e) Ni-HHTP, 및 (f) Ni-HHTP@SP 분리막을 갖는 전지의 0.1 내지 0.4 mV s^{-1}의 스캔 속도에서의 CV 곡선; 애노드 산화 과정(O_1), (g) 1차 캐소드 환원 공정(R_1), 및 (h) 2차 캐소드 환원 공정(R_2)에서 PE, Ni-HHTP, Ni-HHTP@SP에 대하여 x축의 피크 전류(I_p) 및 y축의 스캔 속도의 제곱근($v^{0.5}$) 사이의 CV 플롯, (i) Ni-HHTP, Ni-HHTP@SP, 및 PE 분리막의 Li 이온 확산 계수를 나타낸 것이다.

도 5의 a 내지 c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 분리막의 전기화학적 성능을 나타낸 것으로서, (a) 0.2 C(335 mA g^{-1})에서 여러 종류의 분리막을 사용하는 Li-S 전지의 사이클링 성능, (b) PE, Ni-HHTP, 및 Ni-HHTP@SP를 사용한 전지의 세번째 사이클에서의 방전/충전 전압 프로파일, (c) 0.1 C(167 mA g^{-1}) 내지 2 C(3344 mA g^{-1})의 C-속도에서 PE, Ni-HHTP, Ni-HHTP@SP의 속도 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은 전이금속 및 링커를 포함하는 금속유기골격체; 탄소 도전재; 및 바인더를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재를 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속은 Ni, Mg, Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, Ir, Pt, Au 및 Co에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커는 2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene; HHTP), 2,3,6,7,10,11-헥사이미노트리페닐렌(2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene; HITP), 2,4,6-트리스(3,5-디카르복시페닐아미노)-1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(3,5-

dicarboxylphenylamino)-1,3,5-triazine; H6TDPAT), 벤젠-1,3,5-트리카르복실산(benzene-1,3,5-tricarboxylic acid; BTC), 피로멜리트산(pyromellitic acid), 테레프탈산계 링커, 및 이미다졸계 링커에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 테레프탈산계 링커는 테레프탈산(terephthalic acid), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-설포테레프탈레이트(2-sulfoterephthalate), 2,5-(다이아닐리노)테레프탈산(2,5-(dianilino)terephthalic acid), 2-하이드록시에틸테레프탈산(2-hydroxyethylterephthalic acid), 2-(6-카르복시피리딘-3-yl)테레프탈산(2-(6-carboxypyridin-3-yl)terephthalic acid), 2-(2-카르복시페녹시)테레프탈산(2-(2-carboxyphenoxy)terephthalic acid), 또는 2,5-디히드록시테레프탈산(2,5-dihydroxyterephthalic acid)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이미다졸계 링커는 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole), 2-에틸이미다졸(2-ethylimidazole), 2-클로로이미다졸(2-chloroimidazole), 4-브로모이미다졸(4-bromoimidazole), 2-아이오도이미다졸(2-iodoimidazole), 4-아이오도이미다졸(4-iodoimidazole), 2-니트로이미다졸(2-nitroimidazole), 2-클로로메틸벤즈이미다졸(2-chloromethylbenzimidazole), 메틸벤즈이미다졸(methylbenzimidazole), 2-아미노벤즈이미다졸(2-aminobenzimidazole), 5-니트로벤즈이미다졸(5-nitrobenzimidazole) 또는 벤즈이미다졸(benzimidazole)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속유기골격체는 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$(Ni_3(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene)$_2$; $Ni_3(HHTP)_2$)을 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 리튬-황 이차전지에 사용될 때 상기 금속유기골격체의 높은 표면적 및 전도성으로 인하여, 촉매 특성, 향상된 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide; LiPS) 흡착 능력, 및 향상된 전해질의 습윤성을 제공할 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소 도전재는 카본 블랙, 흑연, 탄소나노섬유(CNF), 탄소나노튜브(CNT), 탄소나노와이어(CNW), 탄소나노리본, 및 그래핀에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 카본 블랙은 슈퍼 P(Super P)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 상기 금속유기골격체 및 상기 탄소 도전재를 포함함으로써, 상기 탄소 도전재가 상기 금속유기골격체의 전기 전도성을 향상시키고, 상기 탄소 도전재가 리튬 폴리설파이드의 용해를 물리적으로 억제할 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌)(PVDF-HFP), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리다이옥틸플루오렌코플루오렌코메틸벤조익에스터(PFFOMB), 폴리에틸렌다이옥시사이오펜:폴리(스티렌설포네이트)(PEDOT:PSS), 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 카복시메틸 셀룰로스(CMC), 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아닐린(PANI) 및 폴리아크릴산(PAA)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속유기골격체 및 상기 탄소 도전재의 중량비는 약 1:0.01 내지 약 1:1일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속유기골격체 및 상기 탄소 도전재의 중량비는 약 1:0.01 내지 약 1:1, 약 1:0.01 내지 약 1:0.7, 약 1:0.01 내지 약 1:0.5, 약 1:0.01 내지 약 1:0.3, 약 1:0.01 내지 약 1:0.2, 약 1:0.01 내지 약 1:0.15, 약 1:0.01 내지 약 1:0.125, 약 1:0.05 내지 약 1:1, 약 1:0.05 내지 약 1:0.7, 약 1:0.05 내지 약 1:0.5, 약 1:0.05 내지 약 1:0.3, 약 1:0.05 내지 약 1:0.2, 약 1:0.05 내지 약 1:0.15, 약 1:0.05 내지 약 1:0.125, 약 1:0.07 내지 약 1:1, 약 1:0.07 내지 약 1:0.7, 약 1:0.07 내지 약 1:0.5, 약 1:0.07 내지 약 1:0.3, 약 1:0.07 내지 약 1:0.2, 약 1:0.07 내지 약 1:0.15, 약 1:0.07 내지 약 1:0.125, 약 1:0.09 내지 약 1:1, 약 1:0.09 내지 약 1:0.7, 약 1:0.09 내지 약 1:0.5, 약 1:0.09 내지 약 1:0.3, 약 1:0.09 내지 약 1:0.2, 약 1:0.09 내지 약 1:0.15, 약 1:0.09 내지 약 1:0.125, 약 1:0.1 내지 약 1:1, 약 1:0.1 내지 약 1:0.7, 약 1:0.1 내지 약 1:0.5, 약 1:0.1 내지 약 1:0.3, 약 1:0.1 내지 약 1:0.2, 약 1:0.1 내지 약 1:0.15, 또는 약 1:0.1 내지 약 1:0.125일 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속유기골격체 및 상기 바인더의 중량비는 약 1:0.01 내지 약 1:1일 수 있으

나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속유기골격체 및 상기 바인더의 중량비는 약 1:0.01 내지 약 1:1, 약 1:0.01 내지 약 1:0.7, 약 1:0.01 내지 약 1:0.5, 약 1:0.01 내지 약 1:0.3, 약 1:0.01 내지 약 1:0.2, 약 1:0.01 내지 약 1:0.15, 약 1:0.01 내지 약 1:0.125, 약 1:0.05 내지 약 1:1, 약 1:0.05 내지 약 1:0.7, 약 1:0.05 내지 약 1:0.5, 약 1:0.05 내지 약 1:0.3, 약 1:0.05 내지 약 1:0.2, 약 1:0.05 내지 약 1:0.15, 약 1:0.05 내지 약 1:0.125, 약 1:0.07 내지 약 1:1, 약 1:0.07 내지 약 1:0.7, 약 1:0.07 내지 약 1:0.5, 약 1:0.07 내지 약 1:0.3, 약 1:0.07 내지 약 1:0.2, 약 1:0.07 내지 약 1:0.15, 약 1:0.07 내지 약 1:0.125, 약 1:0.09 내지 약 1:1, 약 1:0.09 내지 약 1:0.7, 약 1:0.09 내지 약 1:0.5, 약 1:0.09 내지 약 1:0.3, 약 1:0.09 내지 약 1:0.2, 약 1:0.09 내지 약 1:0.15, 약 1:0.09 내지 약 1:0.125, 약 1:0.1 내지 약 1:1, 약 1:0.1 내지 약 1:0.7, 약 1:0.1 내지 약 1:0.5, 약 1:0.1 내지 약 1:0.3, 약 1:0.1 내지 약 1:0.2, 약 1:0.1 내지 약 1:0.15, 또는 약 1:0.1 내지 약 1:0.125일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$, 카본 블랙, 및 PVDF을 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재가 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$, 카본 블랙, 및 PVDF을 포함하는 경우, Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌)$_2$, 카본 블랙, 및 PVDF의 중량비는 약 1:0.125:0.125일 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 두께는 약 10 μm 내지 약 30 μm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 두께는 약 10 μm 내지 약 30 μm, 약 10 μm 내지 약 25 μm, 약 10 μm 내지 약 20 μm, 또는 약 10 μm 내지 약 15 μm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0047] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는 당해 업계에서 통상적으로 이차전지의 분리막 기재로서 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 고분자 기재일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 기재는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 및 폴리에틸렌나프탈렌에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 로딩량 (loading amount)은 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 2 mg/cm^2일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재의 로딩량은 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 2 mg/cm^2, 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 1.5 mg/cm^2, 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 1 mg/cm^2, 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 0.9 mg/cm^2, 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 0.8 mg/cm^2, 약 0.2 mg/cm^2 내지 약 0.7 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 2 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 1.5 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 1 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 0.9 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 0.8 mg/cm^2, 약 0.5 mg/cm^2 내지 약 0.7 mg/cm^2일 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재는 상기 기재의 단면 또는 양면에 코팅되는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재가 상기 기재에 일부 또는 표면 전체에 형

성됨으로써 기재의 열 안정성이 향상될 수 있다.

[0055] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬-황 이차전지용 분리막 코팅재 및 기재를 포함하는, 리튬-황 이차전지용 분리막; 황을 포함하는 캐소드; 리튬을 포함하는 애노드; 및 전해질을 포함하는, 리튬-황 이차전지를 제공한다.

[0056] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드의 황 함량비는 약 10 wt% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 캐소드는 황, 황-탄소 복합체, 및 황-셀레늄 복합체에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전해질은 유기용매 전해액 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 상기 유기용매 전해액 및 리튬염은 당해 업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 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, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아마이드, 디메틸포름아마이드, 디옥솔란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥솔란 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르계, 또는 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸을 포함하는 것일 수 있고, 상기 리튬염은 $LiCl$, $LiBr$, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiSCN$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 또는 $(FSO_2)_2NLi$을 포함하는 것일 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬-황 이차전지는 상기 이차전지용 분리막의 리튬 폴리설파이드 흡착 능력으로 인하여 폴리설파이드의 셔틀 현상이 방지되어, 우수한 전지 성능 및 수명 특성을 갖는 특징이 있다. 구체적으로, 상기 리튬-황 이차전지는 335 mA g^{-1}(0.2 C)의 속도에서 약 1151 mAh g^{-1}의 높은 비용량을 나타내고, 100 사이클 후에도 335 mA g^{-1}(0.2C)의 속도에서 약 813 mAh g^{-1}에 달하는 우수한 방전 용량을 나타내어 초기 용량의 약 70%를 유지할 수 있다.

[0062] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] **[실시예]**

[0065] **1. 재료 및 방법**

[0066] **1.1 재료 준비**

[0067] 실험에 사용된 모든 상업용 화학물질은 별도의 정제 과정을 거치지 않은 것이다. 이러한 화학 물질은 니켈(II) 아세테이트 4수화물(Nickel(II) acetate tetrahydrate)($Ni(OCOCH_3)_2.4H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich), 2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌 수화물(2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene Hydrate)(HHTP, >95%, TCI-chemicals), N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone)(NMP, ≥99%, Sigma-Aldrich), 디메톡시 에탄(dimethoxy ethane)(DME, Sigma-Aldrich), 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane)(DOL, Sigma-Aldrich), 아세톤(acetone)(CH_3COCH_3, Sigma-Aldrich), 리튬 설파이드(Lithium sulfide)(Li_2S, Sigma-Aldrich), 슈퍼 P 카본 블랙(Super P carbon black)(SP), 설퍼 (S, Sigma-Aldrich), 케첸 블랙(ketjen black)(KB, SCI Materials Hub) 및 폴리비닐리덴 플루오리드(polyvinylidene fluoride)(PVDF, Sigma-Aldrich)을 포함한다.

[0068] **Ni-HHTP의 합성**

[0069] $Ni_3(HHTP)_2$는 Hmadeh 그룹에 의해 약간 수정된 방법을 기반으로 합성되었다. **도 1의 b**는 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene(HHTP) 유기 링커 및 $Ni(OAc)_2.4H_2O$ 금속 노드를 사용하여 Ni-HHTP를 생산하는 합성 방법을 나타낸다. HHTP 7 mg 및 $Ni(OAc)_2.4H_2O$(Ni) 10 mg을 탈이온수 4 mL가 들어 있는 바이알에 용해하였다. 그 후, 혼합물을 등온 오븐에서 85℃로 12시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 자연적으로 실온으로 냉각시켜 결정이 침전되도록 하였다. 수득된 Ni-HHTP 분말을 물과 아세톤으로 세척하여 남은 불순물을 제거하였다. 마지막으로, Ni-HHTP 분말을 진공 오븐에서 85℃에서 24 시간 동안 건조하여 잔류 물과 아세톤을 제거하였다.

[0070] **Ni-HHTP@SP 개질 분리막 제작**

[0071] 본 발명에서 사용된 기본 분리막은 두께가 9 μm인 PE 멤브레인이다. Ni-HHTP(8 mg), Super P(1 mg) 및 PVDF(1 mg)를 분산시키기 위해, NMP 17 mL에 첨가하였다. 그후, 혼합물을 1시간 동안 초음파 처리하여 균일하게 분산하였다. 용액은 진공 여과 방법을 사용하여 PE 분리막에 여과되어 Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막을 만들기 위해 분리막에 분말이 축적되도록 하였다. 코팅층이 형성된 분리막은 NMP를 제거하기 위해 80℃ 진공 오븐에서 12시간 동안 건조 과정을 거쳤다. 코팅된 분리막은 모두 0.7 mg cm^{-2}의 로딩량으로 고정하였다. Ni-HHTP 및 SP로 분리막을 코팅하는 경우에도 동일한 절차를 따랐다.

[0072] **1.2 물질 특성평가**

[0073] 분말의 결정 구조는 1.54 Å 파장의 Cu K_α 방사선을 활용하는 MiniFlex600 기기를 사용한 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 분석을 통해 조사하였다. 분리막의 형태와 원소 매핑은 JSM-7800F 기기를 사용하여 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 평가하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 측정 기기(Quantachrome, FL-33426)를 사용하여 77 K의 온도에서 질소 흡착-탈착 등온선을 수득하였다. 열중량 분석(Thermogravimetric analysis; TGA)은 METTLER TOLEDO TGA3+ 열중량 분석기를 사용하여 수행하였다. 샘플의 접촉각은 접촉각 측정기(Kruss, DSA 25)를 사용하여 측정하였다. LiPS 흡착 테스트는 UV-Vis 분광계(Agilent, Cary 300)를 사용하여 수행하였다.

[0074] **Li_2S_6/Li_2S_8 용액의 제조**

[0075] 리튬 설파이드(Li_2S) 및 황(S)을 1:5의 몰비로 결합하여 Li_2S_6 용액을 제조하였다. 적합한 용기에 동일한 부피의 디메톡시에탄(dimethoxyethane; DME) 및 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane; DOL)을 혼합하여 용매 혼합물을 제조하였다. Li_2S 및 S 혼합물을 DME/DOL 용매 혼합물에 천천히 추가하고 계속 저어 완전히 혼합되도록 한 후, 혼합물을 60℃의 온도로 유지하면서 48 시간 동안 계속 저었다. 합성을 완료하고 Li_2S_6의 형성을 촉진하려면 이와 같이 연장된 교반 시간이 필요하다. 합성이 끝난 후, 용액을 실온으로 냉각하였다. Li_2S_8 용액의 제조에는 리튬 설파이드(Li_2S) 및 황(S)을 1:8의 몰비로 사용하는 유사한 접근법이 사용된다.

[0076] **캐소드 제조**

[0077] S 및 케첸 블랙(ketjen black)(S@KB)의 활성 물질의 경우, S 및 KB를 7:3의 질량비로 혼합하여 155℃에서 8 시간 동안 침투시켰다. TGA 분석을 통해 KB의 황 함량이 70%인 것을 확인하였다. 캐소드는 활성 물질인 S@KB, 전도성 물질인 Super P, 및 바인더인 PVDF로 구성되며, S@KB:Super P: PVDF의 질량비는 8:1:1이다. 일정량의 NMP를 첨가하고, 씽키(Thinky) 믹서를 이용하여 잘 혼합하여 균일하게 분포된 슬러리를 형성하였다. 그후, 슬러리를 알루미늄(Al) 호일에 코팅하여 약 1.3 mg cm^{-2} 이상의 황 함량을 달성하였다. 코팅된 전극을 진공 오븐에서 80℃로 밤새 건조하였다. 궁극적으로 셀 조립에 앞서 전극을 펀칭하여 직경 12 mm의 원형 조각을 수득하였다.

[0078] **1.3 전기화학 테스트**

[0079] 전기화학적 측정은 코인 셀 구성, 특히 Ar 글러브 박스 내부에서 조립된 CR2032 유형을 사용하여 수행하였다. 음극(negative electrode)은 리튬 금속으로 제조하였고, 상기 제조된 전극을 양극(positive electrode)으로 사용하였다. 전해질은 1:1 부피비의 DME(dimethoxy ethane) 및 DOL(1,3-dioxolane)의 내에서 1 M LiTFSI 및 0.4 M $LiNO_3$를 함유한 용액으로 구성되었다. 상온 사이클링 성능 및 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 실험은 배터리 테스터(wonatech, WBCS3000L)를 사용하여 수행하였다. 사이클링 테스트 및 속도 성능 측정은 1.7 V 내지 2.6 V의 전압 범위 내에서 수행되었으며, CV 스캔은 0.1 mV s^{-1}의 스캔 속도로 1.5 V 내지 2.8 V에서 수행

되었다. 다양한 스캔 속도(0.1 mV s^{-1} 내지 0.4 mV s^{-1})에서의 CV 실험의 경우 사용된 전압 범위는 1.5 V 내지 3 V이다. Li^+ 이온의 확산 계수는 -0.8 V 내지 0.8 V의 전압 범위에서 Randles-Sevcik 방정식(하기 식 1)을 사용하여 설명할 수 있다.

[0080] [식 1]

[0081] Randles-Sevcik equation : $I_p = 268600 \times e^{1.5} \times A \times D^{0.5} \times v^{0.5} \times C_{Li}$

[0082] 식 1에서, I_p는 피크 전류, e는 반응에 참여하는 전자 수(LSB의 경우 e=2), A는 전극 면적, v는 스캔 속도, C_{Li}는 전해질 내 리튬 이온 농도를 나타낸다.

[0083] 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 10 mHz 내지 100kHz의 주파수 범위에서 10 mV의 AC 전압 진폭으로 생물학적 SP-150e 임피던스 분석기를 사용하여 수행되었다.

[0085] **2. 결과 및 논의**

[0086] **2.1. 물질 특성평가 결과**

[0087] MOF는 금속 이온과 유기 리간드의 다양한 조합을 통해 높은 표면적 및 조절 가능한 화학적 특성을 갖는다. 그러나, 3차원 MOF는 여전히 전기 전도도가 제한적이므로 LSB에 적용하는 데 어려움이 있다. Ni-HHTP는 전도성 Ni_3(2,3,6,7,10,11-헥사하이드록시트리펜틀렌)$_2$(Ni_3(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphentlen)$_2$) MOF이며, 황(S) 종의 전환 반응 속도를 가속화하는 효율적인 산화환원 매개체 역할을 한다. 니켈(Ni) 중심 및 π-공액 유기 링커(linker)인 헥사하이드록시트리펜틀렌(hexahydroxytriphentlene)을 포함하는 금속 노드(node)가 전기 전도성을 제공하고 LiPS에 강한 친화력을 나타내는 것이 특징이다. 따라서, Ni-HHTP의 고유한 특성을 이용하여 분리막 표면에 코팅하여 LSB 작동 시 치명적인 단점인 LiPS 용해를 억제하는데 적용하고자 하였다 (**도 1의 a**).

[0088] **도 1의 b**에 나타난 바와 같이, 니켈 아세테이트 및 2,3,6,7,10,11-헥사하이드록시트리페닐렌(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene; HHTP)을 사용하여 수열법을 통해 Ni-HHTP를 합성하였다. 생성된 2D 층은 육각형 기공으로 구성된 구조로 이루어져 있으며, π-π 상호 작용과 수소 결합을 통해 개별 단위가 교대로 적층되어 1D 채널(channel)을 형성한다. 합성된 Ni-HHTP의 형태와 구조는 SEM과 XRD를 사용하여 평가하였다. Ni-HHTP는 나노막대 모양을 나타냈으며, XRD 패턴은 약 4.6° 에서 Ni-HHTP에 수직인 (100) 면에 해당하는 독특한 피크, 및 27° 에서 π-스태킹(π-stacking) 상호작용을 통해 형성된 (002) 면의 존재를 나태내는 피크를 나타냈다. 질소 흡-탈착 등온선 및 기공 크기 분포를 포함하는 Ni-HHTP의 추가 특성을 BET 분석한 결과, Ni-HHTP는 약 106.75 m^2 g^{-1}의 표면적, 16.7 Å 내지 20 Å 범위의 기공 크기, 및 0.492 cc g^{-1}의 기공 부피를 갖는 유형 I 흡착 등온선을 나타내어 마이크로-기공(micro-porous) 구조를 확인하였다.

[0089] Ni-HHTP와 LiPS 사이의 상호 작용을 평가하기 위하여, 2 mM Li_2S_6 용액에 20 mg의 Ni-HHTP 분말을 투입하여 흡착 테스트를 수행하였다 (**도 2의 a**). 비교를 위해 Co-HHTP 및 SP에도 동일한 실험 조건을 적용하였다. 원래의 Li_2S_6 용액은 노란색을 나타냈다. 노란색 Li_2S_6 용액에 각 분말을 첨가한 후 12시간 후의 색 변화를 관찰하여 각 물질의 흡착 정도를 확인하였다. Ni-HHTP는 가장 투명한 용액을 생성한 반면, SP는 원래의 Li_2S_6 용액과 유사한 색상을 나타냈다. 이는 Ni-HHTP가 극성 Li_2S_6 및 질소를 흡착하는 능력을 가지고 있는 반면, SP는 비극성 물질로서 극성 LiPS를 흡착하는 데 한계가 있음을 나타낸다. 또한, 흡착 테스트로부터 수득한 상부 용액에 대하여 자외선 가시광선(UV-Visible) 분석을 실시하였다 (**도 2의 b**). Li_2S_6의 S_6^{2-} 종이 존재하는 경우, 모든 샘플은 250 nm 내지 350 nm 범위에서 넓은 흡광도를 나타냈다. 그러나, Ni-HHTP 분말을 함유하는 용액은 용액의 색상 차이와 일치하는, 가장 낮은 흡광도를 나타냈다. 이는 Ni-HHTP와 LiPS 간의 강력한 상호 작용을 강조하며, 셔틀 효과를 억제할 수 있는 잠재력을 나타낸다.

[0090] Ni-HHTP@SP 분리막 합성은 셀 내부의 자체 방전을 방지하기 위하여 PE 분리막의 한쪽 면에 Ni-HHTP@SP 복합체(composite)를 진공 필터링 방식으로 코팅하여 기능성 분리막을 제조하였다. 합성된 분리막의 코팅층의 안정성, 치수 안정성 및 열수축 특성을 평가하였다. 코팅층은 전해질에 6시간 동안 담그고 구부린 후에도 그대로 유지되어 복원력을 입증하였다. 또한, Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막은 120℃에서 녹는 베어(bare) PE 분리막에

비해 높은 열 안정성을 나타냈다.

[0091] 코팅 두께를 최적화하기 위하여 Ni-HHTP, SP 및 PVDF의 질량비가 다른 기능성 분리막을 제작하였다. 0.7 mg cm^{-2}의 로딩으로 코팅된 Ni-HHTP는 18 사이클 후에도 가장 높은 방전 용량을 나타냈으며, PE 멤브레인과 유사한 벌크 저항을 나타냈다. 이러한 종합적인 결과를 고려할 때, 0.7 mg cm^{-2}의 로딩량은 우수한 성능을 유지하는 데 적합한 것을 확인할 수 있다. 본 발명에서는 Ni-HHTP의 중간 정도의 전기 전도도를 보완하고 LSB에서 LiPS의 물리적 용해를 억제하기 위해 소량의 Super P를 첨가하였다. LiPS와 Ni-HHTP 사이의 상호작용은 용해를 효과적으로 억제하는 반면, Ni-HHTP의 중간 정도의 전기 전도도는 반응 역학을 향상시켰다. Ni-HHTP와 Super P의 효과를 검증하기 위해 Ni-HHTP; 및 Ni-HHTP와 Super P의 혼합물을 함유하는 샘플을 비교하였다. 그 결과, Super P를 소량 첨가해도 전기 전도성이 향상되고 LiPS 용해가 효과적으로 억제되어 Ni-HHTP와 시너지 효과가 있음을 확인하였다.

[0092] **도 3의 a 내지 h**의 표면(top-view) SEM 이미지 및 EDS 매핑(mapping) 결과는 코팅층의 균일하고 조밀한 분포를 확인한다. 또한, 단면 SEM 이미지인 **도 3의 e**에서는 9 μm 두께의 PE 분리막 위에 14 μm 두께의 코팅층이 있음을 알 수 있다. 또한, Ni-HHTP 코팅 분리막은 접촉각 측정에서 알 수 있듯이 전해질의 습윤성을 향상시켰을 뿐만 아니라 LiPS에 대한 친화력도 향상시켰다. PE 분리막의 접촉각은 63.4 도인 반면, Ni-HHTP 코팅 분리막의 접촉각은 극성 코팅층으로 인해 23.2 도로 현저히 감소하였다. 향상된 전기 전도성과 함께 이 극성 코팅층은 변형된 Ni-HHTP@SP 기능성 분리막의 습윤 거동과 이온 전도성을 모두 향상시킬 것으로 예상된다. 또한, H 셀의 왼쪽에 10 mM Li_2S_6를 배치하고, 오른쪽에 순수 DME/DOL 용액을 배치하여, 코팅된 기능성 분리막의 확산 능력을 평가하였다. 용액의 색상 변화는 확산 속도를 예측하는 데 사용되었으며, LiPS 침투(permeation)의 효과적인 방해로 인하여 PE에 비해 Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막에서 LiPS 확산이 억제되었음을 나타냈다. Ni-HHTP@SP는 Ni-HHTP와 비교하여 Super P가 수행하는 추가적인 물리적 장벽 역할로 인해 단기 침출(leaching)을 효과적으로 완화한다.

[0093] **전기화학 특성**

[0094] LiPS의 산화 환원 동역학 및 개선된 전환 반응에 대한 Ni-HHTP의 영향을 조사하기 위하여 -0.8 V 내지 0.8 V의 전압 범위에서 Li_2S_6가 있는 대칭 셀과 없는 대칭 셀에서 순환 전압전류법(cyclic voltammetry; CV) 테스트를 수행하였다. **도 4의 a**에서 나타난 바와 같이, Li_2S_6가 없는 경우, 전류가 관찰되지 않아 용해된 LiPS가 반응성 종으로서 관여하는 것을 확인하였다. Li_2S_6를 함유하는 전해질을 사용했을 때, 대칭 셀은 산화/환원 피크 전류를 나타내어 LiPS의 흡착 및 전환 과정이 원활하게 이루어지고 있음을 나타냈다. Ni-HHTP는 Ni 노드를 통한 효율적인 전하 전달(transfer)을 촉진하고 다가(multivalent) 황 산화 환원 반응을 가속화하였다. 그러나, Ni-HHTP@SP에 비해 Ni-HHTP의 피크 강도가 약한 것은 SP에 비해 Ni-HHTP의 전기 전도도가 낮기 때문에 산화환원 반응의 정도에 영향을 미치기 때문일 수 있다.

[0095] 이러한 효과는 전기화학적 성능에서도 분명하게 나타난다. LSB의 EIS 결과를 **도 4의 b**에 나타냈으며, 고주파수 영역의 반원은 전하 전달 저항을 나타내고, 저주파 영역의 대각선은 전극 내 Li^+ 이온의 확산을 나타낸다. 반원의 크기는 Ni-HHTP@SP 및 Ni-HHTP 분리막을 사용할 때 Rct 값이 낮아지는 것을 나타내며, 이는 Ni-HHTP 및 SP로 인한 전기 전도도 향상을 의미한다. 또한, 셀의 가역성을 평가하기 위해 CV 측정을 수행하였다 (**도 4의 c**). 이 과정에서 모든 셀은 약 2.28 V 및 2.02 V에서 발생하는 두 개의 환원 피크를 나타냈는데, 이는 고리형 S_8의 장쇄 LiPS(Li_2S_n, $4 < n < 8$)로의 전환 반응 및 후속적인 장쇄 LiPS의 고체 단쇄 리튬 설파이드(Li_2S_2/Li_2S)로의 전환에 해당한다. 마찬가지로, 애노딕 스캔 공정에서, 2.35 V 부근에서 두 개의 중첩되는 산화 피크는 단쇄 리튬 설파이드가 다시 산화되어 원소 S_8로 돌아갔음을 나타낸다. CV 결과는 LSB에서 Li-S의 산화환원 반응에 전형적인, 2개의 환원 피크와 1개의 산화 피크를 나타냈다. Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막을 사용하는 셀의 경우, 산화환원 전위가 더 높았고 피크 강도 또한 PE 분리막을 사용하는 셀보다 더 컸다. 이는 분극(polarization)을 줄이고 반응 역학을 가속화하는 데 있어 Ni-HHTP의 긍정적인 효과를 보여준다.

[0096] 충전 및 방전 과정에서 용출된 LiPS는 분리막의 표면과 캐소드의 상단 표면에 침착되어 절연층을 형성한다. 이 층은 Li^+ 이온의 확산을 방해하고 전기 저항을 증가시켜 LSB의 수명을 제한한다. 따라서, 이 현상을 규명하기 위하여, PE, Ni-HHTP, 및 Ni-HHTP@SP 분리막을 사용하여 LSB의 Li^+ 이온 확산 계수를 특성화하였다.

[0097] 따라서, 높은 기울기는 Li-S 반응의 충-방전 과정에서 향상된 동역학을 나타내는 지표로서 사용될 수 있다. **도 4의 g 및 h**에 나타난 바와 같이, 환원 피크의 기울기(R_1, R_2)는 Ni-HHTP@SP의 경우 109 % 및 113 % 증가하였고, Ni-HHTP 및 PE에 비해 각각 128% 및 134% 증가하였다. PE 셀에 비해 Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 셀의 성능이 크게 향상된 것은 분리막에서 빠른 전자 및 Li^+ 이온의 이동성과 밀접한 상관관계가 있음을 나타낸다 (**도 4의 i**). 따라서, Ni-HHTP@SP 코팅 분리막은 LiPS와 효과적으로 상호 작용하고, LiPS의 산화환원 동역학을 가속화하는 능력을 얻게 된다.

[0098] **도 5의 a**에서 0.2 C 전류 밀도(335 mA g^{-1})에서 PE, Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막 사이의 사이클링 성능을 비교한 것을 확인할 수 있다. Ni-HHTP(682 mAh g^{-1}) 및 Ni-HHTP@SP(813 mAh g^{-1}) 코팅 분리막을 사용한 LSB는 베어 PE 분리막(450 mAh g^{-1})에 비해 100 사이클 후에도 우수한 전기화학적 성능을 유지한다는 것을 확인할 수 있다.

[0099] 이러한 차이의 원인을 이해하기 위하여, **도 5의 b**는 0.2 C 속도에서 3번째 사이클 동안 다양한 코팅 분리막을 사용한 하프셀의 전압 프로파일을 나타낸다. LSB의 전압 프로파일에서 방전 과정 동안 두 개의 평탄부(plateaus)가 관찰된다. 첫 번째 평탄부는 황이 Li_2S_x(x=4 내지 8)로 환원되는 것을 나타내고, 두 번째 평탄부는 장쇄 LiPS가 Li_2S_2/Li_2S로 환원되는 것을 나타낸다. 첫 번째 평탄부는 용해성 LiPS의 형성과 관련이 있으며, 이는 코팅된 분리막의 LiPS 포집 능력을 나타낸다.

[0100] Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막을 사용하는 경우, PE 분리막에 비해 첫 번째 평탄부가 눈에 띄게 향상되어 Ni-HHTP가 LiPS를 효과적으로 흡착한다는 것을 알 수 있다. 또한, 두 번째 평탄부는 SP의 강한 전기 전도성으로 인한 향상된 용량(capacity)에 기인한다. 따라서, Ni-HHTP 및 Ni-HHTP@SP 코팅 분리막을 사용하는 배터리의 용량 향상은 전해질 흡착 능력 증가 및 LiPS 방출 억제와 관련이 있을 것으로 예상된다. 그러나, Ni-HHTP@SP를 사용한 셀의 경우, Super P의 향상된 전기 전도성으로 인해 향상된 용량은 약한 극성으로 인해 급격한 용량 저하로 이어지며, 이는 이후 Ni-HHTP의 영향으로 안정화된다.

[0101] 또한, **도 5의 c**는 코팅 분리막을 사용한 셀의 속도 용량을 분석한다. Ni-HHTP@SP 분리막을 사용한 셀은 0.1 C, 0.2 C, 0.3 C, 0.5 C, 1 C, 및 2 C에서 각각 1337 mAh g^{-1}, 1107 mAh g^{-1}, 965 mAh g^{-1}, 791 mAh g^{-1}, 634 mAh g^{-1}, 및 520 mAh g^{-1}의 용량을 입증하였다. 1675 mA g^{-1}의 높은 1 C 속도에서도 Ni-HHTP@SP 분리막을 사용한 셀은 634 mAh g^{-1}의 높은 용량을 유지한 반면, Ni-HHTP 및 PE 분리막을 사용한 셀은 2 C 속도 이상에서 용량 저하가 현저히 감소하는 것으로 나타났다.

[0103] **3. 결론**

[0104] 일반적으로 사용되는 폴리에틸렌(PE) 분리막에 전도성 2D 니켈 헥사하이드록시트리페닐렌(Ni-HHTP) 금속-유기 골격체(MOF) 및 소량의 Super P로 구성된 복합체를 코팅하여 기능성 분리막을 설계하였다. Ni-HHTP MOF는 높은 표면적 및 0.26 S cm^{-1} 내지 6 × 10^{-3} S cm^{-1}의 범위의 중간 정도의 전기 전도도를 제공한다. 이는 촉매 특성을 제공하고 LiPS의 흡착을 향상시킬 뿐만 아니라 전해질의 습윤성을 향상시킨다. 또한, Super P의 첨가는 Ni-HHTP의 중간 정도의 전기 전도성을 보완하고, LiPS의 용해를 물리적으로 억제하는 데 도움을 준다. 전해질로 용출된 LiPS 및 Ni-HHTP 사이의 강력한 상호 작용이 용해를 억제하고, Ni-HHTP의 중간 정도의 전기 전도도가 반응 동역학을 개선한다. LSB에서 Ni-HHTP와 Super P의 효과를 확인하기 위하여, 본 발명자들은 Ni-HHTP 단독 및 Ni-HHTP와 Super P의 혼합물을 사용한 샘플을 비교하였다. 그 결과, 적은 첨가량으로도 Super P는 우수한 전기 전도성을 나타내며 물리적 장벽 역할을 하여 Ni-HHTP와 시너지 효과를 발휘하는 것을 확인하였다. 실험 결과, Ni-HHTP@SP 코팅된 분리막을 적용한 LSB는 335 mA g^{-1}(0.2 C)에서 약 1151 mAh g^{-1}의 높은 비용량을 나타내며, 100 사이클 후에도 초기의 70% 용량 유지를 유지하고, 2 C에서 635 mAh g^{-1}의 높은 방전 용량을 제공함을 입증하였다. 이러한 결과는 전도성 2D MOF를 사용한 간편한 분리막 표면 설계를 통해 LSB의 실제 적용 가능성을 강조한다.

[0105] 요약하면, 본 발명자들은 기능성 분리막의 설계를 통해 LSB의 성능을 향상시키는 새로운 접근 방식을 도입하였다. 표준 폴리에틸렌(PE) 분리막에 Super P를 함유한 전도성 2D Ni-HHTP MOF를 코팅함으로써 LiPS 셔틀 현상 문

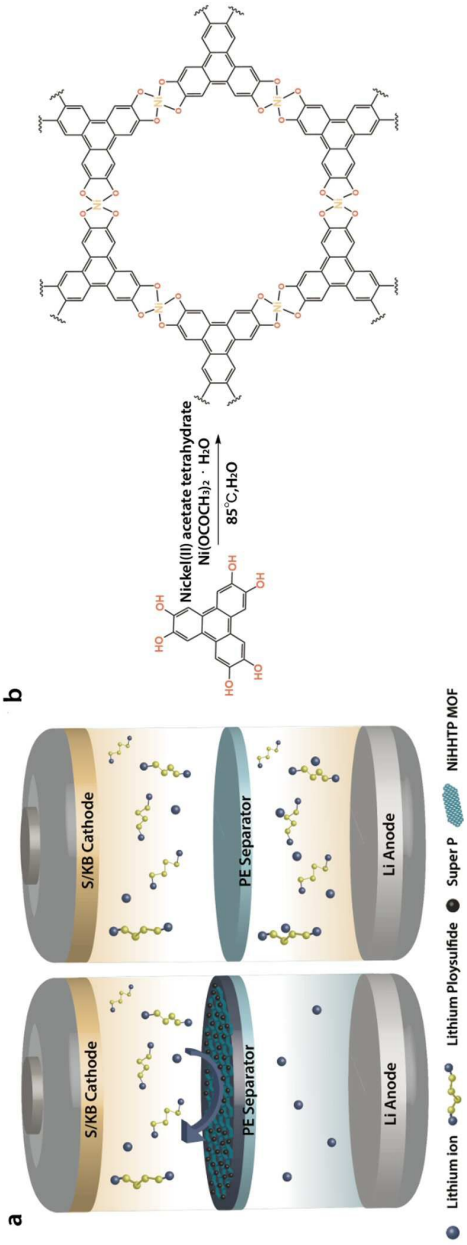
제를 효과적으로 해결하였다. 이 하이브리드 Ni-HHTP@SP 분리막은 LiPS 흡착 및 전해질 습윤성을 향상시켜 배터리 성능을 크게 향상시킨다. Ni-HHTP@SP 분리막을 갖는 셀은 향상된 비용량, 탁월한 용량 유지, 및 우수한 산화 환원 역학을 나타낸다.

[0107] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

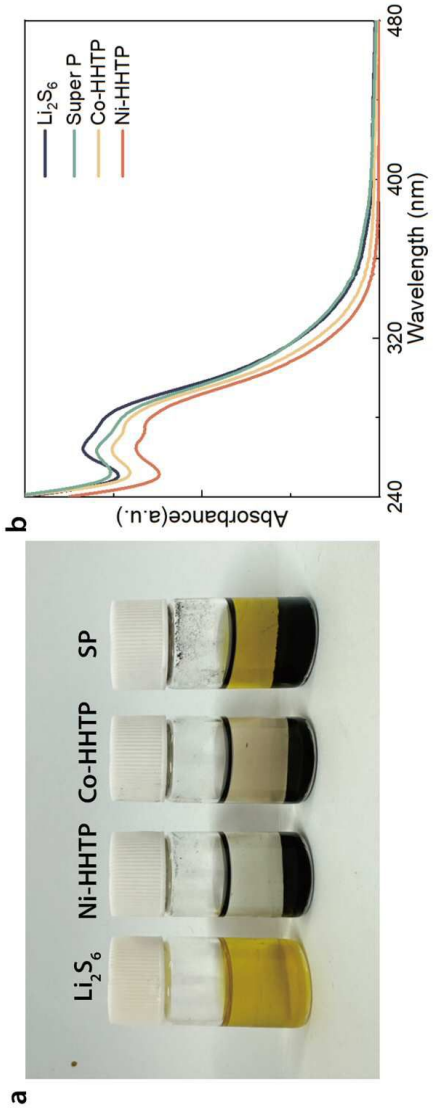
[0108] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

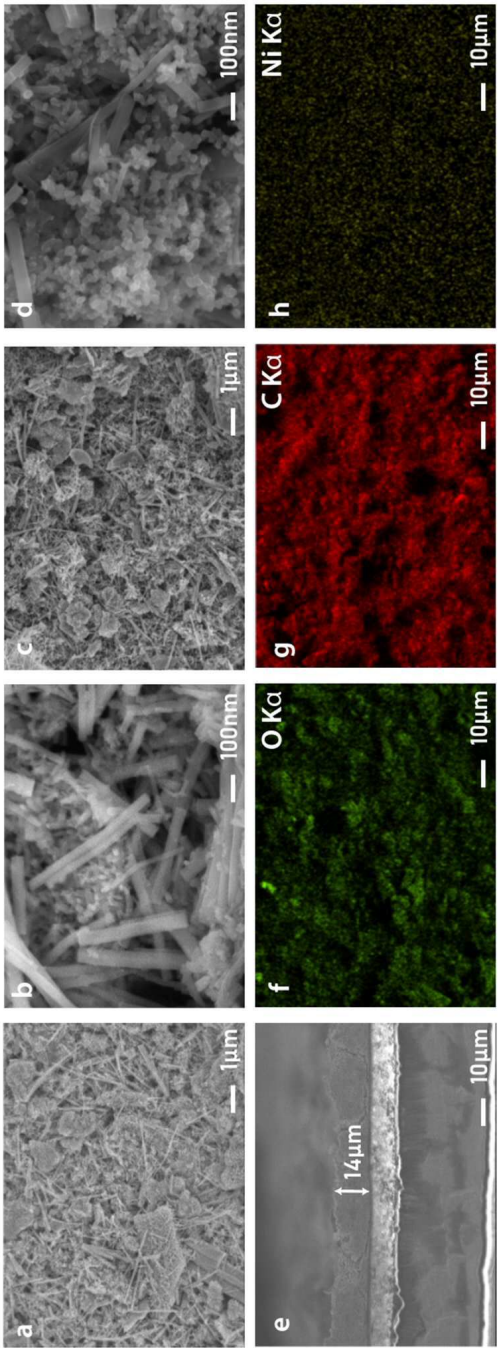
도면1



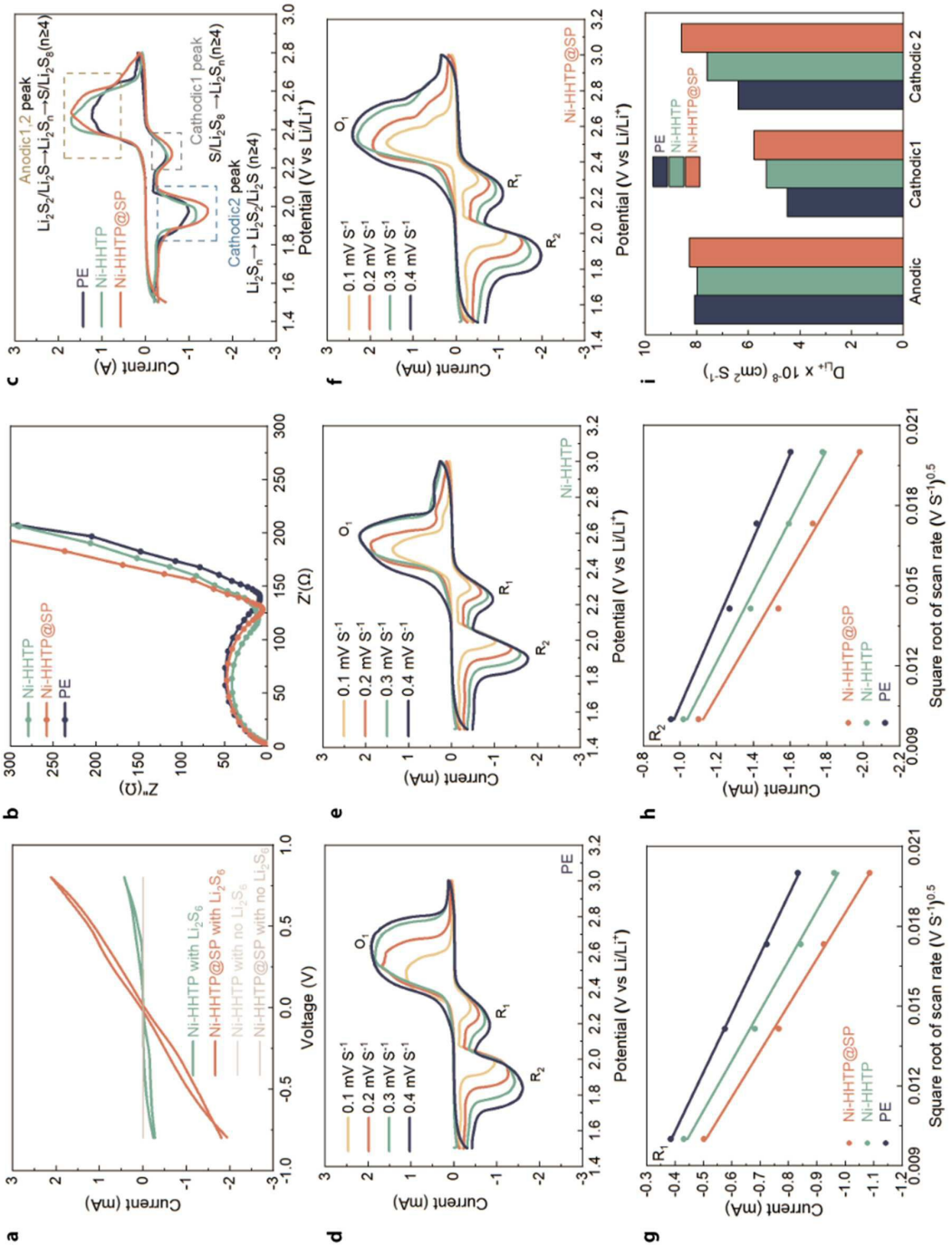
도면2


a
Li_2S_6
Ni-HHTP
Co-HHTP
SP
b
Absorbance(a.u.)
240
320
400
480
Wavelength (nm)
Li_2S_6
Super P
Co-HHTP
Ni-HHTP

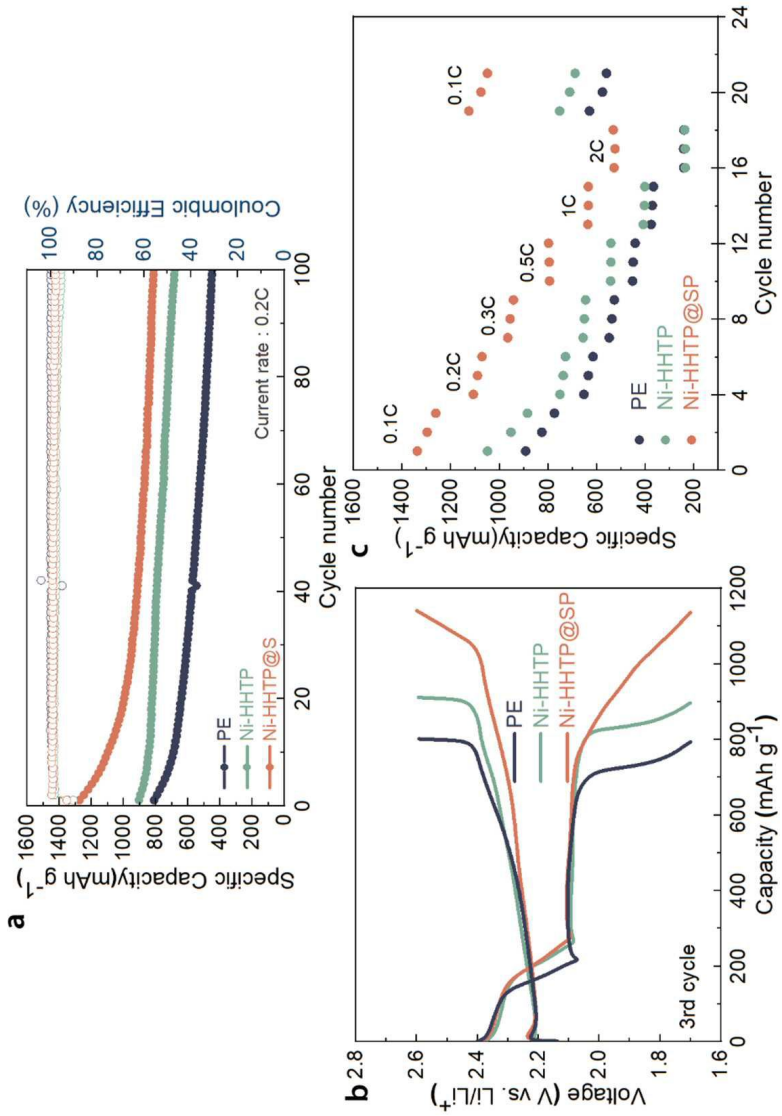
도면3


a
1μm
b
100nm
c
1μm
d
100nm
e
14μm
10μm
f
O Kα
10μm
g
C Kα
10μm
h
Ni Kα
10μm

도면4


a
Current (mA)
Voltage (V)
Ni-HHTP with Li_2S_6
Ni-HHTP@SP with Li_2S_6
Ni-HHTP with no Li_2S_6
Ni-HHTP@SP with no Li_2S_6
b
Z''(Ω)
Z'(Ω)
Ni-HHTP
Ni-HHTP@SP
PE
c
Current (A)
Potential (V vs Li/Li+)
Anodic1,2 peak
$Li_2S_2/Li_2S \rightarrow Li_2S_n \rightarrow S/Li_2S_8 (n \geq 4)$
Cathodic1 peak
$S/Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_n (n \geq 4)$
Cathodic2 peak
$Li_2S_n \rightarrow Li_2S_2/Li_2S (n \geq 4)$
PE
Ni-HHTP
Ni-HHTP@SP
d
Current (mA)
Potential (V vs Li/Li+)
0.1 mV S-1
0.2 mV S-1
0.3 mV S-1
0.4 mV S-1
O_1
R_1
R_2
PE
e
Current (mA)
Potential (V vs Li/Li+)
Ni-HHTP
f
Current (mA)
Potential (V vs Li/Li+)
Ni-HHTP@SP
g
Current (mA)
Square root of scan rate (V S-1)0.5
Ni-HHTP@SP
Ni-HHTP
PE
h
Current (mA)
Square root of scan rate (V S-1)0.5
i
D_{Li+} x 10-8 (cm2 S-1)
Anodic
Cathodic1
Cathodic 2
PE
Ni-HHTP
Ni-HHTP@SP

도면5


a
Specific Capacity(mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle number
Current rate : 0.2C
PE
Ni-HHTP
Ni-HHTP@S
b
Voltage (V vs. Li/Li+)
Capacity (mAh g-1)
3rd cycle
PE
Ni-HHTP
Ni-HHTP@SP
c
Specific Capacity(mAh g-1)
Cycle number
0.1C
0.2C
0.3C
0.5C
1C
2C
0.1C
PE
Ni-HHTP
Ni-HHTP@SP