



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0000386
(43) 공개일자 2022년01월03일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C01B 32/168</i> (2017.01) <i>C01B 32/174</i> (2017.01)
 <i>C07F 15/06</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/13</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C01B 32/168</i> (2017.08)
 <i>C01B 32/174</i> (2017.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0083442
 (22) 출원일자 2021년06월25일
 심사청구일자 2021년06월25일
 (30) 우선권주장
 1020200077607 2020년06월25일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
 고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>(72) 발명자
 윤우영
 서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 401호(반포동, 서초그린빌라)
 성시현
 경기도 성남시 분당구 탄천로 35, 501동 503호(이매동, 아름마을풍림아파트)</p> <p>(74) 대리인
 김연권</p> |
|--|--|

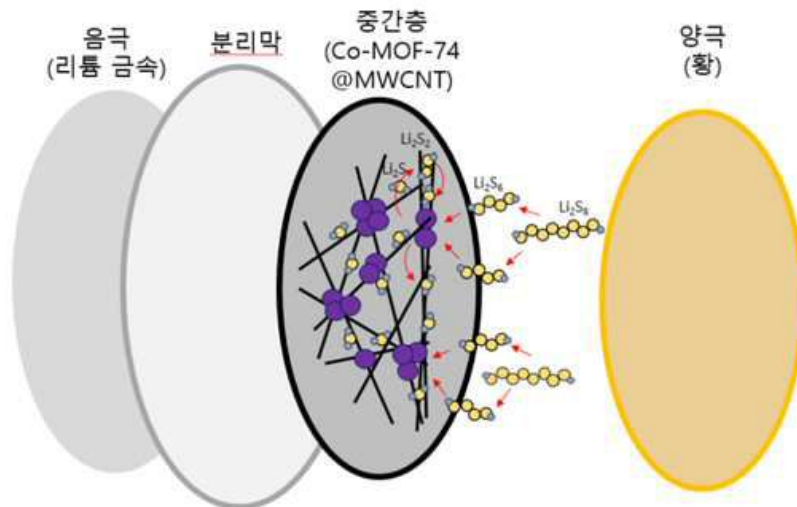
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브-MOF 시트, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 이차전지

(57) 요약

본 발명은 Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 복합체 시트, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 황 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 황 이차전지의 반응 중 폴리설파이드의 용출을 억제할 수 있는 Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 복합체 시트 및 이를 활용한 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C07F 15/06 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711110157
과제번호	2016R1A2B3009481
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)중견연구자지원(5억초과)
연구과제명	금속 음극소재 연구를 통한 고용량 리튬 이차전지 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711114312
과제번호	2020R1A2C1012838
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)(유형1-1)중견연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	리튬 금속을 직접 이용한 차세대 고용량 전고체 리튬이차전지 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

양극; 분리막; 및 음극을 포함하는 리튬 황 이차전지에서,

상기 양극과 상기 분리막 사이에 독립적으로 위치하는 시트를 포함하고,

상기 시트는 탄소나노튜브에 금속유기골격체(MOF, metal-organic framework)를 성장시켜 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속유기골격체는 Co-MOF-74인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Co-MOF-74의 표면적은 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1356 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 시트는 상기 리튬 황 이차 전지의 방전 시 황과 리튬이 반응하여 생성되는 리튬 폴리설파이드(Lithium Polysulfide)를 MOF가 화학적으로 흡착하여 상기 음극으로 이동하는 것을 방지하는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 Co-MOF-74는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진하여 상기 리튬 황 이차 전지의 발현 용량을 증가시키는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트.

청구항 6

다층 탄소나노튜브, 코발트 화합물 및 유기 연결체(Organic Linker)를 혼합 용매에 분산시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 반응시킨 후 원심분리를 하여 합성 물질을 수득하는 단계;

상기 합성 물질을 세척하는 단계;

상기 세척된 합성 물질을 초음파 처리 및 메탄올에 분산하는 단계; 및

상기 초음파 처리된 합성 물질을 여과 및 건조하여 탄소나노튜브-MOF 시트를 제조하는 단계를 포함하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기 연결체는 2,5-디하이드록시테레프탈산(2,5-Dihydroxyterephthalic acid)인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 혼합 용매는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide), 에탄올(Ethanol) 및 증류수(DI water)를 포함하고, 상기 디메틸포름아마이드: 에탄올: 증류수의 부피비는 49:10:1 내지 49.5:10:0.5인 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 혼합 용액을 반응시키는 단계에서, 상기 혼합 용액은 5시간 내지 24시간 동안 60℃ 내지 150℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조방법.

청구항 10

황(Sulfur)을 포함하는 양극;

리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층;

상기 전해질층 내에 구비되어 상기 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하는 분리막; 및

상기 양극과 상기 분리막 사이에 독립적으로 위치하며, Co-MOF-74를 성장시켜 형성된 탄소나노튜브-MOF 시트를 포함하는 리튬 황 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 황 전지의 구조 중 중간층으로 활용 가능한 MOF를 성장시킨 탄소나노튜브 시트, 그 제조 방법 및 이를 이용한 리튬 황 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 황 전지(Lithium sulfur battery)는 전지 구동 중 리튬 이온과 황의 전기화학반응에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차전지이다. 방전 시에 리튬 금속 음극(anode)에서 황 양극(cathode)으로 이동한 리튬 이온이 양극의 황과 만나 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $x=4-8$)를 형성하며, 최종적으로는 Li_2S_2 혹은 Li_2S 를 형성하는 반응을 한다. 이와 같은 반응을 통해 리튬 황 이차전지는 1675 mAh/g의 높은 용량을 내며, 에너지 밀도 또한 2600Wh/kg으로 현재 활용되는 다른 이차전지에 비해 향상된 성능을 갖는다. 이러한 고용량, 고에너지 밀도 특징을 갖는

리튬 황 이차전지는 전기자동차, 대용량 에너지 저장 시스템 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

- [0004] 리튬 황 전지는 일반적으로 음극, 양극, 분리막(separator) 및 전해질로 구성된다.
- [0005] 음극은 리튬 이온을 내보낼 수 있는 물질로 주로 리튬 금속이 활용된다.
- [0006] 양극은 활물질인 황, 전기전도성이 낮은 황의 전기전도성을 보완하기 위한 도전재 그리고 이러한 물질들의 접촉성 향상시키기 위한 바인더 물질이 혼합된 전극을 사용한다.
- [0007] 분리막은 음극과 양극의 물리적인 전기적 접촉을 막아준다.
- [0008] 전해질은 음극과 양극 사이에서 전자는 이동하지 못하고 이온만 이동할 수 있게 해준다.
- [0009] 한편, 리튬 황 전지의 경우 크게 두가지 문제점이 있다. 첫 번째로는 방전시에 생성된 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $x=4-8$)가 전해질에 녹아 나오는 점이다. 이로 인하여 양극에서는 활물질이 손실되는 현상과 더불어 용출된 리튬 폴리설파이드들이 음극까지 도달하여 리튬 금속 음극의 표면을 손상시키고 전지의 성능을 저하시킨다. 이와 같은 폴리설파이드의 형성 및 이동 현상을 셔틀현상(Shuttle reaction)이라고 하며, 리튬 황 전지에 있어 가장 큰 문제점으로 꼽힌다.
- [0010] 또 다른 문제점으로는 리튬 황 전지의 경우 Li_2S 까지의 반응이 완전히 일어나지 못하기 때문에 이론 용량만큼 실제 용량이 발현되지 않는다는 점이다. 그 이유로는 부도체인 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응이 어렵기 때문이다.
- [0011] 셔틀 현상을 해결하기 위한 시도로 중간층(Interlayer)을 제작하여 폴리설파이드의 이동을 물리적으로 막는 연구가 진행되었다. 중간층은 주로 탄소 소재로 제작되며 탄소나노튜브(Carbon Nanotube)나 환원된 그래핀 옥사이드(Reduced Graphene Oxide) 등으로 제작된다. 이러한 중간층은 양극인 황 전극과 분리막 사이에 위치하게 되는데, 이를 통하여 폴리설파이드의 이동을 물리적으로 막음으로써 리튬 황 이차전지의 성능을 향상시킨다.
- [0012] 하지만 해당 기술의 경우 주로 탄소 소재를 활용해 물리적으로만 막는다는 한계가 있다. 이러한 한계를 넘기 위해 리튬 폴리설파이드와 화학적으로 흡착을 할 수 있는 물질들의 연구가 진행됐다. 하지만 이러한 물질들은 표면에서만 리튬 폴리설파이드와 흡착하는 성질을 띄게 되는데, 표면적이 작기 때문에 활용되는 양에 비해 효율적으로 활용되지 못하고 있다는 한계점이 있다.
- [0013] 따라서 셔틀 현상을 막기 위해 물리적인 해결책과 동시에 화학적인 해결책이 동시에 제공되어야 한다. 또한, 화학적 결합을 하는 물질의 경우 넓은 표면적을 가짐으로써 효율적으로 활용될 수 있는 물질 개발이 필요하다.
- [0014] 또 다른 문제점인 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응이 잘 일어나지 않는 것을 해결하기 위해 선행연구로는 황화코발트 물질들을 활용해 반응을 촉진시켰다는 결과가 있다. 하지만 이러한 물질들은 제작 과정이 까다롭다는 문제점이 있다. 그러므로 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진시켜줄 수 있는 코발트계 물질을 쉽게 합성함으로써 활용할 수 있는 물질 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1684645호, "바나듐 산화물 제로겔/카본 나노복합체의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 이차전지 양극 및 이의 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 일 목적은 리튬 황 이차전지 반응 중 일어나는 리튬 폴리설파이드의 음극으로의 이동 현상을 억제할 수 있는 리튬 황 이차전지용 중간층을 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 리튬 황 이차전지의 발현 용량을 향상시키는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 리튬 황 이차전지용 중간층으로 활용될 수 있는 MOF를 포함한 탄소나노튜브 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트는 양극, 분리막 및 음극을 포함하는 리튬 황 이차전지에 서 상기 양극과 상기 분리막 사이에 독립적으로 위치하는 시트를 포함하고, 상기 시트는 탄소나노튜브에 금속유 기골격체(MOF, metal-organic framework)를 성장시켜 형성된 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트는 상기 금속유기골격체가 Co-MOF-74인 것을 특징으로 한 다.

[0023] 본 발명의 Co-MOF-74는 표면적이 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1356 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명의 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트는 상기 리튬 황 이차 전지의 방전 시 황과 리튬이 반응하 여 생성되는 리튬 폴리설파이드(Lithium Polysulfide)를 MOF가 화학적으로 흡착하여 상기 음극으로 이동하는 것 을 방지하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명의 Co-MOF-74는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진하여 상기 리튬 황 이차 전지의 발현 용량을 증가시키는 것을 특징으로 한다

[0026] 본 발명의 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조방법은 다층 탄소나노튜브, 코발트 화합물 및 유기 연결체(Organic Linker)를 혼합 용매에 분산시켜 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액을 반응시킨 후 원심분리를 하여 합 성 물질을 수득하는 단계, 상기 합성 물질을 세척하는 단계, 상기 세척된 합성 물질을 초음파 처리하는 단계 및 상기 초음파 처리된 합성 물질을 여과 및 건조하여 탄소나노튜브-MOF 시트를 제조하는 단계를 포함한다.

[0027] 본 발명의 탄소나노튜브-MOF 시트 제조 방법의 상기 유기 연결체는 2,5-디하이드록시테레프탈산(2,5-Dihydroxyterephthalic acid)인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명의 탄소나노튜브-MOF 시트 제조 방법의 상기 혼합 용매는 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 에탄 올(ethanol) 및 증류수(DI water)를 포함하고, 상기 디메틸포름아마이드(dimethylformamide): 에탄올 (ethanol): 증류수(DI water)의 부피비는 49.5:10:0.5인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명의 탄소나노튜브-MOF 시트 제조 방법의 상기 혼합 용액을 반응시키는 단계에서, 상기 혼합 용액은 5시간 내지 24시간 동안 60°C 내지 150°C 에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 리튬 황 이차전지는 황(Sulfur)을 포함하는 양극, 리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층, 상기 전해질층 내에 구비되어 상기 양극과 음극 간의 물리적인 접촉을 방지하 는 분리막 및 상기 양극과 상기 분리막 사이에 독립적으로 위치하며, Co-MOF-74를 성장시켜 형성된 탄소나노튜 브-MOF 시트를 포함한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 실시예에 따르면, Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브를 활용해 만든 중간층을 양극과 분리막 사이에 독립적으로 위치시킨 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따르면, 리튬 폴리설파이드가 음극으로 이동하는 현상을 효과적으로 억제하기 위하여 탄소나노튜브에 표면적이 크며, 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 물질인 Co-MOF-74를 성장시킨 중간층을 포함하는 리튬 황 이차전지를 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명에 따르면, 종래의 탄소 물질만으로 이루어진 중간층은 물리적으로만 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 상 기 폴리설파이드의 이동을 억제하지만, 본 발명의 Co-MOF-74를 포함하는 중간층은 넓은 표면적으로 상기 폴리설파이드를 물리적 및 화학적으로 흡착하여 상기 폴리설파이드의 이동을 억제하므로 흡착 효율이 뛰어나다.

[0035] 본 발명에 따르면, 코발트가 포함되는 Co-MOF-74의 경우 비교적 간단한 방법으로 합성할 수 있으며, 이렇게 합

성된 Co-MOF-74는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진시킴으로써 리튬 황 이차전지의 실제 발현되는 용량을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 황 이차전지용 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 X선 회절(XRD) 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 황 이차전지를 0.5C의 전류밀도 환경에서 각각 테스트 한 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 황 이차전지의 전압 프로파일(Voltage Profile)을 도시한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 황 이차전지용 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 시트의 제조방법을 도시한 흐름도이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 설계한 리튬 황 이차전지의 구조 및 이로 인한 효과를 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명의 실시예에 따른 MOF(Metal-organic framework, 금속유기골격체)는 무기 마디(금속 이온 또는 금속 산화물 클러스터) 및 다중 결합자리 유기 연결체(multitopic organic linker)의 배위 결합이 교차 상호연결되어 1차, 2차 또는 3차원 골격을 형성하고 있는 다공성 물질을 의미한다.

또한, 상기 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트는 상기 이차전지 내에서 독립적으로 존재할 수 있는 특징이 있으며, 탄소나노튜브의 표면에 MOF가 분산되어 있는 복합체 구조를 갖는 물질을 의미한다.

상기 탄소나노튜브-MOF는 시트 형태를 가지며 동시에 리튬 황 이차전지에서 중간층의 역할을 한다. 즉, 상기 시트와 중간층은 동일한 의미를 갖는다.

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 1을 참조하면 주사전자현미경(SEM) 이미지에서 밝은 비정형의 점으로 표현되는 MOF가 상기 이미지에서 밝은

선 형태로 표현되는 탄소나노튜브에 분포해있음을 확인할 수 있다.

- [0051] 도 1에서 밝은 비정형의 점으로 표현되는 MOF는 Co-MOF-74이다. Co-MOF-74는 MOF의 금속 부분이 코발트임을 의미한다.
- [0052] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트를 25,000배의 배율로 주사전자현미경 장비를 통하여 관찰한 이미지이다.
- [0053] 도 1의 (b)는 상기 탄소나노튜브-MOF 시트를 50,000배의 배율로 상기 장비를 통하여 관찰한 이미지이다. 하단의 눈금을 통해 MOF의 단축 너비는 800 nm 정도의 크기로 형성됨을 알 수 있다.
- [0055] 기존 탄소 소재의 중간층은 리튬 황 전지 반응 중 생성되는 리튬 폴리설파이드의 이동을 억제하는 역할을 한다. MOF (Metal-Organic Framework)는 금속 이온과 유기 분자가 연결되어 형성된 골격 구조의 다공성 물질로서, 수많은 기공들로 인해 다른 나노 화합물에 비해 월등히 넓은 표면적을 가지며, MOF의 표면 및 내부에서도 리튬 폴리설파이드의 흡착이 일어난다. 참고로 Co-MOF-74의 표면적은 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $1356 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 갖는다. 따라서 MOF를 성장시킨 탄소나노튜브를 리튬 황 이차전지에 이용할 경우, 기존 탄소 소재만을 이용하는 것보다 흡착 효율이 뛰어나다고 볼 수 있다.
- [0056] 또한, 기존 탄소 소재의 중간층은 리튬 황 전지 반응 중 생성되는 리튬 폴리설파이드를 물리적으로만 막는다는 한계가 있다. 하지만 탄소나노튜브-MOF 시트는 리튬 폴리설파이드를 물리적, 그리고 화학적으로도 흡착할 수 있다.
- [0057] 우선 MOF는 다공성 구조를 통해 폴리설파이드를 물리적으로 흡착한다. 그리고 MOF는 루이스 산염기 반응을 통해 폴리설파이드와 화학적 결합을 한다. 이는 루이스 산인 MOF의 금속 이온 부분과 루이스 염기인 폴리설파이드의 특성으로 인한 것이다.
- [0059] 탄소나노튜브-MOF 시트는 독립적인 시트(sheet) 형태로, 양극과 분리막 사이에 위치하여 중간층의 역할을 하며, 리튬 폴리설파이드가 음극으로 이동하는 것을 막는다. 상기 시트는 다른 물질에 접촉 혹은 코팅되지 않고 별도의 시트로 존재하는데, 이로 인해 이차전지에서 중간층의 교체가 용이하다는 장점을 갖는다. 또한 시트 제작 공정과 전극 제작 공정을 분리함으로써 추후에 시트 제작 혹은 전극 제작에 있어 공정에 대한 수정이 용이하다는 장점을 갖는다.
- [0061] 도 5은 본 발명의 실시예에 따른 리튬 황 이차전지용 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 시트의 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- [0062] 도 5을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조 방법은 다층 탄소나노튜브, 금속 화합물 및 유기 연결체를 혼합 용매에 분산시켜 혼합 용액을 제조하는 단계(S100), 혼합 용액을 반응시킨 후 원심분리를 하여 합성 물질을 수득하는 단계(S200), 합성 물질을 세척하는 단계(S300), 합성 물질을 초음파 처리하는 단계(S400) 및 합성 물질을 여과 및 건조하여 탄소나노튜브-MOF 시트를 형성하는 단계(S500)를 포함한다.
- [0063] 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 황 이차전지용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조 방법 중 다층 탄소나노튜브, 금속 화합물 및 유기 연결체를 혼합 용매에 분산시켜 혼합 용액을 제조하는 단계(S100)는 2,5-디하이드록시테레프탈산(2,5-Dihydroxyterephthalic acid)을 유기 연결체로 하여 다층 탄소나노튜브, 금속 화합물을 혼합하여 혼합 용매에 분산시킨다.
- [0064] 상기 다층 탄소나노튜브는 카르복실기가 활성화되어 있는 것을 사용한다. 여기에서 음(-)의 성질을 띠는 카르복실기가 양(+)이온화된 코발트를 끌어당겨 MOF가 형성될 사이트를 만든다.
- [0065] 이때 금속 화합물은 코발트 화합물이고, 상기 코발트 화합물은 코발트(II) 질산 6 수화물 (Cobalt(II) nitrate hexahydrate)일 수 있다. 상기 코발트(II) 질산 6 수화물은 용매에 이온화시킬 경우 코발트 이온의 분리가 잘된다는 장점이 있다.
- [0066] 또한 상기 유기 연결체(Organic Linker)는 2,5-디하이드록시테레프탈산 (2,5-Dihydroxyterephthalic acid), 2-

methylimidazole(메틸이미다졸), 3Hydroxypicolinic acid (3하이드록시피콜린산) 및 폴리카복실레이트계 물질 일 수 있다.

[0067] 또한 상기 혼합 용매는 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide), 에탄올(Ethanol) 및 증류수(DI water)를 포함한다. 이때 각 용매의 부피비는 49:10:1 내지 49.5:10:0.5로 혼합할 수 있으며, 바람직하게는 49.5:10:0.5의 부피비로 혼합할 수 있다. 상기 용매비에 따라 MOF의 사이즈가 달라지며 상기 49.5:10:0.5의 부피비로 혼합할 때 MOF의 기공 사이즈를 가장 작게 제작할 수 있다. 이로 인해 비표면적이 넓어져 흡착물을 향상시킬 수 있다.

[0069] 상기 혼합 용액을 반응시킨 후 원심분리를 하여 합성 물질을 수득하는 단계(S200)에서 오토클레이브 장비를 이용하여 상기 혼합 용액을 5시간 내지 24시간 동안 60℃ 내지 150℃에서 반응을 진행시킨다. 바람직하게는 24시간 동안 120℃에서 반응을 진행한다. 이어서 원심분리기를 이용하여 3000 rpm에서 10분 동안 원심분리를 진행하여 합성 물질인 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브를 얻는다.

[0071] 상기 합성 물질을 세척하는 단계(S300)에서 원심분리기를 이용하여 디메틸포름아마이드로 세척을 진행한 후, 원심분리기를 이용하여 메탄올로 세척을 진행한다. 반응하지 못하고 남아있던 코발트 이온과 유기 연결체가 제거된다.

[0072] 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 황 이차전지 용 탄소나노튜브-MOF 시트의 제조 방법 중 합성 물질을 초음파 처리하는 단계(S400)는 상기 합성 물질을 메탄올에 투입 후 초음파분산장비(ultrasonicator)를 이용하여 합성 물질을 20분 간 초음파 처리(ultrasonication)하여 분산시킨다. 이때 MOF의 높은 반응성과 구조의 불안정성으로 인해 일반 보관 시 변형의 우려가 있으므로 메탄올에 분산시켜 보관한다.

[0073] 합성 물질을 여과 및 건조하여 탄소나노튜브-MOF 시트를 형성하는 단계(S500)는 상기 초음파 처리하는 단계(S400)에서 제조된 혼합 용액을 진공 필터 처리하고 세척 후 상온에서 건조시켜 탄소나노튜브-MOF 시트를 형성하는 단계이다. 여과단계에서 발생할 수 있는 이물질 제거를 위해 세척을 진행한다. 건조단계에서 고온 건조를 할 경우 필터지 위의 탄소나노튜브-MOF 시트가 말릴 수 있기에 상온에서 천천히 건조시킨다. 건조는 12시간 내지 16시간 동안 진행한다.

[0074] 이때 MOF의 기공 크기는 평균 1.6 nm를 나타내고, 일 실시예에서 MOF 제조 시 용매의 비율을 조정하여 MOF의 기공 크기를 작고 촘촘하게 만들었으며, 이로 인해 표면적이 증가하고 촉매 기능이 향상된다.

[0075] 탄소나노튜브-MOF 시트에서 성분의 중량비는 탄소나노튜브:MOF = 35:65이다. 탄소나노튜브 대비 MOF 비율이 높아 전지 내에서 폴리설퍼이드의 흡착 및 Li_2S_2 의 환원 효과를 보다 많이 나타낼 수 있다.

[0076] 진공 필터는 필터 멤브레인을 경계로 상부 공간과 하부 공간으로 형성된 구조를 갖는다. 진공 필터 처리를 위해 진공 필터 장치의 상부 공간에 혼합 용액을 주입하고, 하부 공간에 연결된 진공 펌프를 작동시켜 용액 중 필터 멤브레인을 통과하는 물질은 하부 공간으로 이동하고 통과하지 못한 물질은 필터 멤브레인 상부에 남게 되어 시트를 형성하는 공정이다.

[0078] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1] Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 시트 제조

[0081] 카르복실기(Carboxyl group)가 활성화되어 있는 다층 탄소나노튜브(Multiwalled carbon nanotube) 0.05g, 코발트(II)질산 6 수화물 (Cobalt(II) nitrate hexahydrate) 0.49mmol 및 2,5-디하이드록시테레프탈산 (2,5-Dihydroxyterephthalic acid) 0.15mmol을 디메틸포름아마이드 (Dimethylformamide), 에탄올 (Ethanol) 및 증류수(DI water)가 각각 부피비 49.5: 10: 0.5로 혼합되어 있는 용매에 분산시켜 혼합 용액을 제조한다.

[0082] 상기 혼합 용액을 오토클레이브 장비를 사용하여 24시간 동안 120℃에서 반응을 시킨다.

[0083] 이후, 상기 혼합 용액을 3000rpm에서 10분 동안 원심 분리 처리를 하여 합성된 물질을 얻는다.

- [0084] 상기 합성된 물질을 원심분리기를 활용하여 디메틸포름아마이드로 3번 세척을 진행한다. 이후, 원심분리기를 활용하여 메탄올(Methanol)로 5번 세척을 진행한다.
- [0085] Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브가 3mg이 되도록 메탄올 10 mL에 분산시킨다. 이후, 20분 간 초음파 처리(Ultrasonication)을 시행한다.
- [0086] 상기 초음파 처리한 용액 10 mL를 진공 필터 장치에 인입한 후 진공 필터 공정을 수행하여 탄소나노튜브 시트를 형성한다. 이후, 메탄올을 10 mL씩 주입하여 진공 필터 공정을 반복 수행하여 세척 작업을 3번 실시한다.
- [0087] 세척 공정이 끝나고 형성된 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 복합체 시트를 상온에서 건조한 결과, Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 시트를 합성하였다.
- [0089] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 X선 회절(XRD) 그래프이다.
- [0090] 첫번째 그림은 실시예 1(Co-MOF-74 @ MWCNT)의 X선 회절 그래프이고, 두번째 그림은 MWCNT(Multiwalled carbon nanotube)의 X선 회절 그래프, 세번째 그림은 Co-MOF-74의 X선 회절 그래프이다. 두번째 그림의 피크(peak)와 세번째 그림의 피크가 첫번째 그림에 모두 나타나는 것으로 보아, Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 시트의 합성이 설계대로 이루어졌음을 알 수 있다.
- [0091] 이와 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 시트를 리튬 황 이차전지에 중간층으로 사용하면, 리튬 폴리설파이드를 화학적/물리적으로 흡착하여 양극에서 활물질이 손실되는 현상 및 용출된 리튬 폴리설파이드가 음극에 도달하여 리튬 금속 음극의 표면을 손상시키고 전지의 성능을 저하시키는 현상을 막을 수 있다.
- [0093] **[실시예 2] Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 시트를 중간층으로 활용한 리튬 황 이차전지 제조**
- [0094] [실시예 1]에서 합성된 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 복합체 시트를 중간층으로 활용하기 위하여 도 6의 구조와 같은 리튬 황 이차전지를 제조한다.
- [0095] 황 양극은 6:3:1의 질량 비율을 가지는 황, Super P 도전재 및 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드, Polyvinylidene Fluoride) 바인더 와 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 용매를 이용하여 슬러리를 만들고, 알루미늄 포일(Aluminium foil) 위에 100 μ m 두께로 테이프 캐스팅(tape casting)을 실시한다. 이후 50 °C의 진공 오븐 환경에서 건조한다. 이렇게 제조된 황 양극 위에 [실시예 1]을 위치시키고, 그 위에 폴리이미드(Polyimide) 분리막을 위치시키고, 그 위에 리튬 금속 음극을 위치시켜 리튬 황 이차전지를 제조한다.
- [0097] **[비교예 1] 중간층이 없는 리튬 황 이차전지 제조**
- [0098] [실시예 2]의 리튬 황 이차전지에서 Co-MOF-74가 성장한 탄소나노튜브 복합체 시트를 위치시키지 않은 것 외에는 [실시예 2]와 동일한 방법으로 [비교예 1]의 리튬 황 이차전지를 제조하였다.
- [0100] 도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 황 이차전지를 0.5C의 전류밀도 환경에서 각각 테스트 한 결과를 도시한 그래프이다.
- [0101] 상기 실시예 2는 Co-MOF-74가 첨가된 탄소나노튜브 시트를 삽입한 리튬 황 이차전지, 비교예 1은 중간층이 첨가되지 않은 탄소나노튜브 시트를 삽입한 리튬 황 이차전지이다. 또한, 도 3의 그래프에서 내부가 비어있는 원은 충전 용량, 내부가 채워진 원은 방전 용량을 나타낸다. 빨강색 원은 실시예 2, 검정색 원은 비교예 1을 나타낸다.
- [0102] 도 3을 참조하면, 실시예 2의 리튬 황 이차전지는 초기 안정화 단계를 제외한 5 사이클(cycle)에서의 용량은 1359 mAh/g이며, 50 사이클에서의 용량은 1195 mAh/g로 약 12%의 용량감소율을 보인다. 반면, 비교예 1의 리튬 황 이차전지는 초기 안정화 단계를 제외한 5 사이클에서의 용량은 845 mAh/g이고, 50 사이클에서의 용량은 542 mAh/g로 약 36%의 용량감소율을 보인다.
- [0103] 결론적으로 본 발명의 실시예 2에 따른 Co-MOF-74가 첨가된 탄소나노튜브 시트를 사용할 경우 5 사이클에서의

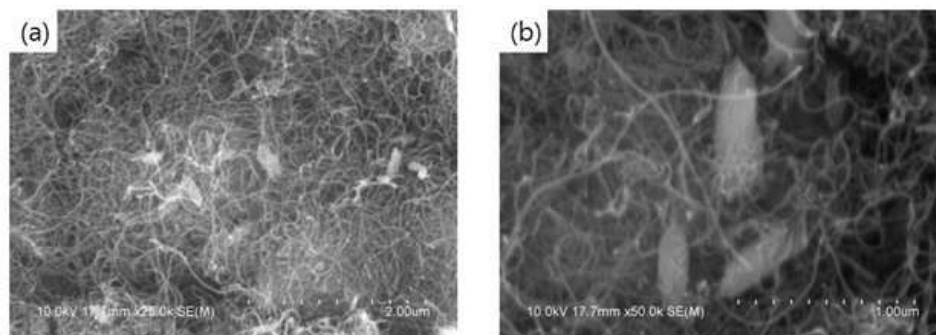
용량 대비 50 사이클에서의 용량 감소율이 비교예 1에서의 용량 감소율보다 작은 것으로 보아, 본 발명의 실시예 2에서 리튬 폴리설파이드의 음극으로의 이동을 억제시키는 효과가 향상되고 이에 따라 전지의 성능 향상으로 연결됨을 알 수 있다.

- [0104] 추가적으로, 10 사이클에서 발현된 용량을 비교하면 실시예 2의 경우 1297 mAh/g, 비교예 1의 경우 771 mAh/g를 나타낸다. 이는 비교예 1의 용량 대비 실시예 2의 용량이 약 68 % 증가한 수치이다. 즉, Co-MOF-74가 첨가된 탄소나노튜브 시트를 사용하면 Co-MOF-74가 첨가되지 않은 경우와 비교하여 리튬 황 이차전지의 용량이 증가함을 알 수 있다.
- [0106] 도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 황 이차전지의 전압 프로파일(Voltage Profile)을 도시한 그래프이다.
- [0107] 도 4의 그래프에서 파란색 점선 박스는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응이 일어나는 구간이다. 빨간색 선은 실시예 2, 검정색 선은 비교예 1을 의미한다.
- [0108] 도 4의 파란색 점선 박스 내의 그래프를 참고하면, 비교예 1의 그래프는 급경사를 이루며 전압이 0으로 감소한다. 이는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응이 잘 일어나지 않아 반응이 종료됨을 의미하고, 이때 비교예 1의 전지는 800 mAh/g 이하의 용량을 나타낸다. 반면 실시예 2의 전지는 그래프에서 경사가 상대적으로 완만하게 나타나며 전압이 감소한다. 이는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응이 촉진되어 상기 반응이 상대적으로 많이 일어났음을 의미하며, 이때의 전지는 약 1300 mAh/g의 용량을 나타낸다.
- [0109] 다시 말하면, Co-MOF-74가 첨가된 탄소나노튜브 시트를 사용할 경우 상기 시트 상의 코발트(Co)가 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진시켜 리튬 황 이차전지의 용량이 탄소나노튜브 시트만을 사용하였을 때보다 증가하고, 이론 용량인 1675 mAh/g에 더 가깝게 발현되었음을 알 수 있다.
- [0111] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따라 설계한 리튬 황 이차전지의 구조 및 이로 인한 효과를 도식화한 것이다.
- [0112] 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 탄소나노튜브-MOF 시트를 이용한 리튬 황 이차전지는 리튬 금속(Lithium)을 포함하는 음극, 황(Sulfur)을 포함하는 양극, 상기 음극과 양극 사이에 위치하여 양극과 음극 간의 물리적 접촉을 저지하는 분리막 및 분리막과 양극 사이에 독립적으로 위치하며 Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브 시트를 포함하는 구조를 갖는다.
- [0113] 이때, 도 6의 화살표를 참고하면, 리튬 황 이차전지의 방전 시 황과 리튬이 반응하여 생성되는 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $x=4\sim 8$)가 전해질에 녹아나오는 현상을 억제하고 음극까지 도달하는 것을 억제하는 것을 확인할 수 있다.
- [0114] 종래의 탄소 소재만을 중간층(Interlayer)으로 사용할 경우, 리튬 폴리설파이드를 물리적으로만 막는다는 한계가 있으며, 화학적으로 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 물질을 사용할 경우에도 해당 물질의 표면에서만 흡착이 일어난다는 한계점이 있다. 하지만 본 발명의 실시예와 같이 다공성 물질인 MOF를 탄소나노튜브 시트에 도입할 경우, 넓은 표면적을 이용하여 물리적 및 화학적 흡착이 진행되어 리튬 폴리설파이드를 효과적으로 잡을(holding) 수 있게 된다.
- [0115] 결과적으로 리튬 황 이차전지에 탄소나노튜브-MOF 시트를 양극과 분리막 사이에 위치시킴으로써 단순 탄소 소재 중간층에 비하여 서틀현상을 더욱 감소시킬 수 있다. 더불어 양극의 활물질이 손실되고, 음극의 표면을 손상시키는 것을 방지하여 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0116] 또한, 도 6의 화살표는 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 반응을 촉진시킨다는 것을 나타낸다.
- [0117] 리튬 황 이차전지에서 일어나는 반응은 다음과 같다. 첫번째 단계에서 S_8 은 리튬 폴리설파이드의 단계적 반응을 통해 Li_2S_4 로 환원되며, 이로 인해 상기 전지의 이론적 용량의 25%가 제공된다. 이 반응은 일련의 용해성(soluble) 폴리설파이드가 포함되어 있어 용액 매개 반응이 우세하고(solution-mediated reaction-dominant) 빠른 동적 단계(fast-dynamic step)이다.

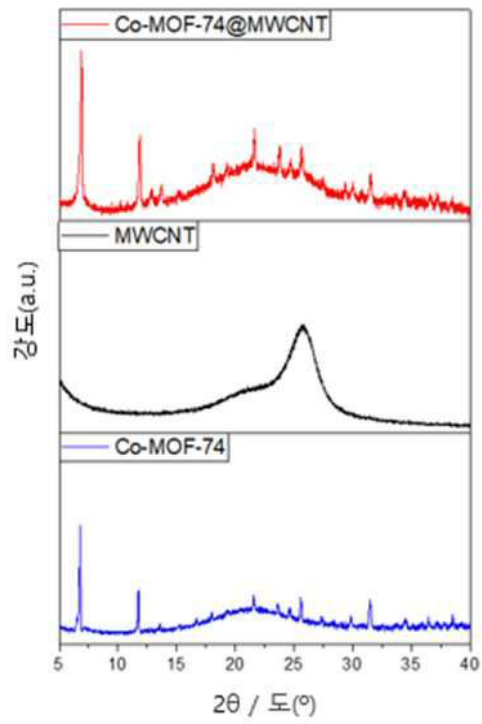
- [0118] 두번째 단계에서 Li_2S_4 가 Li_2S_2 로 추가 환원되는 상대적으로 낮은 동적 액체-고체 반응은 고체 Li_2S_2 결정핵 생성(nucleation)에 대한 높은 에너지 장벽으로 인하여 상기 전지의 이론적 용량의 25%를 제공한다.
- [0119] 마지막 단계인 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 고체-고체 변환 반응은 속도 제어 단계(rate-controlling step)이며, 상기 전지의 이론적 용량의 50%를 제공한다. 하지만, 이 단계에서는 고체 상태 확산의 둔화로 인해 상호전환이 현저히 저하되어 저항이 커지고, 이로 인해 방전 전압이 급격히 감소하며 방전 반응이 조기 종료되고 황 이용률이 낮아져 전지의 이론적 용량과 실제 발현 용량 사이에 큰 편차가 발생하게 된다.
- [0120] 이때 리튬 황 이차전지에 코발트를 사용하면 가역적 비용량(specific capacity)이 커지고, 충전/방전 과정에서 용해성 폴리설파이드를 형성할 수 없게 되므로 우수한 사이클링 성능을 나타낼 수 있다. 즉, 코발트는 화학적 흡착을 통해 효과적인 폴리설파이드 이모빌라이저(immobilizer) 역할을 하여 폴리설파이드의 확산을 제한할 뿐만 아니라 Li_2S_2 에서 Li_2S 로의 전환을 위한 촉매 역할을 하는 것이다. 따라서 리튬 황 이차전지의 용량 발현이 이론 용량에 가깝게 발현될 수 있다.
- [0122] 상기 Co-MOF-74를 성장시킨 탄소나노튜브(Co-MOF-74 @ MWCNT)는 분리막과 접촉하지 않으며 독립적으로 존재하는 시트(sheet)로써 황 리튬 이차전지에서 중간층의 역할을 한다. 독립적인 시트의 형태를 갖는다는 것은 시트의 고체가 용이하며 시트 제작 및 전극 제작 공정의 수정이 용이하다는 효과를 갖는다.
- [0124] 본 발명에 따르면, 리튬 폴리설파이드의 이동을 물리적 및 화학적으로 막기 위하여 MOF를 성장시킨 탄소나노튜브 시트를 양극과 분리막 사이에 독립적으로 위치시킨다.
- [0125] 이렇게 탄소나노튜브-MOF 시트를 중간층으로 사용한 리튬 황 이차전지는 기존의 탄소 소재만을 사용한 전지에 비하여 리튬 폴리설파이드의 이동을 효과적으로 억제할 수 있으며, 코발트로 이루어진 MOF는 Li_2S_2 의 환원 반응을 촉진시킨다. 그 결과 리튬 황 이차전지의 성능 향상 및 용량 증가가 이루어질 수 있다.
- [0127] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

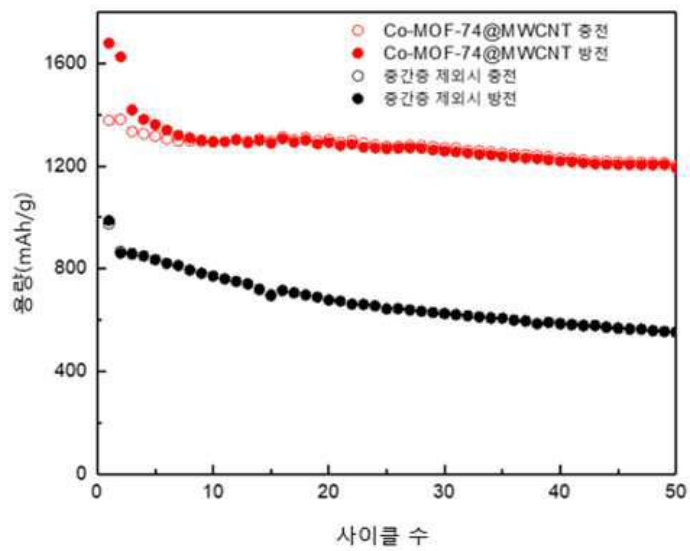
도면1



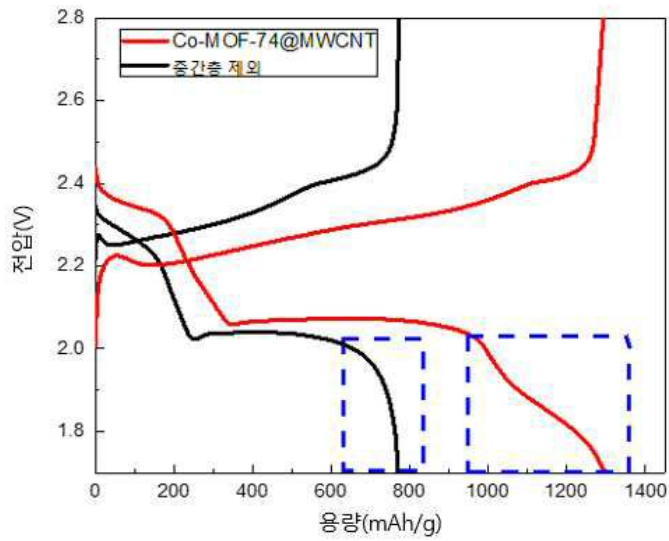
도면2



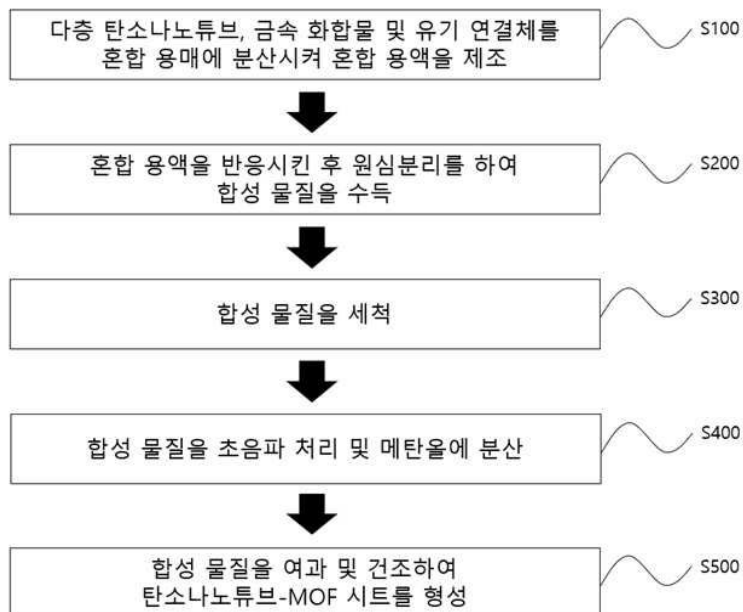
도면3



도면4



도면5



도면6

