



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월13일
(11) 등록번호 10-2420594
(24) 등록일자 2022년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) C09D 179/02 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2021.01)
C08K 3/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0058853
(22) 출원일자 2018년05월24일
심사청구일자 2020년08월18일
(65) 공개번호 10-2019-0133897
(43) 공개일자 2019년12월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160037616 A*
KR1020170090294 A*
KR1020170108496 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)
(72) 발명자
김기현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
양승보
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 13 항

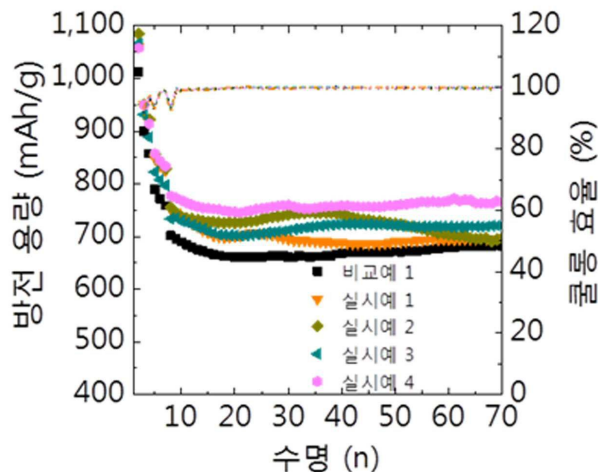
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬-황 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되, 상기 코팅층은 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 주쇄에 포함하며, 방향족 탄화수소기를 갖는 측쇄를 포함하는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 리튬-황 전지용 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

C08L 79/02 (2013.01)

C09D 179/02 (2013.01)

C09D 7/61 (2018.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 50/446 (2021.01)

(72) 발명자

송지은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

신동석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김수현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

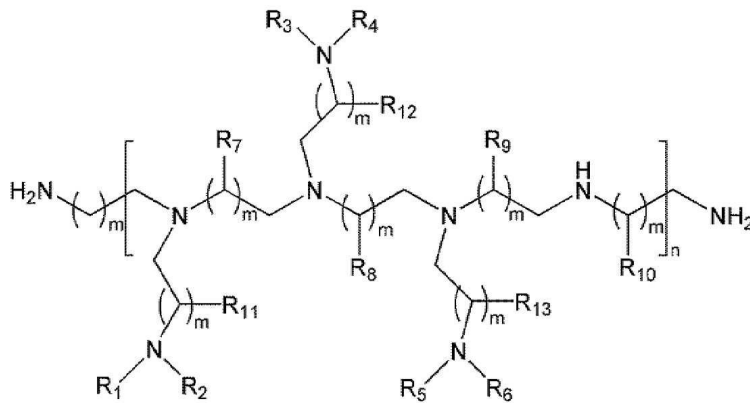
청구항 1

다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되,

상기 코팅층은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 리튬-황 전지용 분리막.

[화학식 1]



(상기 식에서,

R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; (R₁₄R₁₅)아미노 (C2~C10)알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; R₁과 R₂, R₃와 R₄ 및 R₅와 R₆은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₁₄ 및 R₁₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₁과 R₂, R₃와 R₄, R₅와 R₆ 및 R₁₄와 R₁₅는 서로 결합하여 헤테로 원자를 포함하는 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

상기 R₁ 내지 R₆ 중의 하나 이상은 방향족 고리를 포함하거나, 인접하는 R₁ 내지 R₆ 중의 다른 치환기와 방향족 고리를 통하여 연결되어 있으며;

R₇ 내지 R₁₃은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소, 산소 또는 치환 또는 비치환된 C1~C10 알킬기이고, 상기 R₇ 내지 R₁₃이 산소일 경우 결합된 탄소 원자와 이중 결합을 형성하며;

m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

n은 5 내지 5,000의 정수이다.).

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 (R₁₄R₁₅)아미노(C2~C5)알킬기이거나; R₁과 R₂, R₃와 R₄ 및 R₅와 R₆은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₁₄ 및 R₁₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₇ 내지 R₁₃은 수소이고;

m은 1 내지 3의 정수이며;

n은 5 내지 5,000의 정수인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자는 수평균분자량이 200 내지 200,000인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자는 다분산 지수가 1.05 내지 20인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자는 선형 또는 가지형인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 흑연성 탄소계 화합물은 그래핀 옥사이드, 환원 그래핀 옥사이드, 열팽창 환원 그래핀 옥사이드 및 그래파이트 옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 흑연성 탄소계 화합물은 두께가 0.5 내지 40 nm인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 흑연성 탄소계 화합물은 판상형 또는 플레이크형인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고분자와 흑연성 탄소계 화합물은 중량비가 1:10 내지 10:1인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 13

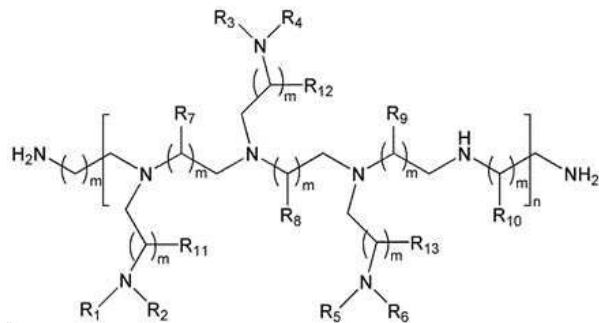
제1항에 있어서,

상기 코팅층은 두께가 0.1 내지 50 μm 인, 리튬-황 전지용 분리막.

청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 리튬-황 전지용 분리막 코팅용 조성물:

[화학식 1]



(상기 식에서,

R_1 내지 R_6 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; ($R_{14}R_{15}$)아미노 (C2~C10)알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; R_1 과 R_2 , R_3 와 R_4 및 R_5 와 R_6 은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R_{14} 및 R_{15} 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R_1 과 R_2 , R_3 와 R_4 , R_5 와 R_6 및 R_{14} 와 R_{15} 는 서로 결합하여 헤테로 원자를 포함하는 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

상기 R_1 내지 R_6 중의 하나 이상은 방향족 고리를 포함하거나, 인접하는 R_1 내지 R_6 중의 다른 치환기와 방향족 고리를 통하여 연결되어 있으며;

R_7 내지 R_{13} 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소, 산소 또는 치환 또는 비치환된 C1~C10 알킬기이고, 상기 R_7 내지 R_{13} 이 산소일 경우 결합된 탄소 원자와 이중 결합을 형성하며;

m 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

n 은 5 내지 5,000의 정수이다.).

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_6 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 ($R_{14}R_{15}$)아미노(C2~C5)알킬기이거나; R_1 과

R₂, R₃와 R₄ 및 R₅와 R₆은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4-C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₁₄ 및 R₁₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C4-C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4-C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

상기 R₇ 내지 R₁₃은 수소이고;

m은 1 내지 3의 정수이며;

n은 5 내지 5,000의 정수인, 리튬-황 전지용 분리막 코팅용 조성물.

청구항 16

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬-황 전지에 있어서, 상기 분리막은 제1항, 제5항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 분리막을 포함하는 리튬-황 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-황 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자기기, 통신기기의 고성능화를 비롯하여 소형화, 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 석유자원의 고갈 및 환경 문제와 관련하여 전기 자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용하는 이차전지의 성능 및 수명 개선에 대한 요구가 커지고 있다. 여러 이차전지 중에서 리튬 이차전지는 고 에너지밀도와 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 각광받고 있다.

[0003] 특히, 리튬-황 전지는 황-황 결합(sulfur-sulfur bond)을 포함하는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하며, 리튬 금속, 리튬 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질 또는 리튬과 합금을 형성하는 실리콘이나 주석 등을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 이때 양극 활물질의 주재료인 황은 낮은 원자당 무게를 가지며, 자원이 풍부하여 수급이 용이하며 값이 저렴하고, 독성이 없으며, 환경친화적 물질이라는 장점이 있다. 또한, 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1,675mAh/g이며, 이론 에너지 밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO₂ 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높은 이론 에너지 밀도를 가지기 때문에 현재까지 개발되고 있는 이차전지 중 고용량, 고에너지 밀도 및 장수명의 구현이 가능한 전지이다.

[0004] 리튬-황 전지는 방전시 양극(positive electrode)에서는 황이 전자를 받아들여 환원 반응이, 음극(negative electrode)에서는 리튬이 이온화되는 산화 반응이 각각 진행된다. 이러한 리튬-황 전지의 방전 도중에 양극에서는 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li₂S_x, x=2~8)가 생성되고, 이는 전해질에 용해되고 음극으로 확산되어 여러 가지 부반응을 일으킬 뿐만 아니라 전기화학 반응에 참여하는 황의 용량을 감소시킨다. 또한, 충전과정 중 상기 리튬 폴리설파이드는 셔틀 반응(shuttle reaction)을 일으켜 충방전 효율을 크게 저하시킨다.

[0005] 상기 문제를 해결하기 위해, 황을 흡착하는 성질을 갖는 첨가제를 첨가하는 방법이 제안되었으나, 이는 열화 문제가 발생하여 추가적인 전지의 부반응이 새로이 발생하였다. 이에 양극 활물질, 즉 황의 유출을 지연시키기 위해 금속 칼코게나이드나 알루미늄나 등을 첨가하거나, 표면을 옥시카보네이트 등으로 코팅하는 방법이 제안되었으나, 이러한 방법은 처리 과정중 황이 유실되거나 복잡할 뿐만 아니라 활물질인 황을 넣을 수 있는 양(즉, 로딩 양)이 제한된다.

[0006] 이에 리튬-황 전지에서 리튬 폴리설파이드 문제를 해결하기 위한 다양한 기술이 제안되었다.

[0007] 일례로, 대한민국 공개특허 제2016-0046775호는 황-탄소 복합체를 포함하는 양극 활성부의 일부 표면에 양친매성 고분자로 이루어진 양극 코팅층을 구비하여 리튬 폴리설파이드의 용출 억제와 함께 리튬 이온의 이동을 용이하게 하여 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있음을 개시하고 있다.

[0008] 또한, 대한민국 공개특허 제2016-0037084호는 황을 포함하는 탄소나노튜브 응집체에 그래핀을 코팅함으로써 리튬 폴리설파이드가 녹아나오는 것을 차단하고, 황-탄소나노튜브 복합체의 도전성 및 황의 로딩량을 증가시킬 수 있음을 개시하고 있다.

[0009] 이들 특허들은 양극에 코팅층을 도입함으로써 황의 유출을 방지하여 리튬-황 전지의 성능 또는 수명 저하 문제를 어느 정도 개선하였으나 그 효과가 충분치 않다. 또한, 보호막 역할을 하는 코팅층 자체가 저항층으로 작용하여 전해질의 리튬 이온의 경로를 길어지거나 차단되기 때문에 충분한 성능 개선 효과를 확보할 수 없었다. 따라서, 리튬-황 전지의 상용화를 위해서, 리튬 폴리설파이드 문제는 가장 우선적으로 해결해야 할 과제이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2016-0046775호(2016.04.29), 리튬-황 전지용 양극 및 이의 제조방법
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2016-0037084호(2016.04.05), 황-탄소나노튜브 복합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬-황 전지용 캐소드 활물질 및 이를 포함한 리튬-황 전지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 분리막 상에 특정기를 갖는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 코팅층을 도입함으로써 리튬-황 전지의 리튬 폴리설파이드 문제를 해결하여 리튬-황 전지의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 폴리설파이드 용출을 억제하여 용량, 충방전 효율 및 수명 특성이 향상시키는 리튬-황 전지용 분리막을 제공하는데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되,

[0015] 상기 코팅층은 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 주쇄에 포함하며, 방향족 탄화수소기를 갖는 측쇄를 포함하는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 리튬-황 전지용 분리막을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지용 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 분리막은 표면에 주쇄와 측쇄 각각에 특정기를 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 코팅층을 형성함으로써 리튬 폴리설파이드에 의한 문제를 해소한다.

[0018] 상기 분리막이 구비된 리튬-황 전지는 황의 용량 저하가 발생하지 않아 고용량 전지 구현이 가능하고 황을 고로딩으로 안정적으로 적용 가능할 뿐만 아니라 전지의 쇼트, 발열 등의 문제가 없어 전지 안정성이 향상된다. 더불어, 이러한 리튬-황 전지는 전지의 충방전 효율이 높고 수명 특성이 개선되는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 NMR 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실험예 1에 따른 TGA 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실험예 1에 따른 b-PEI10k의 DSC 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실험예 1에 따른 제조예 2의 DSC 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실험예 2에 따른 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 전지의 성능 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실험예 2에 따른 실시예 5 내지 8 및 비교예 1의 전지의 성능 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실험예 2에 따른 실시예 1, 비교예 5 및 비교예 6의 전지의 성능 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실험예 2에 따른 실시예 1 및 비교예 7 내지 10의 전지의 성능 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 분리막의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 10은 본 발명의 실시예 2에서 제조한 분리막의 주사 전자 현미경 이미지이다.

도 11은 본 발명의 비교예 6에서 제조한 분리막의 주사 전자 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0021] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0022] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, ‘포함하다’ 또는 ‘가지다’ 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 리튬-황 전지는 여러 이차전지 중에서 높은 방전용량 및 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 매장량이 풍부하여 저가이고, 환경친화적이라는 이점으로 인해 차세대 이차전지로 각광받고 있다.
- [0025] 리튬-황 전지에서 양극 활물질로 사용되는 황은 환형의 S₈에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide, Li₂S_x, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(lithium sulfide, Li₂S)가 생성되게 된다. 이러한 황의 환원 반응의 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드 중에서, 황의 산화수가 높은 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x, 보통 x > 4)는 극성이 강한 물질로 친수성 유기 용매를 포함하는 전해질에 쉽게 녹아 양극의 반응 영역 밖으로 용출되어 더 이상 전기화학 반응에 참여하지 못하게 되는 황의 손실이 발생한다.
- [0026] 이러한 황의 용출로 인해 전기화학 반응에 참여하는 황의 양이 급격히 줄어들어 리튬-황 전지는 전술한 장점에도 불구하고 실제 구동에 있어서는 이론 용량 및 에너지 밀도 전부를 구현하지 못한다. 이에 더해, 음극으로 사용하는 리튬 금속과 리튬 폴리설파이드의 부반응으로 인해 일정 사이클 이후에는 초기 용량 및 사이클 특성의 저하가 가속화되는 문제가 있다.
- [0027] 이를 위해 종래 기술에서는 전극 내 황의 함량을 높이거나 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제할 수 있는 첨가제 또는 코팅층을 도입하는 등의 방법이 제안되었으나, 원하는 수준으로 전지 성능 향상 효과를 확보할 수 없을 뿐만 아니라 전지의 안정성에 심각한 문제를 야기하거나 공정 측면에서 비효율적이라는 단점이 있다.
- [0028] 이에 본 발명에서는 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하여 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성 개선 효과를 확보하기 위해 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 고분자와 전도성을 향상시켜 흡착 효과를 도모하는 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 코팅층을 도입한 리튬-황 전지용 분리막을 제공한다.
- [0029] 구체적으로, 본 발명에 따른 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되, 상기 코팅층은 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 주쇄(main chain 또는 backbone)에 포함하며, 방향족 탄화수소기를 갖는 측쇄(side chain)를 포함하는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함한다.

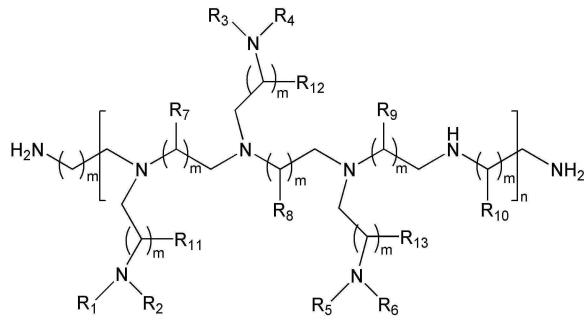
- [0030] 본 발명의 리튬-황 전지용 분리막을 구성하는 다공성 기재는 음극과 양극을 서로 분리 또는 절연시키면서 상기 음극과 양극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명의 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재일 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 다공성 기재는 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포 또는 폴리올레핀계 다공성 막을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 다공성 기재의 재질로는 본 발명에서 특별히 한정하지 않고, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어, 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 등의 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate) 등의 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalate), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 나일론(nylon), 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸(poly(p-phenylene benzobisoxazole) 및 폴리아릴레이트(polyarylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 재질을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 내지 100 μm , 바람직하게는 5 내지 50 μm 일 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께 범위가 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇을 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 내지 50 μm 및 10 내지 95 %일 수 있다.
- [0035] 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층은 리튬 폴리설파이드에 의해 야기되는 문제를 해소하는 역할을 하며, 이를 위해 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 포함하는 주쇄와 방향족 탄화수소기를 갖는 측쇄를 포함하는 고분자를 포함한다.
- [0036] 상기 고분자의 주쇄에 포함되는 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기는 코팅층으로서 분리막에 적용되어 양극에서 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 이의 셔틀 효과(shuttle effect)에 의해 발생하는 음극 표면에서의 부반응, 일례로 리튬 금속과 반응하여 계면에 Li_2S 의 고저항층을 형성하거나 전극 계면에 석출되는 등의 문제를 해소하여 전지의 쿨롱 효율(coulomb efficiency)과 순환 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0037] 이에 더해, 상기 리튬 폴리설파이드를 분리막의 코팅층에 구속하여 리튬 폴리설파이드의 음극으로의 확산 이동을 억제하여 종래 리튬 폴리설파이드에 의해 발생하는 황의 용량감소(capacity loss) 문제를 해결하여 고용량의 전지 구현이 가능하고, 황을 고로딩하더라도 안전한 구동이 가능하다. 더불어, 상기 리튬 폴리설파이드를 구속함에 따라 양극의 전기화학 반응 영역에서 이탈되는 것을 최소화한다.
- [0038] 상기 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기는 1차 아민(primary amine group), 2차 아민(secondary amine group), 3차 아민(tertiary amine group)을 포함하는 아민기, 에테르기(-O-), 에스테르기(-C(=O)O-), 카보네이트기(C(=O)(O-)₂), 카보닐기(-C(=O)-), 이미드기(-C(=O)NC(=O)-) 및 아미드기((-C(=O)N-)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하기로 아민기 또는 아미드기일 수 있으며, 보다 바람직하기로는 아민기일 수 있다.
- [0039] 상기 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 주쇄에 포함하는 고분자로 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 용출 및 셔틀 현상을 해소한다 하더라도 분리막의 다공성 기재 적용시 균일하고 안정적으로 코팅되어야 한다. 이를 위해, 본 발명에서는 상기 분리막의 코팅층에 도입되는 상기 고분자의 측쇄에 방향족 탄화수소기를 포함한다. 상기 방향족 탄화수소기는 소수성 특성으로 인해 다공성 기재에 대한 접착력이 우수하여 균일한 코팅이 가능할 뿐만 아니라 코팅 도중 또는 전지 적용시 코팅층의 분리가 쉽게 이루어지지 않는다. 또한, 상기 방향족 탄화수소기는 후술하는 흑연성 탄소계 화합물과 δ - δ 상호작용(δ - δ interaction)을 통해 코팅층의 결합력을 더욱 향상시킬 수 있다. 이때, 균일한 코팅을 위해 상기 방향족 탄화수소기는 측쇄 말단에 위치하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 방향족 탄화수소기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기 및 페릴레닐기로 이루어진

군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하기로 페닐기, 나프틸기 및 플루오레닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 나프틸기일 수 있다.

[0041] 따라서, 본 발명에 따른 고분자는 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 포함하는 반복단위를 주쇄에 포함하며, 상기 주쇄와 연결된 측쇄, 바람직하게는 측쇄 말단에 방향족 탄화수소기를 포함하는 선형(linear type) 또는 가지형(branched type) 구조를 가진다. 이때 본 발명에 사용된 용어 “선형”은 복수의 반복단위(모노머)가 하나의 사슬로 처음부터 끝까지 함께 연결되어 있는 것을 의미한다. 본 발명에 사용된 용어 “가지형”은 선형 구조가 분지화되어 해당 고분자 주쇄 측면에 가지 형태의 측쇄가 연결되어 있는 것을 의미한다. 특히, 본 발명의 고분자는 형태에 있어서 별형(star-like type) 구조로 중합된 덴드리머는 제외한다. 종래 기술에서도 양극 상에 아미드기를 포함하는 고분자로 코팅층을 형성하였으나, 이때 사용된 고분자는 별형 구조의 덴드리머로서 리튬 폴리설파이드 흡착을 위한 작용기가 분자 구조 내부에 존재하기 때문에 목적인 흡착 효과를 충분히 얻을 수 없었다. 이와 비교하여 본 발명에 따른 고분자는 덴드리머 형태가 아닌 선형 또는 가지형 구조를 가짐에 따라 해당 작용기가 리튬 폴리설파이드와 충분히 접촉할 수 있어 리튬 폴리설파이드의 흡착 면에서 유리한 특징이 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0043] [화학식 1]



[0044] (상기 식에서,

[0045] R_1 내지 R_6 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; ($R_{14}R_{15}$)아미노(C2~C10)알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; R_1 과 R_2 , R_3 와 R_4 및 R_5 와 R_6 은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

[0046] 상기 R_{14} 및 R_{15} 는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C1~C20 알킬기; 치환 또는 비치환된 C3~C20의 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성하며;

[0047] 상기 R_1 과 R_2 , R_3 와 R_4 , R_5 와 R_6 및 R_{14} 와 R_{15} 는 서로 결합하여 헤테로 원자를 포함하는 지방족 고리 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0048] 상기 R_1 내지 R_6 중의 하나 이상은 방향족 고리를 포함하거나, 인접하는 R_1 내지 R_6 중의 다른 치환기와 방향족 고리를 통하여 연결되어 있으며;

[0049] R_7 내지 R_{13} 은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소, 산소 또는 치환 또는 비치환된 C1~C10 알킬기이고, 상기 R_7 내지 R_{13} 이 산소일 경우 결합된 탄소 원자와 이중 결합을 형성하며;

[0050] m 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

[0051] n 은 5 내지 5,000의 정수이다.);

[0052] 본 발명에 사용된 용어 “탄화수소기”는 탄소와 수소로 이루어지는 모든 유기기를 의미하고, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아르알킬, 헤테로아릴기 등의 공지되어 있는 모든 구조를 포함할 수 있다. 상기

탄화수소기 내 탄소는 산소(O), 질소(N) 및 황(S)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자로 대체될 수 있다. 상기 탄화수소기는 직쇄, 분지쇄, 단환 또는 다환을 포함하며, 상기 탄화수소기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 임의적으로 하나 이상의 치환기(예를 들어, 알킬, 알케닐, 알킬닐, 헤테로시클릭, 아릴, 헤테로아릴, 아실, 옥소, 이미노, 티오옥소, 시아노, 이소시아노, 아미노, 아지도, 니트로, 히드록실, 티올, 할로 등)로 치환되어 있을 수 있다.

[0054] 본 발명에 사용된 용어 “알킬기”는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20, 구체적으로 1 내지 10인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0055] 본 발명에 사용된 용어 “사이클로알킬기”는 3 내지 20개, 바람직하게는 3 내지 12개의 고리 탄소의 포화 또는 불포화된 1가 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 비방향족 탄화수소기를 의미하며, 후술하는 일정한 치환기에 의해 더욱 치환된 것도 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들어, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥테닐기, 사이클로헥실기, 사이클로헥세닐기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 데카하이드로나프탈레닐기, 아다만틸기, 노르보닐기(즉, 바이사이클로 [2,2,1] 헵트-5-에닐) 등을 들 수 있다.

[0056] 본 발명에 사용된 용어 “아릴기”는 탄소수 6 내지 20의 탄소수를 가지며 단일 또는 다중의 방향족 탄소계 고리를 의미한다. 예컨대, 페닐기, 비페닐기, 플루오레닐기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0057] 본 발명에 사용된 용어 “헤테로아릴기”는 4 내지 40개, 바람직하게는 내지 20개의 고리 원자를 가지며, 고리 내 적어도 하나 이상의 탄소가 질소(N), 산소(O), 황(S), 또는 인(P) 등의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 1개 내지 4개의 헤테로 원자를 함유하는 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 이상의 방향족 그룹을 의미한다. 모노사이클릭 헤테로아릴기의 예로는 티아졸일기, 옥사졸일기, 티오펜일기, 퓨란일기, 피롤일기, 이미다졸일기, 이소옥사졸일기, 피라졸일기, 트리아졸일기, 티아다리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사다리아졸일기, 피리딘일기, 피리다진일기, 피리미딘일기, 피라진일기 및 이와 유사한 그룹이 가능하며, 이들로 제한되는 것은 아니다. 바이사이클릭 헤테로아릴기의 예로는 인돌일기, 벤조티오펜일기, 벤조퓨란일기, 벤즈이미다졸일기, 벤즈옥사졸일기, 벤즈이속사졸일기, 벤즈티아졸일기, 벤즈티아다리아졸일기, 벤즈트리아졸일기, 퀴놀린일기, 이소퀴놀린일기, 퓨린일기, 퓨로피리딘일기 및 이와 유사한 그룹을 들 수 있으며, 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0058] 바람직하기로, 상기 화학식 1에서 상기 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 (R₁₄R₁₅)아미노(C2~C5)알킬기이거나; R₁과 R₂, R₃와 R₄ 및 R₅와 R₆은 각각 독립적으로 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리일 수 있다. 보다 바람직하기로, 상기 R₁ 내지 R₆은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소 또는 (R₁₄R₁₅)아미노(C2~C5)알킬기일 수 있다. 또한, 상기 R₁₄ 및 R₁₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기이거나; 질소를 포함하는 아미드 결합 또는 이미드 결합과, 치환 또는 비치환된 C6~C20 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C4~C20 헤테로아릴기를 포함하는 5 내지 50원의 고리를 형성할 수 있다. 이때, 상기 R₁과 R₂, R₃와 R₄, R₅와 R₆ 및 R₁₄와 R₁₅ 중 적어도 하나 이상은 서로 연결되어 측쇄의 질소와 함께, 아미드 결합 또는 이미드 결합을 포함하는 고리를 형성할 수 있으며, 예를 들어 1,8-나프탈이미드 기일 수 있다.

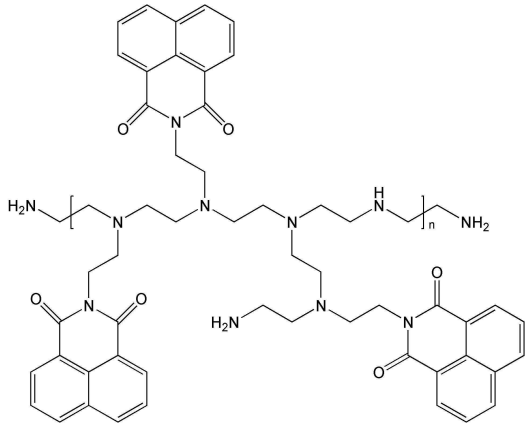
[0059] 또한, 바람직하기로 상기 화학식 1에서 R₇ 내지 R₁₃은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 수소일 수 있다.

[0060] 또한, 바람직하기로 상기 화학식 1에서 m은 1 내지 3의 정수이며, 주쇄의 m과 측쇄의 m은 같은 경우에 제조가 쉬우며, 주쇄의 m과 측쇄의 m이 상이한 경우에도 주쇄의 모든 m과 측쇄의 모든 m은 각각 동일할 수 있다.

[0061] 또한, 바람직하기로 상기 화학식 1에서 n은 5 내지 5,000의 정수이다.

[0062] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0063] [화학식 2]



[0064]

[0065] (상기 식에서,

[0066] n은 5 내지 5,000의 정수이다.)

[0067] 상기 고분자는 수평균분자량(M_n)이 200 내지 200,000, 바람직하게는 500 내지 60,000일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 고분자는 다분산 지수(polydispersity index; PDI)가 1.05 내지 20, 바람직하게는 1.3 내지 10, 보다 바람직하게는 1.3 내지 4일 수 있다. 이때 본 발명에 사용된 용어 “다분산 지수”는 중량평균분자량을 수평균분자량으로 나눈 값으로, 중량평균분자량/수평균분자량(M_w/M_n)을 의미한다.

[0069] 상기 고분자의 수평균분자량 및 다분산 지수가 전술한 범위 미만인 경우 본 발명에서 제시하는 구조를 갖는 고분자의 제조가 어렵거나 덴드리머와 같은 물성을 보일 수 있으며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 물성이 균일하지 않은 문제가 발생할 수 있다.

[0070] 상기 고분자를 포함하는 코팅층을 다공성 기체의 일면에 형성할 경우 코팅층은 음극 또는 양극 측 어느 곳에서도 위치할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다. 바람직하게, 상기 코팅층은 양극과 대면하도록 형성될 수 있다.

[0071] 상기 고분자를 포함하는 코팅층을 통해 리튬 폴리설파이드에 의한 문제를 해소한다 하더라도 실제 분리막으로 적용시 전해질 및 이온에 대한 투과능이 저하되어 리튬 이온 전달 속도가 느려지는 새로운 문제가 발생하였다.

[0072] 즉, 상기 고분자로 분리막 상에 코팅층을 형성할 경우 리튬 이온이 이송될 수 있는 충분한 수준의 경로가 확보되지 않아 리튬 이온의 전달이 쉽게 이루어지지 않는다. 달리 말하면, 액체 전해질을 사용할 경우 분리막은 상기 액체 전해질에 충분히 함침된 형태로 존재하여야만 리튬 이온이 상기 분리막을 통과하여 양극과 음극으로 이송된다. 그러나, 상기 코팅층이 고분자만으로 구성되는 경우 전해질이 상기 다공성 기체와 접촉이 어려워 리튬 이온 전달 속도가 느려지게 된다. 이렇게 느려진 리튬 이온 전달 속도는 낮은 리튬 이온 전도율과 함께 전지 내부의 임피던스를 높여 결과적으로 전지의 성능을 저하시키는 문제를 야기한다.

[0073] 이에 본 발명에서는 코팅층에 상기 고분자와 함께 흑연성 탄소계 화합물을 포함한다.

[0074] 상기 흑연성 탄소계 화합물은 기공 구조를 형성하여 전해질에 대한 높은 젖음성을 나타내고 높은 전자 전도성을 보유하여 전술한 고분자에 의해 흡착된 리튬 폴리설파이드를 리튬 설파이드로 환원시켜 용출을 억제하는 역할을 한다.

[0075] 상기 흑연성 탄소계 화합물은 그래핀 옥사이드(graphene oxide), 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; rGO), 열팽창 환원 그래핀 옥사이드(thermally-expanded reduced graphene oxide; TErGO) 및 그래파이트 옥사이드(graphite oxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 환원 그래핀 옥사이드일 수 있다.

[0076] 예를 들어, 본 발명의 흑연성 탄소계 화합물은 흑연(graphite)의 산화를 통해 얻어진 그래파이트 옥사이드 또는 상기 그래파이트 옥사이드를 초음파 분해하여 얻어진 그래핀 옥사이드를 환원 처리한 환원 그래핀 옥사이드일 수 있다. 이때 산화 또는 환원은 통상의 기술자에 의해 공지된 방법 또는 이를 변형하는 다양한 방법에 의해 수행할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다. 상기 환원 처리는 환원제를 이용한 화학적 환원, 열처

리 환원법, 전자파(microwave) 환원법, 플라즈마 환원법, 수소 가스 노출 등에 의하여 이루어질 수 있다. 이때, 환원제는 히드라진 하이드레이트, 포타슘하이드로사이드, 소듐보로하이드라이드, 소듐하이드로사이드, 소듐바이설피이트, 소듐설피이트, 티오닐클로라이드, 설퍼디옥사이드 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 일례로, 상기 열처리 환원법은 300 내지 1200 °C, 바람직하게는 500 내지 1000 °C의 온도 범위에서 30분 내지 24시간, 바람직하게는 2시간 내지 6시간 동안 수행한다. 또한, 상기 열처리 환원법은 메탄, 수소, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 및 이들의 혼합기체로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0077] 또한, 상기 열팽창 환원 그래핀 옥사이드의 경우 그래핀 옥사이드를 열처리를 통해 열팽창 그래핀 옥사이드를 제조한 이후, 이를 환원 처리한 것일 수 있다. 이때 열팽창 그래핀 옥사이드의 제조를 위한 열처리는 통상의 기술자에 의해 공지된 방법 또는 이를 변형하는 다양한 방법에 의해 수행할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다. 일례로, 상기 열처리는 300 내지 900 °C의 온도 범위에서 10분 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.

[0078] 특히, 본 발명의 흑연성 탄소계 화합물은 박리된 것으로, 두께가 0.5 내지 40 nm, 바람직하기로 5 내지 30 nm, 보다 바람직하기로 10 내지 20 nm일 수 있다. 또한, 상기 흑연성 탄소계 화합물은 판상 또는 플레이크 형상을 가진다. 일반적으로 박리 전의 환원 그래핀 옥사이드는 두께가 50 내지 500 nm이며, 입자 형태로 코팅시 쉽게 탈리되기 때문에 바인더의 사용을 필요로 할 뿐만 아니라 코팅 밀도가 낮아 목적인 효과를 충분히 얻을 수 없었다. 이와 비교하여 본 발명에서는 박리를 통해 일정 범위의 두께를 가지는 판상 또는 플레이크 형상의 환원 그래핀 옥사이드를 사용함으로써 기재 상에 균일하고 치밀하게 코팅할 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 코팅층에서 상기 고분자와 흑연성 탄소계 화합물은 중량비가 1:10 내지 10:1, 바람직하기로 1:2 내지 5:1, 보다 바람직하기로 1:1 내지 2:1일 수 있다. 상기 중량비 범위에서 고분자의 비율이 높아지는 경우 분리막의 전해질 및 이온에 대한 투과 성능이 저하되어 전지 성능이 저하될 수 있다. 반면에 상기 흑연성 탄소계 화합물의 비율이 높아지는 경우 리튬 폴리설피이드 용출이 충분히 억제되지 않아 목적인 효과를 얻을 수 없다.

[0080] 상기 코팅층의 두께는 특별히 한정하지 않으며, 상기 효과를 확보하면서도 전지의 내부 저항을 높이지 않는 범위를 가지며, 일례로 0.1 내지 50 μm, 바람직하기로 0.1 내지 10 μm, 보다 바람직하기로 0.3 내지 1 μm일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 상기 범위 미만이면 코팅층으로서의 기능을 수행할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 계면 저항이 높아져 전지 구동시 내부 저항의 증가를 초래할 수 있다.

[0081] 본 발명에서 제시하는 리튬-황 전지용 분리막의 제조방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 통상의 기술자에 의해 공지된 방법 또는 이를 변형하는 다양한 방법이 사용 가능하다.

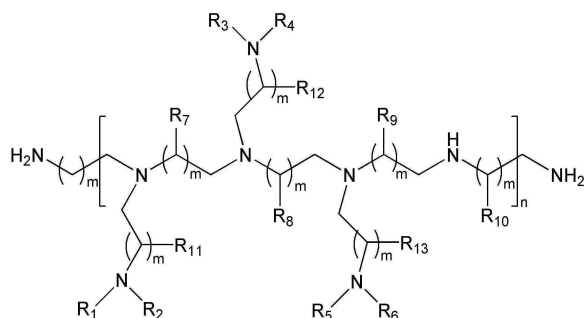
[0082] 일례로, 상기 리튬-황 전지용 분리막의 제조방법은,

[0083] (a) 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 포함하는 주쇄와 방향족 탄화수소기로 치환된 측쇄를 포함하는 고분자 및 흑연성 탄소계 화합물을 포함하는 코팅용 조성물을 제조하는 단계 및

[0084] (b) 상기 코팅용 조성물을 분리막 기재의 적어도 일면에 도포하는 단계를 포함한다.

[0085] 상기 코팅용 조성물에 있어서, 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는 것으로, 앞서 설명한 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 포함하는 고분자 조성물과 방향족 탄화수소기를 포함하는 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다:

[0086] [화학식 1]



[0087]

- [0088] (상기 식에서, R_1 내지 R_{13} , m 및 n 은 앞서 설명한 바를 따른다.)
- [0089] 상기 비공유 전자쌍을 포함하는 작용기를 포함하는 고분자는 전술한 바를 따른다.
- [0090] 상기 방향족 탄화수소기를 포함하는 화합물로는 본 발명에서 사용되는 고분자에 방향족 탄화수소기를 도입할 수 있는 것이 사용될 수 있으며, 일례로, 1,8-나프탈산 무수물(1,8-naphthalic anhydride), 프탈산 무수물(phthalic anhydride), 숙신산 무수물(succinic anhydride), 말레산 무수물(maleic anhydride), 글루타르산 무수물(glutaric anhydride), 3,4,5,6-테트라하이드로프탈산 무수물(3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride), 호모프탈산 무수물(homophthalic anhydride), 페닐숙신산 무수물(phenylsuccinic anhydride), 3,4-피리딘디카르복실산 무수물(3,4-pyridinedicarboxylic anhydride), 페닐말레산 무수물(phenylmaleic anhydride), 4-아미노-1,8-나프탈산 무수물(4-amino-1,8-naphthalic anhydride), 3-하이드로프탈산 무수물(3-hydroxyphthalic anhydride), 2-페닐글루타르산 무수물(2-phenylglutaric anhydride), 테트라플루오로프탈산 무수물(tetrafluorophthalic anhydride), 4,4'-옥시디프탈산 무수물(4,4'-oxydiphthalic anhydride), 2,3-피라진디카르복실산 무수물(2,3-pyrazinedicarboxylic anhydride), 2,3-디페닐말레산 무수물(2,3-diphenylmaleic anhydride), 3,6-디플루오로프탈산 무수물(3,6-difluorophthalic anhydride), 2-(트리페닐포스포라닐리덴)숙신산 무수물(2-(triphenylphosphoranylidene)succinic anhydride), 2,3-피리딘디카르복실산 무수물(2,3-pyridinedicarboxylic anhydride), 2-벤질숙신산 무수물(2-benzylsuccinic anhydride), 4-플루오로프탈산 무수물(4-fluorophthalic anhydride), 3-플루오로프탈산 무수물(3-fluorophthalic anhydride), 1-페닐-2,3-나프탈렌디카르복시산 무수물(1-phenyl-2,3-naphthalenedicarboxylic anhydride), 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산 무수물(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride), 3,6-디메틸프탈산 무수물(3,6-dimethylphthalic anhydride), 테트라페닐프탈산 무수물(tetraphenylphthalic anhydride), 벤조(ghi)페릴렌-1,2-디카르복실산 무수물(benzo(ghi)perylene-1,2-dicarboxylic anhydride), 바이사이클로[2.2.2]옥탄-2,3-디카르복실산 무수물(bicyclo[2.2.2]octane-2,3-dicarboxylic anhydride), 테트라페닐-1,2-디하이드로프탈산 무수물(tetraphenyl-1,2-dihydrophthalic anhydride), 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물(perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1,8-나프탈산 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 및 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1,8-나프탈산 무수물일 수 있다.
- [0091] 상기 흑연성 탄소계 화합물은 전술한 바를 따른다.
- [0092] 상기 코팅용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있으며, 전술한 성분을 녹일 수 있는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 일례로, 상기 용매는 물과 알코올의 혼합 용매, 또는 하나 혹은 그 이상의 유기용매 혼합물일 수 있으며, 이 경우 상기 알코올은 탄소수 1 내지 6의 저급 알코올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등일 수 있다. 유기 용매로는 아세트산, 디메틸포름아미드(dimethyl formamide; DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 디메틸술폭시드(dimethyl sulfoxide; DMSO) 등의 극성 용매, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 플루오로알칸, 헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 데칸, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, 디이소부틸렌, 1-헥센, 1-클로로부탄, 1-클로로펜탄, o-자일렌, 디이소프로필 에테르, 2-클로로프로판, 톨루엔, 1-클로로프로판, 클로로벤젠, 벤젠, 디에틸 에테르, 디에틸 설파이드, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 아닐린, 디에틸아민, 에테르, 사염화탄소, 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 및 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF) 등의 비극성 용매를 사용할 수도 있다. 바람직하기로는 디메틸포름아미드, 메틸렌 클로라이드 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0093] 상기 용매의 함량은 코팅을 용이하게 할 수 있는 정도의 농도를 갖는 수준으로 함유될 수 있으며, 구체적인 함량은 코팅 방법 및 장치에 따라 달라진다. 일례로, 상기 고분자 조성물 및 상기 방향족 탄화수소기를 포함하는 화합물을 용액에 분산시킨 후 이를 혼합하여 코팅액을 제조할 수 있으며, 이때 최종 코팅액의 농도가 0.005 내지 20 중량% (고형분 함량)의 범위가 되도록 조절한 다음 코팅을 수행한다.
- [0094] 본 단계에서의 코팅은 특별히 한정하지 않으며, 공지의 습식 코팅 방식이면 어느 것이든 가능하다. 일례로, 닥터 블레이드(Doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법, 다이 캐스팅(Die casting), 콤마 코팅(Comma coating), 스크린 프린팅(Screen printing), 감압 여과 코팅(vacuum filtration coating) 등의 방법을 들 수 있다.

- [0095] 이어서, 코팅 후 용매 제거를 위한 건조 공정을 수행한다. 상기 건조 공정은 용매를 충분히 제거할 수 있는 수준의 온도 및 시간에서 수행하며, 그 조건은 용매의 종류에 따라 달라질 수 있으므로 본 발명에서 특별히 언급하지는 않는다. 일례로, 건조는 30 내지 200℃의 진공 오븐에서 수행할 수 있고, 건조 방법으로는 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조 등의 건조법을 사용할 수 있다. 건조 시간에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30초 내지 24시간의 범위에서 행해진다.
- [0096] 본 발명에 따른 코팅용 조성물의 농도 또는 코팅 횟수 등을 조절하여 최종적으로 형성되는 코팅층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0098] 또한, 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [0099] 상기 리튬-황 전지는 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 분리막으로서 본 발명에 따른 분리막을 포함한다.
- [0100] 상기 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포된 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 양극 집전체는 양극 활물질을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0102] 상기 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 양극 활물질은 양극 활물질과 선택적으로 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 양극 활물질로 황 계열 화합물을 포함한다. 상기 황 계열 화합물은 무기 황(S₈), Li₂S_n(n≥1), 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n, x=2.5 내지 50, n≥2)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S₈)을 사용할 수 있다.
- [0105] 상기 황 계열 화합물은 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 도전재와 복합화하여 사용된다. 바람직하기로, 상기 양극 활물질은 황-탄소 복합체일 수 있다.
- [0106] 상기 황-탄소 복합체에서 탄소는 다공성 탄소재로 양극 활물질인 황이 균일하고 안정적으로 고정될 수 있는 골격을 제공하며, 황의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.
- [0107] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며, 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm 범위이며, 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.
- [0108] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬-황 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [0109] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그래파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 다공성 탄소재는 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0110] 상기 양극 활물질은 전술한 조성 이외에 전이금속 원소, IIIA족 원소, IVA족 원소, 이들 원소들의 황 화합물, 및 이들 원소들과 황의 합금 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0111] 상기 전이금속 원소로는 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au 또는 Hg 등이 포함되고, 상기 IIIA족 원소로는 Al, Ga, In, Ti 등이 포함되며, 상기 IVA족 원소로는 Ge,

Sn, Pb 등이 포함될 수 있다.

- [0112] 또한, 상기 양극은 도전체를 더 포함할 수 있으며, 상기 도전체는 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 집전체(current collector)로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하는 물질로서, 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0113] 예를 들어 상기 도전체로는 다공성을 갖는 탄소계 물질을 사용할 수 있으며, 이와 같은 탄소계 물질로는 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 활성탄, 탄소 섬유 등이 있고, 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료가 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 양극은 바인더를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 바인더는 양극을 구성하는 성분들 간 및 이들과 집전체 간의 결합력을 보다 높이는 것으로, 당해 업계에서 공지된 모든 바인더를 사용할 수 있다.
- [0115] 예를 들어 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로 에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종, 2종 이상의 혼합물 또는 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0116] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전체, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0117] 상기 음극은 음극 활물질로 리튬(Li⁺)을 가역적으로 흡장(Intercalation) 또는 방출(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 흡장 또는 방출할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온(Li⁺)과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬(Li)과 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 프랑슘(Fr), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra), 알루미늄(Al) 및 주석(Sn)으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다. 바람직하게 상기 음극 활물질은 리튬 금속일 수 있으며, 구체적으로, 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 분말의 형태일 수 있다.
- [0118] 상기 음극 집전체는 양극 집전체에서 설명한 바와 같다.
- [0119] 또한, 상기 음극은 바인더, 도전체 및 증점제 등의 첨가제들을 추가로 포함할 수 있으며, 음극 제조시 사용되는 통상적인 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0120] 상기 분리막은 전술한 바를 따른다.
- [0121] 상기 전해질은 리튬 이온을 포함하며, 이를 매개로 양극과 음극에서 전기 화학적인 산화 또는 환원 반응을 일으키기 위한 것이다.
- [0122] 상기 전해질은 리튬 금속과 반응하지 않는 비수 전해액 또는 고체 전해질이 가능하나 바람직하게는 비수 전해질이고, 전해질 염 및 유기 용매를 포함한다.
- [0123] 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, LiN(SO₂F)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0124] 상기 리튬염의 농도는 전해질 용매 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 내지 2 M, 구체적으로 0.4 내지 2 M, 더욱 구체적으로 0.4 내지 1.7 M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.2 M 미만으로 사용하

면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M 을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소될 수 있다.

- [0125] 상기 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아마이드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 에테르계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0126] 상기 에테르계 화합물은 비환형 에테르 및 환형 에테르를 포함할 수 있다.
- [0127] 예를 들어, 상기 비환형 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 메톡시에톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 메틸에틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 일례로, 상기 환형 에테르는 1,3-디옥솔란, 4,5-디메틸-디옥솔란, 4,5-디에틸-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 4-에틸-1,3-디옥솔란, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메톡시테트라하이드로퓨란, 2-에톡시테트라하이드로퓨란, 2-메틸-1,3-디옥솔란, 2-비닐-1,3-디옥솔란, 2,2-디메틸-1,3-디옥솔란, 2-메톡시-1,3-디옥솔란, 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥솔란, 테트라하이드로피란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시 벤젠, 1,3-디메톡시 벤젠, 1,4-디메톡시 벤젠, 아이소소바이드 디메틸 에테르(isosorbide dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 또한 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-헵틸렌 카보네이트, 2,3-헵틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [0133] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [0134] 상기 리튬 이차전지의 형상은 특별히 제한되지 않으며 원통형, 적층형, 코인형 등 다양한 형상으로 할 수 있다.
- [0136] 또한, 본 발명은 상기 리튬-황 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [0137] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0138] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수

있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0140] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0142] **제조예: 코팅층 형성용 고분자의 제조**

[0143] [제조예 1]

[0144] 가지형 폴리에틸렌이민(branched PEI(b-PEI600), M_n 600 g/mol, 시그마 알드리치사 제품) 5.0 g과 1,8-나프탈산 무수물(시그마 알드리치사 제품) 6.9 g을 디메틸포름아미드에 용해시킨 후 90 °C에서 48 시간 동안 교반하여 1,8-나프탈산 무수물로 치환된 폴리에틸렌이민(PEI600-NA)을 제조하였다.

[0145] [제조예 2]

[0146] 가지형 폴리에틸렌이민(branched PEI(b-PEI10k), M_n 10,000 g/mol, 시그마 알드리치사 제품) 2.0 g과 1,8-나프탈산 무수물(시그마 알드리치사 제품) 2.76 g을 디메틸포름아미드에 용해시킨 후 90 °C에서 48 시간 동안 교반하여 1,8-나프탈산 무수물로 치환된 폴리에틸렌이민(PEI10k-NA)을 제조하였다.

[0147] [제조예 3]

[0148] 제4세대 폴리아미도아민(시그마 알드리치사 제품) 0.025 g과 1,8-나프탈산 무수물(시그마 알드리치사 제품) 0.0268 g을 디메틸포름아미드에 용해시킨 후 90 °C에서 48 시간 동안 교반하여 1,8-나프탈산 무수물로 치환된 폴리아미도아민 덴드리머를 제조하였다.

[0150] **실험예 1. 고분자의 물성 평가**

[0151] 상기 제조예에서 수득한 고분자와 치환 전의 가지형 폴리에틸렌이민의 물성을 측정하였으며, 이때 얻어진 결과는 하기 도 1 내지 3에 나타내었다. 물성 평가 방법은 다음과 같다.

[0152] (1) ^1H NMR(Nuclear Magnetic Resonance; 핵자기 공명) 측정

[0153] 치환 전의 가지형 폴리에틸렌이민과 제조예 1에 따른 고분자를 NMR 분광기(Bruker 700 MHz NMR, Bruker사 제품)를 이용하여 CDCl_3 용매에 녹여 측정하였다.

[0154] (2) TGA (Thermogravimetric Analyzer; 열중량분석기) 측정

[0155] 열중량분석기(TGA/DSC 2, Mettler Toledo사 제품)를 이용하여 N_2 조건에서 측정하였다.

[0156] (3) DSC(Differential Scanning Calorimeters; 시차주사열량계) 측정

[0157] 치환 전의 가지형 폴리에틸렌이민과 제조예 2에 따른 고분자를 시차 주사 열량측정기(Perkin Elmer DSC 8000)을 이용하여 10 °C/min로 -80 °C 에서 200 °C까지 승온하여 측정하였다.

[0159] 도 1을 참조하면, 상기 제조예 1에 따라 제조된 고분자의 경우 치환 전의 가지형 폴리에틸렌이민의 경우 존재하지 않던 7.2 내지 8.5 범위에서의 피크가 존재함을 통해 측쇄가 1,8-나프탈릭안하이드라이드로부터 유래된 방향족 탄화수소기로 치환됨을 확인할 수 있다.

[0160] 또한, 도 2 내지 4에 나타낸 바와 같이 제조예 1 및 2에 따른 고분자의 경우 치환하지 않은 가지형 폴리에틸렌이민과 비교하여 열분해 온도 및 유리전이온도가 상승함을 확인할 수 있다.

[0162] **실시예 및 비교예**

[0163] [실시예 1]

[0164] (1) 분리막 제조

[0165] 다공성 기체로 20 μm 의 폴리에틸렌(기공도 68 %) 필름을 준비하였다.

[0166] 그래핀 옥사이드(SE2430, Sixth Element사 제품)를 300 °C에서 1시간동안 열처리하여 환원시킨 후 고속 혼합기와 초음파 호모게나이저를 이용하여 박리된 환원 그래핀 옥사이드(두께 15 nm)를 제조하였다.

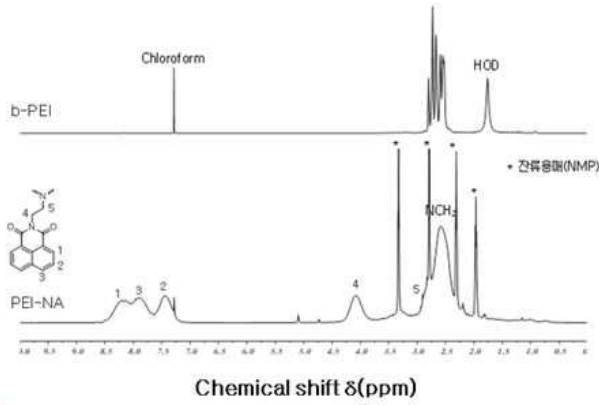
- [0167] 에탄올에 상기 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 1에서 얻어진 고분자를 1:1의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 상기 다공성 기재 상에 도포하여 코팅층을 형성한 후, 60 °C에서 12 시간 동안 건조하여 0.3 μm 두께로 코팅층이 형성된 분리막을 제조하였다.
- [0169] (2) 리튬-황 전지의 제조
- [0170] 황을 아세토니트릴 중에서 도전재와 바인더와 볼밀을 사용하여 믹싱하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 도전재로는 카본블랙을, 바인더로는 폴리에틸렌옥사이드(분자량 5,000,000g/mol)을 각각 사용하였으며, 혼합비율은 중량비로 황:도전재:바인더가 60:20:20가 되도록 하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0171] 상기 양극과 함께, 음극으로 45 μm 두께의 리튬 금속 박막을 사용하였고, 전해질로 1,3-디옥솔란과 디메틸 에테르(DOL:DME=1:1(부피비))로 이루어진 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI)와 1 중량%의 질산 리튬(LiNO₃)를 용해시킨 혼합액을 사용하였다.
- [0172] 구체적으로, 상기 제조된 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 그 사이에 상기 분리막을 게재한 후, 상기 제조된 전해액 100 μl를 주입하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0173] [실시예 2]
- [0174] 분리막 제조시 0.7 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0175] [실시예 3]
- [0176] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 1에서 얻어진 고분자를 1:2의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0177] [실시예 4]
- [0178] 분리막 제조시 0.6 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0179] [실시예 5]
- [0180] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 2에서 얻어진 고분자를 1:1의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0181] [실시예 6]
- [0182] 분리막 제조시 0.7 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0183] [실시예 7]
- [0184] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 2에서 얻어진 고분자를 1:2의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0185] [실시예 8]
- [0186] 분리막 제조시 0.6 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0187] [비교예 1]
- [0188] 분리막으로 코팅층을 형성하지 않고, 다공성 기재를 그대로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0189] [비교예 2]
- [0190] 분리막 제조시 제조예 3에서 얻어진 고분자를 메틸렌 클로라이드에 1 중량%로 용해시킨 코팅용 조성물을 사용하여 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.

- [0191] [비교예 3]
- [0192] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드만을 0.1 중량%로 포함하는 코팅용 조성물을 사용하여 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0193] [비교예 4]
- [0194] 분리막 제조시 0.7 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0195] [비교예 5]
- [0196] 분리막 제조시 박리 처리하지 않은 환원 그래핀 옥사이드:제조예 1에서 얻어진 고분자:바인더로서 폴리 비닐피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone), M_w 360,000 g/mol, 시그마 알드리치사 제품)을 1:1:20의 중량비로 혼합한 코팅용 조성물을 사용하고, 5.0 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0197] [비교예 6]
- [0198] 분리막 제조시 12.0 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0199] [비교예 7]
- [0200] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 3에서 얻어진 고분자를 1:1의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0201] [비교예 8]
- [0202] 분리막 제조시 0.7 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 비교예 7와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0203] [비교예 9]
- [0204] 분리막 제조시 환원 그래핀 옥사이드와 제조예 3에서 얻어진 고분자를 1:2의 중량비로 포함하는 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 7와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0205] [비교예 10]
- [0206] 분리막 제조시 0.6 μm 두께로 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 상기 비교예 9와 동일하게 수행하여 코인형의 리튬-황 전지를 제조하였다.
- [0208] **실험예 2. 전지 성능 평가**
- [0209] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 전지를 0.1 C의 전류밀도로 방전과 충전을 2.5 회 반복한 후 0.2 C의 전류밀도로 방전과 충전을 3회 진행한 후 0.5 C 방전과 0.3 C 충전을 진행하면서 방전 용량 및 쿨롱 효율을 측정하여 전지 성능을 확인하였다. 이때 얻어진 결과를 도 5 내지 8에 나타내었다.
- [0211] 도 5 내지 8에 나타낸 바와 같이, 실시예에 따른 전지의 방전량이 비교예에 비해 우수함을 확인할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 코팅층을 포함하는 분리막을 사용하는 경우 양극에서 용출된 폴리설퍼이드가 실시예 분리막의 표면에 흡착되어 재사용됨으로써 방전 용량의 수치가 비교예에 비해 높을 뿐만 아니라 용량 유지율 또한 우수하여 수명 특성이 보다 향상됨을 알 수 있다. 특히, 도 8을 보면, 덴드리머 형태의 고분자를 이용하여 코팅층을 형성하는 경우 고율에서 방전 용량이 급락하여 수명이 단축되어 조기퇴화됨을 확인할 수 있다.
- [0213] **실험예 3. 주사 전자 현미경 분석**
- [0214] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 5에서 제조한 분리막을 전지구동 전에 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)(모델명:S-4800, HITACHI사)을 이용하여 관찰하였다. 이때 얻어진 결과를 하기 도 9 내지 11에 나타내었다.
- [0216] 도 9 내지 11을 참조하면, 실시예 1 및 2의 분리막의 경우 기재 상에 코팅층이 균일하게 치밀하게 형성됨을 확인할 수 있다. 이와 비교하여 도 11를 보면, 분리막 상에 박리처리를 하지 않은 환원 그래핀 옥사이드가 응집되

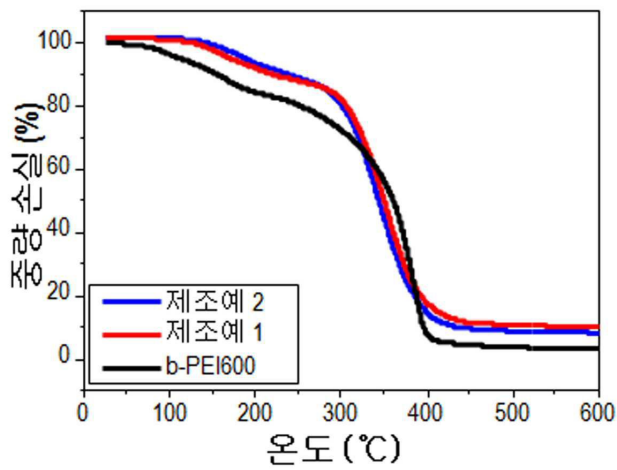
어 있음을 알 수 있다.

도면

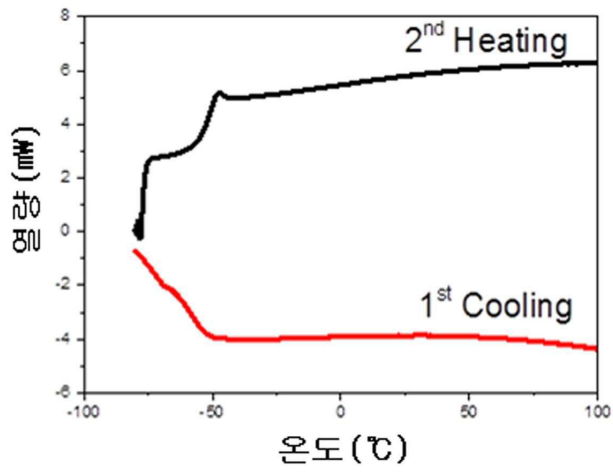
도면1



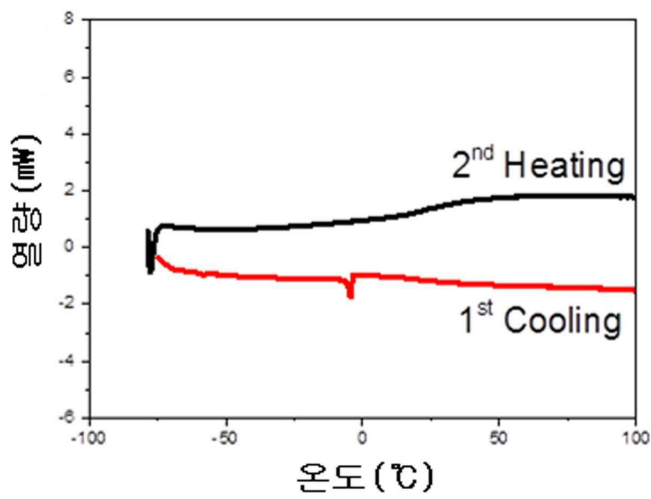
도면2



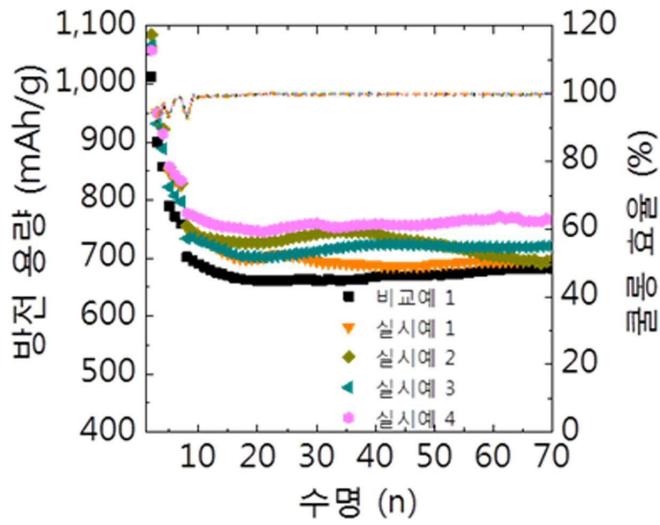
도면3



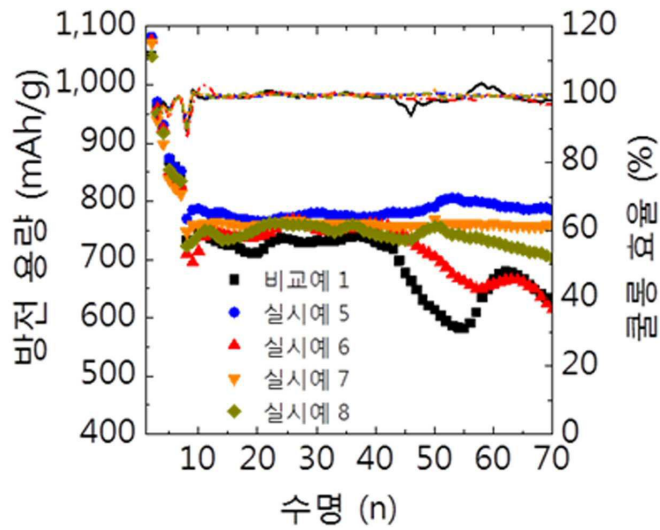
도면4



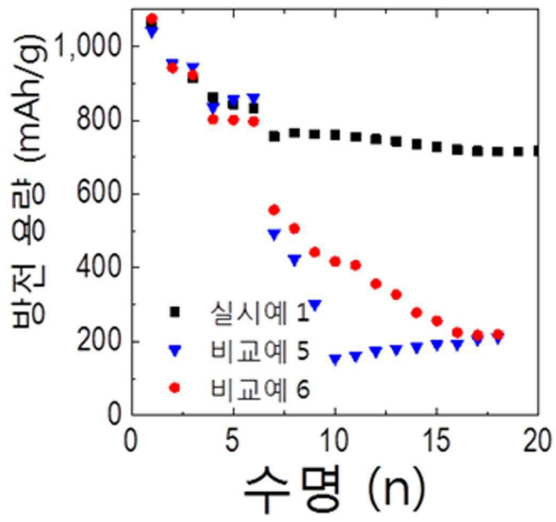
도면5



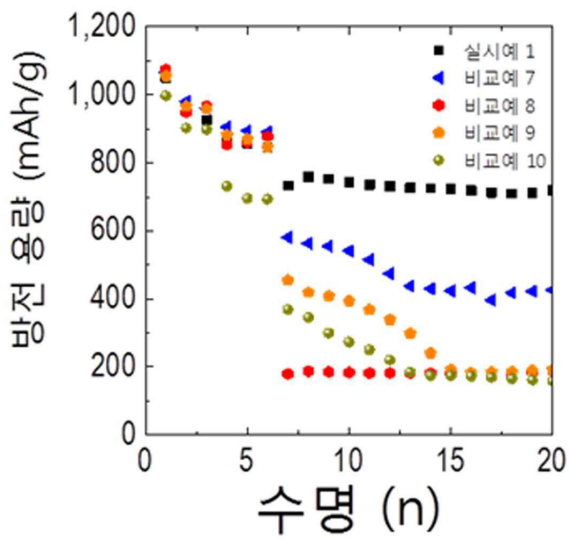
도면6



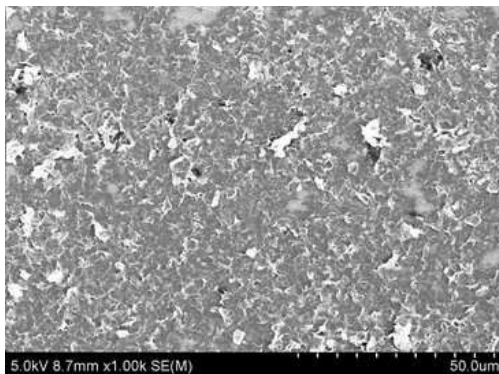
도면7



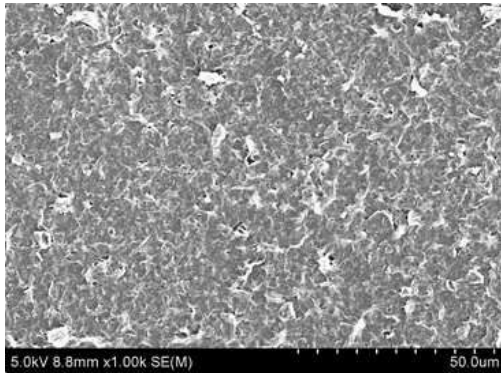
도면8



도면9



도면10



도면11

