(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 7 월 5 일 (05.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/124635 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015247

(22) 국제출원일: 2017 년 12 월 21 일 (21.12.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0180433 2016 년 12 월 27 일 (27.12.2016) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **송지은 (SONG, Jieun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **손권남 (SOHN, Kwonnam)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **양두경 (YANG, Doo Kyung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김윤경 (KIM, Yun Kyoung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

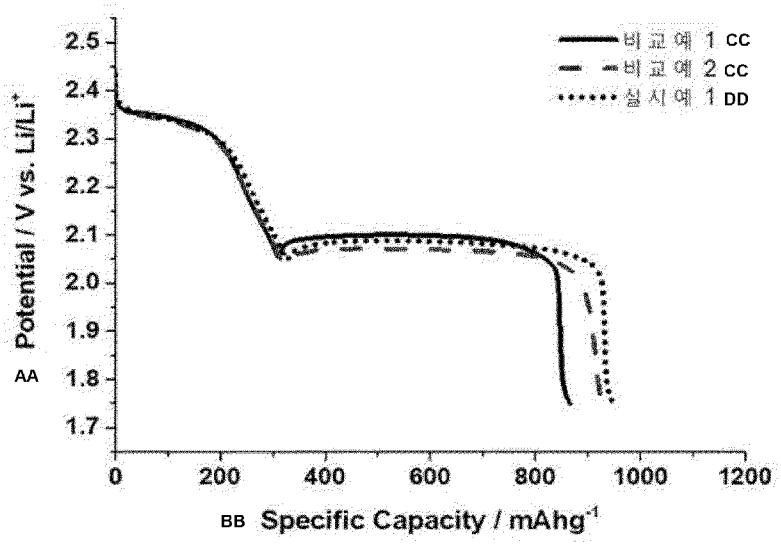
(74) 대리인: **김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.)**; 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 홍은빌딩) (워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** SEPARATOR AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

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



AA ... Potential / V vs. Li/Li+
BB ... Specific Capacity / mAhg-1
CC ... Comparative example
DD ... Example 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a separator and a lithium-sulfur battery comprising same, the separator having at least one side of a porous substrate thereof coated with graphene oxide and boron nitride and thereby being capable of simultaneously solving problems caused by lithium polysulfides and lithium dendrites occurring in conventional lithium-sulfur batteries.

(57) **요약서:** 본 발명은 다공성 기재의 적어도 일면을 산화 그래핀과 질화붕소로 코팅한 분리막을 구비하여 종래 리튬-황 전지에서 발생하는 리튬 폴리설파이드 및 리튬 덴드라이트로 인한 문제를 동시에 해소할 수 있는 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

WO 2018/124635 A1

[다음 쪽 계속]

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지

기술분야

[1] 본 출원은 2016년 12월 27일자 한국 특허출원 제10-2016-0180433호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 발명은 리튬 폴리설파이드 및 리튬 덴드라이트로 인한 문제를 동시에 해소할 수 있는 분리막 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경기술

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

[4] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한, 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1675mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO_2 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[5] 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, x=2~8)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.

[6] 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 알루미나 등을 첨가하거나, 표면을 옥시카보네이트 등으로 코팅하는 방법이 제안되었으나, 이러한 방법은 처리 과정중 황이 유실되거나 복잡할 뿐만 아니라 활물질인 황을 넣을 수 있는 양(즉, 로딩양)이 제한된다.

[7] 한편, 리튬-황 전지에서 음극인 리튬 음극의 표면에는 리튬 금속이 석출, 용해로 생성된 리튬 금속 입자와 리튬 설파이드가 혼재된다. 이로 인하여 리튬

음극의 표면은 다공성 구조로 바뀌게 되고, 일부는 수지상으로 성장하여 리튬 덴드라이트(dendrite)가 발생 및 성장한다.

[8] 이와 같이 형성된 다공성 구조 및 리튬 덴드라이트로 인하여, 리튬 금속의 손실이 가속되고, 비가역 용량을 초래하여 리튬-황 전지의 수명은 감소하게 된다. 또한, 리튬 덴드라이트는 반응성이 매우 뛰어나 리튬-황 전지의 단락, 발열, 발화 및 폭발을 일으켜 안정성에 심각한 문제를 야기한다.

[9] 이 문제를 해소하기 위해 전극 상에 보호막 등의 추가 코팅층을 형성하는 방법이 제안되었으나, 상기 보호막 자체가 저항층으로 작용하여 전해질의 리튬 이온의 경로가 길어지거나 차단되어 원하는 수준으로 전지 성능 향상 효과를 확보할 수 없었다.

[10] 따라서 리튬-황 전지의 상용화를 위해서, 리튬 폴리설파이드와 리튬 덴드라이트 문제는 가장 우선적으로 해결해야 할 과제이다.

[11]

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] 대한민국 공개특허 제2015-0133343호 (2015.11.30), 리튬 설퍼 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 설퍼 전지

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 이에 본 발명에서는 리튬-황 전지의 양극 측에서 발생하는 리튬 폴리설파이드와 음극 측에서 발생하는 리튬 덴드라이트의 문제를 해소하기 위해, 이와 접하는 분리막에 산화 그래핀과 질화붕소를 적용한 새로운 구조를 적용한 결과, 상기 문제를 동시에 해결하여 리튬-황 전지의 전지 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[16] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 폴리설파이드 및 리튬 덴드라이트에 의한 문제를 동시에 해소할 수 있는 리튬-황 전지용 분리막을 제공하는데 있다.

[17] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 분리막을 구비하여 전지 성능이 향상된 리튬-황 전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[18] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 다공성 기재; 및 이의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되, 상기 코팅층은 산화 그래핀과 질화붕소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막을 제공한다.

[19] 이때 상기 코팅층 내 산화 그래핀과 질화붕소는 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 한다.

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

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 분리막은 산화 그래핀과 질화붕소를 함께 포함하여 리튬-황 전지의 양극 및 음극에서 각각 발생하는 리튬 폴리설파이드와 리튬 덴드라이트에 의한 문제를 동시에 해소한다.

[22] 상기 분리막이 구비된 리튬-황 전지는 황의 용량 저하가 발생하지 않아 고용량 전지 구현이 가능하고 황을 고로딩으로 안정적으로 적용 가능할뿐만 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

[23] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-황 전지를 보여주는 단면도이다.

[24] 도 2는 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 용량을 보여주는 그래프이다.

[25] 도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬-황 전지의 수명 특성을 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[26] 본 발명은 리튬-황 전지 및 이에 사용하는 분리막을 제시한다.

[27] 도 1은 리튬-황 전지(10)를 보여주는 단면도로, 음극(1)으로 리튬 금속을, 양극(3)으로 황을 포함하고, 이들 사이에 분리막(5)이 배치된 구조를 갖는다. 이때 전해질(미도시)은 상기 음극(1)과 양극(3) 사이에 분리막(5)이 함침된 형태로 존재한다.

[28] 리튬-황 전지(10)의 충방전시 양극에서는 리튬 폴리설파이드가 생성되고, 이로 인해 전지(10)의 충전 용량 감소 및 에너지 감소가 야기되고, 음극(1)에서는 리튬 덴드라이트의 발생으로 인해 전지 수명 감소와 함께 전지의 단락, 발열, 발화 및 폭발과 같은 안정성 문제가 동시에 발생한다. 이 문제를 해소하기 위해 전극 상에 새로운 조성을 첨가하거나 추가 코팅층을 형성하는 방법이 제안되었으나, 원하는 수준으로 전지 성능 향상 효과를 확보할 수 없었다.

[29] 이에 본 발명에서는 이러한 문제를 동시에 해결하기 위해 새로운 구조의 분리막(5)을 제시한다.

[30] 구체적으로, 본 발명에 따른 분리막(5)은 다공성 기재 및 이의 일면 또는 양면에 코팅층을 형성한다. 상기 코팅층을 다공성 기재의 일면에 형성할 경우 코팅층은 음극(1) 또는 양극(3) 측 어느 곳에서도 위치할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않는다.

[31]

[32] 분리막(5)을 구성하는 다공성 기재는 음극(1)과 양극(3)을 서로 분리 또는 절연시키면서 상기 음극(1) 및 양극(3) 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막(5)은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막(5)은 필름과 같은 독립적인 부재일 수 있다.

[33] 구체적으로는, 다공성 기재는 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] 상기 다공성 기재의 재질로는 본 발명에서 한정하지 않고, 이 분야에서 통상적으로 사용하는 재질이 가능하다. 대표적으로, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 아라미드와 같은 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로오스, 나일론, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸 및 폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.

[35] 상기 다공성 기재의 두께는 3㎛ 내지 100㎛, 바람직하기로 3㎛ 내지 50㎛일 수 있다. 다공성 기재의 범위가 특별히 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇은 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막(5)이 쉽게 손상될 수 있다. 한편, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.1㎛ 내지 10㎛ 및 25% 내지 85%일 수 있다.

[36]

[37] 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층은 리튬 폴리설파이드와 리튬 덴드라이트에 의해 야기되는 문제를 동시에 해결할 수 있는 역할을 하며, 이를 위해 산화 그래핀과 질화붕소를 동시에 포함한다.

[38] 산화 그래핀은 그래핀의 산화물 형태로 그래핀 옥사이드라고 하며, 그 구조가 아직까지는 명확하게 규명되어 있지 않다. 그래핀 자체는 높은 전기 전도성을 가지며, 이 특성으로는 전해액이 담지되어야 하고 리튬 이온이 전달되어야 하는 분리막(5)에 적용하기에 곤란하다. 산화 그래핀은 절연체의 특성을 가지고 전기 저항이 매우 큰 반면, 적층된 산화 그래핀 사이로 리튬 이온이 쉽게 이동할 수 있다.

[39] 특히, 본 발명에서 산화 그래핀은 분리막(5)의 코팅층에 적용되어 양극(3)의 황과 음극(1)의 리튬과의 반응에 의해 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하여 이의 셔틀 효과(Shuttle effect)에 의해 발생하는 음극(1) 표면에서의 부반응, 일례로 리튬 금속과 반응하여 계면에 Li_2S의 고저항층을 형성하거나 전극 계면에 석출되는 등의 문제를 해소하여 전지의 쿨롱 효율(Coulomb efficiency)과 순환 안정성을 향상시킬 수 있다.

[40] 더불어, 상기 리튬 폴리설파이드를 분리막(5)의 코팅층에 구속하여 리튬 폴리설파이드의 음극(1)으로의 확산 이동을 억제하여 종래 리튬 폴리설파이드에 의해 발생하는 황의 용량감소(capacity loss) 문제를 해결하여 고용량의 전지

구현이 가능하고, 황을 고로딩하더라도 안전한 구현이 가능하다. 더불어, 리튬 폴리설파이드를 구속함에 따라 양극(3)의 전기화학 반응 영역에서 이탈되는 것을 최소화한다.

[41] 본 발명에서 제시하는 산화 그래핀은 제조 방법에 따라 약간씩 달라지나 표면 또는 내부에 산소를 포함하는 관능기가 존재하고 여러 형태의 결함(defect)이 존재한다. 또한, 제조방법에 따라서 표면 및 내부에 주로 히드록실기가 존재하고, 그 외에 카르복실기, 카르보닐기, 또는 에폭시기가 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 또는 아미노기 등의 관능기를 더욱 포함한다. 상기 산화 그래핀은 상기 관능기들로 인해 친수성을 가져 수용액 또는 친수성 용매에 분산되고, 여기에 초음파 인가를 통해 박리되어 카본 원자 한 장으로 구성된 매우 얇은 두께를 갖는 판상의 시트(sheet) 또는 플레이크(flake) 형태로 얻어질 수 있다.

[42] 구체적으로, 산화 그래핀은 두께가 수 nm, 바람직하기로 0.5 내지 100nm, 더욱 바람직하기로는 1 내지 50nm의 두께를 가지고, 길이가 0.1 내지 10㎛, 바람직하기로 1 내지 5㎛를 갖는다. 상기 산화 그래핀의 수 nm 수준의 두께로 인해 이를 여러 층 적층하더라도 여전히 나노 수준의 두께 유지에 유리한 이점이 있다. 이러한 나노 수준의 얇은 두께로 인해 산화 그래핀은 유연한 성질을 가지며 다공성 기재 상에 적층이 용이하고, 친수성 특성으로 인해 분리막(5)에 대한 접착력이 우수하여 코팅 도중 또는 작업 도중 분리가 쉽게 이루어지지 않는다.

[43] 이러한 효과를 갖는 산화 그래핀은 리튬 폴리설파이드에 의한 문제를 해소한다고 하더라도 실제 분리막(5)으로 적용시 산화 그래핀의 판상 구조 특성으로 인해 리튬 이온 전달 속도가 느려지는 새로운 문제가 발생하였다.

[44] 즉, 나노 수준의 두께를 갖는 산화 그래핀을 분리막(5) 상에 단독으로 적층할 경우 높은 수준으로 적층이 되어 리튬 이온이 이송될 수 있도록 산화 그래핀이 충분한 수준의 채널을 형성하지 않아, 리튬 이온의 전달이 쉽게 이루어지지 않는다. 달리 말하면, 액체 전해질을 사용할 경우 분리막(5)은 상기 액체 전해질에 충분히 함침된 (젖어있는 또는 wetting된) 형태로 존재하여야만 리튬 이온이 상기 분리막(5)을 통과하여 양극(3) 및 음극(1)으로 이송된다. 상기 리튬 이온은 산화 그래핀의 길이 방향에 대해 수직으로 통과가 어려우므로, 적층된 산화 그래핀 간 사이로 리튬 이온 확산 경로(lithium ion diffusion path)를 통해 이송된다. 이때 판상 구조의 산화 그래핀이 고밀도로 적층되어 있을 경우 상기 경로 확보가 용이하지 않거나, 길이 방향에 대해 수평으로 이동 후 경로를 통해 이송되는 등 리튬 이온의 이송 경로가 필요 이상으로 길어져 리튬 이온 전달 속도가 느려지는 문제가 발생한다. 느려진 리튬 이온 전달 속도는 낮은 리튬 이온 전도율과 함께 전지 내부의 임피던스를 높여 결과적으로 전지의 성능(즉, 비용량)을 저하시키는 문제를 야기한다.

[45] 이에 본 발명에서는 상기 산화 그래핀의 단독 사용으로 야기되는 문제를

해소하기 위해 질화붕소와 혼합하여 사용한다.

[46] 산화 그래핀과 혼합 사용하기 위해선, 상기 산화 그래핀에 의해 얻어지는 리튬 폴리설파이드 흡착에 영향을 주지 않으면서 리튬 이온 확산 경로의 확보를 용이하게 함과 동시에 리튬 이온 전도도를 높일 수 있는 물질이 선정되어야 한다. 많은 무기물 또는 유기물의 후보가 가능하다. 상기 언급한 물성에 최적화된 물질로서 질화붕소가 선정되었다.

[47] 질화붕소(Boron Nitride, BN, 또는 질화붕소)는 백색의 흑연이라고 불리우는 물질로, 흑연과 비슷한 방정계 구조를 가지고 있어 상기 흑연과 화학적 물리적으로 유사하나 전기적으로 뛰어난 절연체이다. 특히, 질화붕소는 산화 그래핀과 같이 판상의 시트(sheet) 또는 플레이크(flake) 형태를 가져 산화 그래핀과 혼합이 용이하고, 얻어진 혼합물로 코팅층 형성시 적층이 용이하다는 이점이 있다. 더욱이 상기 질화붕소는 적층 시 밀도감 있는(dense) 구조를 이룰 수 있다.

[48] 특히, 질화붕소는 산화 그래핀과는 다른 두께를 가져, 상기 산화 그래핀과 혼합 시 이들 간의 두께 차이에 의한 공간이 생성되고, 이 공간에 의해 리튬 이온이 확산되어 산화 그래핀 단독 또는 질화붕소 단독으로 사용할 경우와 비교하여 리튬 이온의 확산 경로를 보다 용이하게 확보할 수 있다.

[49] 본 발명에서 제시하는 질화붕소는 두께가 0.05 내지 2㎛, 바람직하기로 0.1 내지 1.5㎛, 더욱 바람직하기로 0.1 내지 1.0㎛, 길이가 0.1 내지 10㎛, 바람직하기로 0.5 내지 7㎛, 더욱 바람직하기로 1 내지 5㎛인 것을 사용한다.

[50] 이렇게 서로 다른 두께를 갖는 산화 그래핀과 질화붕소를 혼합 사용함으로써 리튬 이온이 전달되는 경로를 용이하게 확보할 뿐만 아니라 이를 통해 리튬 이온 전달이 용이하여 종래 산화 그래핀을 단독으로 사용할 경우 발생하는 문제점을 충분히 해소할 수 있다.

[51] 만약, 판상 구조가 아닌 입상의 무기물을 혼합하고자 하면 산화 그래핀 층 간 거리가 증가하여 전해액의 함침이 상대적으로 쉬어 리튬 이온이 쉽게 전달되는 이점이 있으나, 이 둘 간의 혼합 자체가 균일하지 않아 코팅층 전체가 동일한 특성 발현이 어렵고, 도막의 형태 유지 또는 다공성 기재에 대한 부착 및 접착능이 저하되어 분리막(5)으로서의 사용을 곤란하게 한다.

[52] 더불어, 본 발명에서 제시하는 질화붕소는 고온에서 변화 값이 적어 넓은 온도 범위에서 작동하는 전지에 사용시 우수한 전기 절연성을 유지할 수 있다. 또한, 상기 질화붕소는 유기 용매에 대한 안정성이 높고, 우수한 열 안정성을 가져 온도 변화에 의한 균열 또는 파손이 쉽게 발생하지 않는다.

[53] 이와 함께, 상기 질화붕소는 무기물 자체 특성으로 인해 산화 그래핀의 단독 코팅층 대비 강도를 높여, 음극(1)에서 발생하는 리튬 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제할 수 있다.

[54] 리튬 금속을 음극(1)으로 사용할 경우 전지 구동시 여러 가지 요인으로 인하여 리튬 금속 표면에 전자 밀도 불균일화가 일어날 수 있다. 이에 전극 표면에

나뭇가지 형태의 리튬 덴드라이트(dendrite)가 생성되어 전극 표면에 돌기가 형성 또는 성장하여 전극 표면이 매우 거칠어진다. 이러한 리튬 덴드라이트는 전지의 성능저하와 함께 심각한 경우 분리막(5)의 손상 및 전지의 단락(short circuit)을 유발한다. 그 결과, 전지 내 온도가 상승하여 전지의 폭발 및 화재의 위험성이 있다.

[55] 산화 그래핀은 나노 수준의 얇은 박막을 가져 이들 단독으로 사용할 경우 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 없다. 그러나 질화붕소를 함께 사용함으로써 코팅층 자체의 강도를 높여 상기 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하고, 성장하더라도 상기 섬유상 네트워크 구조의 촘촘한 구조를 뚫지 못하여 그 성장을 물리적으로 억제한다.

[56] 더불어, 본 발명에 따른 코팅층의 재료로 사용하는 산화 그래핀 및 질화붕소는 친수성을 가지며, 전해액으로 친수성 용매를 사용할 경우 높은 젖음성(wettability)을 가져 리튬 이온을 리튬 금속층 측으로 효과적으로 전달한다. 이로 인해 음극에 대해 균일하게 리튬 이온을 전달할 수 있다. 그 결과, 리튬 이온의 전달이 효과적으로 일어나게 되어 전지의 단락 없이 우수한 전지 특성을 가지며, 코팅층의 형성에도 저항 상승 없이 우수한 충방전 특성을 갖는다.

[57] 상기 효과를 충분히 확보하기 위해, 본 발명에 따른 코팅층은 산화 그래핀과 질화붕소의 함량비, 코팅층의 두께를 한정한다.

[58] 구체적으로, 상기 코팅층은 산화 그래핀:질화붕소가 1:1 내지 1:10의 중량비, 바람직하기로 1:4 내지 1:9의 중량비로 혼합한다. 만약, 산화 그래핀의 함량이 소량일 경우(또는 질화붕소의 함량이 과량인 경우), 리튬 폴리설파이드로 인해 야기되는 문제를 충분히 해소할 수 없다. 이와 반대로 질화붕소의 함량이 소량일 경우(또는 산화 그래핀 함량이 과량인 경우), 전해액의 투과가 어렵고 상기 제시한 리튬 덴드라이트의 성장의 물리적인 억제가 용이하지 않다.

[59] 또한, 코팅층의 두께는 특별히 한정하지 않으며, 상기 효과를 확보하면서도 전지의 내부 저항을 높이지 않는 범위를 가지며, 10nm 내지 100㎛일 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 5㎛일 수 있다. 만약 그 두께가 상기 범위 미만이면 코팅층으로서의 기능을 수행할 수 없고, 이와 반대로 상기 범위를 초과하면 안정적인 계면 특성을 부여할 수 있으나, 초기 계면 저항이 높아져 전지 제조 시 내부 저항의 증가를 초래할 수 있다.

[60] 상기 코팅층은 이미 언급한 바와 같이 분리막(5)의 일면 또는 양면에 형성이 가능하며, 이때 양면에 형성할 경우 상기 산화 그래핀과 질화붕소의 함량 및 코팅층의 두께를 서로 같거나 달리해서 형성할 수 있다.

[61] 본 발명에 따른 코팅층은 산화 그래핀과 질화붕소만 존재할 경우 그 효과가 우수하나, 필요한 경우 여러 가지 첨가제 등을 더욱 포함할 수 있다.

[62] 일례로, 산화 그래핀과 질화붕소의 결착 및 다공성 기재에 대한 부착력을 높이기 위해, 바인더를 더욱 포함할 수 있다.

[63] 상기 바인더는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 리튬-황 전지에서 통상적으로 사용하는 바인더면 어느 것이든 사용 가능하다. 대표적으로, 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라 플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[64] 상기 바인더는 산화 그래핀과 질화붕소의 총합 100 중량부 대비 30 중량부 이하, 바람직하기로 1 내지 20 중량부로 사용한다. 만약 바인더의 함량이 너무 많을 경우 리튬 이온 전달 속도가 늦어지거나 폴리설파이드의 흡착이 원활히 이뤄지지 않을 우려가 있다.

[65]

[66] 본 발명에서 제시하는 분리막(5)의 제조 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 통상의 기술자에 의해 공지의 방법 또는 이를 변형하는 다양한 방법이 사용 가능하다.

[67] 하나의 방법으로, 용매에 산화 그래핀과 질화붕소를 포함하는 코팅액을 제조한 다음, 이를 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅 후 건조하는 단계를 거쳐 수행한다.

[68] 또 다른 방법으로, 바인더를 사용할 경우 상기 코팅액을 기판 상에 코팅 후 건조하여 코팅층을 제조하고, 이를 다공성 기재에 전사하거나 합지하여 분리막(5)을 제조할 수 있다.

[69] 상기 용매는 산화 그래핀과 질화붕소를 충분히 분산시킬 수 있는 것이면 어느 것이든 가능하다. 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, DMFO(dimethyl formamide), DMSO(dimethyl sulfoxide) 등의 극성 용매, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 플루오로알칸, 펜탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, 데칸, 사이클로헥산, 사이클로펜탄, 디이소부틸렌, 1-펜텐, 1-클로로부탄, 1-클로로펜탄, o-자일렌, 디이소프로필 에테르, 2-클로로프로판, 톨루엔, 1-클로로프로판, 클로로벤젠, 벤젠,

디에틸에테르, 디에틸설파이드, 클로로포름, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 아닐린, 디에틸아민, 에테르, 사염화탄소 및 THF(Tetrahydrofuran) 등의 비극성 용매를 사용할 수도 있다. 바람직하기로는 물 또는 물과 저급 알코올의 혼합 용매가 사용될 수 있다.

[70] 상기 용매의 함량은 코팅을 용이하게 할 수 있는 정도의 농도를 갖는 수준으로 함유될 수 있으며, 구체적인 함량은 코팅 방법 및 장치에 따라 달라진다. 일례로, 산화 그래핀 및 질화붕소 각각을 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.

[71] 전사 등의 방법을 이용할 경우 분리 가능한 기판, 즉 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다. 이때 플라스틱 기판은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 폴리아릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리실란, 폴리실록산, 폴리실라잔, 폴리에틸렌, 폴리카르보실란, 폴리아크릴레이트, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 사이클릭올레핀 (코)폴리머, 폴리에틸(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아세탈, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에스테르설폰, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드, 퍼플루오로알킬 고분자 등이 가능하다.

[72] 필요한 경우, 코팅을 위해 제조된 코팅액은 균일한 분산을 위해 초음파를 인가할 수 있다. 초음파로 분쇄하는 단계를 더 포함하게 되면 용액 내 산화 그래핀 및 질화붕소의 분산성을 향상시킬 수 있어, 보다 균일한 특성을 갖는 코팅층의 제조를 가능케 한다.

[73] 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 방법 등을 들 수 있다.

[74] 이어, 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 200의 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.

[75] 본 발명에 따른 코팅액의 농도, 또는 코팅 횟수 등을 조절하여 최종적으로 코팅되는 코팅층의 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[76] 추가로, 본 발명에 따른 코팅층은 리튬 덴드라이트의 성장 억제를 위해 강도를

더욱 증가하거나, 리튬 이온 전달을 보다 원활히 수행하기 위해 추가 물질을 더욱 포함한다. 추가 가능한 조성으로는 이온 전도성 고분자 및 리튬염이 사용될 수 있다.

[77] 상기 이온 전도성 고분자는 코팅층의 강도를 높이거나 바인더와 같이 산화 그래핀과 질화붕소의 도막 형성을 위해 사용한다. 그 결과 리튬 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제한다. 또한, 이온 전도성 특징으로 인해 리튬 이온의 도약 메커니즘(hopping mechanism)에 의해서 전해액과 리튬 금속층 사이의 리튬 이온 전달 기능을 수행한다.

[78] 상기 이온 전도성 고분자는 중량평균분자량이 100 내지 10,000,000 g/mol을 가지며, 그 종류는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 통상적으로 사용하는 것이면 어느 것이든 가능하다. 일례로, 상기 이온 전도성 고분자로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드,
폴리비닐리덴플루오라이드-co-헥사플로로프로필렌, 폴리에틸렌이민, 폴리페닐렌테레프탈아미드, 폴리메톡시-폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리2-메톡시 에틸글리시딜에테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하고, 바람직하기로는 폴리에틸렌 옥사이드를 사용한다.

[79] 또한, 이온 전도성을 높이기 위해 리튬염을 더욱 포함할 수 있다. 리튬염으로는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 리튬 이차전지 중 전고체 전지에 사용 가능한 것이면 어느 것이든 가능하다. 구체적으로, 상기 리튬염으로는 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, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 리튬 보레이트, 리튬 이미드 등이 사용될 수 있으며, 바람직하기로 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 표시되는 LiTFSI(Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide), $(FSO_2)_2NLi$로 표시되는 LiFSI(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide가 가능하다.

[80] 이러한 이온 전도성 고분자 및 리튬염은 코팅층 조성 100 중량% 내에서 10 중량% 이하로 사용하는 것이 바람직하다.

[81]

[82] 전술한 바의 코팅층을 구비한 분리막(5)은 도 1에 도시한 바의 리튬-황 전지에 바람직하게 적용 가능하다.

[83] 이러한 리튬-황 전지는 리튬 폴리설파이드와 리튬 덴드라이트에 의해 야기되는 문제를 동시에 해소하여 리튬-황 전지의 용량 저하 문제 및 수명 저하 문제를 개선하여 고용량 및 고로딩 전극 구현이 가능할 뿐만 아니라 수명 특성을 개선하고, 폭발 및 화재 가능성이 없어 높은 안정성을 갖는 리튬-황 전지로 적용이 가능하다.

[84] 상기 리튬-황 전지에서 제시하는 양극, 음극 및 전해액에 대한 설명은 하기와

같다.

[85] 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질이 적층된 형태를 갖는다.

[86] 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[87] 양극 활물질로서 황 원소(elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이들은 황 물질 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 도전재와 복합하여 적용한다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2S_n ($n\geq1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$: $x=2.5 \sim 50$, $n\geq2$) 등일 수 있다.

[88] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

[89] 상기 양극은 양극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[90] 상기와 같은 양극은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 유기 용매 상에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포 및 건조하고, 선택적으로 전극 밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축 성형하여 제조할 수 있다. 이때 상기 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을

사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알코올 등을 들 수 있다.

[91]

[92] 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질이 적층된 형태를 갖는다. 필요한 경우 상기 음극 집전체는 생략이 가능하다.

[93] 이때 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 그 형태는 표면에 미세한 요철이 형성된/미형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[94] 리튬 금속층은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있다. 이때 리튬 합금은 리튬과 합금화가 가능한 원소를 포함하고, 이때 그 원소로는 Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 이들의 합금일 수 있다.

[95] 상기 리튬 금속층은 시트 또는 호일일 수 있으며, 경우에 따라 집전체 상에 리튬 금속 또는 리튬 합금이 건식 공정에 의해 증착 또는 코팅된 형태이거나, 입자상의 금속 및 합금이 습식 공정 등에 의해 증착 또는 코팅된 형태일 수 있다.

[96]

[97] 상기 리튬 이차전지의 전해액은 리튬염 함유 전해액으로 수계 또는 비수계 비수계 전해액일 수 있으며, 바람직하기로 유기용매 전해액과 리튬염으로 이루어진 비수계 전해질이다. 이외에 유기 고체 전해질 또는 무기 고체 전해질 등이 포함될 수 있지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[98] 비수계 유기용매는, 예를 들어, 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, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥솔란 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르계, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[99] 이때 비수계 용매로서 본 발명의 전극 보호층과 유사하도록 에테르계 용매를 사용하며, 그 예로는 테트라하이드로 퓨란, 에틸렌 옥사이드, 1,3-디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 사용된다.

[100] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 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, $LiSCN$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.

[101]

[102] 전술한 바의 리튬-황 전지(10)의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.

[103] 이러한 상기 양극(3), 분리막(5), 및 음극(1)이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 케이스의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬-황 전지(10)를 제조한다.

[104] 상기 리튬-황 전지(10)는 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[105]

[106] 본 발명에 따른 리튬-황 전지(10)는 고용량 및 고로딩 전지로서 이러한 특성이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차 (Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[107] 이하, 본 발명의 효과에 대한 이해를 돕기 위하여 실시예, 비교예 및 실험예를 기재한다. 다만, 하기 기재는 본 발명의 내용 및 효과에 관한 일 예에 해당할 뿐, 본 발명의 권리 범위 및 효과가 이에 한정되는 것은 아니다.

[108]

[109] [실시예]

[110] **실시예 1**

[111] (1) 분리막 제조

[112] 다공성 기재로 16㎛의 폴리프로필렌(기공도 50%) 필름을 준비하였다.

[113] 산화 그래핀 수분산액(0.01 중량% 농도, 두께 10nm, 길이 5㎛)와 질화붕소 수분산액(0.1 mg/mL 농도, 두께 0.2~0.5㎛, 길이 1~3㎛)을 혼합한 후 초음파를 8시간 동안 인가하여 코팅액을 제조하였다(산화 그래핀:질화붕소 = 1:9 중량비).

[114] 상기 다공성 기재 상에 상기 코팅액에 부은 후 감압 여과하여 다공성 기재의

양측에 코팅층을 형성하고, 70에서 24시간 동안 건조하여 분리막을 제조하였다. 이때 상기 코팅층은 두께가 약 1.5±0.5㎛으로 측정되었다.

[115]

[116] (2) 리튬-황 전지

[117] 전기전도성을 지니고 있는 도전성 탄소와 황을 도전성 탄소:황의 중량비(wt%) 30:70 (21g:49g)으로 볼밀공정을 통해 혼합하여 황-탄소 복합체를 얻었다. 양극 활물질 슬러리 전체 중량에 대하여, 상기 복합체를 포함하는 양극 활물질 70.0g, 도전재로 Super-P 20.0g, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드 10.0g 및 용매로 N-메틸-2-피롤리돈 500g의 조성으로 양극 활물질 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅하여 양극 활성부를 제조하였다.

[118] 상기 양극과 함께, 음극으로 약 40 ㎛의 두께를 갖는 리튬 호일을 사용하였고, 전해액으로 1M 농도의 $LiN(CF_3SO_2)_2$가 용해된 디메톡시에탄:디옥솔란(1:1의 부피비)의 혼합액을 사용하였으며, 상기 분리막을 사용하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[119]

[120] **비교예 1**

[121] 코팅층을 형성하지 않고, 다공성 기재를 그대로 분리막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[122]

[123] **비교예 2**

[124] 코팅층으로 산화 그래핀을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[125]

[126] **실험예 1**

[127] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬-황 전지를 0.3C/0.5C 충전/방전으로 조건 하에 구동하고, 초기 충방전 용량을 측정하였고, 200회 사이클을 수행하여 용량 변화를 확인하였다.

[128] 도 2는 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬-황 전지의 초기 충방전 용량을 보여주는 그래프이다. 도 2를 보면, 본 발명에 따라 코팅층을 갖는 실시예 1의 전지가, 이를 구비하지 않은 비교예 1 및 산화 그래핀 단독층을 갖는 비교예 2의 전지 대비 높은 초기 방전 용량을 가짐을 알 수 있다.

[129] 도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬-황 전지의 수명 특성을 보여주는 그래프이다. 도 3을 참조하면, 실시예 1의 전지의 경우 초기 충방전 대비 높은 용량 유지율을 보이며 용량 개선 효과가 나타났으며, 200회 사이클 동안 단락이 발생하지 않아 비교예 1의 전지 대비 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

[130] 이러한 결과로부터, 본 발명에서 제시하는 코팅층으로 인해 리튬-황 전지 구동 시 리튬 폴리설파이드를 흡착하고 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 높은

초기 충방전 용량 특성 및 우수한 수명 특성을 확보할 수 있음을 알 수 있다.

[131]

[132] [부호의 설명]

[133] 10: 리튬-황 전지

[134] 1: 음극

[135] 3: 양극

[136] 5: 분리막

청구범위

[청구항 1] 다공성 기재; 및 이의 적어도 일면에 형성된 코팅층을 포함하되,
상기 코팅층은 산화 그래핀과 질화붕소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재는 두께가 3 내지 100 ㎛이고, 기공 크기가 0.1 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌,
폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드,
폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르케톤,
폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드,
폴리에틸렌나프탈렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌,
폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리염화비닐, 폴리아크릴로니트릴,
셀룰로오스, 나일론, 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸, 및
폴리아릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 재질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 산화 그래핀 및 질화붕소가 1:1 내지 1:10의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 두께가 10nm 내지 100㎛인 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

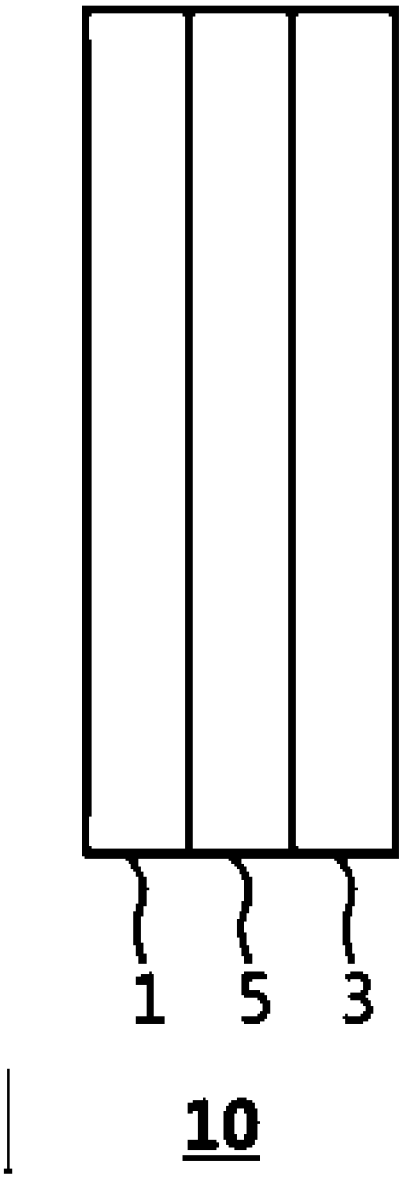
[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 산화 그래핀은 두께가 0.5 내지 100nm이고 길이가 0.1 내지 10㎛이며, 판상의 시트 또는 플레이크 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 질화붕소는 두께가 0.05 내지 2㎛이고 길이가 0.1 내지 10㎛이며, 판상의 시트 또는 플레이크 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

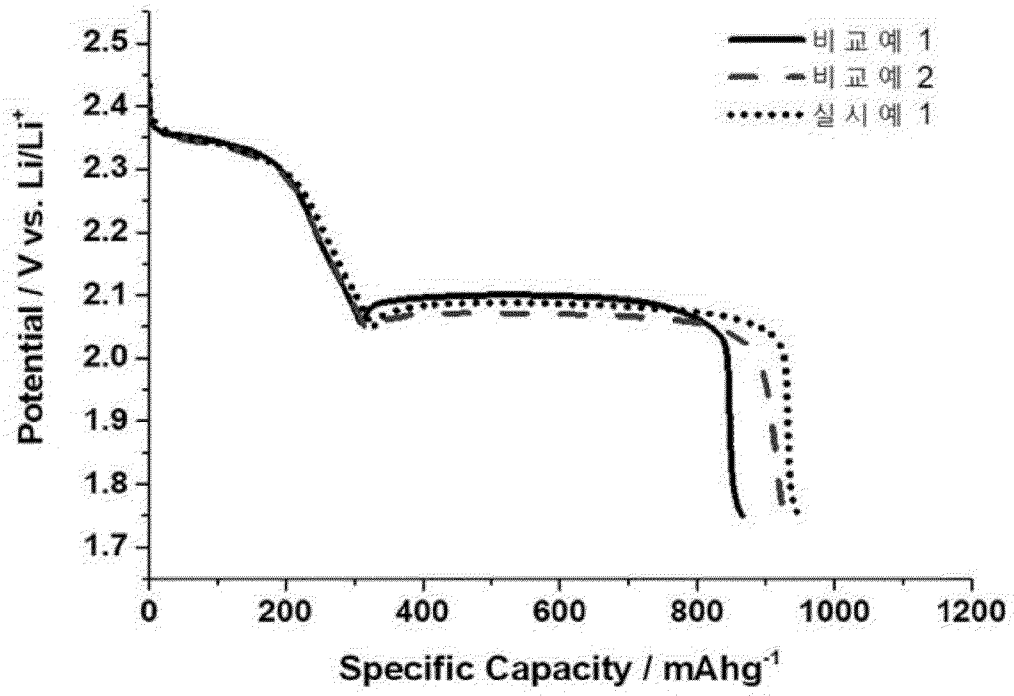
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 코팅층은 바인더, 이온 전도성 고분자 및 리튬염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지용 분리막.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-황 전지.

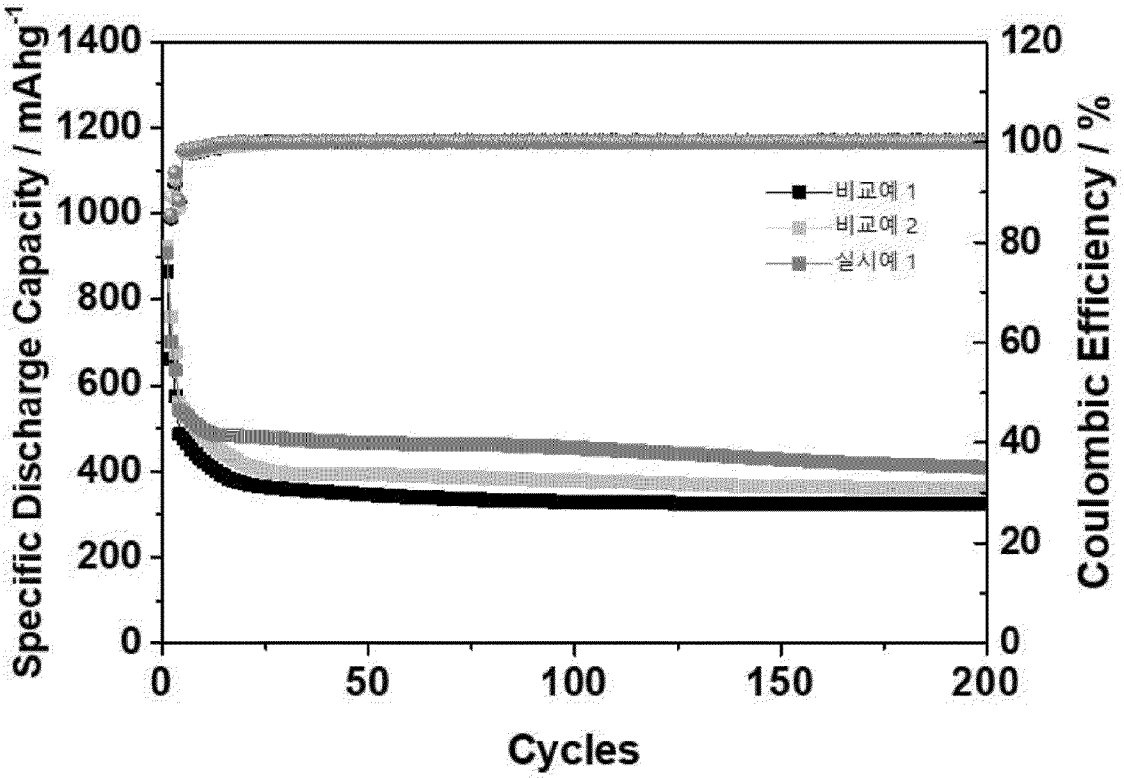
[도1]



[도2]


비교예 1
비교예 2
실시예 1
Potential / V vs. Li/Li+
Specific Capacity / mAhg-1
2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
2.0
1.9
1.8
1.7
0
200
400
600
800
1000
1200

[도3]


비교예 1
비교예 2
실시예 1
Specific Discharge Capacity / mAhg-1
Coulombic Efficiency / %
Cycles
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
120
100
80
60
40
20
0
50
100
150
200

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/015247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; H01M 2/14; D06M 11/74; H01M 10/052; H01M 4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: separation membrane, porous substrate, coating layer, graphene oxide, boron nitride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105970605 A (XIAMEN UNIVERSITY) 28 September 2016 See paragraphs [0002], [0015]-[0018], [0022]-[0026], [0030], [0039], [0047], [0049]; and example 1.	1-9
Y	CN 104993083 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY) 21 October 2015 See paragraphs [0007], [0009], [0014], [0015], [0020], [0031].	1-9
Y	CN 106129455 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 16 November 2016 See claim 1; paragraphs [0006], [0014], [0019], [0021], [0031]; and figure 1.	1-9
A	KR 10-2016-0077529 A (POSCO et al.) 04 July 2016 See claims 1, 3, 12-14; and paragraph [0039].	1-9
A	KR 10-2011-0083515 A (SONY CORPORATION) 20 July 2011 See paragraphs [0029], [0031], [0039], [0040], [0059]; and figure 1.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 APRIL 2018 (05.04.2018)	**06 APRIL 2018 (06.04.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/015247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 105970605 A	28/09/2016	NONE	
CN 104993083 A	21/10/2015	NONE	
CN 106129455 A	16/11/2016	NONE	
KR 10-2016-0077529 A	04/07/2016	KR 10-1696625 B1	16/01/2017
KR 10-2011-0083515 A	20/07/2011	CN 102130315 A	20/07/2011
		CN 102130315 B	16/12/2015
		JP 2011-165660 A	25/08/2011
		JP 2015-099801 A	28/05/2015
		JP 5703764 B2	22/04/2015
		JP 5888451 B2	22/03/2016
		US 2012-0015232 A1	19/01/2012
		US 2015-0263321 A1	17/09/2015
		US 9786888 B2	10/10/2017
		US 9859540 B2	02/01/2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/015247

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 2/14; D06M 11/74; H01M 10/052; H01M 4/58

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막, 다공성 기재, 코팅층, 산화 그래핀, 질화붕소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	CN 105970605 A (XIAMEN UNIVERSITY) 2016.09.28 단락 [0002], [0015]-[0018], [0022]-[0026], [0030], [0039], [0047], [0049]; 및 실시예 1 참조.	1-9
Y	CN 104993083 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY) 2015.10.21 단락 [0007], [0009], [0014], [0015], [0020], [0031] 참조.	1-9
Y	CN 106129455 A (SHANGHAI UNIVERSITY) 2016.11.16 청구항 1; 단락 [0006], [0014], [0019], [0021], [0031]; 및 도면 1 참조.	1-9
A	KR 10-2016-0077529 A (주식회사 포스코 등) 2016.07.04 청구항 1, 3, 12-14; 및 단락 [0039] 참조.	1-9
A	KR 10-2011-0083515 A (소니 주식회사) 2011.07.20 단락 [0029], [0031], [0039], [0040], [0059]; 및 도면 1 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 04월 05일 (05.04.2018)	2018년 04월 06일 (06.04.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/015247

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 105970605 A	2016/09/28	없음	
CN 104993083 A	2015/10/21	없음	
CN 106129455 A	2016/11/16	없음	
KR 10-2016-0077529 A	2016/07/04	KR 10-1696625 B1	2017/01/16
KR 10-2011-0083515 A	2011/07/20	CN 102130315 A	2011/07/20
		CN 102130315 B	2015/12/16
		JP 2011-165660 A	2011/08/25
		JP 2015-099801 A	2015/05/28
		JP 5703764 B2	2015/04/22
		JP 5888451 B2	2016/03/22
		US 2012-0015232 A1	2012/01/19
		US 2015-0263321 A1	2015/09/17
		US 9786888 B2	2017/10/10
		US 9859540 B2	2018/01/02