



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0052406
(43) 공개일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0148072
(22) 출원일자 2017년11월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박은경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과
학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

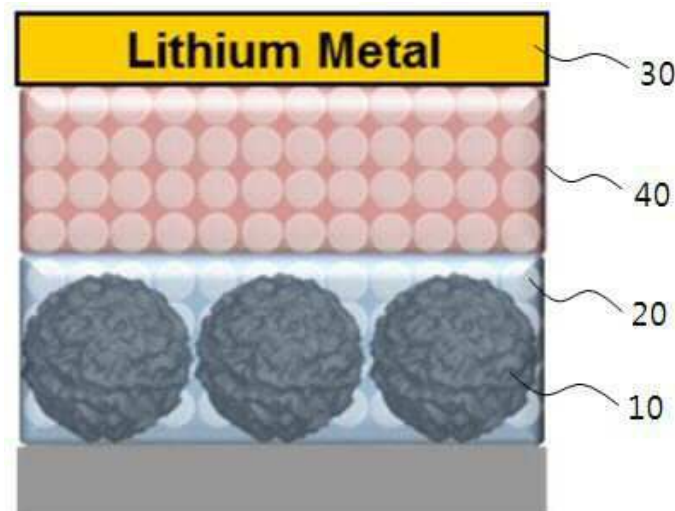
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법

(57) 요약

전기화학소자의 양극과 음극 각각에 서로 다른 고체 전해질을 적용하여 전지의 용량 및 수명특성을 개선시키고, 고체 전해질과 전극을 일체화시켜 전해질과 전극 간 계면 저항을 감소시킬 수 있는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 리튬-황 전지용 전해질 복합체는, 2종의 상분리 고체 전해질을 포함하며, 양극 쪽에 개재(介在)되는 제1 전해질 및 음극 쪽에 개재되는 제2 전해질이 층상구조를 이루고 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 2300/0091 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

조성주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

장민철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정보라

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

2종의 상분리 고체 전해질을 포함하며,

양극 쪽에 개재(介在)되는 제1 전해질 및 음극 쪽에 개재되는 제2 전해질이 층상구조를 이루고 있는 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제1 전해질은 30 이상의 유전상수를 가지는 유기용매, 리튬염, 가교 모노머 및 무기 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 유기용매는 술폰계 유기용매, 나이트릴계 유기용매, 카보네이트계 유기용매 및 감마-부틸로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 리튬염은 리튬비스트리플루오로메탄술포닐이미드, 리튬비스플루오로술포닐이미드, 리튬퍼클로레이트, 리튬헥사플루오로알세네이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오로포스페이트, 리튬헥사플루오로안티모네이트, 리튬디플루오로메탄설포네이트, 리튬알루미늄에이트, 리튬테트라클로로알루미늄에이트, 염화리튬, 요오드화리튬, 리튬 비스옥살레이트 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 5

청구항 2에 있어서, 상기 가교 모노머는 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀 에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 6

청구항 2에 있어서, 상기 무기 입자는 알루미늄(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 바륨타이타네이트($BaTiO_3$), 리튬옥사이드(Li_2O), 플로오린화리튬(LiF), 리튬하이드록사이드($LiOH$), 리튬나이트라이드(Li_3N), 산화바륨(BaO), 소듐옥사이드(Na_2O), 리튬카보네이트(Li_2CO_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 리튬알루미늄에이트($LiAlO_2$), 스트론튬타이타네이트($SrTiO_3$), 산화주석(SnO_2), 세리늄옥사이드(CeO_2), 마그네슘옥사이드(MgO), 니켈옥사이드(NiO), 칼슘옥사이드(CaO), 징크옥사이드(ZnO), 지르코늄다이옥사이드(ZrO_2), 탄화규소(SiC), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 제1 전해질의 두께는 $100\ \mu m$ 이하인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 제2 전해질은 20 이하의 유전상수를 가지는 유기용매, 리튬염, 가교 모노머 및 무기

입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 유기용매는 에테르계 유기용매, 테트라하이드로퓨란 및 다이옥솔란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 리튬염은 리튬비스트리플루오로메탄설폰이미드, 리튬비스플루오로설폰이미드, 리튬퍼클로레이트, 리튬헥사플루오로알세네이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오로포스페이트, 리튬헥사플루오로안티모네이트, 리튬디플루오로메탄설폰네이트, 리튬알루미늄네이트, 리튬테트라클로로알루미늄네이트, 염화리튬, 요오드화리튬, 리튬 비스옥살레이토 보레이트, 리튬트리플루오로메탄설폰이미드, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 가교 모노머는 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀 에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 무기 입자는 알루미늄(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 이산화티타늄(TiO_2), 바륨타이타네이트($BaTiO_3$), 리튬옥사이드(Li_2O), 플루오린화리튬(LiF), 리튬하이드록사이드($LiOH$), 리튬나이트라이드(Li_3N), 산화바륨(BaO), 소듐옥사이드(Na_2O), 리튬카보네이트(Li_2CO_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 리튬알루미늄네이트($LiAlO_2$), 스트론티움타이타네이트($SrTiO_3$), 산화주석(SnO_2), 세리늄옥사이드(CeO_2), 마그네슘옥사이드(MgO), 니켈옥사이드(NiO) 칼슘옥사이드(CaO), 징크옥사이드(ZnO), 지르코늄다이옥사이드(ZrO_2), 탄화규소(SiC), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 제2 전해질의 두께는 $100\ \mu m$ 이하인 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체.

청구항 14

청구항 1의 전해질 복합체; 및

상기 전해질 복합체에 대향되는 전극;을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자.

청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 전해질 복합체 및 전극이 일체화되어, 상기 전해질 복합체와 전극 사이의 계면 저항이 감소되는 것을 특징으로 하는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자.

청구항 16

(a) 30 이상의 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제1 전해질 용액을 제조하고, 상기 제1 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제1 전해액 페이스트를 제조하는 단계;

(b) 20 이하의 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제2 전해질 용액을 제조하고, 상기 제2 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제2 전해액 페이스트를 제조하는 단계;

(c) 양극의 표면에 상기 제1 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제1 전해질을 형성하는 단계;

(d) 상기 형성된 제1 전해질 상에 상기 제2 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제2 전해질을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 제2 전해질 상에 음극을 부착하는 단계;를 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자에 적용 가능한 전해질 복합체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 전기화학소자의 양극과 음극 각각에 서로 다른 고체 전해질을 적용하여 전지의 용량 및 수명특성을 개선시키고, 고체 전해질과 전극을 일체화시켜 전해질과 전극 간 계면 저항을 감소시킬 수 있는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아짐에 따라, 휴대폰, 태블릿(tablet), 랩탑(laptop) 및 캠코더, 나아가서는 전기 자동차(EV) 및 하이브리드 전기 자동차(HEV)의 에너지까지 적용분야가 확대되면서, 전기화학소자에 대한 연구 및 개발이 점차 증대되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충·방전이 가능한 리튬-황 전지 등의 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비 에너지를 향상시키기 위하여, 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 이어지고 있다.

[0003] 이와 같은 전기화학소자, 그 중 리튬-황 이차전지는 높은 에너지 밀도를 가져, 리튬이온전지를 대체할 수 있는 차세대 이차전지로 각광받고 있다. 하지만, 리튬-황 이차전지에 있어서, 양극물질로 사용되는 황(sulfur, S₈)은 중간체인 액체 상태의 폴리설파이드(polysulfide, 예시: Li₂S₈, Li₂S₆, Li₂S₄)를 거쳐, 고체 상태의 폴리설파이드(예시: Li₂S₂, Li₂S)로 환원되는 특징을 가지고 있고, 이에 의해, 액상의 폴리설파이드는 양극 표면에서 녹아 나와 분리막 및 음극으로 이동하게 되고, 분리막 및 음극 표면에서 고상의 Li₂S로 환원되는 문제가 있다.

[0004] 즉, 통상적으로 고 용량 고 수명의 리튬-황 이차전지를 구현하기 위해서는, 폴리설파이드의 용출을 용이하게 하는 전해질이 필요하지만, 이 경우, 용출된 액상의 폴리설파이드가 음극 및 분리막 등으로 이동하여 고상의 폴리설파이드로 환원됨으로써, 종국에는 음극을 비활성화시킬 뿐만 아니라, 분리막 표면에 형성되어 있는 기공을 막아, 전지의 용량 및 수명을 감소시키는 심각한 문제가 발생하게 된다. 이에, 해당 기술 분야에서는, 고 용량 및 고 수명의 리튬-황 이차전지를 구현하기 위하여, 폴리설파이드의 용출을 용이하게 하되, 폴리설파이드가 음극 및 분리막 등으로 이동하는 것을 방지할 수 있는 전해질의 연구개발에 박차를 가하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은, 전기화학소자의 양극과 음극 각각에 서로 다른 고체 전해질을 적용하여 전지의 용량 및 수명특성을 개선시킨, 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은, 고체 전해질과 전극을 일체화시켜 전해질과 전극 간 계면 저항을 감소시킬 수 있는, 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 2종의 상분리 고체 전해질을 포함하며, 양극 쪽에 개재(介在)되는 제1 전해질 및 음극 쪽에 개재되는 제2 전해질이 층상구조를 이루고 있는 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은, 상기 전해질 복합체; 및 상기 전해질 복합체에 대향되는 전극;을 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은, (a) 30 이상의 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제1 전해질 용액을 제조하고, 상기 제1 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제1 전해액 페이스트를 제조하는 단계; (b) 20 이하의 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제2 전해질 용액을 제조하고, 상기 제2 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제2 전해액 페이스트를 제조하는 단계; (c) 양극의 표면에 상기 제1 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제1 전해질을 형성하는 단계; (d) 상기 형성된 제1 전해질 상에 상기 제2 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제2 전해질을 형성하는 단계; 및 (e) 상기 제2 전해질 상에 음극을 부착하는 단계;를 포함하는 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해질 복합체, 이를 포함하는 전기화학소자 및 그 제조방법은, 전기화학소자의 양극과 음극 각각에 서로 다른 고체 전해질을 적용하여 전지의 용량 및 수명특성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 고체 전해질과 전극을 일체화시켜 전해질과 전극 간 계면 저항을 감소시킬 수도 있는 장점을 가지고 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 복합체를 포함하는 리튬-황 전지의 측단면 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 복합체의 제조 공정 모식도이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 전해질 복합체와 황 전극이 일체화된 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지(A)와, 비교예에 따라 단순 적층시킨 전해질 복합체를 주사전자현미경으로 관찰한 이미지(B)이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 용량 및 수명특성을 비교 대조한 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 양극 표면 저항 값을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 음극 표면을 XPS로 분석한 그래프이다.
 도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 이온 전도 특성을 비교 대조한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 복합체를 포함하는 리튬-황 전지의 측단면 모식도이다. 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해질 복합체는, 도 1에 도시된 바와 같이, 2종의 상분리 고체 전해질을 포함하며, 양극(10) 쪽에 개재(介在)되는 제1 전해질(20) 및 음극(30) 쪽에 개재되는 제2 전해질(40)이 층상구조를 이루고 있다.

[0014] 상기 리튬-황 전지용 전해질 복합체는, 황 양극으로부터 용출되는 액체 상태의 폴리설파이드(Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 등)가 분리막 및 음극 등으로 이동된 후, 분리막 및 음극 표면에서 고체 상태의 폴리설파이드(Li_2S_2 , Li_2S 등)로 환원되는 것을 차단하여, 음극의 비활성화 현상과 분리막 표면의 기공 막힘 현상이 방지되고, 이로 인하여, 전지의 용량 및 수명특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 리튬-황 전지용 전해질 복합체는 높은 이온 전도성의 겔(gel) 타입을 가지는 유기 전해질과 무기입자가 균일하게 복합화된 고체상으로서, 원활한 이온 이동과 동시에 무기입자 복합화를 통해, 고상 폴리설파이드의 이동을 보다 효과적으로 억제할 수 있는 장점을 가질 수 있다.

[0015] 상기 제1 전해질(20)은 양극(물질)의 표면에 도포되는 것으로서, 양극인 황 입자의 표면에 제1 전해질이 도포됨으로써, 폴리설파이드의 용출을 용이하게 하여 전지의 용량을 극대화 할 수 있다. 상기 제1 전해질(20)은 30 이상의 높은 유전상수를 가지는 유기용매, 리튬염, 가교 모노머 및 무기 입자를 포함한다.

[0016] 상기 (30 이상의 유전상수를 가지는) 유기용매 및 리튬염은 전지의 용량을 극대화시키기 위하여 사용되는 성분들로서, 상기 유기용매로는 에틸메틸설폰(ethylmethyl sulfone) 및 테트라메틸렌설폰(tetramethylene sulfone) 등의 설폰계 유기용매, 아세토나이트릴(Acetonitrile) 등의 나이트릴계 유기용매, 프로필렌카보네이트(propylene carbonate) 등의 카보네이트계 유기용매 및 감마-부티로락톤(γ -butyrolactone) 등을 예시할 수 있으며, 유전상수가 95인 에틸메틸설폰을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 한편, 리튬-황 전지에 있어서, 폴리설파이드가 녹아 나오는 정도는 유기용매의 유전율에 의하여 결정되는 것으로서, 상기 유기용매는 30 이상의 유전

상수, 바람직하게는 30 내지 200의 유전상수를 가질 수 있다.

- [0017] 상기 유기용매의 함량은 유기용매나 다른 성분들의 종류에 따라 상이해질 수 있어 특정하는 것은 용이하지 않으나, 예를 들어, 상기 제1 전해질의 총 중량에 대하여 20 내지 90 중량%가 될 수 있으며, 이 경우, 상기 유기용매의 함량이 제1 전해질의 총 중량에 대하여 20 중량% 미만이면 이온 전도가 원활하지 않을 우려가 있고, 90 중량%를 초과하면 고체 상태를 유지하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0018] 상기 리튬염은 리튬 금속을 포함하는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 유기용매에 해리되어 이온의 형태로 이동하게 된다. 이와 같은 리튬염으로는 리튬비스트리플루오로메탄설폰닐이미드(LiTFSI; lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide), 리튬비스플루오로설폰닐이미드(LiFSI; Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), 리튬퍼클로레이트(LiClO₄; Lithium perchlorate), 리튬헥사플루오로알세네이트(LiAsF₆; Lithium hexafluoroarsenate), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄; Lithium tetrafluoroborate), 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆; Lithium hexafluorophosphate), 리튬헥사플루오로안티모네이트(LiSbF₆), 리튬디플루오로메탄설폰네이트(LiC₄F₉SO₃), 리튬알루미늄네이트(LiAlO₂), 리튬테트라클로로알루미늄네이트(LiAlCl₄), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트(LiB(C₂O₄)₂), 리튬트리플루오로메탄설폰닐이미드(LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂), (여기서, x 및 y는 자연수이다)), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 이상을 예시할 수 있다.
- [0019] 상기 리튬염의 함량은 리튬염이나 다른 성분들의 종류에 따라 상이해질 수 있어 특정하는 것은 용이하지 않으나, 예를 들어, 상기 제1 전해질의 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%가 될 수 있으며, 이 경우, 상기 리튬염의 함량이 제1 전해질의 총 중량에 대하여 1 중량% 미만이면 이온 전도가 원활하지 않을 우려가 있고, 30 중량%를 초과하면 리튬염이 용매에 해리되지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [0020] 상기 가교 모노머는 광중합 또는 열중합 반응 등에 의해 양극과 전해질을 가교시켜 고분자 매트릭스를 형성하기 위한 것으로서, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(Trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 이상을 예시할 수 있다.
- [0021] 상기 가교 모노머의 함량은, 상기 제1 전해질의 총 중량에 대하여 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%로서, 상기 가교 모노머의 함량이 제1 전해질의 총 중량에 대하여 1 중량% 미만일 경우, 가교가 미흡하여 제1 전해질이 고체 상태를 유지하지 못하고 흐를 우려가 있고, 40 중량%를 초과할 경우에는, 전해질 복합체 내에 고분자 비율이 높아짐에 따라 이온 전도도가 현저히 낮아져, 원활한 이온 전도가 어려울 수 있다.
- [0022] 상기 무기 입자는 전해질 복합체 내에 고르게 분산되어 지지체 없이 필름 상태를 유지할 수 있는(self-standing) 기계적 강도의 확보를 위하여 사용되는 성분으로서, 알루미늄(Al₂O₃), 이산화규소(SiO₂), 이산화티타늄(TiO₂), 바륨타이타네이트(BaTiO₃), 리튬옥사이드(Li₂O), 플루오린화리튬(LiF), 리튬하이드록사이드(LiOH), 리튬나이트라이드(Li₃N), 산화바륨(BaO), 소듐옥사이드(Na₂O), 리튬카보네이트(Li₂CO₃), 탄산칼슘(CaCO₃), 리튬알루미늄네이트(LiAlO₂), 스트론튬타이타네이트(SrTiO₃), 산화주석(SnO₂), 세리늄옥사이드(CeO₂), 마그네슘옥사이드(MgO), 니켈옥사이드(NiO), 칼슘옥사이드(CaO), 징크옥사이드(ZnO), 지르코늄다이옥사이드(ZrO₂), 탄화규소(SiC), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 이상을 예시할 수 있다.
- [0023] 상기 무기 입자의 평균 입도에는 특별한 제한이 없으나, 1,000 nm 이하가 바람직하며, 상기 무기 입자의 평균 입도가 과도하게 큰 경우에는 유기 전해질에 균일하게 분산되지 않을 수 있다. 한편, 최종 제조되는 전해질에는 유기용매가 포함되고, 고체인 무기 입자의 종류는 무기물의 종류 및 크기에 따라 달라지기 때문에, 상기 무기 입자의 함량을 특정하는 것은 용이하지 않다. 다만, 예를 들어, 상기 제1 전해질 100 중량부에 대하여 30 내지 90 중량부로 포함될 수는 있다.
- [0024] 한편, 상기 제1 전해질(20)은 황 입자 각각의 표면에 도포될 수도 있고, 황 입자의 집합체 표면에만 도포될 수도 있는 등, 양극으로부터 폴리설파이드의 용출을 가능하게만 한다면, 어떠한 부위로 도포되는 지에 대해서는 특별한 제한을 두지 않는다. 또한, 상기 제1 전해질(20)의 두께는 이온 전달 성능과 밀접한 연관을 가지는 것으

로서, 양극 입자의 크기나 목적으로 하는 전지의 용량 등에 따라 가변될 수 있으며, 100 μm 이하가 바람직하다 (즉, 얇을수록 좋다).

- [0025] 다음으로, 상기 제2 전해질(40)은 상기 제1 전해질(20)과 음극(30)의 사이에 개재(介在)되는, 즉, 다시 말해, 음극(30)의 표면(양극과 마주하는 면)에 도포되어 제1 전해질(20)에 대응되게 위치하는 것으로서, 상기 제1 전해질(20)과의 유전율(유전상수) 차이에 의해 황 양극으로부터 이동되는 폴리설퍼아이드가 음극이나 분리막까지 도달하는 것을 억제하며, 이로 인하여, 전지의 용량 및 수명특성을 개선시킬 수 있는 것이다.
- [0026] 상기 제2 전해질(40)은 20 이하의 낮은 유전상수를 가지는 유기용매, 리튬염, 가교 모노머 및 무기 입자를 포함한다. 상기 (20 이하의 유전상수를 가지는) 유기용매는 폴리설퍼아이드의 이동을 억제하기 위하여 사용되는 성분으로서, 테트라에틸렌 글리콜에테르(tetraethylene glycol ether), 트리에틸렌 글리콜에테르(triethylene glycol ether), 디에틸렌 글리콜에테르(diethylene glycol ether) 등의 에테르계 유기용매, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 및 다이옥솔란(dioxolane) 등을 예시할 수 있으며, 유전상수가 7.7인 테트라에틸렌 글리콜에테르를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 한편, 상기 제2 전해질(40)은 100 μm 이하의 두께로 도포될 수 있으며, 이를 초과할 경우에는 이온전달 경로의 저항 요소가 되어 전극으로의 원활한 이온 공급이 어려울 수 있다.
- [0027] 그밖에, 상기 제2 전해질(40)에 포함되는 리튬염, 가교 모노머 및 무기 입자 각각의 정의, 종류 및 함량 등에 관한 설명은, 상기 제1 전해질(20)에 포함되는 리튬비스마이드, 가교 모노머 및 무기 입자에 관한 설명을 준용한다(단, 제2 전해질에 포함되는 가교 모노머는, 광중합 반응에 의해 음극과 전해질을 가교시켜 고분자 매트릭스를 형성하기 위한 것이다).
- [0028] 계속해서, 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자에 대하여 설명하면, 상기 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자는, 전술한 리튬-황 전지용 전해질 복합체 및 상기 전해질 복합체에 대향되는 전극을 포함하며, 필요에 따라, 상기 전해질 복합체 및 전극이 일체화될 수 있고, 이 경우, 전해질 복합체와 전극 사이의 계면 저항을 더욱 감소시킬 수 있다.
- [0029] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자의 제조방법에 대하여 설명한다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 복합체의 제조 공정 모식도로서, 도 1 및 2를 참조하여 설명하면, 상기 전기화학소자, 바람직하게는 리튬-황 전지의 제조방법은, (a) 30 이상의 높은 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제1 전해질 용액을 제조하고, 상기 제1 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제1 전해액 페이스트를 제조하는 단계, (b) 20 이하의 낮은 유전상수를 가지는 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제2 전해질 용액을 제조하고, 상기 제2 전해질 용액에 가교 모노머 및 무기 입자를 순차 공급한 후 교반 및 분산시켜 제2 전해액 페이스트를 제조하는 단계, (c) 양극의 표면에 상기 제1 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제1 전해질을 형성하는 단계, (d) 상기 형성된 제1 전해질 상에 상기 제2 전해액 페이스트를 도포한 후 중합시켜 고체상의 제2 전해질을 형성하는 단계 및 (e) 상기 제2 전해질 상에 음극을 부착하는 단계를 포함한다.
- [0030] 상기 (a) 단계에 있어서, 유기용매와 리튬염의 사용 함량에는 특별한 제한이 없고, 가교 모노머의 사용 함량은 상기 유기용매 및 리튬염을 포함하는 제1 전해질 용액 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 30 중량부이고, 무기 입자의 사용 함량은 무기입자의 종류와 크기에 따라 상이해질 수 있는 것으로서 특별한 제한이 없으나, 300 nm 입자 크기를 가지는 알루미나를 사용할 경우에는, 유기용매, 리튬염 및 가교 모노머의 총 함량 100 중량부에 대하여 100 내지 200 중량부로 사용될 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 (a) 단계에서, 전해질 용액에 가교 모노머를 공급한 후 교반시키는 공정은, 전해질 용액과 가교 모노머가 잘 혼합될 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지는 않으나, 상온에서 5 내지 30 분간 수행될 수 있고, 이어지는 무기 입자를 공급한 후 분산시키는 공정은, 무기 입자가 잘 분산될 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지는 않으나, 볼-밀링 방식, 볼-텍싱 방식 또는 플래너터리-믹서 방식에 의해 2 내지 30 분간 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 (b) 단계에 있어서, 글라임계 유기용매와 리튬비스마이드의 사용 함량에는 특별한 제한이 없고, 가교 모노머의 사용 함량은 상기 유기용매 및 리튬염을 포함하는 제2 전해질 용액 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 5 내지 30 중량부이고, 무기 입자의 사용 함량은 무기입자의 종류와 크기에 따라 상이해질 수 있는 것으로서 특별한 제한이 없으나, 300 nm 입자 크기를 가지는 알루미나를 사용할 경우에는, 유기용매, 리튬염 및 가교 모노머의 총 함량 100 중량부에 대하여 100 내지 200 중량부로 사용될 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 (b) 단계에서, 전해질 용액에 가교 모노머를 공급한 후 교반시키는 공정은, 전해질 용액과 가교 모노머가 잘 혼합될 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지는 않으나, 상온에서 5 내지 30 분간 수행될 수 있고, 이

어지는 무기 입자를 공급한 후 분산시키는 공정은, 무기 입자가 잘 분산될 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지는 않으나, 볼-밀링 방식, 볼-텍싱 방식 또는 플래너터리-믹서 방식에 의해 2 내지 30 분간 수행될 수 있다.

[0034] 그밖에, 상기 (a) 및 (b) 단계에서 사용된 화합물들 각각의 정의 및 종류 등에 관한 설명은, 상기 리튬-황 전지용 전해질 복합체 항목에서 설명된 내용을 준용한다. 한편, 상기 제조방법에 있어서, 제1 전해액 페이스트를 먼저 제조한 후 제2 전해액 페이스트를 제조하는 것으로 기재하고 있으나, 이는 설명의 편의를 위한 것으로서, 그 순서에는 특별한 제한이 없다.

[0035] 상기 (c) 및 (d) 단계에서 제1 및 제2 전해액 페이스트가 각각 도포되는 방식으로는, 균일한 도포를 할 수 있는 방법이라면 특별히 한정하지는 않으나 닥터블레이드 방식 등을 예시할 수 있다. 또한, 제1 및 제2 전해액 페이스트가 각각 도포되는 양은 리튬-황 전지의 용량 등에 따라 가변될 수 있는 것으로서 특별한 제한은 없으나, 100 μm 이하의 두께로 도포되는 것이 바람직하다

[0036] 한편, 상기 제1 전해액 페이스트는 황 입자 각각의 표면에 코팅될 수도 있고, 황 입자의 집합체 표면에만 코팅될 수도 있는 등, 양극으로부터 폴리설파이드의 용출을 가능하게만 한다면, 어떠한 부위로 코팅되는 지에 대해서는 특별한 제한을 두지 않는다. 그밖에, 상기 (c) 및 (d) 단계의 중합(반응)은, 코팅된 제1 및 제2 전해액 페이스트를 경화시키기 위한 공정으로서, UV, 할로겐 및 LED 등 통상의 광중합 광원을 10 내지 600 초의 시간 동안 조사하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 중합으로는 광중합(광가교) 및 열중합(열가교) 등을 예시할 수 있으나, 특별한 제한을 두지 않는다. 한편, 상기 제1 전해질의 두께는, 원활한 이온전도 역할을 위해 100 μm 이하가 바람직하다.

[0037] 한편, 본 발명은, 전기화학소자(리튬-황 전지)를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩의 제공 또한 가능하다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power tool); 전기자동차(Electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명에 따른 전해질 복합체를 포함하는 전기화학소자(리튬-황 전지)에 적용되는 양극, 음극 및 분리막에 대한 설명을 부가한다.

[0039] **양극**

[0040] 본 발명에 사용되는 양극에 관하여 설명하면, 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 조성물을 제조한 후, 이를 소정의 용매(분산매)에 희석하여 제조된 슬러리를 양극 집전체 상에 직접 코팅 및 건조함으로써 양극층을 형성할 수 있다. 또는, 상기 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 후, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하여 양극층을 제조할 수 있다. 이외에도, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 기술자들에게 널리 알려진 방법을 사용하여 다양한 방식으로 양극을 제조할 수 있다.

[0041] 상기 도전재(Conducting material)는 양극 집전체로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하여 전자 전도성을 부여할 뿐만 아니라, 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 전해질 내 리튬 이온(Li⁺)이 황까지 이동하여 반응하게 하는 경로의 역할을 동시에 하게 된다. 따라서, 도전재의 양이 충분하지 않거나 역할을 제대로 수행하지 못하게 되면 전극 내 황 중 반응하지 못하는 부분이 증가하게 되고, 결국은 용량 감소를 일으키게 된다. 또한, 고율 방전 특성과 충방전 사이클 수명에도 악영향을 미치게 되므로, 적절한 도전재의 첨가가 필요하다. 상기 도전재의 함량은 양극 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량% 범위 내에서 적절히 첨가하는 것이 바람직하다.

[0042] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 그래파이트; 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 및 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄 및 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판 중인 도전재의 구체적인 예로는, 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품, 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열 아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품, 볼칸(Vulcan) XC-72 캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품 및 슈퍼-피(Super-P; Timcal 사 제품) 등이 사용될 수 있다.

[0043] 상기 바인더는 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키기 위한 것으로서, 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라, 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다. 상기

바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0044] 상기 바인더의 함량은 양극 조성물 총 중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더 수지의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있으며, 저항 요소로 작용하여 효율이 저하될 수 있다.

[0045] 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 조성물은 소정의 용매에 희석되어, 양극 집전체 상에 당 업계에 알려진 통상의 방법을 이용하여 코팅할 수 있다. 먼저, 양극 집전체를 준비한다. 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 사용한다. 이와 같은 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소결 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0046] 다음으로, 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 조성물을 용매에 희석한 슬러리를 도포한다. 전술한 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 조성물을 소정의 용매와 혼합하여 슬러리로 제조할 수 있다. 이때 용매는 건조가 용이해야 하며, 바인더를 잘 용해시킬 수 있으며, 양극 활물질 및 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 용매가 양극 활물질을 용해시킬 경우에는 슬러리에서 황의 비중($D = 2.07$)이 높기 때문에 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅 시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨, 전지의 작동에 문제가 발생하는 경향이 있다. 상기 용매(분산매)는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜 또는 아세토니트릴, 메탄올, 테트라하이드로퓨란 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0047] 계속해서, 상기 슬러리 상태의 양극 조성물을 도포하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스핀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 수행하여 제조할 수 있다. 이와 같은 코팅 과정을 거친 양극 조성물은, 이후 건조 과정을 통해 용매(분산매)의 증발, 코팅막의 조밀성 및 코팅막과 집전체와의 밀착성 등이 이루어진다. 이때, 건조는 통상적인 방법에 따라 실시되며, 이를 특별히 제한하지는 않는다.

[0048] **음극**

[0049] 음극으로는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 것을 모두 사용할 수 있으며, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금 등의 금속재와, 저결정 탄소, 고결정성 탄소 등의 탄소재를 예시할 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(Soft carbon) 및 경화탄소(Hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시 흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(Pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(Mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(Meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(Petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다. 이 외에, 실리콘이 포함된 얼로이 계열이나 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등의 산화물도 잘 알려진 음극이다.

[0050] 이때, 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidenefluoride, PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0051] 상기 음극은 상기 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극 활성층의 지지를 위한 음극 집전체를 선택적으로 더 포함할 수도 있다. 상기 음극 집전체는 구체적으로 구리, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의

합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금이 사용될 수 있다. 그 외에도 소성 탄소, 도전제로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등이 사용될 수도 있다.

[0052] 상기 바인더는 음극 활물질의 페이스트화, 활물질간 상호 접착, 활물질과 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 한다. 구체적으로 상기 바인더는 앞서 양극의 바인더에서 설명한 바와 동일하다. 또한 상기 음극은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있다. 비제한적인 예로, 음극은 리튬 금속의 박막일 수도 있으며, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과의 합금일 수 있다.

[0053] 분리막

[0054] 양극과 음극 사이는 통상적인 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서, 통상의 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 또한, 상기 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키면서 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 이러한 분리막은 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로 이루어질 수 있다. 상기 분리막은 필름과 같은 독립적인 부재이거나, 또는 양극 및 음극 중 어느 하나 이상에 부가된 코팅층일 수 있다. 구체적으로는, 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어, 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 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 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0056] [실시예 1] 전해질 복합체의 제조

[0057] 유전상수가 95인 에틸메틸솔폰에 1 몰의 리튬비스마이드(LiTFSI)를 용해시켜 제1 전해질 용액을 제조한 후, 여기에 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(가교 모노머)를 공급하여 상온에서 20 분간 교반시키고, 이어서, 평균 입도 300 nm의 크기를 가지는 알루미늄(무기 입자)을 공급하여 볼-밀링 방식(THINKY SUPER MIXER, ARE-310, THINKY CORPORATION사, JAPAN)으로 10 분간 분산시켜 제1 전해액 페이스트를 제조하였다. 이때, 제1 전해질 용액 : 가교 모노머의 중량비는 85 : 15로 하였고, (제1 전해질 용액 + 가교 모노머) : 무기 입자의 중량비는 1 : 1.5로 하였다.

[0058] 다음으로, 유전상수가 7.7인 테트라에틸렌 글리콜에테르와 리튬비스마이드(LiTFSI)를 1 : 1의 몰비로 혼합하여 용매에 리튬비스마이드를 용해시켜 제2 전해질 용액을 제조한 후, 여기에 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(가교 모노머)를 공급하여 상온에서 20 분간 교반시키고, 이어서, 알루미늄(무기 입자)를 공급하여 볼-밀링 방식으로 10 분간 분산시켜 제2 전해액 페이스트를 제조하였다. 이때, 제2 전해질 용액 : 가교 모노머의 중량비는 85 : 15로 하였고, (제2 전해질 용액 + 가교 모노머) : 무기 입자의 중량비는 1 : 1.5로 하였다.

[0059] 계속해서, 준비된 황 양극 상에 제1 전해액 페이스트를 도포한 후, 여기에 UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 50 μ m의 두께를 가지는 필름 형태의 제1 전해질이 형성되었으며, 이어서, 제1 전해질 상에 제2 전해액 페이스트를 도포한 후, 여기에 UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 50 μ m의 두께를 가지는 필름 형태의 제2 전해질이 형성되어, 층상 구조를 가지는 고체상의 전해질 복합체가 제조되었다.

[0060] [실시예 2] 전해질 복합체의 제조

[0061] 유전상수가 64.97인 프로필렌카보네이트에 5 몰의 리튬비스마이드를 용해시켜 제1 전해질 용액을 제조한 후, 여기에 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(가교 모노머)를 공급하여 상온에서 20 분간 교반시키고, 이어서, 평균 입도 300 nm의 크기를 가지는 알루미늄(무기 입자)를 공급하여 볼-밀링 방식(THINKY SUPER MIXER, ARE-310, THINKY CORPORATION사, JAPAN)으로 10 분간 분산시켜 제1 전해액 페이스트를 제조하였다. 이때, 제1 전해질 용액 : 가교 모노머의 중량비는 85 : 15로 하였고, (제1 전해질 용액 + 가교 모노머) : 무기 입자의 중량비는 1 : 1.5로 하였다.

[0062] 다음으로, 유전상수가 7.0인 다이옥솔란과 리튬비스마이드를 1 : 1의 몰비로 혼합하여 용매에 리튬비스마이드를

용해시켜 제2 전해질 용액을 제조한 후, 여기에 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(가교 모노머)를 공급하여 상온에서 20 분간 교반시키고, 이어서, 알루미늄(무기 입자)를 공급하여 불-밀링 방식으로 10 분간 분산시켜 제2 전해액 페이스트를 제조하였다. 이때, 제2 전해질 용액 : 가교 모노머의 중량비는 85 : 15로 하였고, (제2 전해질 용액 + 가교 모노머) : 무기 입자의 중량비는 1 : 1.5로 하였다.

[0063] 계속해서, 준비된 황 양극 상에 제1 전해액 페이스트를 도포한 후, 여기에 UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 50 μm 의 두께를 가지는 필름 형태의 제1 전해질이 형성되었으며, 이어서, 제1 전해질 상에 제2 전해액 페이스트를 도포한 후, 여기에 UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 50 μm 의 두께를 가지는 필름 형태의 제2 전해질이 형성되어, 층상 구조를 가지는 고체상의 전해질 복합체가 제조되었다.

[0064] [비교예 1] 단층 구조를 가지는 전해질의 제조

[0065] 에틸메틸설포네 1 몰의 리튬비스마이드를 용해시켜 전해질 용액을 제조한 후, 이를 황 양극과 리튬 음극 사이에 공급하고, UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 단층 구조를 가지는 전해질이 제조되었다.

[0066] [비교예 2] 단층 구조를 가지는 전해질의 제조

[0067] 테트라에틸렌 글리콜에테르와 리튬비스마이드를 1 : 1의 몰비로 혼합하여 용매에 리튬비스마이드를 용해시켜 전해질 용액을 제조한 후, 이를 황 양극과 리튬 음극 사이에 공급하고, UV 광원을 30 초의 시간 동안 조사하여, 단층 구조를 가지는 전해질이 제조되었다.

[0068] [비교예 3] 단층 구조를 라미네이션한 전해질 복합체의 제조

[0069] 비교예1 및 비교예 2에 따르는 단층 구조의 전해질을 각각 제조한 후, 두 전해질을 단순히 포개어 전해질 복합체를 제조하였다.

[0070] [실시에 1~2, 비교예 1~3] 리튬-황 전지의 제조

[0071] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 전해질 복합체 중 제2 전해질 상에 리튬 금속(음극)을 부착하고, 제1 전해질과 제2 전해질의 사이에 분리막을 설치하여, 전해질 복합체를 포함하는 코인 형상의 리튬-황 전지(코인 셀)를 제조하였다. 또한, 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 각각의 전해질에 분리막을 설치하여, 코인 형상의 리튬-황 전지(코인 셀)를 제조하였다. 한편, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 전해질 복합체와 황 전극이 일체화된 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 이미지(A)와, 비교예에 따라 단순 적층시킨 전해질 복합체를 주사전자현미경으로 관찰한 이미지(B)로서, 도 3의 A는 상기 실시예 1에 해당하고, 도 3의 B는 상기 비교예 3에 해당한다.

[0072] [실험예 1] 리튬-황 전지의 용량 및 수명특성 평가

[0073] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2를 통해 제조된 리튬-황 전지의 충·방전 전류 속도를 0.2 C / 0.2 C로 설정한 후, 충·방전 특성을 관찰하였다. 도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 용량 및 수명 특성을 비교 대조한 그래프이다. 술포계 유기용매를 포함하는 전해질을 이용한 비교예 1의 경우, 도 4에 도시된 바와 같이, 황 용출 특성이 뛰어나 높은 전지 용량을 구현하지만, 폴리설파이드의 이동 현상(서틀 현상)에 의해, 리튬 음극 표면의 비활성화 및 분리막 기공 구조의 막힘 현상이 발생하여, 사이클 수명 특성은 매우 짧아짐을 확인하였다. 또한, 글라임계 유기용매를 포함하는 전해질을 이용한 비교예 2의 경우, 황 용출 특성이 좋지 않아 전지 용량은 낮아지지만, 폴리설파이드의 이동 현상은 억제되어 우수한 사이클 특성을 보였다.

[0074] 반면, 전해질 복합체를 적용한 실시예 1의 경우에는, 황 양극 상에 형성되어 폴리설파이드의 용출을 용이하게 하는 제1 전해질, 리튬 음극 상에 형성되어 폴리설파이드의 용출 및 이동을 억제하는 제2 전해질로 인하여, 비교예 1 및 2와 달리, 전지의 고용량과 우수한 사이클 수명 특성을 동시에 구현하는 것이 가능하였다. 한편, 상기 실시예 2에서 제조된 전지 또한 상기 실시예 1과 유사한 결과를 나타내었다.

[0075] [실험예 2] 리튬-황 전지의 양극 및 음극 표면 평가

[0076] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2를 통해 제조된 리튬-황 전지의 충·방전 전류 속도를 0.2 C / 0.2 C로 설정하여 상기 실험예 1과 같은 충·방전 특성을 관찰한 후, 황 양극 표면의 저항 값 및 리튬 음극 표면에 존재하는 폴리설파이드의 양을 관찰하였다. 도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 양극 표면 저항 값을 나타낸 그래프이고, 도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬-황 전지의 음극 표면을 XPS로 분석한 그래프이다.

[0077] 먼저, 각 전지를 200 사이클 충·방전 수명 특성 분석 후 임피던스를 통해 황 양극의 표면을 분석한 결과, 도 5

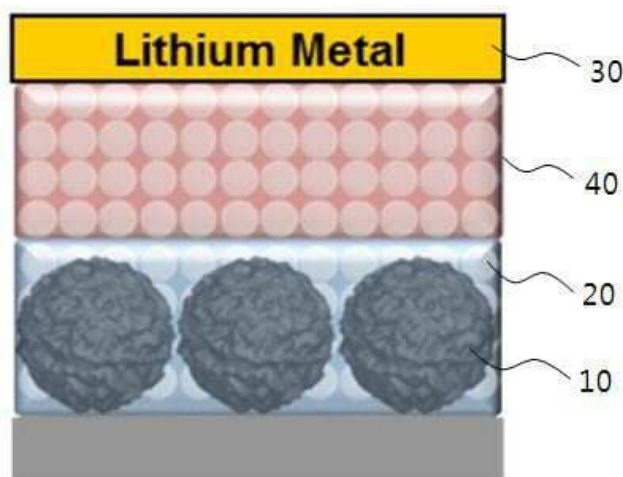
에 도시된 바와 같이, 폴리설파이드의 이동 현상(셔틀 현상) 억제제를 통해 비교예 1 및 2 대비 실시예 1의 표면 저항이 작은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 각 전지를 200 사이클 충·방전 수명 특성 분석 후 리튬 음극의 표면을 XPS로 분석한 결과, 도 6에 도시된 바와 같이, 폴리설파이드의 이동 억제 특성에 의해 실시예 1의 음극 표면에는 고체 상태의 폴리설파이드(Li_2S_2 , Li_2S)가 거의 관찰되지 않았다. 이상의 결과들을 통해, 본 발명에 따른 리튬-황 전지용 전해질 복합체를 사용하게 되면, 전지의 용량 및 수명특성이 현저하게 개선됨을 알 수 있다. 한편, 상기 실시예 2에서 제조된 전지 또한 상기 실시예 1과 유사한 결과를 나타내었다.

[0078] [실험예 3] 리튬-황 전지의 이온 전도 특성 평가

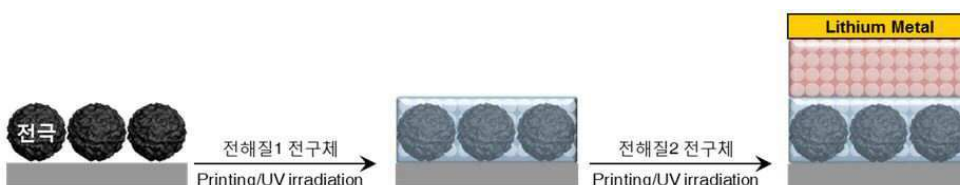
[0079] 도 7은 본 발명의 일 실시예(실시예 1) 및 비교예(비교예 3)에 따른 리튬-황 전지의 이온 전도 특성을 비교 대조한 그래프이다. 상기 실시예 1 및 비교예 3을 통해 제조된 리튬-황 전지의 이온 전도도를 실험한 결과, 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 이온 전도도가 비교예 3에 비하여 월등한 것을 확인할 수 있었다. 이는, 실시예 1의 전해질 복합체가 제1 전해질 상에 제2 전해질을 바로 도포한 반면, 비교예 3의 전해질은 단층 구조를 단순히 적층시킨 것에 기인한 것으로서, 비교예 3의 경우 두 전해질 사이에 공극이 발생하여 전해질 사이의 계면 저항이 컸고, 공극이 발생하지 않거나 최소화된 실시예 1의 경우에는, 두 전해질 사이의 계면저항이 작기 때문에 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다.

도면

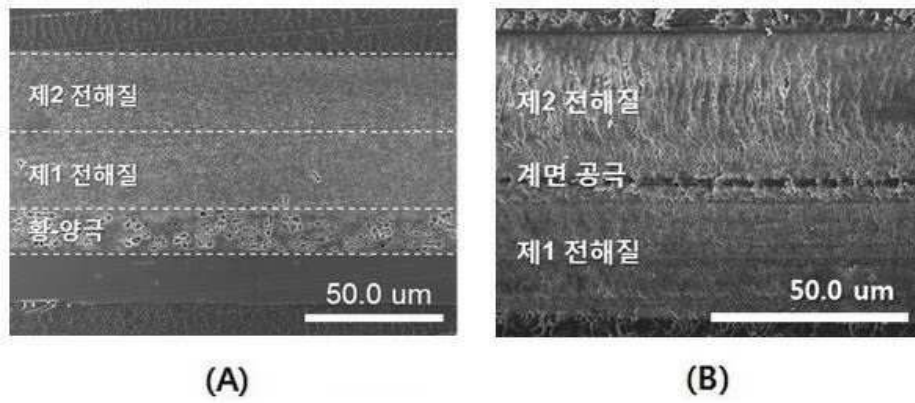
도면1



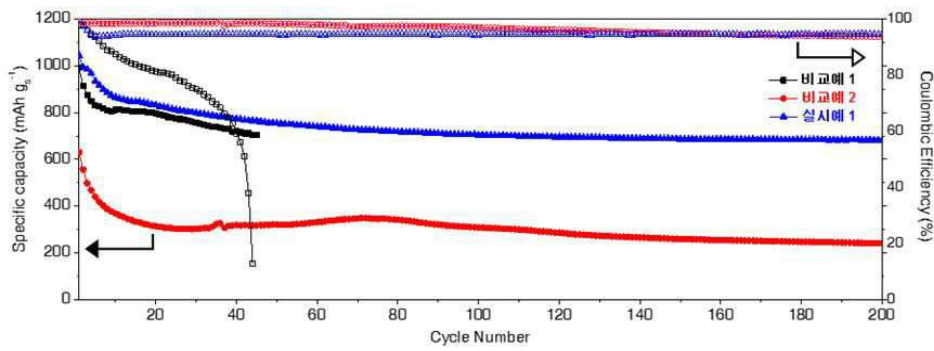
도면2



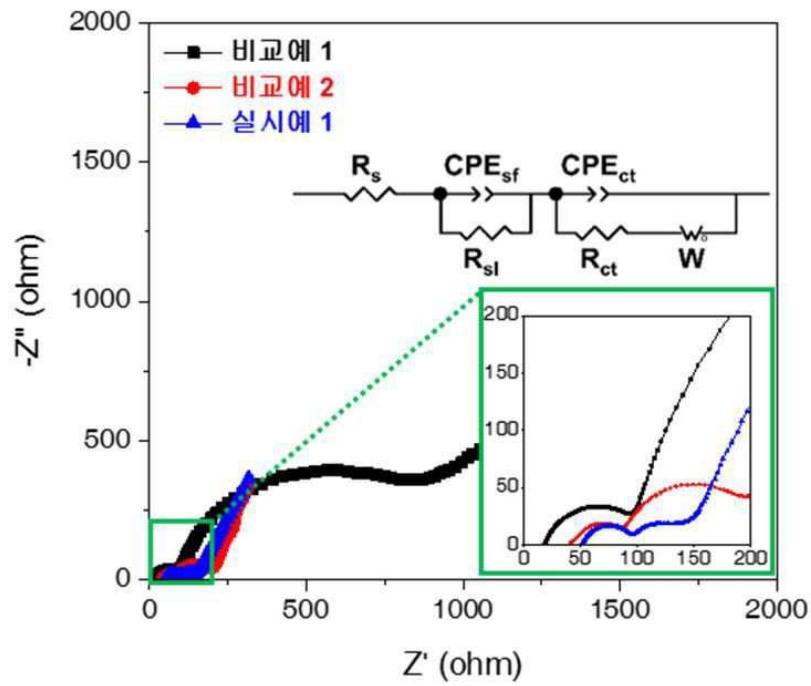
도면3



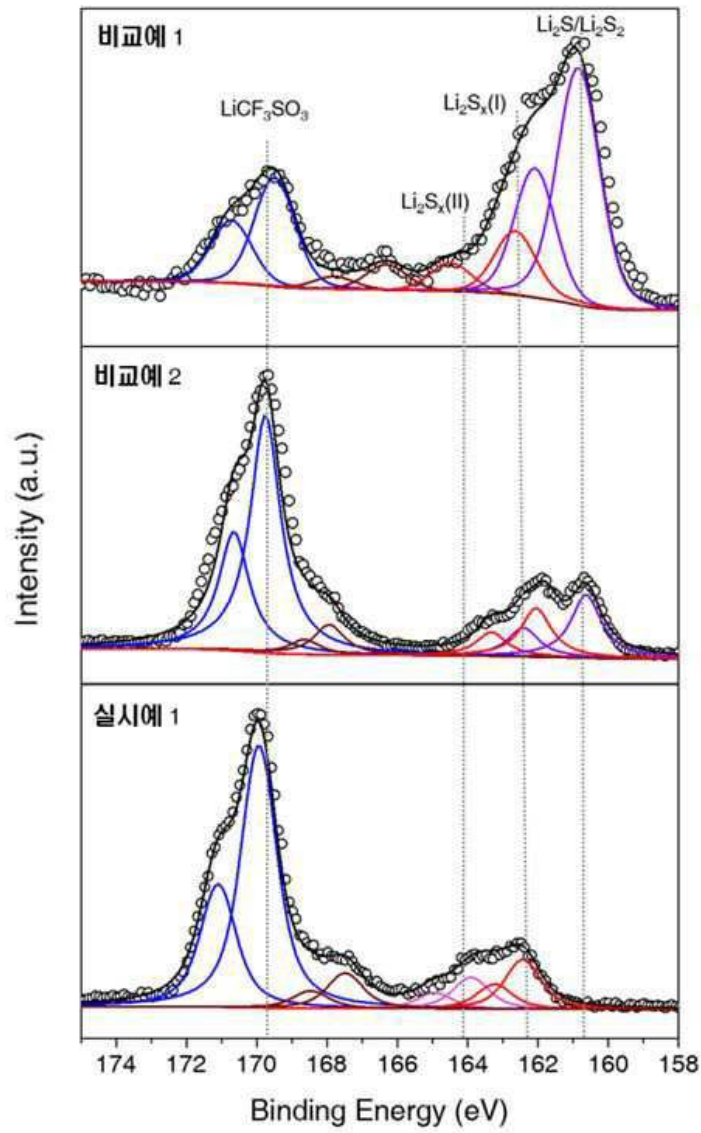
도면4



도면5



도면6



도면7

